

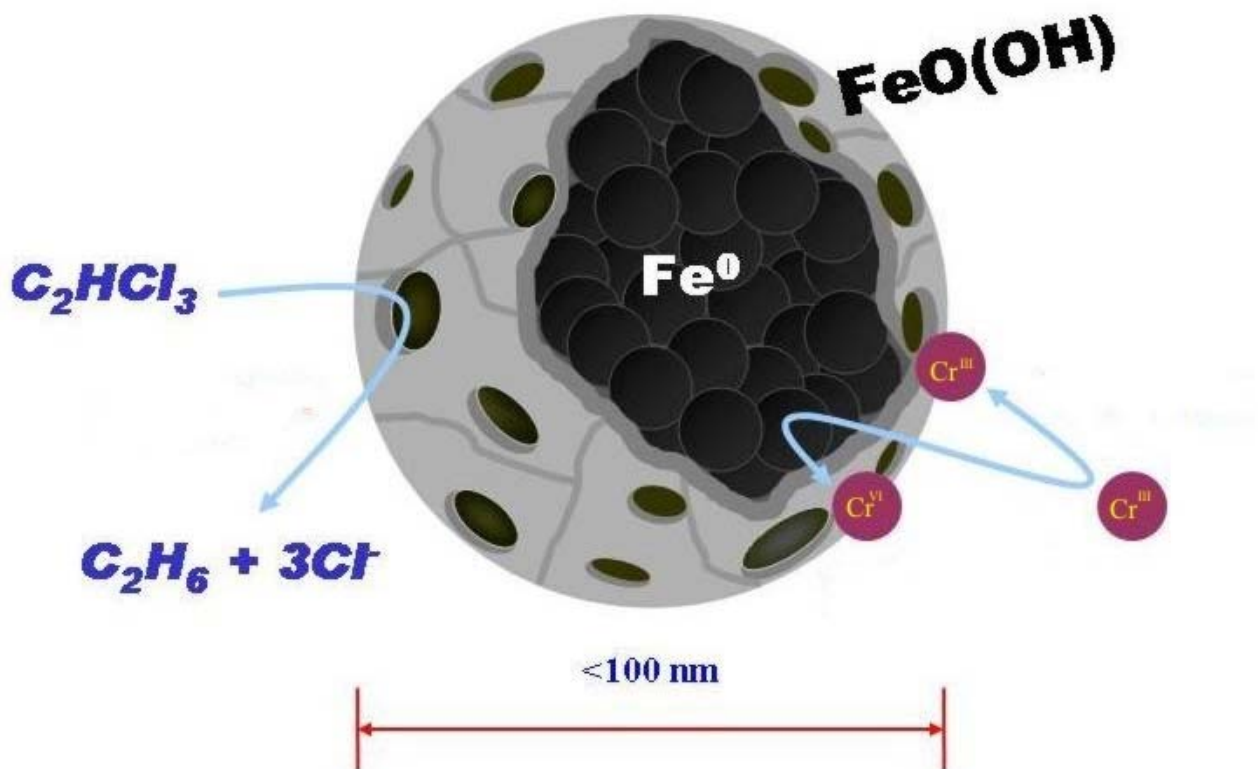


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ανδρέα Ανδρέου

Σύνθεση και χρήση **νανοδομημένου σιδήρου** για τον καθορισμό υπογείων υδάτων ρυπασμένων με **εξασθενές χρώμιο**



Επιβλέπων

Άνθιμος Ξενίδης, Επ. Καθ.

ΑΘΗΝΑ 2010

*στους γονείς μου*

## **ΠΡΟΛΟΓΟΣ - ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας, της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Ε.Μ. Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη του Επ. Καθ. Άνθιμου Ξενίδη. Με το τέλος της διπλωματικής εργασίας, αισθάνομαι την υποχρέωση να αναφέρω τα ονόματα ορισμένων ανθρώπων που χωρίς τη συμβολή τους η διεκπεραίωσή της θα είχε σταθεί αδύνατη. Πρώτα από όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Άνθιμο Ξενίδη, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου Αθήνας, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου αυτή τη διπλωματική εργασία, καθώς και τη πολύτιμη βοήθειά του που μου έδινε όποτε χρειαζόταν. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Καθ. Ηλιάνα Χαλικιά και την Επ. Καθ. Νυμφοδώρα Παπασιώπη που ως μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής βοήθησαν με τις υποδείξεις και παρατηρήσεις τους στην ολοκλήρωση της εργασίας.

Επίσης θέλω να ευχαριστήσω τον κύριο Γεώργιο Μπάρτζα, Δρ. Μηχανικό Μεταλλείων Μεταλλουργών και μέλος του προσωπικού του τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, ο οποίος μου έδωσε σημαντικές συμβουλές και υποδείξεις όσον αναφορά το πειραματικό μέρος αυτής της διπλωματικής εργασίας αλλά και με υποστήριξε σε καθημερινή βάση και διεξήγαγε τις δοκιμές SEM.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω τη κυρία Μαρία Γρέγου, Χημικό Μηχανικό και μέλος του προσωπικού του τομέα της Μεταλλουργίας, η οποία ανέλαβε όλες τις αναλύσεις της Ατομικής Απορρόφησης (AAS) και τις διεκπεραίωσε ταχύτητα, παρόλα τα προβλήματα που παρουσιάστηκαν.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους εργαζόμενους του Τομέα Μεταλλουργίας γιατί ήταν πάντα πρόθυμοι να με βοηθήσουν και όλοι συνεισέφεραν τελικά ώστε να προκύψει αυτή η διπλωματική εργασία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά και να δείξω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου και, οι οποίοι ήταν δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια και μου συμπαραστάθηκαν με τον καλύτερο δυνατό τρόπο ώστε να ολοκληρωθεί επιτυχώς η διπλωματική μου εργασία.

Τέλος, ευχαριστώ με όλη μου τη καρδιά τη κοπέλα μου Δυράνδη που ήταν πάντα δίπλα και μου προσέφερε ψυχολογική και ηθική υποστήριξη που τόσο πολύ χρειαζόμουν σε αυτό το ταξίδι.

Ανδρέου Ανδρέας

Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Αθήνα, Ιούλιος 2010

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αύξηση των επιπέδων της ρύπανσης των επιφανειακών και υπόγειων νερών τις τελευταίες δεκαετίες έχει εισάγει μια εξαιρετικά σοβαρή απειλή για την ισορροπία των οικοσυστημάτων, τη βιοποικιλότητα, και για την ανθρώπινη υγεία. Υπάρχουν πολλές ανθρώπινες δραστηριότητες που μπορεί να οδηγήσουν στην συσσώρευση οργανικών και ανόργανων ρύπων στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Στη χώρα μας χαρακτηριστικά αναφέρονται τα πρόσφατα παραδείγματα ρύπανσης με εξασθενές χρώμιο των εδαφών και των υπογείων υδάτων της ευρύτερης περιοχής του Ασωπού ποταμού, της Εύβοιας και της Αργολίδας.

Για την απορρύπανση των υπογείων υδάτων έχουν προταθεί πολλές λύσεις. Η έρευνα για τη χρήση του νανοσιδήρου στην επί τόπου αποκατάσταση υπογείων υδροφορέων αποτελεί πρότυπη τεχνική με σημαντικά πλεονεκτήματα. Αποτελεί μια επί τόπου τεχνική με ήπιες παρεμβάσεις στο χώρο, που περιλαμβάνουν κυρίως συστήματα έκχυσης του νανοσιδήρου στο ρυπασμένο υπέδαφος και συστήματα παρακολούθησης των επιπέδων απορρύπανσης. Επίσης, η σχετική ταχύτητα των αντιδράσεων απορρύπανσης λόγω της πολλαπλάσιας ειδικής επιφάνειας και μεγάλης ενεργότητας του νανοσιδήρου είναι πολύ μεγαλύτερη έναντι αυτής των συστημάτων που περιλαμβάνουν χρήση μεταλλικού σιδήρου.

Στη μελέτη αυτή, παρασκευάστηκε νανοσίδηρος σε εργαστηριακή κλίμακα και ελέγχθηκε για τον καθαρισμό διαλυμάτων εξασθενούς χρωμίου. Η παραγωγή του νανοσιδήρου έγινε με αναγωγή διαλύματος χλωριούχου σιδήρου με διάλυμα βοροϋδριδίου του νατρίου. Ο παραχθείς νανοσίδηρος χαρακτηρίστηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και περιθλασίμετρο ακτίνων Χ. Για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας του νανοσιδήρου για την αναγωγή και καταβύθιση του εξασθενούς χρωμίου και τον καθαρισμό διαλυμάτων που περιέχουν χρώμιο πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές δοκιμές σε κωνικές φιάλες. Εξετάστηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων όπως η αρχική τιμή pH του διαλύματος, η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου και η ποσότητα προσθήκης του νανοσιδήρου. Διαπιστώθηκε ότι τόσο το pH όσο και η αρχική συγκέντρωση του χρωμίου στο διάλυμα επηρεάζουν το ρυθμό απομάκρυνσης του χρωμίου από το διάλυμα. Επιπλέον, οι χαμηλές αρχικές τιμές pH οδήγησαν σε αυξημένη τελική συγκέντρωση χρωμίου στο διάλυμα. Σε γενικές γραμμές, συμπεραίνεται ότι ο νανοσίδηρος που παρήχθη μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την ακινητοποίηση του εξασθενούς χρωμίου στα υπόγεια ύδατα.

## **ABSTRACT**

The increase of the pollution levels of surface and underground waters in the last decades constitutes a major and serious threat for the ecosystems, biodiversity and human health. There are several activities that lead to the progressive accumulation of organic and inorganic pollutants in surface and underground waters. In Greece, the most characteristic examples are referred to the recent pollution with hexavalent chromium (Cr(VI)) of soils and surface and underground waters of the wider area of Asopos river, Evia island and Argolida region.

For the cleaning of underground waters many different methods have been proposed. The research on the use of nanoscale Zero Valent Iron (nZVI) for in situ remediation of underground aquifers constitutes an innovative method with significant advantages. It is an in situ technique with mild area interventions, which mainly include nZVI dispersion systems in polluted soil and pollutant levels monitoring systems. Due to the large specific surface area and the reactivity of nZVI, the specific rate of cleaning reactions is much greater than the respective rate in microscale zero valent iron systems.

In this study, nZVI was produced at bench scale and tested for cleaning up hexavalent chromium solutions. Nanoscale zero valent iron was produced by reducing ferric iron chloride solution using sodium borohydride solution. The produced nZVI was characterised by Scanning Electron Microscope and X-ray Diffraction Techniques. Batch kinetic experiments were conducted to investigate the effectiveness of nZVI for hexavalent chromium reduction and precipitation leading to the purification of chromium containing solution. Several parameters were examined including initial solution pH, hexavalent chromium concentration in the solution and nZVI addition rate. It has been indicated that both pH and initial chromium concentration in the solution affect the removal rate of chromium. Furthermore, low initial pH values resulted in increased final chromium concentration in the solution. In general, it has been concluded that the nZVI produced can effectively be used for the immobilisation of hexavalent chromium in groundwater.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ - ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....</b>	<b>3</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>6</b>
<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>15</b>
<b>2. ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ .....</b>	<b>22</b>
<b>3. ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ .....</b>	<b>28</b>
3.1. Γενικά.....	28
3.2. Τρισθενές Χρώμιο Cr(III) .....	31
3.3. Εξασθενές Χρώμιο Cr(VI).....	33
3.4. Το Χρώμιο στα Φυσικά Υδατικά Συστήματα.....	34
<b>4. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ .....</b>	<b>37</b>
4.1. Η Διαδρομή του Χρωμίου στο Περιβάλλον.....	37
4.2. Επιπτώσεις του Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία.....	40
4.3. Επιπτώσεις στο Οικοσύστημα .....	43
4.4. Μέθοδοι αποκατάστασης για υπόγεια νερά ρυπασμένα με χρώμιο.....	44
<b>5. ΧΡΗΣΗ ΝΑΝΟΣΙΔΗΡΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΠΟ     ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ .....</b>	<b>45</b>
5.1. Γενικά για τη Νανοτεχνολογία.....	45
5.2. Αποκατάσταση Ρυπασμένων Νερών με Χρώμιο με τη χρήση Νανοσιδήρου .....	47
5.2.1. Παρασκευή νανοσιδήρου σε εργαστηριακή κλίμακα.....	50
5.2.2. Σταθεροποίηση νανοσιδήρου .....	53

5.2.3. Χρήση νανοσιδήρου για την απορρύπανση υπογείων υδάτων ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο.....	54
<b>6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ .....</b>	<b>58</b>
6.1. Παρασκευή νανοσιδήρου (nzVI – nano zero-valent iron).....	59
6.1.1. Αντιδραστήρια .....	59
6.1.2. Μέθοδος .....	59
6.1.3. Πειραματική Διαδικασία.....	59
6.2. Δοκιμές Απομάκρυνσης Χρωμίου .....	63
6.2.1. Αντιδραστήρια .....	63
6.2.2. Μέθοδος .....	63
6.2.3. Πειραματική Διαδικασία.....	64
6.2.4. Πειραματικές συνθήκες .....	66
6.3. Χαρακτηρισμός στερεών με XRD και SEM.....	67
6.3.1. Περίθλασης Ακτινών Χ (X-Ray Diffraction, XRD) .....	67
6.3.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	68
6.4. Προσδιορισμός Cr(VI) στα υδατικά διαλύματα με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας UV - VIS .....	70
6.4.1. Αντιδραστήρια .....	71
6.4.2. Μέθοδος .....	71
6.5. Χημικές Αναλυτικές Μέθοδοι.....	75
6.5.1. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης.....	75
<b>7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....</b>	<b>80</b>
7.1. Χαρακτηρισμός Νανοσιδήρου.....	80
7.1.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) .....	80
7.1.2. Μέθοδος Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD).....	82



7.1.3. Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας του παραγόμενου νανοσιδήρου .....	83
7.2. Δοκιμές απομάκρυνσης χρωμίου από υδατικά διαλύματα.....	84
7.2.1. Αναλυτική παρουσίαση αποτελεσμάτων.....	84
7.2.2. Ανάλυση αποτελεσμάτων απομάκρυνσης χρωμίου από υδατικά διαλύματα .....	102
7.2.2.1. Επίδραση του pH .....	102
7.2.2.2. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης χρωμίου .....	104
7.2.3. Ορυκτολογικές αναλύσεις στερεών με Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD).....	105
<b>8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>108</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>110</b>

## ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1. Κρύσταλλοι και κύβος $1\text{cm}^3$ χρωμίου.....	22
Εικόνα 2.2.Χλωριούχο Χρώμιο.....	23
Εικόνα 2.3. Κροκοϊτης.....	23
Εικόνα 2.4. Χρωμίτης σε περιδοτίτη (μορφή λεοπάρδαλης) και φλέβες χρωμίτη (μαύρο) σε αντιγωνίτη (πράσινο, κίτρινο) και δολομίτη.....	23
Εικόνα 2.5. Χρωμικό κάλιο ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ).....	24
Εικόνα 2.6. Αξιοθέατο στη Νέα Υόρκη και σωλήνες από ανοξείδωτο χάλυβα.....	25
Εικόνα 2.7. Χρωμίτης.....	25
Εικόνα 2.8. Ρουμπίνι πάνω σε χρωμίτη (μαύρο).....	26
Εικόνα 3.1. Τριοξειδίο του χρωμίου $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .....	33
Εικόνα 3.2. Φωτογραφία από κομμάτι του Ασωπού, ποταμού της Βοιωτίας, που λόγω ρύπανσης από χρώμιο και άλλους ρύπους εμφανίζει χρώμα στα νερά του.....	35
Εικόνα 5.1. Οργανικό νανοϋλικό που βοηθά στην γρήγορη πήξη του αίματος.....	46
Εικόνα 5.2. Μικροφωτογραφίες: (a) σωματίδιο νανοσιδήρου, (b)-(d) συσσωματώματα νανοσιδήρου.....	47
Εικόνα 6.1. Διήθηση υπό κενό για την ανάκτηση του νανοσιδήρου (αριστερά) και μεμβράνη διήθησης $0,2\mu\text{m}$ με νανοσίδηρο (δεξιά).....	60
Εικόνα 6.2. $\text{NaBH}_4$ (αριστερά) και διαδικασία διαλυτοποίησης του $\text{NaBH}_4$ με μαγνητική ανάδευση και εμφύσηση αερίου $\text{N}_2$ (δεξιά).....	61
Εικόνα 6.3. Νανοσίδηρος κοκκομετρίας 30 – 100nm που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο.....	62
Εικόνα 6.4. Διαλύματα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ που χρησιμοποιήσαμε στα πειράματα.....	64
Εικόνα 6.5. Αριστερά διαλύματα χρωμίου, δεξιά διαλύματα χρωμίου που αντέδρασαν με νανοσίδηρο για 2 ώρες.....	65
Εικόνα 6.6. Συσκευή Μέτρησης pH.....	65
Εικόνα 6.7. Συσκευή μηχανικής ανάδευσης.....	66
Εικόνα 6.8. Συσκευή XRD.....	67
Εικόνα 6.9. Συσκευή SEM.....	68
Εικόνα 6.10. Φασματόμετρο UV - VIS.....	70
Εικόνα 6.11. Δείγματα Cr έτοιμα για φωτομέτρηση UV - VIS.....	72
Εικόνα 6.12. Κυψέλες $1\text{cm}$ με διαλύματα Cr.....	72
Εικόνα 6.13. Συσκευή Ανάλυσης AAS.....	75

Εικόνα 7.1. Φωτογραφία νανοσιδήρου από Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε μεγέθυνση 30.000 φορές .....	80
Εικόνα 7.2. Φωτογραφίες νανοσιδήρου από Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε μεγέθυνση 80.000 φορές .....	81

## ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 3.1. Διάγραμμα Frost.....	29
Σχήμα 3.2. Διάγραμμα Pourbaix για τα κυρίαρχα είδη του χρωμίου. Οι διακεκομμένες επισημαίνουν την περιοχή του ηλεκτρικού δυναμικού των φυσικών νερών.....	30
Σχήμα 3.3. Χημική ισορροπία των ιοντικών ειδών του Cr(III) με τη μεταβολή του pH.....	31
Σχήμα 5.1. Σχηματική αναπαράσταση δομής σωματιδίων νανοσιδήρου σύμφωνα με το μοντέλο πυρήνα-κελύφους. ....	49
Σχήμα 6.1. Μεθοδολογία εκπόνησης εργασίας. ....	58
Σχήμα 6.2. Πειραματική Διάταξη παραγωγής νανοσιδήρου ....	60
Σχήμα 6.3. Διάταξη συσκευής XRD, όπου θ είναι η γωνία περίθλασης.....	67
Σχήμα 6.4. Διάταξη συσκευής SEM.....	68
Σχήμα 6.5. Καμπύλη Βαθμονόμησης μεγάλων συγκεντρώσεων όπως προέκυψε από τα Standard διαλύματα ....	73
Σχήμα 6.6. Καμπύλη Βαθμονόμησης μικρών συγκεντρώσεων όπως προέκυψε από τα Standard διαλύματα ....	74
Σχήμα 6.7. Σχηματική Διάταξη ενός φασματομέτρου ατομικής απορρόφησης (Gill 1997) .....	76
Σχήμα 6.8. Διάταξη κυλινδρικής λυχνίας .....	77
Σχήμα 7.1. Διάγραμμα αποτελεσμάτων μεθόδου περίθλασης ακτινών Χ.....	82
Σχήμα 7.2. Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 1 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe).....	85
Σχήμα 7.3. Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 2 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe).....	86
Σχήμα 7.4. Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 3 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe).....	87
Σχήμα 7.5. Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 4 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, Cr(VI), ολικού Fe) .....	88
Σχήμα 7.6. Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 5 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe).....	89
Σχήμα 7.7. Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 6 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe).....	90
Σχήμα 7.8. Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 7 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, Cr(VI), ολικού Fe) .....	91
Σχήμα 7.9. Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 8 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe).....	92

Σχήμα 7.10. Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 9 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe).....	93
Σχήμα 7.11. Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 10 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, Cr(VI), ολικού Fe) .....	94
Σχήμα 7.12. Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 11 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, Cr(VI), ολικού Fe) .....	95
Σχήμα 7.13. Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 12 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe) .....	96
Σχήμα 7.14. Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 13 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe) .....	97
Σχήμα 7.15. Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 14 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe) .....	98
Σχήμα 7.16. Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 15 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe) .....	99
Σχήμα 7.17. Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 16 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe) .....	100
Σχήμα 7.18. Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 17 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, Cr(VI), ολικού Fe) .....	101
Σχήμα 7.19. Μεταβολή της ανάκτησης του χρωμίου σε συνάρτηση με το χρόνο επαφής και το pH (Αρχική Συγκέντρωση Cr, 1 mg/ L, Βάρος νανοσιδήρου 0.2 g/L).....	102
Σχήμα 7.20. Μεταβολή της ανάκτησης του χρωμίου σε συνάρτηση με το χρόνο επαφής και το pH (Αρχική συγκέντρωση Cr, 5 mg/ L, Βάρος νανοσιδήρου 1 g/L).....	103
Σχήμα 7.21. Μεταβολή της ανάκτησης του χρωμίου σε συνάρτηση με το χρόνο επαφής και το pH (pH 5, Βάρος νανοσιδήρου 1 g/L).....	104
Σχήμα 7.22. Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών X για pH=3 (Αρχική συγκέντρωση Cr 7.5 mg/L, Ποσότητα νανοσιδήρου 1 g/L) .....	105
Σχήμα 7.23. Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών X για pH=5 (Αρχική συγκέντρωση Cr 7.5 mg/L, Ποσότητα νανοσιδήρου 1 g/L) .....	105
Σχήμα 7.24. Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών X για pH=7 (Αρχική συγκέντρωση Cr 7.5 mg/L, Ποσότητα νανοσιδήρου 1 g/L) .....	106
Σχήμα 7.25. Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών X για pH=9 (Αρχική συγκέντρωση Cr 7.5 mg/L, Ποσότητα νανοσιδήρου 1 g/L) .....	106

## ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 6.1. Συνθήκες και παράμετροι πειραματικών δοκιμών απομάκρυνσης χρωμίου .....	66
Πίνακας 6.2. Όρια ανίχνευσης φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης.....	79
Πίνακας 7.1. Δοκιμές που εκτελέστηκαν και πειραματικές συνθήκες.....	84
Πίνακας 7.2. Αποτελέσματα δοκιμής No. 1.....	85
Πίνακας 7.3. Αποτελέσματα δοκιμής No. 2.....	86
Πίνακας 7.4. Αποτελέσματα δοκιμής No. 3.....	87
Πίνακας 7.5. Αποτελέσματα δοκιμής No. 4.....	88
Πίνακας 7.6. Αποτελέσματα δοκιμής No. 5.....	89
Πίνακας 7.7. Αποτελέσματα δοκιμής No. 6.....	90
Πίνακας 7.8. Αποτελέσματα δοκιμής No. 7.....	91
Πίνακας 7.9. Αποτελέσματα δοκιμής No. 8.....	92
Πίνακας 7.10. Αποτελέσματα δοκιμής No. 9.....	93
Πίνακας 7.11. Αποτελέσματα δοκιμής No. 10.....	94
Πίνακας 7.12. Αποτελέσματα δοκιμής No. 11.....	95
Πίνακας 7.13. Αποτελέσματα δοκιμής No. 12.....	96
Πίνακας 7.14. Αποτελέσματα δοκιμής No. 13.....	97
Πίνακας 7.15. Αποτελέσματα δοκιμής No. 14.....	98
Πίνακας 7.16. Αποτελέσματα δοκιμής No. 15.....	99
Πίνακας 7.17. Αποτελέσματα δοκιμής No. 16.....	100
Πίνακας 7.18. Αποτελέσματα δοκιμής No. 17.....	101

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες η φυσική ποιότητα των υδατικών πόρων σε πολλές περιοχές μεταβλήθηκε σημαντικά εξαιτίας των διαφόρων ανθρώπινων δραστηριοτήτων και χρήσεων του νερού. Οι περισσότερες περιπτώσεις ρύπανσης αναπτύχθηκαν βαθμιαία μέχρις ότου έγιναν φανερές και μετρήσιμες. Η αύξηση των επιπέδων της ρύπανσης των επιφανειακών και υπόγειων νερών τις τελευταίες δεκαετίες έχει εισάγει μια εξαιρετικά σοβαρή απειλή για την ισορροπία των οικοσυστημάτων, τη βιοποικιλότητα, και για την ανθρώπινη υγεία. Υπάρχει μια πληθώρα ανθρώπινων δραστηριοτήτων που οδηγεί στην προοδευτική συσσώρευση οργανικών και ανόργανων ρύπων στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, όπως η χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων στην γεωργία, η ανεξέλεγκτη διάθεση κτηνοτροφικών λυμάτων, η κατείσδυση στραγγισμάτων από τους χώρους διάθεσης αστικών απορριμμάτων, η ανεξέλεγκτη διάθεση υγρών βιομηχανικών αποβλήτων σε επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες, ή η έκπλυση και κατείσδυση ρύπων από χώρους διάθεσης στερεών βιομηχανικών αποβλήτων. Στη χώρα μας χαρακτηριστικά αναφέρονται τα πρόσφατα παραδείγματα ρύπανσης με εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)) των εδαφών και των επιφανειακών και υπογείων υδάτων της ευρύτερης περιοχής του Ασωπού ποταμού, της Εύβοιας και της Αργολίδας. Τα ως άνω φαινόμενα ρύπανσης έχουν προκαλέσει διαρκώς κλιμακούμενες αντιδράσεις κατοίκων και φορέων και πιέσεις προς την διοίκηση για λήψη μέτρων, ή ακόμα και τα παραδείγματα ρύπανσης των υπογείων υδροφορέων από νιτρικά σε αγροτικές περιοχές της Αργολίδας, Ηλείας, Θεσσαλικού κάμπου, Μακεδονίας κλπ. ή τέλος η ρύπανση των υπογείων υδάτων σε As σε πολλούς δήμους, πιθανόν φυσικής προέλευσης από την εγγενή γεωχημεία της περιοχής. Πέραν της ρύπανσης με βαρέα μέταλλα, μεταλλοειδή ή ανόργανα ιόντα που χαρακτηριστικά παραδείγματα αναφέρθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους, η ρύπανση από οργανικές ενώσεις είναι εξίσου σημαντική, πολλές δε φορές περισσότερο έντονη από αυτήν των ανόργανων ενώσεων. Παραδείγματα αυτού του τύπου της ρύπανσης αποτελούν τα παράγωγα του πετρελαίου, οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες που χρησιμοποιούνται σε πολυάριθμες βιομηχανικές εφαρμογές καθώς και διάφορα εντομοκτόνα με ευρύτατη χρήση στην γεωργία.

Ειδικότερα, οι ανόργανοι ρύποι αποτελούν περιβαλλοντικό πρόβλημα κρίσιμης σημασίας, καθώς δεν υπόκεινται σε φυσικές διεργασίες διάσπασης, και βιοαποδομησης όπως συμβαίνει με τους οργανικούς ρύπους, πολλοί από τους οποίους μπορούν να διασπώνται χημικά και βιολογικά. Αντίθετα, παρουσία μικροοργανισμών ή συγκεκριμένων χημικών ενώσεων οι συγκεντρώσεις τους μπορεί ακόμη και να αυξάνονται σε υδατικά συστήματα. Σε κάποιες περιπτώσεις περισσότερο από το 99% της ποσότητας των βαρέων μετάλλων που εισέρχονται σε ποταμούς ή λίμνες «αποθηκεύονται», βιοσυσσωρεύονται στα ιζήματα αυτών με κίνδυνο να επαναδιαλυθούν στο νερό εάν οι επικρατούσες συνθήκες (pH, οξειδοαναγωγικό δυναμικό κλπ) της περιοχής μεταβληθούν. Στην κατηγορία των ανόργανων ρύπων συμπεριλαμβάνονται τα βαρέα μέταλλα και τα μεταλλοειδή καθώς επίσης και διάφορα ανιόντα όπως νιτρικά, βρωμικά, χλωριούχα κλπ. Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν σημαντικό πρόβλημα για τη δημόσια υγεία, στις βιομηχανικές χώρες και όχι μόνο. Η παραγωγή τους σχετίζεται με ένα πλήθος ανθρώπινων δραστηριοτήτων με βασικότερη τη χρήση τους στη χημική βιομηχανία.

Τα μέταλλα και μεταλλοειδή δεν αφομοιώνονται, ούτε όμως αποβάλλονται από το σύστημα των οργανισμών, κατά συνέπεια βιοσυσσωρεύονται, και μάλιστα εκλεκτικά σε ορισμένους ιστούς (συκώτι, νεφρά κ.λπ.) εμφανίζοντας έτσι συγκεντρώσεις πολλαπλάσιες από τις μέσες που οδηγούν σε παθήσεις όπως καρκίνος, εγκεφαλικά και νευρολογικά νοσήματα (Alzheimer, Parkinson, κ.α.), αλλεργίες κ.λπ.

Το πρόβλημα της ρύπανσης των υπόγειων νερών συνίσταται στην παρουσία επικίνδυνων χημικών ουσιών τόσο στα ίδια τα υπόγεια νερά, όσο και στα υπερκείμενα εδάφη, καθώς και στα ιζήματα των επιφανειακών υδάτων και της περιοχής του υδροφόρου ορίζοντα που έχει υποστεί τη ρύπανση. Το γεγονός αυτό καθιστά το σύστημα «υπόγεια νερά – ρύποι» ένα σύνθετο σύστημα του οποίου η μελέτη πρέπει να βασίζεται σε δεδομένα προερχόμενα όχι μόνο από μετρήσεις του επιπέδου της ρύπανσης στα ίδια τα νερά, επιφανειακά και υπόγεια, αλλά και στο περιβάλλον έδαφος και ιζήματα. Επομένως, το σύστημα «έδαφος-υπόγεια νερά» πρέπει να αντιμετωπίζεται σε κάθε περίπτωση ως ένα ενιαίο σύστημα του οποίου η αποκατάσταση πρέπει να στοχεύει αφενός στην απομάκρυνση των ρύπων από



την υδατική φάση, και αφετέρου την αδρανοποίηση των ρύπων στη στερεά φάση (έδαφος) ώστε να ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος επανεισροής τους στο νερό.

Η ρύπανση των εδαφών και των υπόγειων νερών άρχισε να αντιμετωπίζεται ως περιβαλλοντική επιβάρυνση με υστέρηση γιατί, αντίθετα με τη ρύπανση της ατμόσφαιρας και των επιφανειακών νερών, η ρύπανση του υπεδάφους δεν γίνεται άμεσα αντιληπτή και επιπλέον εξαπλώνεται με βραδύτερους ρυθμούς. Για την απορρύπανση των υπογείων υδάτων έχουν προταθεί πολλές λύσεις που διακρίνονται ως προς το είδος της διεργασίας απορρύπανσης (π.χ. χημική, βιολογική), την τεχνική εφαρμογής τους (επί τόπου ή συστήματα που συνδυάζουν άντληση και κατεργασία), τον τρόπο λειτουργίας (ενεργητικά ή παθητικά συστήματα) ή την ένταση της επέμβασης (φυσική διάσπαση, προσθήκη μέσων/υλικών για ενίσχυση των δράσεων). Οι λύσεις/τεχνικές αυτές στοχεύουν ένα ή περισσότερα είδη οργανικών ή ανόργανων ρύπων και διαφοροποιούνται σημαντικά ως προς το τελικό κόστος αποκατάστασης (σταθερό και λειτουργικό κόστος), και το επιτευχθέν αποτέλεσμα.

Μεταξύ των πλέον σημαντικών υλικών για την αποκατάσταση ρυπασμένων υπογείων υδάτων είναι ο μεταλλικός σίδηρος (zero valent iron, ZVI). Ο στοιχειακός σίδηρος Fe(0) έχει χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία διάφορων οργανικών ρύπων, όπως χλωριωμένους οργανικούς διαλύτες (TCE, PCE, κλπ), οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα (DDT, lindane, κλπ), πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), νιτροαρωματικούς υδρογονάνθρακες (TNT), οργανικές βαφές, κλπ., αλλά και βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών όπως αρσενικού, ουρανίου και χρωμίου. Ο μεταλλικός σίδηρος, με διάφορες μορφές με κυρίαρχη αυτήν των ρινισμάτων, τοποθετείται ως ενεργό διαπερατό υλικό στα συστήματα των ενεργών διαπερατών φραγμών. Στην τεχνολογία αυτή, διανοίγεται εκσκαφή μέχρι ένα ορισμένο βάθος κάθετη στη ροή του ρυπασμένου υπογείου νερού η οποία πληρώνεται με ρινίσματα σιδήρου (ενεργός διαπερατός φραγμός, permeable reactive barrier, PRB). Οι ρύποι του υπογείου νερού, όταν αυτό διέρχεται από το στρώμα ρινισμάτων σιδήρου, αντιδρούν με το σίδηρο με μηχανισμούς αναγωγής ή προσρόφησης στα οξειδία του σιδήρου που δημιουργούνται, και κατακρατούνται ή διασπώνται, ενώ το υπόγειο νερό, απαλλαγμένο πλέον ρύπων συνεχίζει τη ροή του. Τα συστήματα αυτά έχουν εφαρμοσθεί σε πλήρη κλίμακα σε πολλές περιοχές του κόσμου για την απορρύπανση εδαφών ρυπασμένων με As, εξασθενές Cr,

άλλα βαρέα μέταλλα και ραδιενεργά στοιχεία καθώς επίσης και οργανοχλωριωμένες ενώσεις, χρησιμοποιώντας ως ενεργά υλικά ένα σύνολο προϊόντων όπως μεταλλικό σίδηρο, κόκκους σιδήρου με επικάλυψη Ni, Cu και Pd, ενεργό άνθρακα, ενεργοποιημένη αλουμίνα, κλπ.

Τα συστήματα ενεργών διαπερατών φραγμών με μεταλλικό σίδηρο ως ενεργό μέσο παρουσιάζουν σημαντικά προβλήματα ως προς την αποδοτικότητα τους που σχετίζονται α) με το κλείσιμο των πόρων του ενεργού υλικού λόγω καταβύθισης διαφόρων προϊόντων αντίδρασης πάνω στην επιφάνεια του με αποτέλεσμα τη μείωση της διαπερατότητας του φραγμού, β) μείωση της δραστηριότητας του ενεργού μεταλλικού σιδήρου λόγω επίσης επικάλυψης προϊόντων αντίδρασης στην επιφάνεια του, γ) διαταραχών στη ροή του υπόγειου νερού, δ) μείωσης της κινητικής της αντίδρασης. Ωστόσο, έχοντας υπόψη την εμπειρία των ενεργών διαπερατών φραγμών με μεταλλικό σίδηρο και με την πρόοδο της τεχνολογίας, η έρευνα στράφηκε στην παραγωγή νανοσωματιδίων μεταλλικού σιδήρου (nano zero valent iron, nZVI) τα οποία λόγω του μεγέθους τους είναι δυνατόν να διοχετευθούν εύκολα σε υπόγειους υδροφορείς. Ουσιαστικά με την εμφάνιση των προϊόντων νανοσιδήρου η τεχνολογία αιχμής σε ερευνητικό επίπεδο μετατοπίστηκε από την εφαρμογή παθητικών συστημάτων ερευνητικών διαπερατών φραγμών στις εφαρμογές νανοσιδήρου.

Το νανομέγεθος του nZVI παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη της τεχνολογίας καθώς αφενός επιτρέπει την αποτελεσματική του διάχυση σε υπόγειους υδροφορείς, ενώ η αυξημένη ειδική επιφάνεια βελτιώνει σημαντικά την δραστηριότητα του υλικού και κατά συνέπεια βοηθά στην ταχύτερη και αποτελεσματικότερη μετατροπή των ρύπων.

Η έρευνα για τη χρήση του νανοσιδήρου στην επί τόπου αποκατάσταση υπόγειων υδροφορέων αποτελεί πρότυπη τεχνική με σημαντικά πλεονεκτήματα. Έχει χρησιμοποιηθεί εργαστηριακά σε απλά συστήματα κατεργασίας ρυπασμένων υδατικών διαλυμάτων ή σε περισσότερο περίπλοκα σε συστήματα που περιλαμβάνουν και ρυπασμένα εδάφη. Κατ' αρχήν αποτελεί μια επί τόπου τεχνική με ήπιες παρεμβάσεις στο χώρο, που περιλαμβάνουν κυρίως συστήματα έκχυσης του νανοσιδήρου στο ρυπασμένο υπέδαφος και συστήματα παρακολούθησης των επιπέδων απορρύπανσης. Επίσης, η σχετική ταχύτητα των αντιδράσεων

απορρύπανσης λόγω της πολλαπλάσιας ειδικής επιφάνειας και μεγάλης ενεργότητας του νανοσιδήρου είναι πολύ μεγαλύτερη έναντι αυτής των συστημάτων που περιλαμβάνουν χρήση μεταλλικού σιδήρου. Επιπλέον, τα χαρακτηριστικά διείσδυσης του νανοσιδήρου (μεγάλη αλλά όχι άπειρη διεισδυτικότητα) επιτρέπουν την παραμονή του μέχρις εξαντλήσεως του νανοσιδήρου στην ρυπασμένη περιοχή, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό την αποτελεσματικότητά του. Ένα άλλο πλεονέκτημα του νανοσιδήρου αποτελεί η δυνατότητα του να εξασφαλίσει την απορρύπανση σε πολύ μεγάλο βαθμό υπογείων υδάτων που έχουν ρυπανθεί με διάφορους ρύπους, οργανικούς ή ανόργανους, με αποτέλεσμα να μπορεί να αντιμετωπίσει και περιστατικά πολλαπλής ρύπανσης υδροφορέων. Το εξασθενές χρώμιο, το αρσενικό, το ουράνιο αποτελούν τους κύριους ρύπους που θα μπορούσε να έχει εφαρμογή η χρήση νανοσιδήρου για την απορρύπανση υπογείων υδάτων. Την τελευταία δεκαετία, το κόστος παραγωγής των σωματιδίων νανοσιδήρου έχει μειωθεί σημαντικά (π.χ., από > \$500/kg σε \$50-100/kg) και αποτελεί να μπορεί να αποτελέσει ελκυστική εναλλακτική λύση έναντι του εμπορικά διαθέσιμου στοιχειακού σιδήρου. Είναι χαρακτηριστικό ότι στη βιβλιογραφία περιγράφονται μέθοδοι για να παραχθούν νανοσωματίδια σιδήρου με μέσο μέγεθος μικρότερο από 100 nm (συνήθως της τάξης των 50-70 nm) σε ποσοστό μεγαλύτερο από 90% της συνολικής μάζας και μέση ειδική επιφάνεια 30-40 m<sup>2</sup>/g. Σε γενικές γραμμές το μέσο μέγεθος των σωματιδίων και επομένως και η ειδική επιφάνεια επηρεάζονται σημαντικά από το είδος και τις παραμέτρους της κάθε διεργασίας παρασκευής.

Τεχνικές δυσχέρειες που μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά την αποτελεσματικότητα του νανοσιδήρου, ως μέσου απορρύπανσης υπογείων νερών περιλαμβάνουν την επιφανειακή οξείδωση, συσσωμάτωση τους κλπ. Είναι χαρακτηριστικό ότι ο νανοσίδηρος στην εξωτερική του επιφάνεια οξειδώνεται σχηματίζοντας οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητά τους για τον καθαρισμό υπογείων υδάτων. Επιπλέον, οι νανοκόκκοι του σιδήρου συσσωματώνονται με προφανή αποτελέσματα στη διεισδυτικότητα του. Για το λόγο αυτό απαιτείται σταθεροποίηση του παραγόμενου νανοσιδήρου αμέσως μετά την παραγωγή του. Πέραν των δύο λόγων που αναφέρθηκαν προηγουμένως, σημαντική είναι επίσης η σταθεροποίηση για την

εύκολη αποθήκευση και περαιτέρω χρήση του υλικού, και στην περίπτωση παραγωγής νανοσιδήρου με υδροβορικό νάτριο που αποτελεί και την πλέον διαδεδομένη μέθοδο παραγωγής, η αποφυγή εμφάνισης επικίνδυνων εκρηκτικών διεργασιών από την περίσσεια χρήση του χλωριούχου τρισθενή σιδήρου και του υδροβορικού νατρίου. Η σταθεροποίηση νανοσωματίδιων σιδήρου έχει αναφερθεί ότι μπορεί να επιτευχθεί με χρήση αραιών διαλυμάτων NaOH, KOH ή αιθανόλης. Ωστόσο, οι ιδιότητες του παραγόμενου προϊόντος μπορεί να βελτιωθούν σημαντικά ως προς το βαθμό και πάχος οξειδωσης του επιφανειακού στρώματος και ως προς τα επιφανειακά χαρακτηριστικά του επιφανειακού στρώματος που επηρεάζουν και τη διεισδυτικότητα του, με την προσθήκη συνδυασμού οργανικών και ανόργανων ενώσεων, η ακριβής σύσταση των οποίων δεν περιγράφεται στις όποιες, λίγες αναφορές υπάρχουν στη βιβλιογραφία.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η παρασκευή νανοσιδήρου με βελτιωμένες ιδιότητες και η διερεύνηση της αποδοτικότητας του για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε pH όξινα, ουδέτερα και αλκαλικά. Ο νανοσίδηρος ανάγει το σημαντικά υψηλότερης κινητικότητας και μεγαλύτερης τοξικότητας εξασθενές χρώμιο σε μικρότερης τοξικότητας τρισθενές χρώμιο το οποίο στη συνέχεια καταβυθίζεται με τη μορφή στερεών οξειδίων του χρωμίου και σιδήρου που παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα σε ευρεία περιοχή τιμών pH.

Τα κύρια στάδια που ακολουθήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας αυτής περιλαμβάνουν:

- Παρασκευή σταθεροποιημένου νανοσιδήρου - Χαρακτηρισμός του με τεχνικές XRD και SEM
- Εργαστηριακές δοκιμές απομάκρυνσης χρωμίου από υδατικά διαλύματα (αρχικές συγκεντρώσεις 1, 5 και 7,5 mg/l) με χρήση του παραχθέντος νανοσιδήρου σε διάφορες συνθήκες (αρχικό pH και συγκέντρωση νανοσιδήρου). Ανάλυση των υδατικών δειγμάτων ως προς ολικό και εξασθενές χρώμιο και ορυκτολογικές αναλύσεις των παραγόμενων στερεών με XRD και SEM

## **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## 2. ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ

Το Χρώμιο είναι το 24<sup>ο</sup> χημικό στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα, με μέσο ατομικό βάρος 51,996. Έχει θερμοκρασία τήξης 1857<sup>ο</sup> C και θερμοκρασία βρασμού 2672<sup>ο</sup> C. Το χημικό του σύμβολο είναι το Cr. Είναι το 21<sup>ο</sup> πιο συχνά ευρισκόμενο χημικό στοιχείο στο φλοιό της γης, με μέση περιεκτικότητα 100ppm. Στα εδάφη οι συγκεντρώσεις του χρωμίου κυμαίνονται από 5 έως 3000ppm, ενώ στα φυσικά νερά από 0,1 έως 0,5mg/L.



**Εικόνα 2.1.** Κρύσταλλοι και κύβος 1cm<sup>3</sup> χρωμίου

Τα χρώματα των ενώσεων του χρωμίου και των διαλυμάτων τους καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα, εξού και το όνομα του, από το ιώδες χρώμα που έχουν τα άλατα του τρισθενούς χρωμίου, μέχρι το βαθύ κόκκινο χρώμα που έχουν ορισμένες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου.

Είναι γνωστές οι ενώσεις του χρωμίου με αριθμούς οξειδωσης από -1 έως +6, ωστόσο οι πιο συνηθισμένες είναι οι ενώσεις του δισθενούς χρωμίου Cr(II) (ισχυρό αναγωγικό, ασταθές παρουσία οξυγόνου), του τρισθενούς χρωμίου Cr(III) (οι πλέον σταθερές ενώσεις του χρωμίου) και του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) (χρωμικά και διχρωμικά άλατα: σταθερές ενώσεις αλλά και σχετικώς ισχυρά οξειδωτικά). Το Cr(III) είναι περισσότερο δυσδιάλυτο και (σε pH > 5) δεσμεύεται στις στερεές φάσεις με τη μορφή υδροξειδίων. Η τοξικότητα των ενώσεων του είναι

γενικά χαμηλή. Οι υπόλοιπες ενώσεις του χρωμίου είναι λιγότερο σταθερές και στο φυσικό περιβάλλον τείνουν να μετασχηματιστούν σε τριοξείδιο του χρωμίου. Ακόμη και σε περιβάλλοντα όπου δεν ευνοείται η θερμοδυναμική σταθερότητα του τρισθενούς χρωμίου, ο μετασχηματισμός του γίνεται με πολύ βραδεία κινητική. Αντίθετα το Cr(VI) είναι περισσότερο ευδιάλυτο, ιδιαίτερα τοξικό και μπορεί εύκολα να μεταφερθεί στα υπόγεια νερά. Εξαιτίας της δομικής ομοιότητας των χρωμικών ιόντων ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) με τα θειικά, τα πρώτα διαπερνούν τις μεμβράνες των κυττάρων προκαλώντας βλάβες στο DNA.

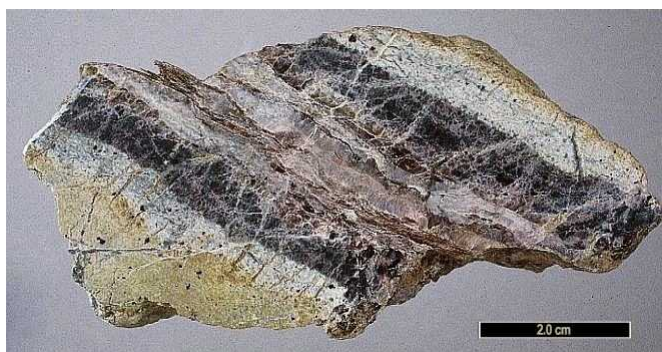


**Εικόνα 2.2.** Χλωριούχο Χρώμιο



**Εικόνα 2.3.** Κροκοΐτης

Το χρώμιο βρίσκεται στη φύση κυρίως ως τρισθενές, με κυριότερο ορυκτό τον χρωμίτη  $\text{Fe}(\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$  που αποτελεί το βασικό μέταλλευμα χρωμίου. Έχει τη κρυσταλλική δομή του σπινέλιου και περιέχει σε μικρά ποσοστά οξείδια του αλουμινίου και του μαγνησίου. Υπάρχουν και ορισμένα σπάνια ορυκτά όπου το χρώμιο είναι εξασθενές από τα οποία το γνωστότερο είναι ο κροκοΐτης, με χημικό ύπο  $\text{PbCrO}_4$  (Χρωμικός μόλυβδος).



**Εικόνα 2.4.** Χρωμίτης σε περιδοτίτη (μορφή λεοπαρδαλής) και φλέβες χρωμίτη (μαύρο) σε αντιγωνίτη (πράσινο, κίτρινο) και δολομίτη

Η ανακάλυψη και η χρήση του χρωμίου ξεκίνησε σχετικά πρόσφατα για ένα τόσο διαδεδομένο μέταλλο, στα τέλη του 16<sup>ου</sup> αιώνα από τον Louis – Nicholas Vauquelin. Λόγω του ότι τα κοιτάσματα χρωμίου που βρέθηκαν αρχικά βρίσκονταν στη Σιβηρία και η ανάκτηση και η μεταφορά του χρωμίου από τα μεταλλεία της Σιβηρίας προς την Ευρώπη ήταν εξαιρετικά δύσκολη και η διάδοση του χρωμίου περίμενε μέχρι τις αρχές του 17<sup>ου</sup> αιώνα όταν ο Ισαάκ Τάισον ανακάλυψε μεταλλεύματα χρωμίτη κοντά στη Βαλτιμόρη και η βιομηχανία του χρωμίου άρχισε να διευρύνεται. Αργότερα βρέθηκαν κοιτάσματα στην Τουρκία, στη Νότιο Αφρική, στις Φιλιππίνες και στην Κούβα. Στην Ελλάδα εκμετάλλευση χρωμίτη έγινε στα Φάρσαλα, Δομοκό, Σουφλί, Χαλκιδική και κυρίως στη Κοζάνη.

Ο χρωμίτης είναι η κυριότερη πρώτη ύλη για την εξαγωγή του χρωμίου, ενώ περίπου 80% του χρωμίου που εξορύσσεται παγκοσμίως αξιοποιείται σε μεταλλουργικές εφαρμογές και ειδικότερα στην παραγωγή ανοξειδωτου χάλυβα. Χρησιμοποιείται επίσης στη βιομηχανία πυριμάχων, επιμεταλλώσεων, βαφών, συντήρησης ξύλου και βυρσοδεψίας. Οι εμπορικές μορφές του εξασθενούς χρωμίου είναι το χρωμικό κάλιο ( $K_2CrO_4$ ) και το διχρωμικό κάλιο ( $K_2Cr_2O_7$ ).

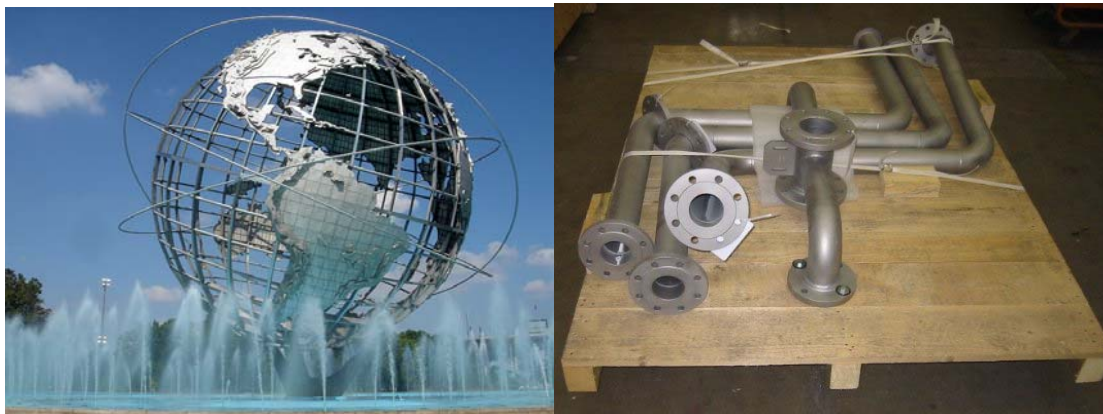


**Εικόνα 2.5.** Χρωμικό κάλιο ( $K_2CrO_4$ )

Σε σχεδόν όλες αυτές τις χρήσεις, οι χημικές ιδιότητες του χρωμίου είναι ζωτικής σημασίας για την αποτελεσματικότητά τους. Στις μεταλλουργικές διεργασίες οι φυσικές ιδιότητες που το χρώμιο προσδίδει στα κράματα αποτελούν τον κύριο παράγοντα για την επιλογή του. Επιπλέον, η αντίσταση στην οξείδωση που προσδίδει το χρώμιο είναι συνήθως μία ιδιότητα ζωτικής σημασίας. Πράγματι, το χρώμιο είναι που κάνει τον ανοξειδωτο χάλυβα να μην οξειδώνεται. Στην κατασκευή πυριμάχων υλικών, η αδρανής φύση του οξειδίου του τρισθενούς



χρωμίου (το οποίο είναι ανθεκτικό τόσο στις υψηλές θερμοκρασίες όσο και σε συνθήκες διάβρωσης) είτε μόνο του, είτε σε συνδυασμό με άλλα πυρίμαχα οξειδία όπως αυτά του σιδήρου, του αλουμινίου και του μαγνησίου είναι ο λόγος που χρησιμοποιείται στις πιο σοβαρές εφαρμογές.



**Εικόνα 2.6.** Αξιοθέατο στη Νέα Υόρκη και σωλήνες από ανοξείδωτο χάλυβα

Σχετικά με τη συντήρηση του ξύλου, το χρωμικό οξύ αναμιγνύεται με οξείδιο του χαλκού και αρσενικό οξύ και διοχετεύεται στην ξυλεία υπό πίεση. Το διάλυμα αυτό (Chromate Copper Arsenate CCA) είναι τοξικό για τους μικροοργανισμούς που προσβάλλουν το ξύλο και καθώς διεισδύει στο ξύλο, το εξασθενές χρώμιο



**Εικόνα 2.7.** Χρωμίτης



**Εικόνα 2.8.** Ρουμπίνι πάνω σε χρωμίτη (μαύρο)

ανάγεται σε τρισθενές και σταθεροποιεί με τον τρόπο αυτό και τον χαλκό και το αρσενικό ταυτόχρονα με το χρώμιο. Έτσι, ακόμα και σε υγρά περιβάλλοντα η ξυλεία δεν προσβάλλεται από μικροοργανισμούς για περίπου σαράντα χρόνια.

Με παρόμοιο τρόπο γίνεται και η σταθεροποίηση του δέρματος με τη διαφορά ότι στη περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται διαλυτή ένωση του τρισθενούς χρωμίου ταυτόχρονα με ένα αντιδραστήριο κάλυψης (masking reagent) το οποίο επιτρέπει στο χρώμιο να διεισδύσει στο δέρμα και να συμπλοκοποιηθεί με τις πρωτεΐνες αποτρέποντας έτσι το σχηματισμό χρωμικού οξέος.

Οι επιμεταλλώσεις με χρώμιο πραγματοποιούνται σε όξινο περιβάλλον, εφαρμόζοντας ηλεκτρικό δυναμικό για τη μετατροπή του χρωμικού οξέως ή κάποιας διαλυτής ένωσης του τρισθενούς χρωμίου σε στοιχειακό χρώμιο. Στην επιφάνεια του στρώματος του χρωμίου σχηματίζεται ένα αόρατο στρώμα οξειδίου του χρωμίου το οποίο παθητικοποιεί την επιφάνεια καθιστώντας την αδιαπέρατη στα περισσότερα διαβρωτικά μέσα. Με τον ίδιο περίπου τρόπο αποκτά τις αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες και ο ανοξειδωτος χάλυβας.

Η μετατροπή του οрукτού χρωμίτη σε χρωμικό νάτριο γίνεται σε οξειδωτική ατμόσφαιρα χρησιμοποιώντας αλκαλικά μέσα όπως το καυστικό και το ανθρακικό

νάτριο σε υψηλές θερμοκρασίες ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ). Η παραγωγή του διχρωμικού νατρίου πραγματοποιείται με οξίνιση χρησιμοποιώντας θειικό οξύ, αλλά μπορεί να γίνει επίσης αξιοποιώντας το παραγόμενο κατά την κατεργασία διοξείδιο του άνθρακα, καθώς και τα ηλεκτροχημικά παραγόμενα ιόντα υδρογόνου. Μειώνοντας το pH και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του διαλύματος του διχρωμικού νατρίου με θειικό οξύ, παράγεται το θειικό άλας του χρωμίου. Το Eh του διαλύματος μπορεί να μειωθεί χρησιμοποιώντας κάποιο οργανικό μέσο όπως η ζάχαρη, ή κάποιο ανόργανο αναγωγικό αντιδραστήριο όπως το  $\text{SO}_2$ .

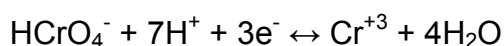
### 3. ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ

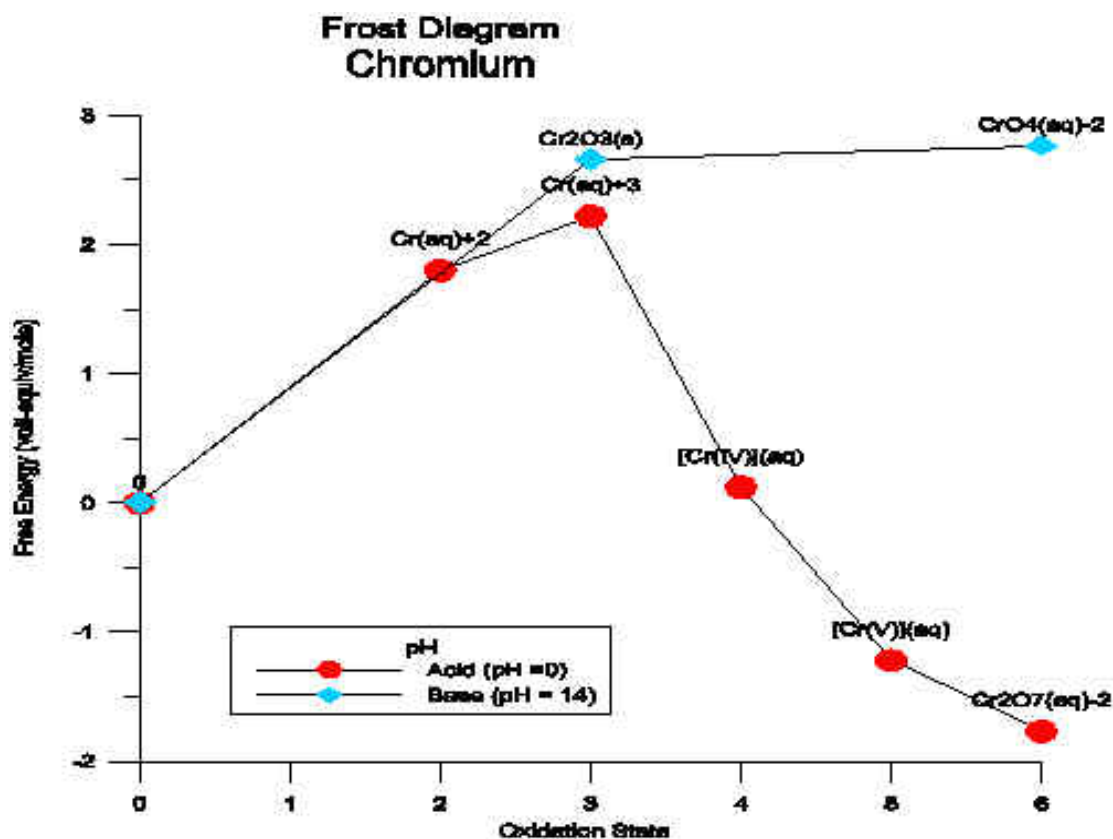
#### 3.1. Γενικά

Οι δύο συνηθισμένες οξειδωτικές βαθμίδες που απαντάται το χρώμιο, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, είναι το τρισθενές χρώμιο Cr(III) και το εξασθενές χρώμιο Cr(VI). Αυτές οι δύο μορφές που συναντάται το χρώμιο στο περιβάλλον διαφέρουν κατά πολύ στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, αλλά και στις χημικές και στις βιοχημικές τους επιδράσεις. Το τρισθενές χρώμιο θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τη σωστή λειτουργία των ζωντανών οργανισμών, ενώ το εξασθενές χρώμιο επιφέρει τοξικές επιδράσεις σε βιολογικά συστήματα. Η κινητικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα του χρωμίου εξαρτάται αποκλειστικά από τη χημική του μορφή. Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι συνήθως εξαιρετικά ευκίνητες, διαλυτές και βιοδιαθέσιμες, σε σύγκριση με τις ελάχιστα διαλυτές ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου. Συνεπώς, η γνώση της χημικής μορφής, δηλαδή της οξειδωτικής βαθμίδας που απαντάται το χρώμιο είναι απαραίτητη για να εκτιμηθούν η φυσιολογία και οι τοξικές επιπτώσεις του Cr, οι χημικοί μετασχηματισμοί στα νερά, τα εδάφη και την ατμόσφαιρα, αλλά και η κατανομή και η μεταφορά του στο περιβάλλον.

Γενικά το χρώμιο υπάρχει σε μορφές με αριθμούς οξείδωσης από 0 έως 6, όμως το τρισθενές και το εξασθενές είναι αρκετά σταθερά για να υπάρξουν στο περιβάλλον. Η Cr(III) οξειδωτική βαθμίδα είναι η πιο σταθερή και απαιτείται σημαντική κατανάλωση ενέργειας για την μετατροπή της σε κατώτερες ή ανώτερες βαθμίδες, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα Frost.

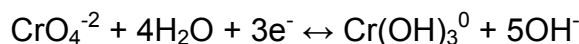
Το αρνητικό δυναμικό του ζεύγους μεταλλοκατιόντων Cr(II) – Cr (III) υποδεικνύει ότι το Cr(II) οξειδώνεται άμεσα σε Cr(III) και ότι τα είδη της Cr(II) οξειδωτικής βαθμίδας είναι μόνο σταθερά απουσία κάθε οξειδωτικού μέσου. Το Cr(VI) σε όξινο διάλυμα παρουσιάζει πολύ υψηλό θετικό δυναμικό οξειδοαναγωγής το οποίο σημαίνει ότι είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσο και επίσης είναι ασταθές παρουσία δοτών ηλεκτρονίων. Η αναγωγή του  $\text{HCrO}_4^-$  συνοδεύεται από κατανάλωση  $\text{H}^+$  κατά την αντίδραση που ακολουθεί:





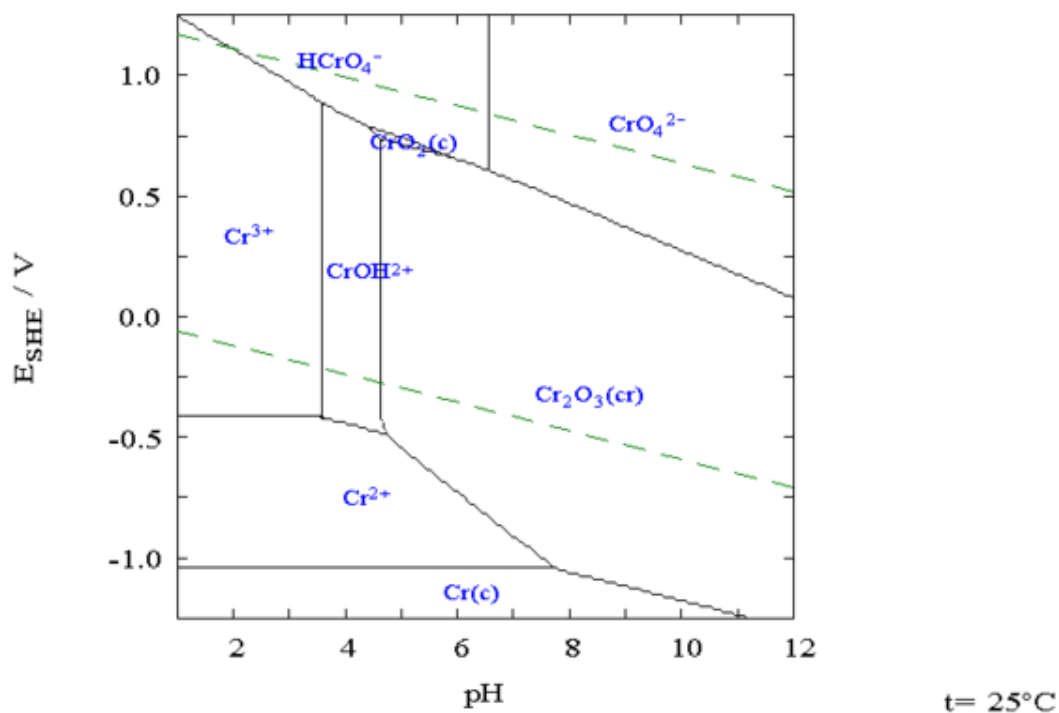
Σχήμα 3.1. Διάγραμμα Frost

Τυχόν μείωση στην οξύτητα μειώνει το οξειδοαναγωγικό δυναμικό. Σε πιο αλκαλικά διαλύματα (περιοχές pH που επικρατούν στο διάλυμα Cr(VI) και Cr(III) με μορφές  $\text{CrO}_4^{-2}$  και  $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$  αντίστοιχα) η αναγωγή του  $\text{CrO}_4^{-2}$  γίνεται με την αντίδραση



Έχουμε δηλαδή παραγωγή υδροξυλίων, που αυτό αποσταθεροποιεί το Cr(III) σε σχέση με το Cr(VI) και οδηγεί στη μείωση του δυναμικού καθώς αυξάνεται η αλκαλικότητα (για pH μεγαλύτερα του 4). Λαμβάνοντας υπόψη την ισορροπία μεταξύ Cr(III) και Cr(VI) σε αερόβιες συνθήκες, ο καθοριστικός ρόλος που παίζουν το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής πρέπει να τονιστεί. Επίσης πρέπει να υπολογιστεί η συμπλοκοποίηση του Cr(III) και ο σχηματισμός ενώσεων του Cr(III) και του Cr(VI). Οι συνθήκες δυναμικού και pH κατά τις οποίες ευνοείται η σταθερότητα των διαφορετικών ειδών του χρωμίου παρουσιάζονται στο επισυναπτόμενο διάγραμμα Pourbaix.

$$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \mu\text{M}$$

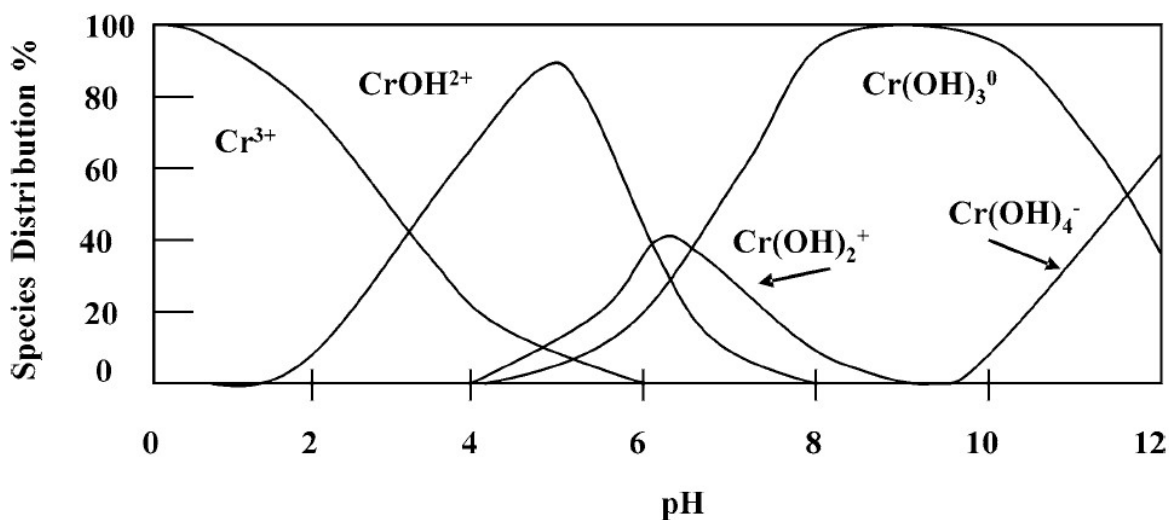
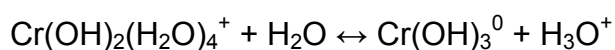
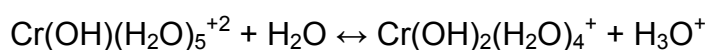


**Σχήμα 3.2.** Διάγραμμα Pourbaix για τα κυρίαρχα είδη του χρωμίου. Οι διακεκομμένες επισημαίνουν την περιοχή του ηλεκτρικού δυναμικού των φυσικών νερών

Το διάγραμμα Pourbaix αναφέρεται στα υδατικά διαλύματα χρωμίου, απουσία άλλων αντιδραστηρίων εκτός από το νερό. Αυτή η προσέγγιση όμως δεν λαμβάνει υπόψη τους περιορισμούς της κινητικής καθώς και την παρουσία άλλων οξειδωτικών ή αναγωγικών παραγόντων και έτσι όταν το χρώμιο εισαχθεί ή υπάρχει είδη σε ένα φυσικό περιβάλλον ενδέχεται να διαφέρει από τη μορφή που προβλέπει το εν λόγω διάγραμμα.

### 3.2. Τρισθενές Χρώμιο Cr(III)

Η παρουσία, η συγκέντρωση και οι μορφές του Cr(III) σε συγκεκριμένο περιβάλλον εξαρτώνται από διαφορετικές χημικές και φυσικές διεργασίες όπως είναι η υδρόλυση, η συμπλοκοποίηση, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και η προσρόφηση. Απουσία συμπλοκοποιητικών μέσων άλλων από το νερό, το Cr(III) εμφανίζεται σαν  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$  και τα παράγωγα της υδρόλυσης του. Το ενυδατωμένο κατιόν συμπεριφέρεται ως μετρίως ισχυρό οξύ και οι παράγωγες μορφές του  $\text{CrOH}^{+2}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  και  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  κυριαρχούν συνεχόμενα από  $\text{pH}=4$  έως  $\text{pH}=10$ .



**Σχήμα 3.3.** Χημική ισορροπία των ιοντικών ειδών του Cr(III) με τη μεταβολή του pH

Το Cr(III) συμπεριφέρεται σαν οξύ (κατά Lewis), το οποίο επιδεικνύει μια ισχυρή τάση πρόσληψης ζεύγους ηλεκτρονίων. Δηλαδή έχει την τάση να σχηματίζει σύμπλοκα με πληθώρα υποκαταστατών, όπως είναι το νερό, η αμμωνία, η αιθυλενοδιαμίνη και άλλοι οργανικοί υποκαταστάτες που περιέχουν δότες ατόμων οξυγόνου, αζώτου ή θείου. Η συμπλοκοποίηση του Cr(III) από

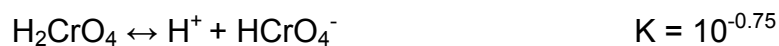
υποκαταστάτες άλλους από το  $\text{OH}^-$  αυξάνει τη διαλυτότητά του, όταν οι υποκαταστάτες αυτοί είναι συνδεδεμένοι σε μακρομοριακά συστήματα όπως τα χουμικά οξέα και τότε τα σύμπλοκα του  $\text{Cr(III)}$  είναι σχεδόν ακίνητα. Αν η συμπλοκοποίηση από αυτούς τους υποκαταστάτες μπορεί να παραλειφθεί, κάτω από οξειδοαναγωγικές συνθήκες και το pH που συναντώνται σε φυσικά συστήματα, το χρώμιο απομακρύνεται από το διάλυμα σαν  $\text{Cr(OH)}_3$ , ή παρουσία  $\text{Fe(III)}$  στη μορφή  $(\text{Cr}_x, \text{Fe}_{x-1})(\text{OH})_3$ , όπου  $x =$  το γραμμομοριακό κλάσμα του Cr.

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ζεύγους  $\text{Cr(VI)} / \text{Cr(III)}$  είναι αρκετά υψηλό, έτσι ώστε μόνο ελάχιστα οξειδωτικά υπάρχουν στα φυσικά συστήματα τα οποία μπορούν να οξειδώσουν το  $\text{Cr(III)}$  σε  $\text{Cr(VI)}$ . Η οξείδωση του  $\text{Cr(III)}$  από διαλυμένο οξυγόνο χωρίς ενδιάμεσο στάδιο θεωρείται αμελητέα, ενώ η διαμεσολάβηση οξειδίου του Μαγγανίου έχει ανακαλυφθεί ότι είναι ένας πιθανός δρόμος της οξείδωσης στα περιβαλλοντικά συστήματα.



### 3.3. Εξασθενές Χρώμιο Cr(VI)

Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) σχηματίζει διάφορες μορφές, των οποίων οι σχετικές αναλογίες τους εξαρτώνται από το pH και τη συνολική συγκέντρωση του Cr(VI). Σε πολύ όξινα pH το Cr(VI) συναντάται υπο μορφή  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , το οποίο ανήκει στα ισχυρά οξέα.



Σε  $\text{pH} > 1$  επικρατούν συνήθως οι μη πρωτονιωμένες μορφές του. Πάνω από  $\text{pH} = 7$  μόνο τα ιόντα  $\text{CrO}_4^{2-}$  υπάρχουν στο διάλυμα σε όλες τις συγκεντρώσεις, σε pH από 1 έως 6 το  $\text{HCrO}_4^-$  είναι η κυρίαρχη μορφή μέχρι συγκεντρώσεις  $10^{-2}\text{M}$ , όπου αρχίζει να συμπυκνώνεται και να σχηματίζει το πορτοκαλο – κόκκινο διχρωμικό ιόν.



Μέσα στη περιοχή του φυσικού pH στα νερά, τα ιόντα των  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  και  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  είναι οι μορφές που αναμένεται να υπάρχουν. Δημιουργούν πολλές ενώσεις του C(VI) που είναι αρκετά διαλυτές και επομένως αυξημένης κινητικότητας στο περιβάλλον. Όμως τα ανιόντα Cr(VI) ανάγονται εύκολα σε τρισθενείς μορφές από δότες ηλεκτρονίων όπως είναι η οργανική ύλη ή ανηγμένα ανόργανα είδη που υπάρχουν σε μεγάλη ποικιλία στα νερά, τα εδάφη και την ατμόσφαιρα.



**Εικόνα 3.1.** Τριοξειδίο του χρωμίου  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

### 3.4. Το Χρώμιο στα Φυσικά Υδατικά Συστήματα

Το χρώμιο στα νερά πηγάζει από φυσικές πηγές, όπως είναι η αποσάθρωση πετρωμάτων, η υγρή ή η ξηρή κατακρήμνιση από την ατμόσφαιρα και η επιφανειακή απορροή. Η συγκέντρωση του χρωμίου στα ποτάμια και τις λίμνες είναι συνήθως περιορισμένη μεταξύ 0,5 – 100nM, ενώ στα θαλάσσια οικοσυστήματα ποικίλει από 0,1 – 16nM. Η συγκεντρώσεις του Cr σε ρυπασμένες περιοχές μπορούν να είναι πολύ πιο αυξημένες. Η τοπική αύξηση σε συγκέντρωση χρωμίου στα νερά (κυρίως στα ποτάμια) προκαλείται από την απόρριψη λυμάτων από μεταλλουργικές βιομηχανίες, επιμεταλλώσεις, βυρσοδεψεία, από χημικές βαφές, από στραγγίσματα από χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ), από πύργους ψύξης νερού και άλλες χημικές βιομηχανίες. Ο αριθμός και ο τύπος των ειδών του χρωμίου που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα των εργοστασίων εξαρτώνται από το χαρακτήρα της βιομηχανικής κατεργασίας που τα παράγει.

Στα φυσικά νερά, το χρώμιο υπάρχει στις δύο σταθερές οξειδωτικές βαθμίδες, Cr(III) και Cr(VI). Η παρουσία και η αναλογία μεταξύ αυτών των δύο ειδών εξαρτάται από πολλές διεργασίες που περιλαμβάνουν τη χημική και φωτοχημική οξειδοαναγωγική μετατροπή, τις αντιδράσεις καταβύθισης - διαλυτοποίησης και τις αντιδράσεις προσρόφησης – εκρόφησης.

Κάτω από μη οξειδωτικές ή ελάχιστα οξειδωτικές συνθήκες, το τρισθενές χρώμιο θα έπρεπε να είναι η μόνη οξειδωτική βαθμίδα. Σε οξυγονωμένα υδατικά διαλύματα, το Cr(III) προβλέπεται από θερμοδυναμικούς υπολογισμούς σαν το σταθερό είδος στα  $pH \leq 6$ , ενώ σε  $pH \geq 7$  τα ιόντα  $CrO_4^{2-}$  θα έπρεπε να είναι κυρίαρχα. Σε ενδιάμεσες τιμές του pH η αναλογία Cr(III) / Cr(VI) εξαρτάται από τη συγκέντρωση του  $O_2$ . Σε οξειγονωμένα επιφανειακά νερά, εκτός από το  $O_2$  και το pH, σημαντικό ρόλο παίζουν η φύση και η συγκέντρωση των αναγωγικών, οξειδωτικών και συμπλοκοποιητικών μέσων. Αυτοί οι παράγοντες φαίνεται να είναι υπεύθυνοι για την ύπαρξη σημαντικών ποσοτήτων Cr(III) σε πολλά οξειγονωμένα επιφανειακά νερά, το οποίο κάποιες φορές είναι το κυρίαρχο είδος. Για την ερμηνεία αυτού του φαινομένου υπάρχουν πολλές προτάσεις σε διάφορες δημοσιεύσεις, που αναφέρουν ότι η αναγωγή του Cr(VI) πραγματοποιείται λόγω της παρουσίας

του Fe(II), υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ) ή διαλυμένης οργανικής ύλης. Είναι ενδιαφέρον το ότι το  $H_2O_2$ , αν και γνωστό κυρίως ως οξειδωτικό μέσο, μπορεί στη πραγματικότητα να δράσει ως αποτελεσματικό αναγωγικό αντιδραστήριο για το Cr(VI). Σχηματίζεται φωτοχημικά και βρίσκεται σε όλα τα φυσικά υδατικά συστήματα μέχρι βάθους περίπου 10m (Pettine & Millero, 1990). Η άμεση φωτοχημική παραγωγή του Cr(III) έχει επίσης συζητηθεί. Ταυτόχρονα, αποδείχθηκε ότι κάτω από τις συνθήκες που επικρατούν στα φυσικά νερά, το Cr(III) οξειδώνεται σε Cr(VI) κυρίως παρουσία οξειδίων του Μαγγανίου. Γενικά, ο ρόλος του οξυγόνου σε αυτές τις διεργασίες και οι συνθήκες που καταλύουν τη δράση του χρειάζονται περαιτέρω διερεύνηση, ειδικά κάτω από έντονα οξειδωτικές συνθήκες.



**Εικόνα 3.2.** Φωτογραφία από κομμάτι του Ασωπού, ποταμού της Βοιωτίας, που λόγω ρύπανσης από χρώμιο και άλλους ρύπους εμφανίζει χρώμα στα νερά του

Η ειδοταυτοποίηση (speciation) του Cr(III) στα επιφανειακά ύδατα δείχνει ότι τα υδροξοσύμπλοκα είναι κυρίαρχα κάτω από τις συνθήκες που επικρατούν στα φυσικά νερά, παρ' ολο που το Cr(III) έχει την τάση να σχηματίζει πολλά διαφορετικά σύμπλοκα με φυσικά οργανικά υλικά όπως είναι τα αμινοξέα, τα φουλβικά οξέα, τα χουμικά οξέα κ.α. Η συμπλοκοποίηση αυτή μειώνει τη καταβύθιση του  $Cr(OH)_3(s)$ , συνηθισμένο είδος στις συνθήκες pH των φυσικών νερών. Στα περισσότερα από τα σύμπλοκα με συστατικά οργανικής ύλης, το Cr(III) είναι ακινητοποιημένο από μακρομοριακές ενώσεις χαμηλής κινητικότητας και έτσι απομακρύνεται από το διάλυμα. Επιπλέον, τα υδροξοσύμπλοκα του Cr(III) έχουν

μία ισχυρή τάση να απορροφούνται από φυσικά στερεά, όπως οξειδία Fe, Mn, και διάφορα αργιλικά ορυκτά, κάτι που μειώνει περαιτέρω την κινητικότητα του Cr(III) και τη βιοδιαθεσιμότητά του στα νερά.

Τα σύμπλοκα του Cr(III) με οργανικούς υποκαταστάτες δεν οξειδώνονται τόσο εύκολα όσο τα υδροξοσύμπλοκα, που σημαίνει ότι η τρισθενής βαθμίδα σταθεροποιείται καλύτερα με υποκαταστάτες διαφορετικούς του H<sub>2</sub>O. Σε αντίθεση με τα σύμπλοκα του Cr(III), τα είδη του Cr(VI) προσρροφούνται ασθενώς από ανόργανες επιφάνειες και είναι από τις πιο κινητικές μορφές του Cr στο περιβάλλον.

Η φύση και η συμπεριφορά των διαφόρων μορφών του χρωμίου που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα μπορεί να διαφέρουν αρκετά από αυτές που υπάρχουν στα φυσικά νερά επειδή είναι διαφορετικές οι φυσικοχημικές ιδιότητες των λυμάτων τα οποία προέρχονται από διάφορες βιομηχανικές διεργασίες. Η παρουσία και η συγκέντρωση των μορφών του χρωμίου στα υγρά απόβλητα εξαρτώνται κυρίως από τις ενώσεις του χρωμίου που χρησιμοποιούνται στις τεχνολογικές διεργασίες, από το pH και από τα οργανικά και τα ανόργανα απόβλητα που προέρχονται από την κατεργασία των υλικών. Συνεπώς το εξασθενές χρώμιο θα κυριαρχεί στα υγρά απόβλητα από τις μεταλλουργικές βιομηχανίες, από τις βιομηχανίες ραφινάρισματος των μετάλλων, τις βιομηχανίες πυρίμαχων και τη παραγωγή και την εφαρμογή βαφών. Το Cr(III) βρίσκεται κυρίως σε απόβλητα που προέρχονται από βυρσοδεψία, από βιοτεχνίες υφασμάτων και από βιομηχανίες επιμεταλλώσεως. Η παρουσία διάφορων ανόργανων και οργανικών υποκαταστατών, όπως και η τιμή του pH στα διάφορα λύματα καθορίζει τις μορφές του χρωμίου επηρεάζοντας τη διαλυτότητά τους, την προσρόφηση τους, και τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Για παράδειγμα, ενώ στα απόβλητα των βυρσοδεψείων το Cr(III) είναι η πιο αναμενόμενη μορφή του χρωμίου, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που συμβαίνουν στον πολφό μπορούν να αυξήσουν τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Κάτω από ελαφρώς όξινες ή ουδέτερες συνθήκες pH σε αυτό τον τύπο λυμάτων, το ελάχιστο διαλυτό Cr(OH)<sub>3</sub> θα έπρεπε να είναι η προτιμητέα μορφή αλλά το υψηλό ποσοστό της οργανικής ύλης, που πηγάζει από την επεξεργασία των δερμάτων, καταφέρνει να διαμορφώσει διαλυτά οργανικά σύμπλοκα του Cr(III).

## 4. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

### 4.1. Η Διαδρομή του Χρωμίου στο Περιβάλλον

Γενικά, δεν υπάρχουν αναφορές σε προβλήματα που προκλήθηκαν από εδάφη ή υδατικά συστήματα που είχαν χρώμιο που προϋπήρχε φυσικά. Στο περιβάλλον, τα προβλήματα που προκαλούνται από το χρώμιο οφείλονται πάντα στην περίσσεια του χρωμίου που εισέρχεται στη φύση από την απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων, τα οποία προέρχονται από τις βιομηχανικές δραστηριότητες που έχουν προαναφερθεί

Αρχικά, η ατμόσφαιρα έχει γίνει ο κύριος δρόμος για την μετακίνηση του χρωμίου σε μεγάλες αποστάσεις, επηρεάζοντας έτσι πολλαπλά οικοσυστήματα. Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια που περιέχουν Cr μεταφέρονται από τον άνεμο σε διαφορετικές αποστάσεις πριν πέσουν ή κατακρημνιστούν σε εδάφη ή υδάτινες επιφάνειες. Η απόσταση που καλύπτεται από το μέταλλο εξαρτάται από τις μετεωρολογικές συνθήκες, την τοπογραφία και την φυτοκάλυψη μιας περιοχής. Η υγρή κατακρήμνιση και η ξηρή πτώση του χρωμίου από την ατμόσφαιρα επηρεάζονται ιδιαίτερα από το μέγεθος των σωματιδίων, το είδος των ενώσεων του χρωμίου δεν είναι τόσο σημαντικό.

Αντίθετα, η μεταφορά στα υδατικά και εδαφικά συστήματα επηρεάζεται πολύ από τα χημικά είδη του χρωμίου τα οποία εισέρχονται στο σύστημα: οι χημικές, φωτοχημικές και οξειδοαναγωγικές διεργασίες, η καταβύθιση και η διάλυση, η ρόφηση και η εκρόφηση που συμβαίνουν σε ξεχωριστά μέρη του περιβάλλοντος καθορίζουν και τον βιομηχανικό κύκλο αυτού του στοιχείου.

Η αποτελεσματική ρόφηση των μετάλλων από τα εδάφη τείνει να εξισορροπήσει την είσοδο του χρωμίου από την ατμόσφαιρα. Η απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων όμως αυξάνει κατά πολύ την συγκέντρωση του χρωμίου στο έδαφος που συνοδεύεται συνήθως από ρύπανση των υπογείων υδροφόρων στρωμάτων. Όπως προαναφέρθηκε, το εξασθενές χρώμιο είναι γνωστό ως η πιο κινητική μορφή του χρωμίου σε εδαφικά και υδατικά συστήματα, ενώ το Cr(III) γενικά δεν μετακινείται σε μεγάλες αποστάσεις επειδή έχει χαμηλή διαλυτότητα και την τάση να απορροφάται στην περιοχή του pH που υπάρχει στα φυσικά εδάφη

και ύδατα. Η οξειδοαναγωγική μετατροπή του Cr(III) σε Cr(VI) μπορεί να αυξήσει την μεταφορά του χρωμίου από το έδαφος στα υδατικά συστήματα. Υπάρχουν δύο κύριες οδοί που μεταφέρουν το χρώμιο από τα εδάφη στα νερά: η επιφανειακή απορροή και η μεταφορά από τα εδάφη στα υπόγεια ύδατα. Πέρα από το εξασθενές χρώμιο, τα διαλυτά σύμπλοκα του Cr(III) με οργανικούς υποκατάστατες μπορούν να μεταφερθούν στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα και στα υδατικά συστήματα.

Στα υδατικά συστήματα ξεχωρίζουμε τρία διαφορετικά υποσυστήματα: ποτάμια, λίμνες και θαλάσσια νερά. Οι οδοί μεταφοράς ελέγχονται από ειδικές συνθήκες που κυριαρχούν σε αυτά τα υποσυστήματα όπως είναι η θερμοκρασία, το βάθος, ο βαθμός ανάμιξης, οι οξειδωτικές συνθήκες και η ποσότητα της οργανικής ύλης.

Οι μηχανισμοί κινητικότητας των μετάλλων στα ποτάμια σχετίζονται κυρίως με τα αιωρούμενα σωματίδια. Η ποσότητα του διαλυμένου χρωμίου στα νερά των ποταμών μειώνεται καθώς περνάει μέσα από τυρβώδη παράκτια περιβάλλοντα. Το χρώμιο εισέρχεται στα θαλασσινά νερά με δύο τρόπους: μέσω των ποταμών ή από την ατμόσφαιρα. Οι ποσότητες που μεταφέρονται με τους δύο αυτούς τρόπους μπορεί συγκριτικά να είναι ίσες αλλά οδηγούν σε διαφορετική διασπορά του χρωμίου. Η ατμοσφαιρική μεταφορά σκορπίζει πιο ομοιόμορφα το χρώμιο από ότι η μεταφορά των ποταμών, που υπόκεινται στις διεργασίες απομάκρυνσης και τη θαλάσσια κυκλοφορία του νερού.

Στα θαλάσσια συστήματα το καταβυθισμένο και το διαλυμένο μέταλλο υπάρχουν σε ισορροπία. Το διαλυμένο χρώμιο φεύγει από τη στήλη του ωκεάνιου νερού μέσα από την ενσωμάτωση του στη βιολογική ύλη, κυρίως πυριτικούς και ανθρακικούς σκελετούς, και από την ρόφησή του σε σωματίδια ιζημάτων. Η διάλυση αυτού του ενσωματωμένου χρωμίου προκύπτει και στην στήλη του νερού από αιωρούμενα σωματίδια αλλά και στην επιφάνεια ιζήματος-νερού. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου συμβαίνει σε μη οξειδωτικές συνθήκες, σε ζώνες που δεν περιέχουν οξυγόνο, όπου η αυξημένη απομάκρυνση του χρωμίου οφείλεται στην προσρόφηση του Cr(III) σε ιζήματα του βυθού ή στην καταβύθιση Cr(OH)<sub>3</sub>. Η κινητοποίηση του τρισθενούς χρωμίου από τα ιζήματα μπορεί να συμβεί και λόγω της οξειδωσής του, η οποία προκύπτει κυρίως από το διοξείδιο του μαγγανίου.

Σε σύγκριση με τη θάλασσα, οι λίμνες χαρακτηρίζονται από πολύ περισσότερη βιολογική δραστηριότητα, μεγαλύτερη αναλογία επιφάνειας ιζήματος-νερού και πολύ διαφορετικές συνθήκες ανάμιξης. Αυτά τα χαρακτηριστικά, καταλήγουν σε αρκετά διαφορετικές συνθήκες μετακίνησης σε σύγκριση με αυτές των θαλασσών. Το υψηλό ποσοστό της οργανικής ύλης δημιουργεί αναγωγικό και συμπλοκοποιητικό μέσο το οποίο προωθεί την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III), το οποίο μετά καταβυθίζεται γρήγορα ή προσροφάται στα ιζήματα. Το καταβυθισμένο χρώμιο μπορεί να επιστρέψει στο περιβάλλον νερό με οξειδωση ή με τη διάλυση των ιζημάτων. Οι πιο περίπλοκες οδοί μεταφοράς εντοπίζονται στις εποχιακά αναερόβιες λίμνες, στις οποίες το καλοκαίρι, στα βαθιά νερά μειώνεται η συγκέντρωση του οξυγόνου εξαιτίας του συνδυασμού υψηλής βιολογικής παραγωγής και θερμικής διαστρωμάτωσης. Σε τέτοιες λίμνες, η συγκέντρωση και η ποικιλία των ειδών του χρωμίου φαίνονται να ποικίλουν ανάλογα με την εποχή και το βάθος.

Οι ζωντανοί οργανισμοί παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στη μεταφορά του μετάλλου. Σε παράκτιες περιοχές, το πλαγκτόν μπορεί να έχει μία επίδραση στη ποσότητα του χρωμίου που μεταφέρεται στους ωκεανούς. Το φυτοπλαγκτόν αλλά και το ζωοπλαγκτόν που βρίσκονται στα υψηλότερα στρώματα νερού μπορούν να απορροφήσουν μία ποσότητα από αυτό το μέταλλο. Επιπλέον, μπορεί να συσσωματωθεί με περιπτωματικούς σβώλους ή νεκρούς οργανισμούς και να ενσωματωθεί σε ιζήματα αντί να μεταφερθεί. Η μεταφορά του χρωμίου μέσα από την τροφική αλυσίδα δεν οδηγεί σε μεγάλη ποσοτική μεταφορά, επειδή η ποσότητα που απομακρύνεται και επιστρέφει στο οικοσύστημα μέσω των οργανισμών είναι πολύ μικρή. Αξίζει όμως να αναφερθεί ότι το εξασθενές χρώμιο είναι πιο διαθέσιμο σε ζωντανούς οργανισμούς από ότι το Cr(III) και παίζει ένα σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση του μετάλλου από τα υδάτινα και εδαφικά συστήματα.

## 4.2. Επιπτώσεις του Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει αναγνωριστεί η αρνητική επίδραση που έχει η υπερβολική συγκέντρωση χρωμίου, ιδιαίτερα του εξασθενούς, στα οικοσυστήματα και στους ζωντανούς οργανισμούς. Όπως είναι φυσικό, η προσοχή της επιστημονικής κοινότητας στράφηκε και προς την επίδραση του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία, ειδικά όταν γεννήθηκαν οι πρώτες υποψίες για τη σχέση διάφορων ασθενειών που παρουσίαζαν αυξημένη συχνότητα σε συγκεκριμένες περιοχές που ήταν ρυπασμένες με χρώμιο.

Γενικά, το χρώμιο είναι ένα βασικό ιχνοστοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό, όπως ακριβώς είναι ο σίδηρος και το ασβέστιο. Συγκεκριμένα, παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στον ανθρώπινο μεταβολισμό, καθώς συνεργάζεται με την ινσουλίνη ελέγχοντας τα επίπεδα του σακχάρου στο αίμα. Ενισχύει τον παράγοντα ανοχής στη γλυκόζη, υποστηρίζοντας έτσι τις λειτουργίες της ινσουλίνης και προλαμβάνει την υπογλυκαιμία. Το χρώμιο υποβοηθά τη δράση των ενζύμων που είναι υπεύθυνα για τον μεταβολισμό της γλυκόζης για ενέργεια. Επηρεάζει τον μεταβολισμό των υδατανθράκων και των λιπιδίων και βοηθά στην ανάπτυξη.

Η συνιστώμενη ημερήσια λήψη χρωμίου κυμαίνεται από 50 έως 200mg. Συνήθως, το λαμβάνουμε από τροφές όπως είναι το μπρόκολο, το θυμάρι, το σιτάρι, η μαγιά μπύρας, τα λαχανικά, τα φρούτα, τα κρέατα, τα γαλακτοκομικά προϊόντα και τα δημητριακά.

Το τρισθενές χρώμιο θεωρείται ότι είναι η μορφή του χρωμίου που επικρατεί στον οργανισμό, κάτι που στηρίζεται και από την ανακάλυψη του ονομαζόμενου glucose tolerance factor (CrGTF), ένα πολύ σημαντικό ένζυμο, το οποίο περιέχει Cr(III), νικοτινικό οξύ, γλυκίνη, γλουταμικό οξύ και κυστεΐνη. Αυτό το ένζυμο είναι υπεύθυνο για τον έλεγχο του μεταβολισμού της γλυκόζης και των λιπιδίων στα θηλαστικά. Μάλιστα, πολλοί έχουν αποδώσει στο χρώμιο ακόμα και αδυνατιστικές ιδιότητες βασιζόμενοι στο ότι ελέγχει το μεταβολισμό: στην αγορά κυκλοφορούν πολλά παρασκευάσματα με Cr(III) ή με στοιχειακό χρώμιο, τα οποία υπόσχονται αποτελεσματική απώλεια βάρους, ειδικά όταν συνδυαστούν με σωματική άσκηση και σωστή διατροφή.



Συγκεκριμένα, επιστημονικές μελέτες αποδεικνύουν ότι επάγει την έκκριση της ινσουλίνης, ορμόνη ζωτικής σημασίας για το μεταβολισμό των υδατανθράκων, του λίπους και της πρωτεΐνης στο ανθρώπινο σώμα. Τα τελευταία χρόνια οι μελέτες συγκλίνουν στο συμπέρασμα ότι η χορήγηση συμπληρώματος χρωμίου μπορεί να προλαμβάνει σε κάποια άτομα την εμφάνιση σακχαρώδους διαβήτη τύπου II, ή και να βοηθά στον καλύτερο έλεγχο της γλυκόζης του αίματος στους διαβητικούς ασθενείς. Ωστόσο, η έρευνα για το χρώμιο είναι ακόμα σε πρώιμα στάδια και υπάρχουν πολλά ερωτήματα τα οποία ψάχνουν απάντηση. Το σημαντικότερο εξ' αυτών είναι ποια άτομα επωφελούνται από τη χορήγηση συμπληρώματος χρωμίου, καθώς φαίνεται ότι υπάρχουν σημαντικές διατομικές διαφορές στην απόκριση σε αγωγή συμπληρώματος χρωμίου. Επιπλέον, η αξιολόγηση της περιεκτικότητας και της βιοδιαθεσιμότητας των διαφόρων τροφίμων σε χρώμιο είναι ακόμα εν εξελίξει, ενώ δεν έχει ακόμα καθοριστεί κατά πόσο η ελλιπής πρόσληψη χρωμίου μέσω της διατροφής μπορεί να έχει αρνητικές συνέπειες για τον ανθρώπινο οργανισμό. Εξάλλου, η επιστημονική κοινότητα δεν έχει ακόμα συμφωνήσει σε ένα αξιόπιστο μέτρο για την εκτίμηση των αποθηκών χρωμίου στο ανθρώπινο σώμα.

Κατά τα άλλα υπάρχουν λίγα στοιχεία ότι το τρισθενές χρώμιο είναι τοξικό στους ανθρώπους. Κανένα δυσμενές αποτέλεσμα δεν έχει συνδεθεί πειστικά με την υπερβολική πρόσληψη Cr(III) από τα τρόφιμα ή τα συμπληρώματα διατροφής. Οι περισσότερες ανησυχίες σχετικά με τη μακροπρόθεσμη ασφάλεια του συμπληρώματος Cr(III) προκύπτουν από διάφορες μελέτες στην κυτταροκαλλιέργεια, επισημαίνοντας ότι το Cr(III) μπορεί να προκαλέσει βλάβη του DNA. Προς το παρόν, δεν υπάρχει κανένα στοιχείο ότι το Cr(III) προκαλεί βλάβη του DNA στους ζωντανούς οργανισμούς.

Το Cr(VI) από την άλλη επιφέρει τοξικές επιδράσεις σε βιολογικά συστήματα. Έχει αποδειχθεί ότι η έκθεση σε ενώσεις εξασθενούς χρωμίου οδηγεί σε πληθώρα κλινικών προβλημάτων. Η εισπνοή και η κατακράτηση υλικών που περιέχουν Cr(VI) μπορούν να προκαλέσουν διάτρηση του ρινικού διαφράγματος, άσθμα, βρογχίτιδα, πνευμονίτιδα, φλεγμονή του λάρυγγα και του ήπατος και αυξημένες πιθανότητες ανάπτυξης βρογχογενούς καρκινώματος. Η δερματική επαφή με εξασθενές χρώμιο μπορεί να επιφέρει δερματική αλλεργία, δερματίτιδα, ως και νέκρωση του δέρματος. Οι τοξικές ιδιότητες των χρωμικών ενώσεων

προκύπτουν από την πιθανότητα της ελεύθερης διάχυσης τους μέσα από την κυτταρική μεμβράνη και από το ισχυρό οξειδωτικό δυναμικό τους. Η τοξικολογική επίδραση του Cr(VI) πηγάζει από τη δράση του σαν ισχυρό οξειδωτικό μέσο αλλά και από τη δημιουργία ελεύθερων ριζών κατά την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) που συμβαίνει μέσα στα κύτταρα. Το Cr(III) που σχηματίστηκε εκεί, σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει επιπλέον δυσμενείς επιπτώσεις εξαιτίας της υψηλής του ικανότητας να συμπλοκοποιεί διάφορες οργανικές ενώσεις καταλήγοντας στην αναστολή των λειτουργιών κάποιων μέταλλο-ενζυμικών συστημάτων.

### 4.3. Επιπτώσεις στο Οικοσύστημα

Οι επιπτώσεις της απόρριψης υπερβολικών ποσοτήτων χρωμίου στα οικοσυστήματα είναι σε πολλές περιπτώσεις καταστροφικές, όπως έχει ήδη αποδειχτεί στην πράξη. Το εξασθενές χρώμιο συγκεκριμένα είναι πολύ τοξικό για τους οργανισμούς. Έχει την ικανότητα να μπαίνει στα κύτταρα και να καταστρέφει το DNA. Έτσι, σε μια περιοχή που μολύνεται από χρώμιο η χλωρίδα, η πανίδα και οι ίδιοι οι κάτοικοι της νοσούν.

Πολλές περιπτώσεις τέτοιων περιοχών είναι γνωστές, με πιο γνωστή τη περίπτωση του Ασωπού, η οποία ήρθε στο προσκήνιο το 2007. Στον ποταμό απορρίπτονται τα λύματα πολλών βιομηχανιών της περιοχής και μάλιστα χωρίς να περνούν από κάποια πρωτογενή επεξεργασία. Εκτός από όλους τους υπόλοιπους επικίνδυνους ρύπους, τα λύματα πολλών τοπικών βιομηχανικών μονάδων περιέχουν εξασθενές χρώμιο το οποίο απορρίπτεται στον Ασωπό.

Πολλές περιβαλλοντικές οργανώσεις καταγγέλλουν ότι η κατάσταση που επικρατεί σήμερα στην περιοχή είναι εφιαλτική: το ποτάμι έχει μετατραπεί σε αγωγό βοθρολυμάτων και άλλων αποβλήτων, ενώ κάθε μορφή ζωής φαίνεται να το έχει εγκαταλείψει. Εκτός από την εμφανή ρύπανση των επιφανειακών υδάτων υπάρχουν ενδείξεις ότι η ρύπανση έχει περάσει στα εδάφη και στα υπόγεια υδροφόρα στρώματα επιβαρύνοντας και τις διάφορες πηγές τροφοδοσίας του τοπικού πληθυσμού σε πόσιμο νερό και σε νερό άρδευσης.

Άλλη μια περιοχή που έχει πληγεί τα τελευταία χρόνια από το εξασθενές χρώμιο είναι η ανατολική Αττική. Συγκεκριμένα, έχουν αναφερθεί βιομηχανίες στο Κορωπί οι οποίες ρυπαίνουν το έδαφος και τον υπόγειο υδροφόρο με τον επικίνδυνο ρύπο. Στις ίδιες πηγές αναφέρεται ότι το νερό και σε αυτές τις περιοχές (Κορωπί, Λούτσα, Αρτέμιδα) περιέχει Cr(VI) και είναι επικίνδυνο για τους κατοίκους.

#### 4.4. Μέθοδοι αποκατάστασης για υπόγεια νερά ρυπασμένα με χρώμιο

Οι κυριότερες μέθοδοι καθαρισμού για υπόγεια νερά που έχουν μέχρι σήμερα διερευνηθεί είναι οι εξής:

- Ιοντοεναλλαγή
- Αναγωγική καταβύθιση (με χημικά αντιδραστήρια)
- Ηλεκτροκινητική ανάκτηση
- Φυτορόφηση και έμμεση αναγωγή από προϊόντα διάσπασης φυτών
- Ρόφηση σε ζεόλιθους (sorptive flotation)
- Βιο-ρόφηση (Ρόφηση στην επιφάνεια των κυττάρων μικροοργανισμών όπως π.χ. Bacillus, yeast)
- Ρόφηση σε υλικά όπως ο ενεργός άνθρακας (gettering)

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι απομάκρυνσης (ρόφηση, ιοντοεναλλαγή) έχουν σημαντικό κόστος και για το λόγο αυτό η εφαρμογή τους σε υγρά απόβλητα κατεργασιών είναι περιορισμένη. Η μέθοδος της αναγωγικής καταβύθισης με χημικά αντιδραστήρια (σουλφίδια, διαλυτές οργανικές ενώσεις, διαλυτός Fe(II)), εκτός από το υψηλό κόστος και το μεγάλο όγκο των παραγόμενων στερεών αποβλήτων, παρουσιάζει επίσης μειωμένη απόδοση σε απόβλητα με χαμηλές συγκεντρώσεις Cr(VI). Αντίθετα, η χρήση μικρού κόστους υλικών, όπως του στοιχειακού σιδήρου με τη μορφή ριניσμάτων σιδήρου αποτελεί μια οικονομικά αποδεκτή τεχνική που είναι εφαρμόσιμη κυρίως στην περίπτωση των ενεργών υδροπερατών φραγμών.

Από την άλλη μεριά, οι βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης του χρωμίου παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, τόσο λόγω του χαμηλού κόστους, όσο και της περιβαλλοντικής τους συμβατότητας. Οι βιολογικές μέθοδοι κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες: (α) τη βιορόφηση η οποία αφορά στην προσρόφηση του χρωμίου στην επιφάνεια των κυττάρων των μικροοργανισμών και (β) την αναγωγή του Cr(VI) από μικροοργανισμούς η οποία πραγματοποιείται μέσω του μηχανισμού "αντίστασης" του κυττάρου στην τοξικότητα των χρωμικών ιόντων.

## 5. ΧΡΗΣΗ ΝΑΝΟΣΙΔΗΡΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

### 5.1. Γενικά για τη Νανοτεχνολογία

Η νανοτεχνολογία είναι η τεχνολογία που αποβλέπει στην κατασκευή τεχνητών μηχανισμών με πολύ μικρό μέγεθος, μέχρι 100nm, δηλαδή 100 δισεκατομμυριοστών του μέτρου. Το πρόθεμα "νάνο" σημαίνει εξαιρετικά μικρό μέγεθος. Τόσο μικρό στην πραγματικότητα που μία νανοκατασκευή χρειάζεται να μεγεθυνθεί πάνω από 10 εκατομμύρια φορές προτού να μπορέσουμε να εκτιμήσουμε εύκολα τις μικρές λεπτομέρειες με γυμνό μάτι. Ο όρος νανοτεχνολογία αναφέρεται σε τεχνολογίες όπου η ύλη επεξεργάζεται σε κλίμακα ατόμου και μορίου για να δημιουργήσει νέα υλικά και διαδικασίες. Δεν είναι απλά η μελέτη πολύ μικρών πραγμάτων, αλλά η πρακτική εφαρμογή της γνώσης αυτής. Για να συλληφθεί το μέγεθος των υλικών αυτών, είναι γύρω στις 100 φορές μικρότερα από τη διάμετρο μιας ανθρώπινης τρίχας. Οι ειδικοί προβλέπουν ότι η νανοτεχνολογία μπορεί να μας προσφέρει ένα ολόκληρο φάσμα νέων επιτευγμάτων, από μικροσκοπικά εξαρτήματα υπολογιστών, μέχρι νέες μορφές θεραπευτικής αγωγής.

Ο νανοκόσμος διακρίνεται σε τρεις κύριους τομείς:

- **Νανοηλεκτρονική:** Συνέχεια της ανάπτυξης της μικροηλεκτρονικής, ειδικά για ηλεκτρονικούς υπολογιστές, αλλά σε σημαντικότερα μικρή κλίμακα μεγέθους.
- **Νανοβιοτεχνολογία:** Συνδυασμός μηχανικής σε νανοκλίμακα με βιολογία για το χειρισμό είτε έμβιων συστημάτων είτε την κατασκευή υλικών βιολογικής έμπνευσης σε μοριακό επίπεδο.
- **Νανοϋλικά:** Ο ακριβής έλεγχος της μορφολογίας ουσιών ή σωματιδίων σε διαστάσεις νανοκλίμακας, για την παραγωγή νανοδομημένων υλικών. Η συγκεκριμένη κατηγορία αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα στοιχεία της παρούσας διπλωματικής εργασίας, δεδομένου ότι θα παραχθεί νανομεταλλικός σίδηρος, που θα χρησιμοποιηθεί ως αναγωγικό μέσο, για την κατεργασία υδατικών διαλυμάτων Cr.

Όλοι αυτοί οι αλληλοεπικαλυπτόμενοι τομείς περιστοιχίζονται από τα εργαλεία που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση και το χειρισμό πάρα πολύ μικρών δομών, τα μικροσκόπια με ευκρίνεια νανοκλίμακας.

Οι αλλαγές που επιφέρονται στις μοριακές ιδιότητες ενός υλικού σε νανοκλίμακα μπορούν να ενισχύσουν εξαιρετικά τις φυσικές και χημικές του ιδιότητες σε μεγάλη κλίμακα. Σε πολλές περιπτώσεις, δεν είναι πλήρως κατανοητές όλες οι λεπτομέρειες που κρύβει το φαινόμενο αυτό. Η επόμενη πρόκληση είναι να κλιμακωθούν περαιτέρω οι μέθοδοι νανοκατασκευής για μαζική παραγωγή από τη βιομηχανία η οποία απαιτεί την εντατικότερη έρευνα με στόχο την στοχευμένη εκμετάλλευση της νανοτεχνολογίας.

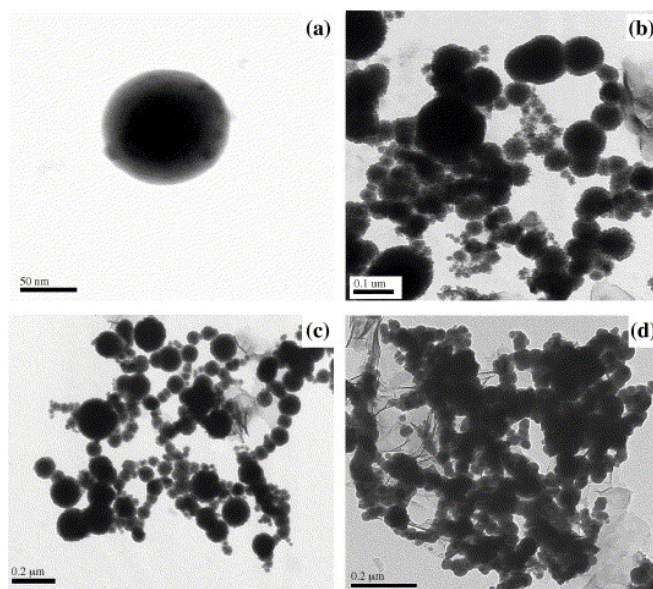


**Εικόνα 5.1.** Οργανικό νανοϋλικό που βοηθά στην γρήγορη πήξη του αίματος

## 5.2. Αποκατάσταση Ρυπασμένων Νερών με Χρώμιο με τη χρήση Νανοσιδήρου

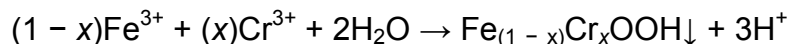
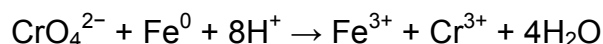
Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί μεγάλο ενδιαφέρον γύρω από την χρήση νανοσιδήρου για την απορρύπανση νερών ρυπασμένων από βαρέα μέταλλα. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι ο  $Fe^0$  σε μέγεθος νανοκλίμακας (1-100nm) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξυγίανση νερών ρυπασμένων από χρώμιο.

Η αποτελεσματικότητα του σιδήρου στο να ανάγει το Cr(VI) σε Cr(III) είναι γνωστή από το παρελθόν. Χρησιμοποιήθηκαν σε πολλές περιπτώσεις ρινίσματα σιδήρου σε ενεργούς διαπερατούς φραγμούς για τον καθαρισμό υπογείων υδάτων ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα. Το βασικό πλεονέκτημα που προσφέρει ο νανοσίδηρος έναντι των ρινισμάτων σιδήρου είναι η μεγάλη διεπιφάνεια του. Ένα Kg νανοσιδήρου έχει ειδική επιφάνεια κατά 3,000 φορές μεγαλύτερη απ' ό,τι ο συνηθισμένος σίδηρος μηδέν που χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Μεγαλύτερη επιφάνεια μπορεί να σημαίνει μεγαλύτερη απόδοση σε λιγότερο χρόνο που είναι και οι δύο λέξεις κλειδιά για τον σύγχρονο μηχανικό.



**Εικόνα 5.2.** Μικροφωτογραφίες: (a) σωματίδιο νανοσιδήρου, (b)-(d) συσσωματώματα νανοσιδήρου

Όταν ο νανοσίδηρος έρθει σε επαφή με διαλύματα χρωμίου λαμβάνει χώρα μια αντίδραση οξειδοαναγωγής:



Έτσι, εκτός από την αναγωγή του χρωμίου έχουμε και συγκαταβύθισή του μαζί με το σίδηρο. Έτσι μπορεί να απομακρυνθεί το χρώμιο και να παραχθεί καθαρό νερό.

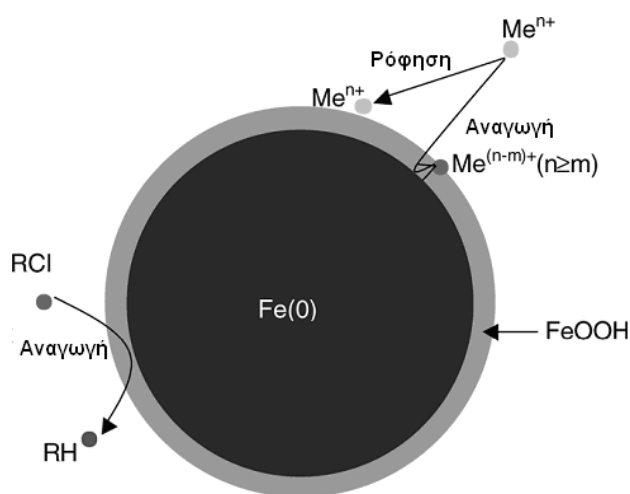
Ο σίδηρος εκτός από την πολύ καλή απόδοσή του έχει εξαιρετικά μεγάλο ενδιαφέρον, λόγω της αφθονίας του στη φύση με συνέπεια να είναι και ένα πολύ φθηνό υλικό.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως τα τελευταία χρόνια παρατηρείται σημαντική έρευνα στον τομέα της ανάπτυξης νέων και χαμηλού κόστους μεθόδων παρασκευής συνθετικού νανοδομημένου σιδήρου για χρήση κυρίως σε περιβαλλοντικούς σκοπούς (εξυγίανση υπόγειων υδάτων, εδαφών κ.α). Μάλιστα, την τελευταία δεκαετία, το κόστος παραγωγής των σωματιδίων νανοσιδήρου έχει μειωθεί σημαντικά (π.χ., από > \$500/kg σε \$50-100/kg) και αποτελεί πια ελκυστική εναλλακτική λύση έναντι του εμπορικά διαθέσιμου στοιχειακού σιδήρου. Τα νανοσωματίδια του σιδήρου κατά κανόνα παρουσιάζουν την τυπική δομή πυρήνα-κέλυφους (Σχήμα 5.1). Ο πυρήνας αποτελείται από τον μηδενικού σθένους / μεταλλικό σίδηρο ενώ το κέλυφος του καλύπτεται από μικτού σθένους οξειδία [Fe(II) and Fe(III)] ως αποτέλεσμα της επιφανειακής οξειδωσης του.

Οι διάφορες τεχνικές παραγωγής νανοσωματιδίων μπορούν να ταξινομηθούν σε δυο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο προσέγγισης: από την κορυφή (top-down) και από την βάση (bottom-up). Στις πρώτες ανήκουν μέθοδοι όπως η εναπόθεση μέσω πτυελισμού sputtering, η εξάχνωση με λέιζερ και η μηχανική άλεση (ball-milling). Το βασικό χαρακτηριστικό των διεργασιών αυτών είναι ότι ένα μακροσκοπικό στερεό, που λειτουργεί ως πρόδρομη ένωση, διασπάται σε πολλά μικρά τεμάχια. Σε γενικές γραμμές το μέσο μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζεται από το τη χρονική διάρκεια και τη θερμοκρασία της διαδικασίας. Ωστόσο, τέτοιες μέθοδοι συχνά δεν είναι κατάλληλες για παραγωγή



σύνθετων ενώσεων, π.χ. διμεταλλικών νανοσωματιδίων καθορισμένης στοιχειομετρίας. Στον αντίποδα, στις 'bottom-up' διεργασίες η παραγωγή νανοσωματιδίων περιλαμβάνει την αυτόματη χημική σύνθεση / συναρμολόγηση (self-assembling) αυτών κατά άτομο ή μόριο με ή χωρίς την επίδραση θερμότητας. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των μεθόδων 'bottom-up' είναι η δυνατότητα παραγωγής νανοσωματιδίων με μονοδιασπορά μεγέθους, σχήματος, και σε μερικές περιπτώσεις αρκετά ομοιόμορφης σύστασης, ακόμα και για διμεταλλικά νανοσωματίδια. Σε αντίθεση με τις μεθόδους 'top-down', δε δημιουργούνται συνήθως προϋποθέσεις εμφάνισης δομικών ατελειών.



**Σχήμα 5.1.** Σχηματική αναπαράσταση δομής σωματιδίων νανοσιδήρου σύμφωνα με το μοντέλο πυρήνα-κελύφους.

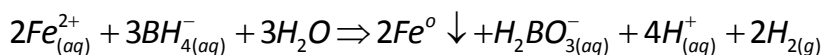
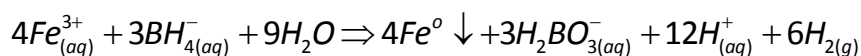
Συνολικά μέχρι σήμερα 4 συνολικά τεχνικές παραγωγής νανοσωματιδίων σιδήρου έχουν επιτευχθεί και εφαρμοσθεί με βάση τους δύο τρόπους προσέγγισης:

- Θερμική διάσπαση πεντακαρβονιλικού σιδήρου ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) σε οργανικούς διαλύτες ή σε προστατευτική ατμόσφαιρα αέριου αργού.
- Χλωριούχος τρισθενής σίδηρος ( $\text{FeCl}_3$ ) + Υδροβορικό νάτριο ( $\text{NaBH}_4$ )\*
- Οξειδία σιδήρου + Υδρογόνο (Υψηλές θερμοκρασίες)\*
- Μηχανική άλεση σε σφαιρόμυλο μικροδομημένων σωματιδίων σιδήρου

### 5.2.1. Παρασκευή νανοσιδήρου σε εργαστηριακή κλίμακα

Μέχρι σήμερα, έχουν εφαρμοσθεί συνολικά 3 διακριτές τεχνικές σύνθεσης νανοσωματιδίων σιδήρου (nZVI) σε εργαστηριακή κλίμακα με βάση την προσέγγιση από την βάση (bottom-up). Και στις τρεις τεχνικές πραγματοποιείται αναγωγή και καταβύθιση του νανοσιδήρου από υδατικά διαλύματα σιδηρούχων αλάτων με την χρήση υδροβορικού νατρίου ως αναγωγικού μέσου. Η πρώτη τεχνική περιλαμβάνει την χρήση χλωριούχου τρισθενή σιδήρου (Χλωριούχος μέθοδος) ενώ στις υπόλοιπες δύο χρησιμοποιείται θειούχος δισθενής σίδηρος (Θειούχος μέθοδος).

Η χρήση του υδροβορικού νατρίου ( $\text{NaBH}_4$ ) επιλέγεται από τις περισσότερες ερευνητικές ομάδες κυρίως λόγω της απλότητάς της (χρήση μόνο δύο αντιδραστηρίων), των συνήθη και εμπορικά διαθέσιμων αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ή  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) αλλά και της μεγαλύτερης ασφάλειας που παρέχει έναντι των υπολοίπων. Η συνολική αναγωγή του τρισθενούς/δισθενούς σιδήρου από τα ιόντα του υδροβορικού νατρίου λαμβάνει χώρα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις, αντίστοιχα:



Είναι χαρακτηριστικό ότι και με τις δύο μεθόδους έχουν παρασκευασθεί νανοσωματίδια σιδήρου με μέσο μέγεθος μικρότερο από 100 nm, σε ποσοστό μεγαλύτερο από 90% της συνολικής μάζας και μέση ειδική επιφάνεια 30-40 m<sup>2</sup>/g. Το τελικό μέγεθος μπορεί ποικίλει από 3 – 20 nm όταν προηγείται η καταβύθιση και ακολουθεί η ανάπτυξη και η κρυστάλλωση γίνεται σε θερμό διάλυμα (μέθοδος Massart). Ωστόσο, στις πειραματικές συνθήκες που επηρεάζουν το μέγεθος, σύσταση και τις επιφανειακές ιδιότητες και τη χημική σταθερότητα των παραχθέντων νανοσωματιδίων του σιδήρου με τη μέθοδο του υδροβορικού νατρίου περιλαμβάνονται το pH, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση των αντιδρώντων και ο ρυθμός ανάδευσης και τιτλοδότησης, η ύπαρξη αδρανούς (μη οξειδωτικής) ατμόσφαιρας, η χρήση τασιενεργών ουσιών ή μέσων διασποράς κλπ.

#### α) Μέθοδος Χλωριόντων

Η μέθοδος αυτή πρωτοεμφανίστηκε στο Πανεπιστήμιο Lehigh και αποτελεί την πρώτη μέθοδο σύνθεσης νανοσωματιδίων σιδήρου σε εργαστηριακή και μετέπειτα βιομηχανική κλίμακα. Συγκεκριμένα, κατά την μέθοδο αυτή σύνθεσης προστίθενται σε σφαιρικό γυάλινο αντιδραστήρα και με αργό ρυθμό (0.625 mL/s) συνολικά 0.25 M διαλύματος υδροβορικού νατρίου σε διάλυμα 0.045 M  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  υπό έντονη μηχανική ανάδευση (400 rpm) και ίση ογκομετρική αναλογία (περίπου 1:1). Ο συνήθης χρόνος ανάμιξης δεν ξεπερνά την μία ώρα μέχρι ωστόσο σταματήσει πλήρως η παραγωγή αέριου υδρογόνου. Ωστόσο, η στοιχειομετρική αναλογία των δύο αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται συνήθως με την μέθοδο αυτή είναι κατά κανόνα 7 φορές μεγαλύτερη από αυτή που προκύπτει από την πρώτη αντίδραση σύμφωνα με την οποία  $0.05 \text{ mol Fe}^{3+}$  απαιτούν  $0.0375 \text{ mol BH}_4^-$ . Η περίσσεια αυτή βοηθά στην πολύ γρήγορη (σχεδόν στιγμιαία) και ομοιόμορφη ανάπτυξη των έντονα μαύρου χρώματος κρυστάλλων του nZVI. Εν συνεχεία πραγματοποιείται έκπλυση των νανοκρυστάλλων με περίσσεια απιονισμένου νερού (περίπου 100 mL/g), διήθηση υπό κενό και τελική έκπλυση με αραιό διάλυμα αιθανόλης (3-5%). Η περιεχόμενη υγρασία των νανοσωματιδίων του σιδήρου που επιτυγχάνεται με την μέθοδο αυτή κυμαίνεται από 40–60%.

#### β) Μέθοδος Θεϊκών Ιόντων

Η ανάπτυξη της μεθόδου αυτής για την παραγωγή nZVI προήλθε ως αποτέλεσμα δύο σημαντικών προβλημάτων που ανέκυψαν από την χρήση της μεθόδου των χλωριόντων: (1) πιθανά προβλήματα υγιεινής και ασφάλειας κατά την χρήση του ιδιαίτερα όξινου και υγροσκοπικού άλατος του χλωριούχου τρισθενή σιδήρου και (2) τις πιθανές δηλητηριώδεις συνέπειες των υψηλής περιεκτικότητας χλωριόντων που μπορούν να προκύψουν κατά την αποσύνθεση χλωριούχων υδρογονανθράκων. Μάλιστα, η αναγωγή του δισθενούς σιδήρου πραγματοποιείται με σαφώς μικρότερη περιεκτικότητα υδροβορικού νατρίου, βελτιώνοντας έτσι με αυτό τον τρόπο το συνολικό κόστος της παραγωγικής διαδικασίας. Για την σύνθεση προστίθενται 0.5M διαλύματος υδροβορικού νατρίου υπό μερικώς αργό ρυθμό (0.15 L/min) σε 0.28M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Η στοιχειομετρική αναλογία των δύο αντιδραστηρίων που συνήθως χρησιμοποιούνται με την μέθοδο αυτή είναι κατά

κανόνα 3.6 φορές μεγαλύτερη από αυτή που προκύπτει από την δεύτερη αντίδραση και σαφώς μικρότερη (σχεδόν υποδιπλάσια) από την αντίστοιχη της χλωριούχου μεθόδου. Με την μέθοδο αυτή η περιεχόμενη υγρασία των νανοσωματιδίων του σιδήρου μετά το τέλος της διαδικασίας παραγωγής τους κυμαίνεται από 45–55%.

Κατά κανόνα, πριν τον χαρακτηρισμό των σωματιδίων του νανοσιδήρου πραγματοποιούνται διαδοχικές εκπλύσεις (τρεις έως τέσσερις φορές) των ξηρών δειγμάτων του με  $10^{-4}$  M HCl διάλυμα (pH 4) και εν συνεχεία με απιονισμένο νερό. Ο διαχωρισμός στερεού-υγρού πραγματοποιείται φυγοκεντρικά (3000 rpm για 5 min) για την μείωση της περιεχόμενης υγρασίας τους. Στην συνέχεια τα σωματίδια του nZVI ψύχονται με χρήση υγρού αζώτου και ξηραίνονται υπό κενό για τουλάχιστον 20 h. Με την μέθοδο αυτό αποτρέπεται η οξειδωση τους με άμεσο αποτέλεσμα την οπτική αλλαγή του χρώματος τους από έντονα μαύρο σε κιτρινοκόκκινο. Στην πράξη, τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των σωματιδίων του σιδήρου επηρεάζονται από την «γήρανση» του με την πάροδο του χρόνου.

Ο χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων είναι ιδιαίτερα σημαντικός κυρίως για την επιβεβαίωση της νανοδομής τους (μέγεθος/κοκκομετρία, σχήμα, σύσταση) αλλά και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους (ειδική επιφάνεια). Οι κυριότερες μέθοδοι χαρακτηρισμού περιλαμβάνουν την Περίθλαση ακτίνων X (XRD), Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM), Μέτρηση ειδικής επιφάνειας (BET), Φασματοφωτομετρία υπερύθρου (FTIR) και Ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (TEM).

Η παραγωγή νανοσιδήρου με τις τεχνικές αυτές δεν έχει κατοχυρωθεί με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας. Η χρήση των μεθόδων αυτών και κατά κύριο λόγο του βοροϋδριδίου του νατρίου που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί και να βελτιωθεί στα πλαίσια της παρούσας εργασίας δεν είναι περιορισμένη από κανένα δίπλωμα ευρεσιτεχνίας. Αντίθετα, για την περαιτέρω σταθεροποίηση του προϊόντος και την βελτίωση των επιφανειακών και ρεολογικών του ιδιοτήτων που αναφέρεται στην επόμενη παράγραφο έχουν προταθεί και κατοχυρωθεί με διπλώματα ευρεσιτεχνίας διάφορες τεχνικές.

### 5.2.2. Σταθεροποίηση νανοσιδήρου

Η απομόνωση και σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων, είναι μια σημαντική παράμετρος κατά την σύνθεση και διατήρηση των ιδιοτήτων τους. Η σταθερότητα σε συστήματα διασποράς νανοσωματιδίων καθορίζεται από την εξισορρόπηση ελκτικών και απωστικών δυνάμεων. Πιο συγκεκριμένα, τα τέσσερα είδη των δυνάμεων που συμβάλλουν στην διατήρηση των αποστάσεων μεταξύ των νανοσωματιδίων είναι: οι ελκτικές van der Waals μικρής εμβέλειας, οι απωστικές ηλεκτροστατικές, οι απωστικές στερεοχημικές ή στερικές και οι αλληλεπιδράσεις μαγνητικών διπόλων σε μαγνητικά νανοσωματίδια.

Για την επίτευξη καλής διασποράς χωρίς συσσωμάτωση, συνήθως ρυθμίζονται οι ηλεκτροστατικές και οι στερικές απωθητικές δυνάμεις με την επιλογή κατάλληλων μέσων και συνθηκών διασποράς καθώς και επιφανειοδραστικών. Ιδιαίτερα η σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων του σιδήρου μετά το πέρας παραγωγής τους είναι επιτακτική για τρεις σημαντικούς λόγους:

- Αποτρέπει την εξωτερική διάβρωση του πυρήνα και επομένως αυξάνει την ενεργή του δράση
- Μειώνει τον κίνδυνο εμφάνισης επικίνδυνων εκρηκτικών διεργασιών από την περίσσεια χρήση του χλωριούχου τρισθενή σιδήρου και του υδροβορικού νατρίου και τέλος
- Επιτρέπει την εύκολη αποθήκευση και περαιτέρω χρήση του υλικού.

Η σταθεροποίηση νανοσωματιδίων σιδήρου μπορεί να επιτευχθεί στην απλούστερη των περιπτώσεων με χρήση αραιών διαλυμάτων NaOH, KOH ή αιθανόλης. Στην πρώτη περίπτωση, η χρήση του NaOH πραγματοποιείται στα αρχικά στάδια της παραγωγής του nZVI και συγκεκριμένα κατά την παρασκευή του διαλύματος υδροβορικού νατρίου (NaBH<sub>4</sub>, 0.6053 g σε 100 mL διαλύματος 0.1 M NaOH). Η παρασκευή του συγκεκριμένου διαλύματος μπορεί να γίνει ακόμα και υπό την παρουσία μόνο ύδατος, παρόλο που η συνολική αντίδραση είναι ιδιαίτερα ασταθής στην περίπτωση αυτή και πολλές φορές μπορεί να επιφέρει μεγάλη μείωση της ενεργής δράσης του παρασκευασθέντα νανοσιδήρου. Αντίθετα η χρήση αραιών διαλυμάτων αιθανόλης, μετά το πέρας παραγωγής των σωματιδίων

του σιδήρου, με διαδοχικές εκπλύσεις αυτών, δημιουργεί ένα στρώμα στην επιφάνεια τους και αποτρέπει την περαιτέρω οξειδωση τους.

Η ομάδα των Geng et al (2009) κατάφερε να συνθέσει νανοσίδηρο χρησιμοποιώντας ως σταθεροποιητή το αμινοξύ χιτοσίνη, μια μη τοξική βιοδιασπάσιμη ένωση. Η απομάκρυνση του Cr(VI) σε συγκεντρώσεις από 30 έως 70 mg/L από υδατικά διαλύματα με χρήση 0.4 g/L nZVI σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ήταν πλήρης στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ για τις υψηλότερες (>45 mg/L) απαιτήθηκε μεγαλύτερη ποσότητα νανοσιδήρου και αύξηση της θερμοκρασίας. Οι μεγαλύτερες σταθερές ταχύτητας της αναγωγής του Cr(VI) λήφθηκαν στις μικρότερες τιμές αρχικού pH.

Οι He et al. (2009) χρησιμοποίησαν για την σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων και τη βελτίωση της κινητικότητας τους άμυλο (Carboxymethyl cellulose, CMC). Τα σταθεροποιημένα νανοσωματίδια είχαν μέσο μέγεθος 18 nm και πολύ καλή διεισδυτικότητα. Οι ερευνητές μελέτησαν την κινητικότητα με δοκιμές σε στήλες και ανέπτυξαν ένα μοντέλο προσομοίωσης της ροής στο πορώδες υλικό. Οι Yang et al (2007) αναφέρουν τη χρήση τασιενεργών/αντικροκιδωτικών για την σταθεροποίηση του παραγόμενου σιδήρου. Χρησιμοποίησαν τροποποιημένο άμυλο και πολυακρυλικά οξέα (PAA Polyacrylic acid) για τη σταθεροποίηση του παραγόμενου αμύλου και κατέληξαν σε τελικό νανουλικό πολύ μεγάλης ειδικής επιφάνειας. Πολλά από τα συστήματα σταθεροποίησης του νανοσιδήρου έχουν κατοχυρωθεί από διπλώματα ευρεσιτεχνίας.

### 5.2.3. Χρήση νανοσιδήρου για την απορρύπανση υπογείων υδάτων ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο

Η περίπτωση του χρωμίου ως ρύπου στα υπόγεια νερά και το έδαφος είναι μια από τις πλέον σημαντικές οι οποίες χρήζουν ιδιαίτερης έρευνας και αντιμετώπισης. Η χρήση νανοσιδήρου για την σταθεροποίηση του χρωμίου και την απομάκρυνσή του από τα υδατικά συστήματα είναι μια νέα τεχνολογία η οποία δεν έχει διερευνηθεί ακόμη σε βάθος, αλλά τα πρώτα αποτελέσματα αυτής σε εργαστηριακής κλίμακας μελέτες έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα ενθαρρυντικά και υποσχόμενα.

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενες παραγράφους, το χρώμιο ως χημικό συμπεριλαμβάνεται σε πολλές βιομηχανικές δραστηριότητες όπως οι επιμετάλλωσεις, η παραγωγή βερνικιών, λιπασμάτων, η βυρσοδεψία, η συντήρηση του ξύλου και οι μεταλλουργικές δραστηριότητες. Η τοξικότητά του και ειδικότερα αυτή των ενώσεων που το περιέχουν στην εξασθενή χημική μορφή είναι εξαιρετικά υψηλή τόσο στα φυτά, όσο και στα ζώα και τον άνθρωπο. Τα αποτελέσματα αυτής ξεκινούν από την παρεμπόδιση της ανάπτυξης των φυτών και την καταστροφή του νέου φυλλώματος και φτάνουν μέχρι τα οξεία δερματικά και αναπνευστικά προβλήματα, αιμορραγίες του γαστρεντερικού και τις καρκινογενέσεις στον άνθρωπο,

Η αποκατάσταση εδαφών και υπογείων υδάτων που έχουν ρυπανθεί με Cr(VI) σε γενικές γραμμές στηρίζεται στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) που λόγω της χαμηλής του διαλυτότητας καταβυθίζεται ως στερεό με τελικό αποτέλεσμα την σταθεροποίηση του χρωμίου στη στερεή φάση. Για την σταθεροποίηση αυτή έχει προταθεί η εφαρμογή βιολογικών μεθόδων (Viamajala et al, 2002, Papassiopri et al., 2009) ή η προσθήκη οργανικών ενώσεων, όπως οξαλικών και κιτρικών που είναι ικανά να ανάγουν το Cr(VI) με αργό όμως ρυθμό ο οποίος επιταχύνεται με την παρουσία  $TiO_2$ ,  $FeOOH$  ή  $Al_2O_3$  (Hug et al., 1997). Η αναγωγή και σταθεροποίηση του Cr(VI) στα εδάφη μπορεί να γίνει και με χρήση δισθενούς σιδήρου, ο οποίος ανάγοντας το Cr(VI) οξειδώνεται σε τρισθενή που συγκαταβυθίζεται με το Cr(III) ως μικτό υδροξείδιο ( $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$ ) (Early και Rai, 1988).

Η περίπτωση του μεταλλικού σιδήρου (zero valent iron) είναι μια από τις μεθόδους που έχουν εξεταστεί αρκετά συστηματικά (Rivero-Huguet & Marshall, 2009, Oh et al 2007, Lo et al 2006, Zhou et al 2008, Cissoko et al, 2009, Xu & Zhao 2007, Weng et al 2007, Chen et al 2007, Gandhi et al 2002, Liu et al 2008, 2009a, 2009b). Όπως έχει ήδη φανεί από τα αποτελέσματα αυτών των ερευνητών ο μεταλλικός σίδηρος (Zero Valent Iron, ZVI) μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές περιπτώσεις για τον καθαρισμό υδάτων που περιέχουν οργανικούς ρύπους, βαρέα μέταλλα ή μεταλλοειδή σε ενεργά ή παθητικά συστήματα επεξεργασίας. Λόγω όμως της μικρής ειδικής επιφάνειας και της καταβύθισης προϊόντων αντιδράσεων πάνω στην επιφάνεια του, γρήγορα αδρανοποιείται.

Η ιδέα της χρήσης νανοϋλικών για την αποκατάσταση ρυπασμένων με χρώμιο υπόγειων νερών και εδαφών βασίζεται στις άριστες επιφανειακές και ρεολογικές τους ιδιότητες καθώς η πολύ μεγάλη ειδική τους επιφάνεια επιτρέπει την συνδυασμένη αντίδραση ρόφησης – αναγωγής του χρωμίου με ταχύτητες τέτοιες που να προλαμβάνεται η παθητικοποίηση της επιφάνειάς τους από την πλήρη τους κατανάλωση. Κάποια πρώτα αποτελέσματα έρευνας δείχνουν ότι η απόδοση της αναγωγής όταν χρησιμοποιείται νανοσίδηρος είναι κατά μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή της περίπτωσης του μεταλλικού σιδήρου με επιφάνεια μεγαλύτερη από 100nm. Συγκεκριμένα για το νανοσίδηρο έχουν αναφερθεί οι εξής περιπτώσεις:

Οι Wu et al (2009) πραγματοποίησαν δοκιμές χρησιμοποιώντας νανοσίδηρο ο οποίος σταθεροποιήθηκε με τη βοήθεια μαγνητίτη ( $Fe_3O_4$ ). Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι αυξανόμενη ποσότητα μαγνητίτη οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης της αναγωγής του Cr(VI) έως 100%. Η αναλογία  $Fe_3O_4 : Fe^0$  που χρησιμοποιήθηκε ήταν 40:1 και η αρχική συγκέντρωση του χρωμίου 10 mg/L. Σε χαμηλότερες αναλογίες η αναγωγή πραγματοποιείται μόνο σε όξινες συνθήκες. Ομοίως η ομάδα των Li et al (2008) διαπίστωσε την απομάκρυνση 50 mg Cr/g nZVI σε pH από 4-8. Στη μελέτη αυτή ο νανοσίδηρος χρησιμοποιήθηκε καθαρός και έγινε ορυκτολογική μελέτη του προϊόντος μετά την απομάκρυνση του Cr. Τέλος, σε μια εφαρμογή σε στερεό απόρριμμα που περιείχε Cr (COPR) και σε δείγμα ρυπασμένου υπόγειου νερού, οι CaO & Zhang (2006) διαπίστωσαν ότι η επεξεργασία με 1g νανοσίδηρο οδήγησε σε αναγωγή 84-109 mg Cr(VI)/L στο δείγμα νερού και σε 69-73 mg Cr(VI) στο απόρριμμα.

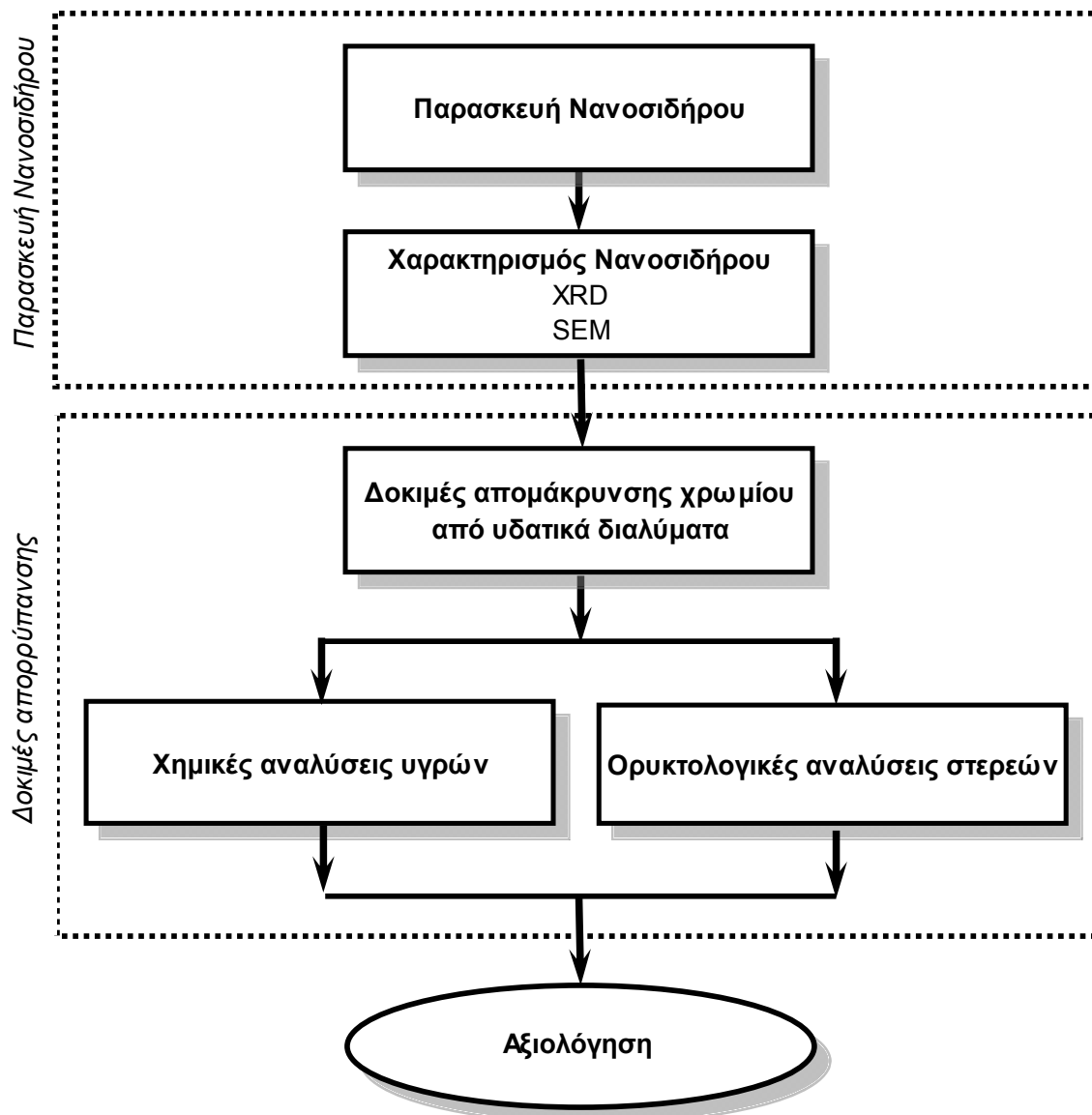
Παρά τα αξιόλογα συμπεράσματα των παραπάνω ερευνητών, η μελέτη του συστήματος Cr(VI) – nZVI βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο. Είναι αναγκαία η διερεύνηση κρίσιμων παραμέτρων όπως η ποσότητα του νανοσιδήρου, ο έλεγχος του pH κατά την αναγωγή, η θερμοκρασία και το είδος της ατμόσφαιρας και των σταθεροποιητών που απαιτούνται για την ανάπτυξη και τη βελτιστοποίηση μεθόδου ώστε αυτή να καταστεί μια πλήρης, εύκολα εφαρμόσιμη και οικονομικά αποδεκτή τεχνολογία. Ειδικότερα στην περίπτωση των εδαφών, η έρευνα δεν έχει καν ξεκινήσει και τα αποτελέσματα αυτής θα είναι κρίσιμα για τη συνδυασμένη επεξεργασία εδάφους – νερού ώστε να υπάρξει ακόμη και πρόληψη της περίπτωσης της ρύπανσης των υπόγειων νερών από το Cr(VI).



## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## 6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ

Η πειραματική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε παρουσιάζεται συνοπτικά στο παρακάτω σχήμα



Σχήμα 6.1. Μεθοδολογία εκπόνησης εργασίας.

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενες παραγράφους η διπλωματική εργασία περιλάμβανε δύο κύρια στάδια: α) την παρασκευή νανοσιδήρου και β) την εκτέλεση δοκιμών απορρύπανσης υδάτων με χρήση του νανοσιδήρου που παρήχθη στο προηγούμενο στάδιο. Στη συνέχεια στις επόμενες παραγράφους δίδονται στοιχεία για τις μεθόδους που ακολουθήθηκαν και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν.

## 6.1. Παρασκευή νανοσιδήρου (nzVI – nano zero-valent iron)

### 6.1.1. Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν βοροϋδρίδιο του νατρίου  $\text{NaBH}_4$ , ένυδρος χλωριούχος σίδηρος  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και καυστικό νάτριο  $\text{NaOH}$ . Τα παραπάνω αντιδραστήρια ήταν σε στερεά μορφή.

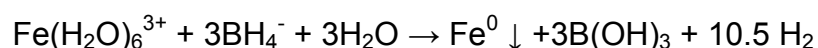
### 6.1.2. Μέθοδος

Για την παρασκευή διαλύματος χλωριούχου σιδήρου 0,1M διαλύθηκαν 2,7g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  σε 100ml απιονισμένο νερό κάτω από μαγνητική ανάδευση διοχετεύοντας αέριο άζωτο ( $\text{N}_2$ ). Για το διάλυμα βοροϋδριδίου του νατρίου 0.16M διαλύθηκαν 0,6053g στερεού  $\text{NaBH}_4$  σε 100ml διαλύματος καυστικού νατρίου  $\text{NaOH}$  0,1M, κάτω από μαγνητική ανάδευση με διοχέτευση αέριου αζώτου. Το διάλυμα  $\text{NaOH}$  0.1M δημιουργήθηκε με την ανάμιξη 0,4g στερεού  $\text{NaOH}$  σε 100ml απιονισμένου νερού.

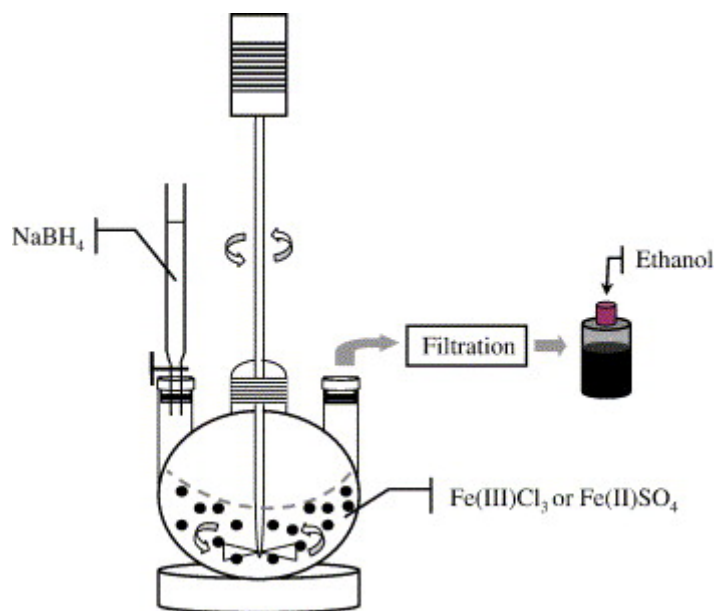
Η διοχέτευση αέριου αζώτου γίνεται για να αποφευχθεί η οξειδωση του παραγόμενου νανοσιδήρου από το διαλελυμένο οξυγόνο που υπάρχει στο απιονισμένο νερό. Το διάλυμα  $\text{NaBH}_4$  παράγεται σε αλκαλικό περιβάλλον, σε  $\text{NaOH}$  0,1M.

### 6.1.3. Πειραματική Διαδικασία

Το διάλυμα  $\text{NaBH}_4$  τοποθετείται σε προχοΐδα, το διάλυμα  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  σε ποτήρι ζέσεως και εφαρμόζεται μηχανική ανάδευση στις 400 στροφές ανά λεπτό. Στη συνέχεια ρυθμίζεται η στρόφιγγα της προχοΐδας έτσι ώστε να πέφτει το  $\text{NaBH}_4$  με σταθερό ρυθμό στο διάλυμα  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Παρατηρήθηκε ότι μόλις η πρώτη σταγόνα  $\text{NaBH}_4$  έρθει σε επαφή με το διάλυμα  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  άλλαξε το χρώμα του διαλύματος, σε μαύρο που στη πραγματικότητα πρόκειται για σχηματισμό νανοσιδήρου. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:



Μετά το πέρας του πειράματος προστίθεται 20 ml διαλύματος αιθανόλης 3% και συνεχίστηκε η ανάδευση για ακόμα 20 λεπτά.



**Σχήμα 6.2.** Πειραματική Διάταξη παραγωγής νανοσιδήρου



**Εικόνα 6.1.** Διήθηση υπό κενό για την ανάκτηση του νανοσιδήρου (αριστερά) και μεμβράνη διήθησης 0,2μm με νανοσίδηρο (δεξιά)

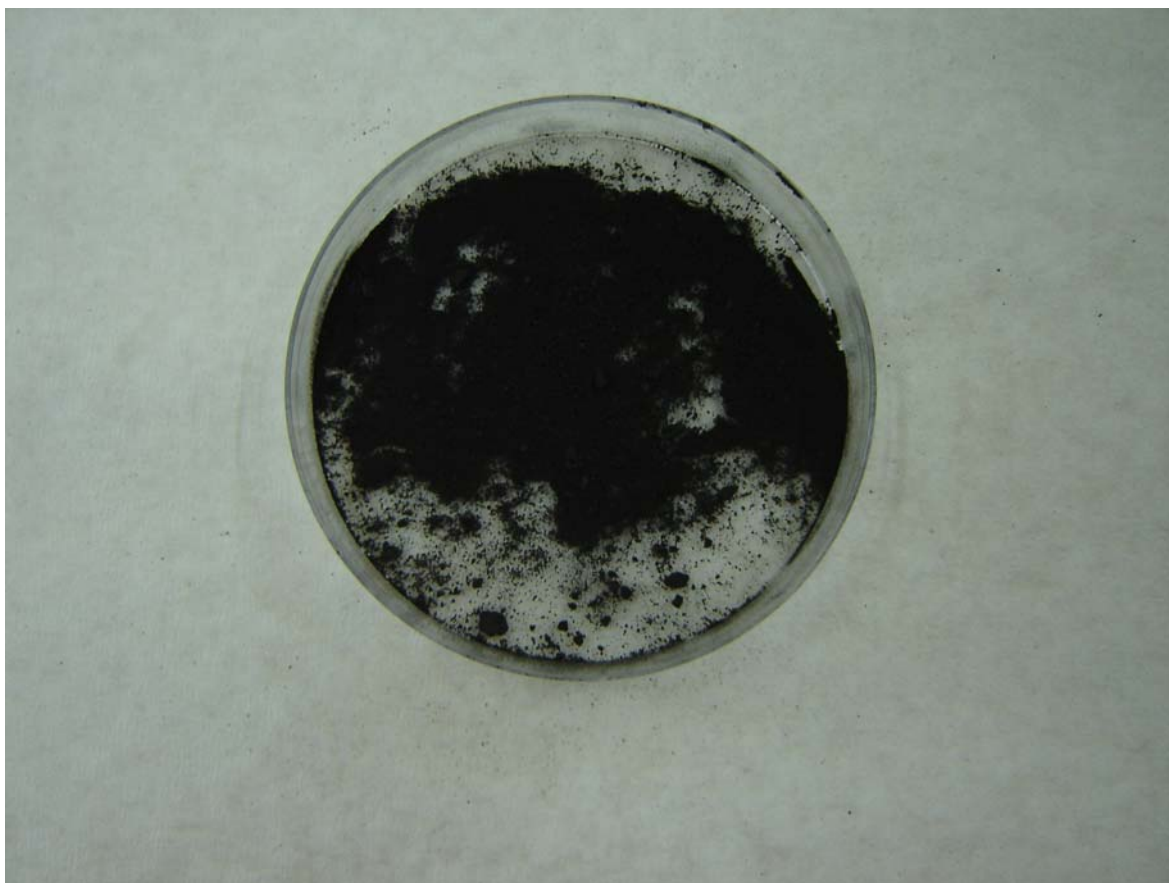


**Εικόνα 6.2.**  $\text{NaBH}_4$  (αριστερά) και διαδικασία διαλυτοποίησης του  $\text{NaBH}_4$  με μαγνητική ανάδευση και εμφύσηση αέριου  $\text{N}_2$  (δεξιά)

Η σταθερότητα του ρυθμού με τον οποίο διοχετεύεται το  $\text{NaBH}_4$  παίζει πολύ σημαντικό ρόλο όσο αναφορά την ομοιομορφία των κόκκων του νανοσιδήρου παρασκευάζεται. Η αιθανόλη χρησιμοποιήθηκε για να αποτρέψει την οξείδωση του νανοσιδήρου από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και για να εμποδίσει τη συσσωμάτωση των παραγόμενων κόκκων νανοσιδήρου.

Όταν περάσουν τα 20 λεπτά διηθείται το διάλυμα υπό κενό για να παραληφθεί ο νανοσίδηρος με την χρήση διηθητικής μεμβράνης 0,2 $\mu\text{m}$ . Ξεπλένεται ο νανοσίδηρος 3 φορές με αιθανόλη 3% και τέλος μία φορά με απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια ξεραίνεται ο νανοσίδηρος σε φούρνο υπό κενό για 24 ώρες στους 75° C.

Το τελικό προϊόν που λήφθηκε έχει μορφή μαύρης σκόνης με κοκκομετρία 30-100nm. Με τις συγκεκριμένες αναλογίες στοιχειομετρικά έχουν κατασκευαστεί 0,558g nZVI, αλλά λόγω απωλειών κατά τη διάρκεια του πειράματος, λαμβάνονται περίπου 0,5g προϊόντος. Ο νανοσίδηρος φυλάσσεται σε ξηραντήρα και αντέχει στην οξείδωση για περίπου δύο μήνες.



***Εικόνα 6.3.** Νανოსίδηρος κοκκομετρίας 30 – 100nm που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο*

## 6.2. Δοκιμές Απομάκρυνσης Χρωμίου

Για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας του νανοσιδήρου για την απομάκρυνση χρωμίου από υδατικά διαλύματα που περιέχουν 1-7,5 mg/L χρωμίου, έγιναν δοκιμές διαλείποντος έργου χρησιμοποιώντας κωνικές φιάλες. Στις επόμενες παραγράφους δίνονται η περιγραφή των υλικών και η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε.

### 6.2.1. Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν στερεό  $K_2Cr_2O_7$ , αραιό διάλυμα NaOH και αραιό διάλυμα  $HNO_3$ .

### 6.2.2. Μέθοδος

Για τη παρασκευή διαλυμάτων  $K_2Cr_2O_7$ , λήφθηκαν 282,89mg  $K_2Cr_2O_7$  που με έντονη μαγνητική ανάδευση τα διαλύθηκαν σε 1L απιονισμένου νερού. Έτσι παρασκευάστηκε 1L  $K_2Cr_2O_7$  που περιέχει 100mg Cr. Έχοντας αυτό το διάλυμα ως πρότυπο με τις κατάλληλες αραιώσεις παρασκευάστηκαν τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα. Με αυτό τον τρόπο μειώνονται τα σφάλματα όσο αναφορά τις περιεκτικότητες σε χρώμιο στα διαλύματα μας.

Για την παρασκευή των διαλυμάτων 1mg/l, 5mg/l και 7,5mg/l χρησιμοποιήσαμε τον τύπο της αραιώσης:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

όπου :

$C_1$  = περιεκτικότητα αρχικού διαλύματος σε χρώμιο

$V_1$  = όγκος αρχικού διαλύματος

$C_2$  = περιεκτικότητα τελικού διαλύματος

$V_2$  = όγκος τελικού διαλύματος



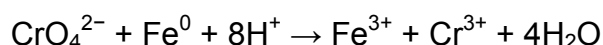
**Εικόνα 6.4.** Διαλύματα  $K_2Cr_2O_7$  που χρησιμοποιήσαμε στα πειράματα

### 6.2.3. Πειραματική Διαδικασία

Τοποθετήθηκαν 250ml διαλύματος  $K_2Cr_2O_7$  σε κωνικές φιάλες των 250ml και ρυθμίστηκε το pH με τη βοήθεια αραιού διαλύματος NaOH και αραιού διαλύματος  $HNO_3$ . Στη συνέχεια προστέθηκε η ανάλογη ποσότητα νανοσιδήρου και τοποθετήθηκαν τα διαλύματα σε μηχανικό σύστημα ανάδευσης με ρυθμό ανάδευσης 200 στροφές ανά λεπτό.

Ανά τακτά χρονικά διαστήματα μετρούνταν το pH και λαμβάνονταν 5ml δείγματος με τη βοήθεια σύριγγας με μικρόφιλτρο. Τα πειράματα είχαν διάρκεια μιας εβδομάδας. Μετά το πέρας των πειραμάτων διηθούνταν το περιεχόμενο των κωνικών φιαλών και τοποθετούσαμε το στερεό σε ξηραντήρα για μετέπειτα χαρακτηρισμό. Το υγρό ήτανε πλέον διαυγές και το στερεό, από μαύρο, αποκτούσε υποκίτρινο χρώμα.

Η οξειδοαναγωγική αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την παραπάνω διαδικασία είναι:







**Εικόνα 6.5.** Αριστερά διαλύματα χρωμίου, δεξιά διαλύματα χρωμίου που αντέδρασαν με νανοσίδηρο για 2 ώρες.

Μόλις μετά από δύο ώρες διεξαγωγής του πειράματος, είναι εμφανής η διαφορά στο χρώμα του διαλύματος από το αρχικό.



**Εικόνα 6.6.** Συσκευή Μέτρησης pH



**Εικόνα 6.7.** Συσκευή μηχανικής ανάδευσης

#### 6.2.4. Πειραματικές συνθήκες

Οι συνθήκες και οι παράμετροι λειτουργίας που εξετάστηκαν ως προς την επίδρασή τους στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης χρωμίου από υδατικά διαλύματα με τη χρήση νανοσιδήρου παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

**Πίνακας 6.1.** Συνθήκες και παράμετροι πειραματικών δοκιμών απομάκρυνσης χρωμίου

Συνθήκες Λειτουργίας	
<b>Δοχεία Πειραμάτων</b>	Κωνικές Φιάλες των 250ml
<b>Όγκος Διαλύματος</b>	250ml
<b>Βάρος νανοσιδήρου</b>	200 φορές περισσότερο από Cr
<b>Θερμοκρασία</b>	περιβάλλοντος
<b>Ανάδευση</b>	μηχανική
<b>Διάρκεια</b>	μέχρι 48ώρες και μέχρι 7ημέρες
<b>Διαχωρισμός στερεού από υγρό</b>	μικροδιήθηση μέσω σύριγγας με φίλτρα 0,2μm
Παράμετροι που εξετάστηκαν	
<b>Περιεκτικότητες Διαλυμάτων σε Cr</b>	1 - 5 - 7.5mg/L
<b>pH αρχικού διαλύματος</b>	3 - 5 - 7 - 9

### 6.3. Χαρακτηρισμός στερεών με XRD και SEM

Για τη μελέτη των στερεών που προέκυψαν από τα πειράματα διαλείποντος έργου, αλλά και για τον χαρακτηρισμό του νανοσιδήρου χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω μέθοδοι:

- Μέθοδος Περίθλασης Ακτινών Χ (X-Ray Diffraction, XRD)
- Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

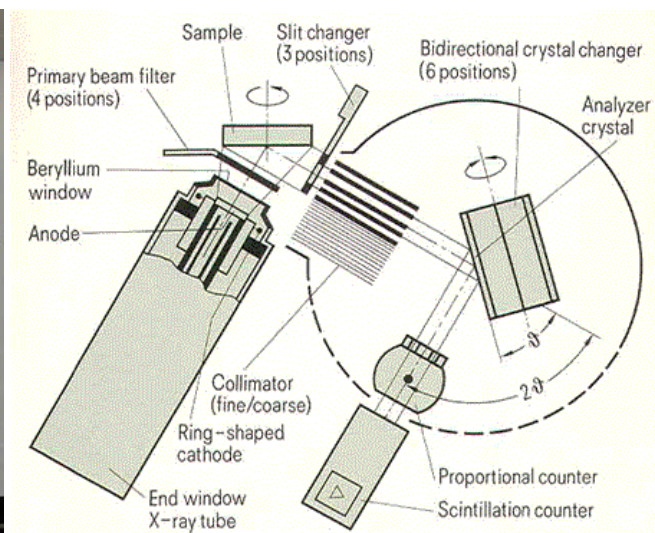
#### 6.3.1. Περίθλασης Ακτινών Χ (X-Ray Diffraction, XRD)

Η περίθλαση των ακτινών Χ χρησιμοποιείται για να δώσει πληροφορίες δομής ενός κρυστάλλου ορυκτού ή για ανάλυση ορυκτών φάσεων ενός πετρώματος. Η δομή των υπό εξέταση στερεών μπορεί να δοθεί κατά την περίθλαση των ακτινών Χ υπό μορφή σκόνης. Περίθλαση συμβαίνει όταν υπάρχει μια σχεδόν μονοχρωματική δέσμη που κατευθύνεται και διέρχεται από ένα περιοδικά διατεταγμένο σύστημα.

Κατά την ανάλυση, η ακτίνα περιστρέφεται κατά τη γωνία που έχει προγραμματιστεί και ο δέκτης παραλαμβάνει το σήμα της ακτίνας που περιθλάται και την υπολογίζει.



**Εικόνα 6.8.** Συσκευή XRD



**Σχήμα 6.3.** Διάταξη συσκευής XRD, όπου  $\theta$  είναι η γωνία περίθλασης

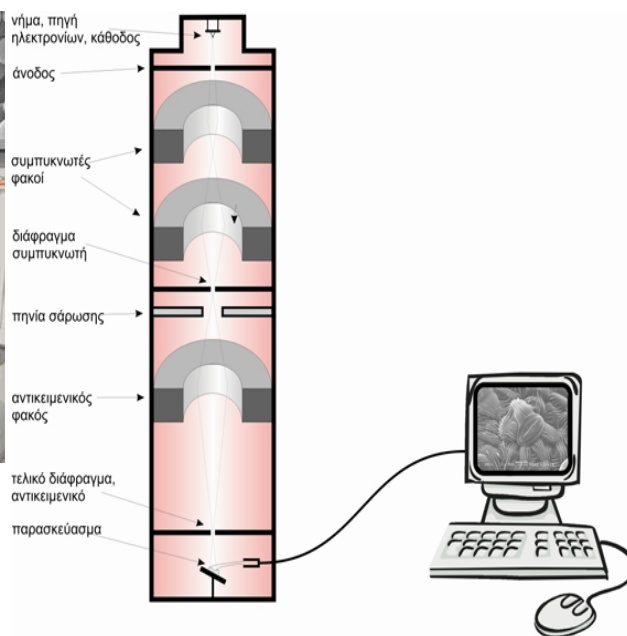
Έπειτα ο υπολογιστής παραλαμβάνει τα δεδομένα και τυπώνει ένα διάγραμμα, στο οποίο διακρίνονται ξεχωριστές κορυφές. Οι κορυφές αυτές είναι που δίνουν τις πληροφορίες για τη ποιοτική και ποσοτική σύσταση του προς χαρακτηρισμό στερεού.

### 6.3.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Τα Ηλεκτρονικά Μικρο-σκόπια Σάρωσης παράγουν καλά εστιασμένες τρισδιάστατες εικόνες με μεγάλη λεπτομέρεια. Ένα σύγχρονο SEM έχει διακριτική ικανότητα που μπορεί φτάνει τα 3nm. Το SEM χρησιμοποιεί, όπως και το TEM, μια δέσμη ηλεκτρονίων που εδώ όμως αντί να διαπερνούν το παρασκεύασμα, σαρώνουν την επιφάνειά του με πολύ μεγάλη ταχύτητα. Η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται και εδώ από ένα νήμα, και ένα σύστημα ανόδου καθόδου όπου εφαρμόζεται υψηλή τάση, συνήθως της τάξης των 15-40 kV, για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων. Η δέσμη των ηλεκτρονίων αφού εστιαστεί από σύστημα συγκεντρωτικών φακών βομβαρδίζει το παρασκεύασμα με αποτέλεσμα κάποια από τα ηλεκτρόνια να το διαπερνούν, κάποια να σκεδάζονται ή να άγονται ενώ συγχρόνως να προκαλείται η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων, ακτίνων X και ηλεκτρονίων Auger.



Εικόνα 6.9. Συσκευή SEM



Σχήμα 6.4. Διάταξη συσκευής SEM

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, που προέρχονται από την επιφάνεια του παρασκευάσματος έχουν μικρή σχετικά ενέργεια που σχετίζεται με τη τοπογραφία

του. Αυτά τα δευτερογενή ηλεκτρόνια συλλέγονται και στέλνονται σαν ένα ηλεκτρονικό σήμα μέσω ενός ενισχυτή εικόνας σ' ένα καθοδικό σωλήνα όπου γίνεται και η παρατήρηση ή και η φωτογράφιση του δείγματος. Τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια ή ακτινοβολίες που παράγονται μπορούν να δώσουν άλλες πληροφορίες σχετικές με την υφή και σύσταση του παρασκευάσματος.

Για να εξετασθούν τα στερεά από τα πειράματα και τον νανοσίδηρο με τη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δέσμης (SEM), απαραίτητη είναι η προετοιμασία των δειγμάτων με επιχρύσωση που γίνεται με επικόλληση σε stubs και επικάλυψη με λεπτό στρώμα μετάλλου (χρυσού).

#### 6.4. Προσδιορισμός Cr(VI) στα υδατικά διαλύματα με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας UV - VIS

Στη παρούσα διπλωματική εργασία είναι πολύ σημαντικός ο προσδιορισμός της ποσότητας του εξασθενούς χρωμίου στα διαλύματα και το πώς προοδευτικά ανάγεται με τη χρήση του νανοσιδήρου, σε συνάρτηση του χρόνου που αφήνονται να αντιδράσουν και το pH στο οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Στα υγρά δείγματα που λαμβάνονται κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων εφαρμόζεται η μέθοδος της Φασματοσκοπίας UV – VIS για τον ποσοτικό προσδιορισμό του Cr(VI) που περιέχεται στο υδατικό μας διάλυμα τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή.



**Εικόνα 6.10.** Φασματόμετρο UV - VIS

Σε αυτή τη μέθοδο απορροφάται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία από 190-800nm από τα μόρια μιας διαλελυμένης ουσίας, τα οποία υφίστανται ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις. Τα ορατά και υπεριώδη φάσματα μιας ένωσης δεν χαρακτηρίζουν το μόριο ως σύνολο, αλλά δίνουν πληροφορίες για ορισμένες μόνο ομάδες ατόμων μέσα στο μόριο. Ενώσεις που έχουν αυτές τις ομάδες μετριοούνται στη φασματομετρία UV – VIS ποσοτικά με μεγάλη ακρίβεια σύμφωνα με το νόμο του Lambert – Beer. Τα φασματόμετρα είναι συνήθως διπλής δέσμης, χρησιμοποιούν δηλαδή δύο πηγές ακτινοβολίας, μια για την ορατή περιοχή (λυχνία βολφραμίου) και μια για την υπεριώδη (λυχνία δευτερίου).

#### 6.4.1. Αντιδραστήρια

Πυκνό πρότυπο διάλυμα διχρωμικού καλίου (διαλύονται 141,4mg  $K_2Cr_2O_7$  σε απιονισμένο νερό σε όγκο 1L, δηλαδή 1ml = 50μg Cr. Από αυτό με αρραίωση παρασκευάζονται 9-10 διαλύματα με συγκέντρωση 0.25-1mgCr/L για την μικροσκελή καμπύλη βαθμονόμησης της φασματομετρίας και 4-5 διαλύματα με συγκέντρωση 1-7,5mgCr/L για την μακροσκελή καμπύλη βαθμονόμησης, περίπου 100ml το καθένα), θεικό οξύ 10% v/v, δηλαδή 10ml  $H_2SO_4$  σε συνολικά 100ml, διάλυμα Diphenylcarbazide: 250mg 1,5- diphenylcarbazide σε 50ml ακετόνης, το οποίο φυλάσσεται σε σκουρόχρωμη φιάλη.

#### 6.4.2. Μέθοδος

Η προετοιμασία των δειγμάτων διαφέρει ανάλογα με την περιεκτικότητα Cr του αρχικού διαλύματος. Για τα αρχικά διαλύματα με περιεκτικότητα Cr = 1mg/L και κάτω χρησιμοποιείται η καμπύλη βαθμονόμησης σε μικρές συγκεντρώσεις, ενώ για δείγματα με περιεκτικότητα Cr = 1mg/L και άνω χρησιμοποιείται καμπύλη βαθμονόμησης σε μεγάλες συγκεντρώσεις.

Για τα δείγματα με περιεκτικότητα σε Cr από 1mg/L και κάτω μεταφέρονται 8ml προς μέτρηση διάλυμα (που προέκυψαν από λήψη δείγματος από τις κωνικές που βρίσκονταν σε ανάδευση για 1, 5, 10 και 15min, χωρίς να παραλειφθούν τα δείγματα ελέγχου και το “τυφλό”) σε ποτήρια ζέσεως των 10ml, προστίθενται 2ml  $H_2SO_4$ , για να φτάσει το pH στο  $2 \pm 0,5$  και 0.5ml διαλύματος Diphenylcarbazide.

Για δείγματα με περιεκτικότητα σε Cr πάνω από 1mg/L μεταφέρονται 2ml προς μέτρηση διάλυμα σε ποτήρια ζέσεως των 10ml, προστίθενται 8ml  $H_2SO_4$ , επίσης για να φτάσει το pH στο  $2 \pm 0,5$  και 1ml διαλύματος Diphenylcarbazide.

Έπειτα, μεταγγίζονται 3ml του διαλύματος σε κυψέλη του 1cm και μετράται η απορρόφηση που έχει στα 540nm στη συσκευή φασματοσκοπίας UV – VIS. Πρέπει να μετρηθεί και ένα “λευκό” (απιονισμένο νερό μαζί με τα αντιδραστήρια που αναφέρθηκαν παραπάνω) και να αφαιρεθεί από την απορρόφηση των δειγμάτων η απορρόφηση του “λευκού”. Μετά τις διορθώσεις, η απορρόφηση δείχνει τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου όταν συγκριθεί με την καμπύλη βαθμονόμησης που παρακάτω αναφέρω τον τρόπο κατασκευής της. Αν προκύψει θολερότητα, πρέπει να προετοιμαστεί ένα ακόμα δοκίμιο που θα περιέχει το

αρχικό διάλυμα και όλα τα αντιδραστήρια εκτός από το Diphenylcarbazide, του οποίου η απορρόφηση πρέπει να αφαιρεθεί από όλες τις άλλες μετρήσεις.



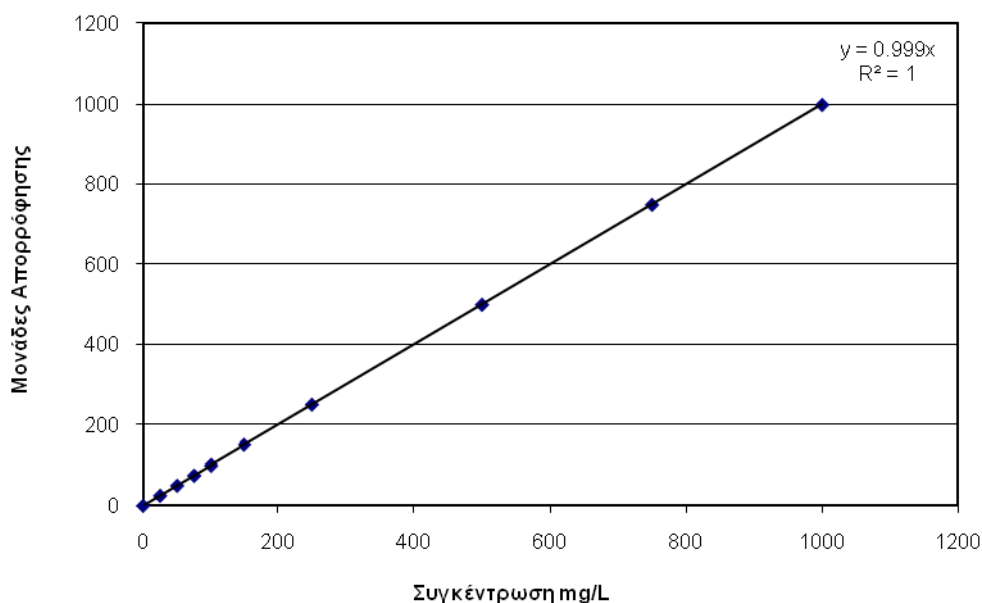
**Εικόνα 6.11.** Δείγματα Cr έτοιμα για φωτομέτρηση UV - VIS



**Εικόνα 6.12.** Κυψέλες 1cm με διαλύματα Cr



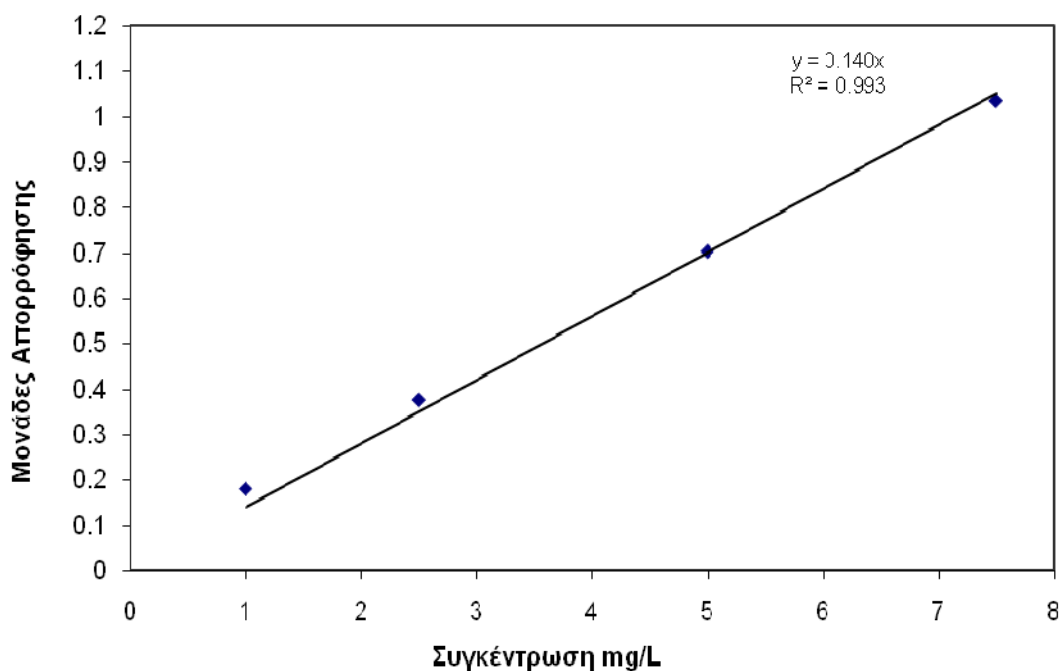
Για τη κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης μεγάλων συγκεντρώσεων προετοιμάζονται τα πρότυπα διαλύματα με τις αραιώσεις που αναφέραμε προηγουμένως. Χρειάζονται συνολικά 9-10 διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης που θα αντιπροσωπεύουν τα σημεία στη καμπύλη βαθμονόμησης. Η προετοιμασία έχει ως εξής: μεταφέρουμε 8ml από το διάλυμα σε ποτήρια ζέσεως των 10ml, προστίθενται 2ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, για να φτάσει το pH στο  $2 \pm 0,5$  και 0.5ml διαλύματος Diphenylcarbazide. Μεταγγίζονται 3ml του διαλύματος σε κυψέλη του 1cm και μετράται η απορρόφηση που έχει στα 540nm. Διορθώνεται η παραπάνω ένδειξη αφαιρώντας από όλα την απορρόφηση που έδειξε το blank (απιονισμένο νερό μαζί με τα αντιδραστήρια που αναφέρονται παραπάνω). Δημιουργείται στο Excel η καμπύλη βαθμονόμησης τοποθετώντας στον άξονα X τις συγκεντρώσεις του χρωμίου και στον άξονα Y την απορρόφηση. Με την μέθοδο των ελάχιστων τετραγώνων υπολογίζεται η ευθεία γραμμή που διέρχεται από τα σημεία των πειραματικών μετρήσεων (γραμμή τάσης).



**Σχήμα 6.5.** Καμπύλη Βαθμονόμησης μεγάλων συγκεντρώσεων όπως προέκυψε από τα Standard διαλύματα

Για τη κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης μικρών συγκεντρώσεων χρειάζονται λιγότερα σημεία 4-5 και η μόνη διαφορά στη διαδικασία από την καμπύλη βαθμονόμησης μεγάλων συγκεντρώσεων είναι οι ποσότητες του

δείγματος και των αντιδραστηρίων. Πιο συγκεκριμένα: μεταφέρονται 2ml από το διάλυμα σε ποτήρια ζέσεως των 10ml, προστίθενται 8ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, για να φτάσει το pH στο 2 ± 0,5 και 1ml διαλύματος Diphenylcarbazide. Η υπόλοιπη διαδικασία συνεχίζεται όπως αναφέρθηκε παραπάνω.



**Σχήμα 6.6.** Καμπύλη Βαθμονόμησης μικρών συγκεντρώσεων όπως προέκυψε από τα Standard διαλύματα

## 6.5. Χημικές Αναλυτικές Μέθοδοι

Τα διαλύματα που στάλθηκαν για χημική ανάλυση για να προσδιοριστεί η περιεκτικότητά τους σε συνολικό χρώμιο (Cr(III) και Cr(VI)) και σε σίδηρο πέρασαν από τη μέθοδο ατομικής απορρόφησης που παρουσιάζεται λεπτομερώς παρακάτω.

### 6.5.1. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης

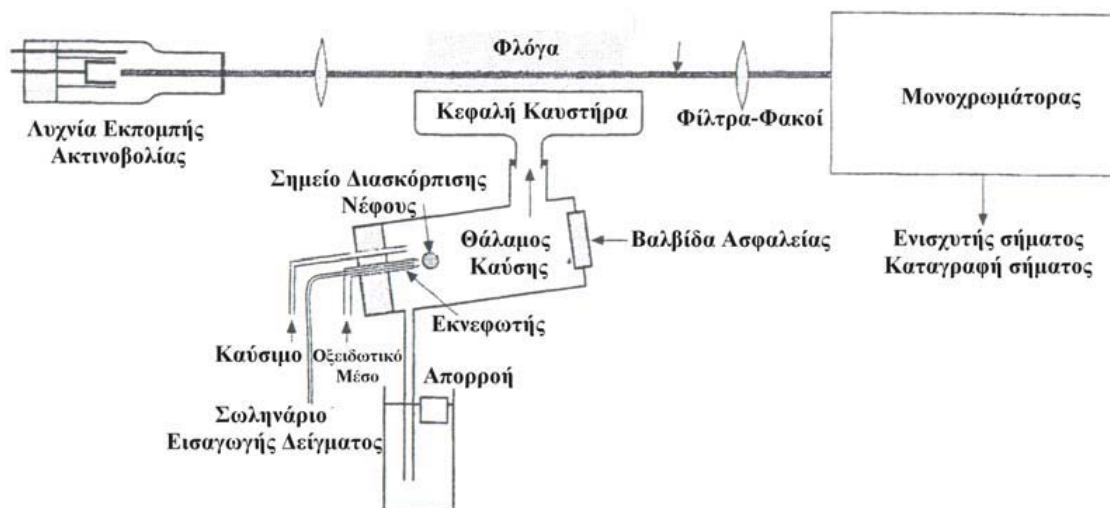
Η Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry, **AAS**), αναπτύχθηκε το 1995 από την WALSH & Co στην Αυστραλία. Είναι μια τεχνική για την εισαγωγή και ατομοποίηση του δείγματος. Είναι μια από τις πιο διαδεδομένες φασματομετρικές μεθόδους ανάλυσης μεμονωμένων στοιχείων, κυρίως μετάλλων, σε διάφορα δείγματα. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για αναλύσεις :

- Νερών, υγρών αποβλήτων, Υγρών επιμεταλλώσεως
- Εδαφών
- Μεταλλουργικών προϊόντων, Πολύτιμων μετάλλων
- Πρώτων υλών
- Φαρμάκων, κεραμικών, καλλυντικών
- Έλεγχο περιβάλλοντος



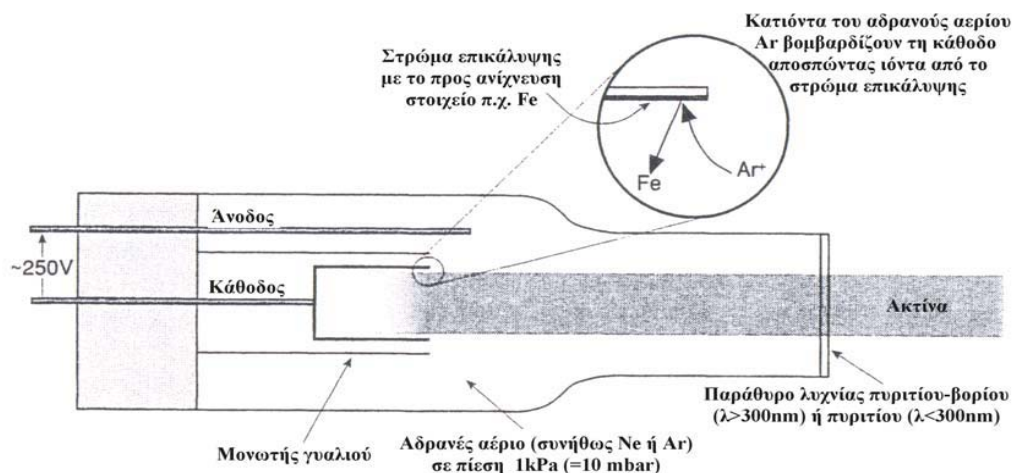
**Εικόνα 6.13.** Συσκευή Ανάλυσης AAS

Η αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει την μέτρηση της απορροφημένης ακτινοβολίας από άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση για το στοιχείο που εξετάζεται. Η διάταξη της μεθόδου περιλαμβάνει μία πηγή ακτινοβολίας, ένα κελί ατομοποίησης του δείγματος και ένα ανιχνευτή μονοχρωμάτορα.



**Σχήμα 6.7.** Σχηματική Διάταξη ενός φασματομέτρου ατομικής απορρόφησης (Gill 1997)

Η πηγή της ακτινοβολίας αποτελείται συνήθως από μία κυλινδρική καθοδική λυχνία. Το εσωτερικό του κυλίνδρου αποτελείται από το στοιχείο προς ανίχνευση. Εφαρμόζοντας τάση στη λυχνία ιονίζουμε το αέριο που υπάρχει στο εσωτερικό της. Τα κατιόντα του αερίου κατευθύνονται προς την κάθοδο της λυχνίας όπου συγκρούονται με τα άτομα του προς ανίχνευση στοιχείου. Τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα τα άτομα από την κάθοδο να απομακρύνονται ιονισμένα και τελικά να εκπέμπουν ακτινοβολία (μήκους κύματος από ορατό έως υπεριώδες) η οποία είναι χαρακτηριστική για το στοιχείο που ανιχνεύεται.



Σχήμα 6.8. Διάταξη κυλινδρικής λυχνίας

Για κάθε στοιχείο που ανιχνεύουμε, συνήθως απαιτείται διαφορετική λυχνία. Έχουν κατασκευαστεί λυχνίες με τις οποίες μπορούν να ανιχνευτούν περισσότερα από ένα διαφορετικά στοιχεία.

Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από την λυχνία είναι η ακτινοβολία που απαιτείται για να ιονίσει τα άτομα που παράγονται στο καυστήρα (ατομοποίηση). Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία που απαιτείται για την μετάπτωση από μία θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου και ακολουθεί το νόμο του Lambert-Beer.

$$c \cdot b \cdot \epsilon = -\log T = P \cdot P_0 \log = A_0$$

όπου

**A** – η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα

**P<sub>0</sub>** - η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας

**T** – η διαπερατότητα

**b** - η απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας

**ε** – η μοριακή απορροφητικότητα

**c** – η συγκέντρωση

Το ορατό φάσμα του περιβάλλοντος απομονώνεται ηλεκτρονικά. Η λυχνία εκπέμπει ακτινοβολία με ορισμένη συχνότητα (50-60 Hz) με την οποία είναι συγχρονισμένος ο ανιχνευτής ώστε να απορρίπτει τις ακτινοβολίες που δεν είναι στην ίδια συχνότητα και προέρχονται από το περιβάλλον. Το δείγμα περνάει μέσω του εκνεφωτή στο θάλαμο καύσης μαζί με το καύσιμο (ακετυλένιο) και το

οξειδωτικό μέσο (αέρας ή  $N_2O$ ). Οι μεγαλύτερες σταγόνες δείγματος (πάνω από 5 $\mu$ m) πέφτουν στην απορροή, ενώ για την καλύτερη μέτρηση χρειάζονται όσο το δυνατόν λεπτότερες σταγόνες. Τη ροή του καυσίμου και του οξειδωτικού τη ρυθμίζουμε ανάλογα το στοιχείο που ανιχνεύουμε. Μερικά στοιχεία παρουσιάζουν καλύτερη ευαισθησία στην ανίχνευση όταν η φλόγα είναι οξειδωτική και εμφανίζεται με μπλε πυρήνα, ενώ άλλα στοιχεία απαιτούν αναγωγικές συνθήκες με τη φλόγα να παρουσιάζει λευκό φωτεινό πυρήνα. Το ύψος του καυστήρα είναι κρίσιμο και ρυθμίζεται ανιχνεύοντας ταυτόχρονα την απορρόφηση. Για παράδειγμα αναφέρεται ο προσδιορισμός του ασβεστίου που παρουσιάζει ιδιαίτερη ευαισθησία στο ύψος του καυστήρα.

Δοκιμάζοντας ένα πρότυπο διάλυμα προσπαθούμε να πετύχουμε τη μέγιστη απορρόφηση (μεγαλύτερη από 0,2) (Gill 1997). Για τα στοιχεία που χρειάζεται μεγαλύτερη θερμοκρασία φλόγας (Si, Al, Sr, κ.α.) χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο το πρωτοξειδίο του αζώτου ( $N_2O$ ). Με τη χρήση μίγματος ακετυλενίου- $N_2O$  χρησιμοποιείται καυστήρας με μικρότερο άνοιγμα (50mm) σε σύγκριση με αυτόν που χρησιμοποιείται στο μίγμα του ακετυλενίου-αέρα (100mm). Τα παραπάνω συμβαίνουν διότι το μίγμα ακετυλενίου- $N_2O$  παρουσιάζει μεγάλη ταχύτητα ανάφλεξης και ο μικρότερος καυστήρας εμποδίζει περιπτώσεις ανάφλεξης προς το εσωτερικό του θαλάμου καύσης (flashback) (Gill 1997).

Η υψηλή θερμοκρασία της φλόγας ιδιαίτερα όταν γίνεται χρήση του πρωτοξειδίου του αζώτου μπορεί να προκαλεί ιονισμό των ατόμων και τελικά μας οδηγεί σε υποεκτίμηση της ποσότητας του στοιχείου που μετράται. Για τον έλεγχο του ιονισμού προσθέτουμε τον κατάλληλο ιονιστή ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cs^+$  κ.α.).

Ο ιονιστής πρέπει να επιλέγεται έτσι ώστε να έχει μικρότερο δυναμικό ιονισμού από το στοιχείο προς ανάλυση. Επιπλέον τα διαλύματα τα οποία εξετάζονται πρέπει να έχουν τα ίδια φυσικά χαρακτηριστικά με τα πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν για τη κατασκευή της καμπύλης αναφοράς. Τα παραπάνω είναι απαραίτητα ώστε οι αλληλοεπιδράσεις άλλων ιόντων να είναι ίδιες και στα προς εξέταση διαλύματα αλλά και στα πρότυπα διαλύματα. Ο έλεγχος των αλληλοεπιδράσεων μπορεί να γίνει είτε διαλέγοντας πρότυπα που ομοιάζουν στις φυσικές ιδιότητες με το προς εξέταση δείγμα, ή αραιώνοντας τα δείγματά μας ή

προσθέτοντας άλλα πρότυπα ώστε να πλησιάσουμε στις φυσικές ιδιότητες του δείγματος που εξετάζουμε.

Στη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης ανάλογα με τις περιεκτικότητες των στοιχείων που θέλουμε να μετρήσουμε στα διαλύματα γίνεται η χρήση της φλόγας, ή του φούρνου γραφίτη. Τα όρια ανίχνευσης της κάθε μεθόδου παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

**Πίνακας 6.2.** Όρια ανίχνευσης φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης

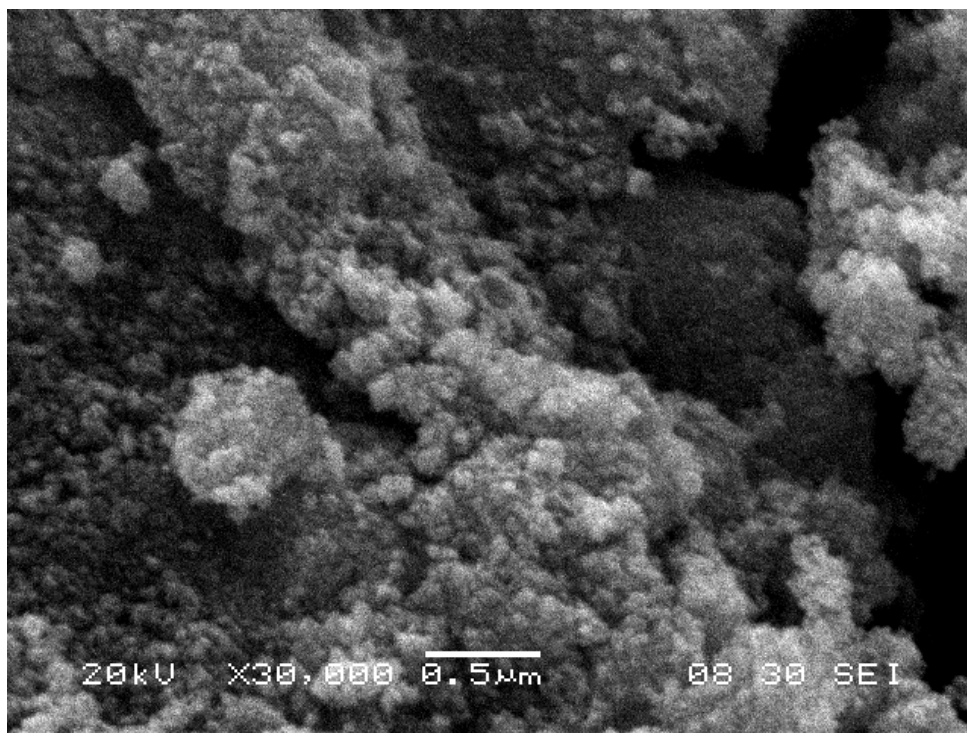
Στοιχείο	Φλόγα		Φούρνος γραφίτη	
	Διάλυμα (ppb)	Στερεό (mg/Kg)	Διάλυμα (ppb)	Στερεό (mg/Kg)
Mn	100	10	5	0.5
Cu	100	10	2	0.2
Zn	40	4	1	0.1
<b>Fe</b>	<b>200</b>	<b>20</b>	<b>5</b>	<b>0.5</b>
Pb	500	50	1	0.1
Cd	40	4	0.2	0.02
As	1500	150	1	0.1
Ca	100	20	-	-
<b>Cr</b>	<b>100</b>	<b>10</b>	<b>1</b>	<b>0.1</b>
Ni	150	15	-	-
Ti	2000	400	-	-
Mo	1000	200	1	0.1
Al	1200	240	-	-
Si	2500	5000	-	-

## 7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 7.1. Χαρακτηρισμός Νανοσιδήρου

#### 7.1.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

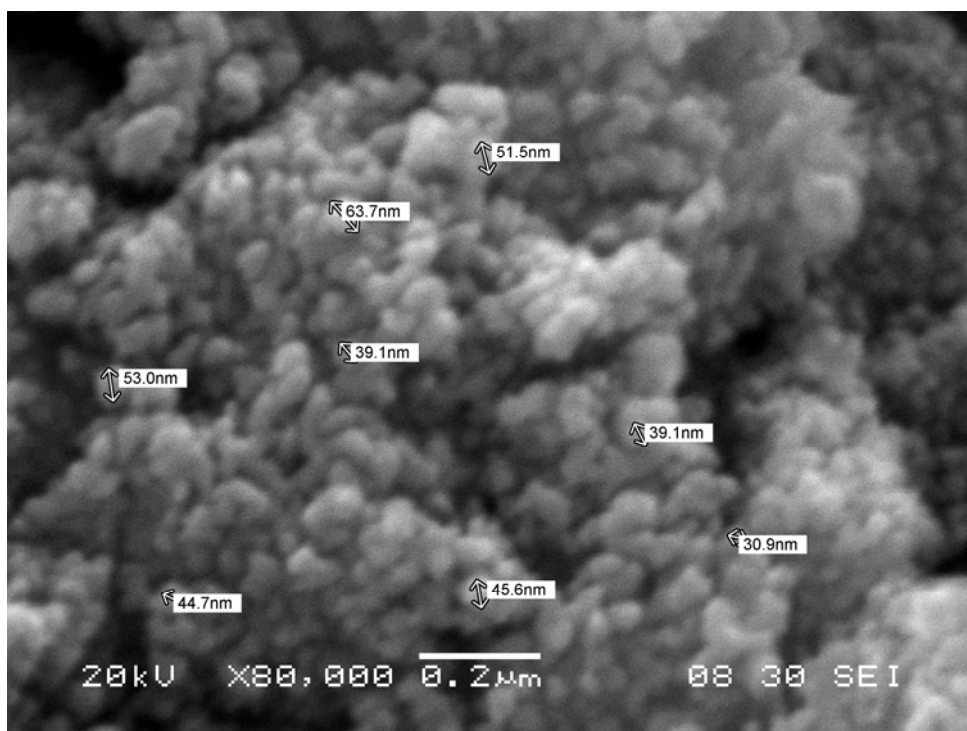
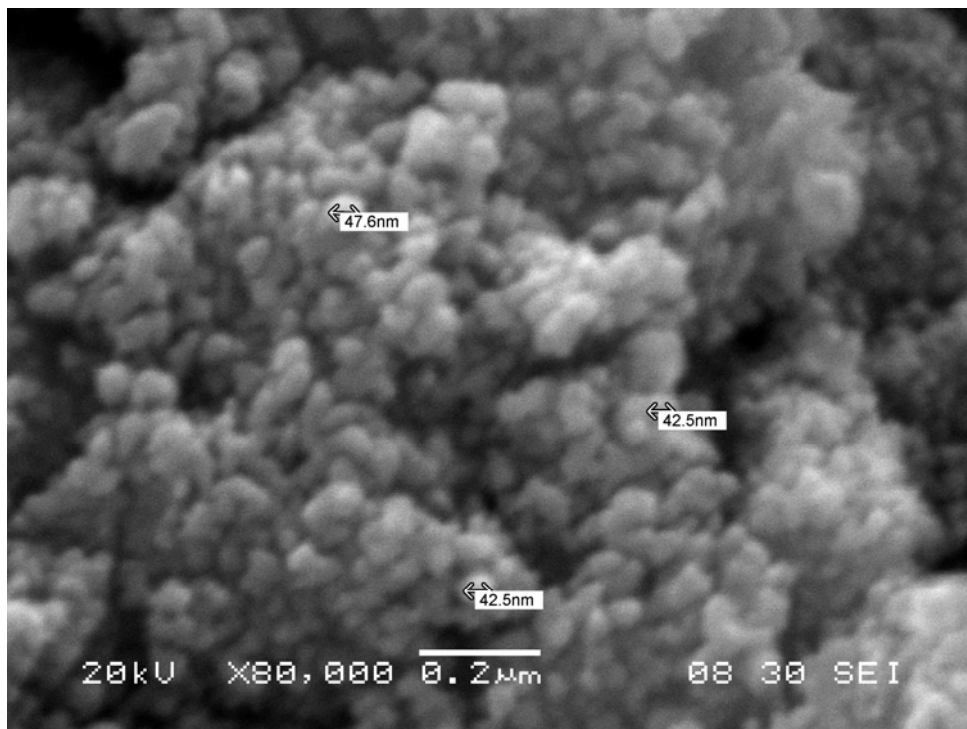
Όπως αναφέρθηκε στο πειραματικό μέρος, χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για να ληφθούν μικροφωτογραφίες των σωματιδίων νανοσιδήρου. Το SEM ρυθμίστηκε στα 100kV. Τα δείγματα προετοιμάστηκαν ρίχνοντας 2-3 σταγόνες διαλύματος αιθανόλης στον νανοσίδηρο πάνω σε φίλμ άνθρακα. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε χοάνη απαγωγής αερίων μέχρι η αιθανόλη να εξατμιστεί εντελώς.



**Εικόνα 7.1.** Φωτογραφία νανοσιδήρου από Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε μεγέθυνση 30.000 φορές

Από τη φωτογραφία που λήφθηκε με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης σε μεγέθυνση 30.000 φορές, παρατηρούνται συστοιχίες σωματιδίων νανοσιδήρου. Οι φωτογραφίες που ακολουθούν είναι με μεγεθύνσεις 80.000 φορές και φαίνεται καθαρά το μέγεθος των σωματιδίων νανοσιδήρου που κυμαίνονται από 30 μέχρι 100nm.



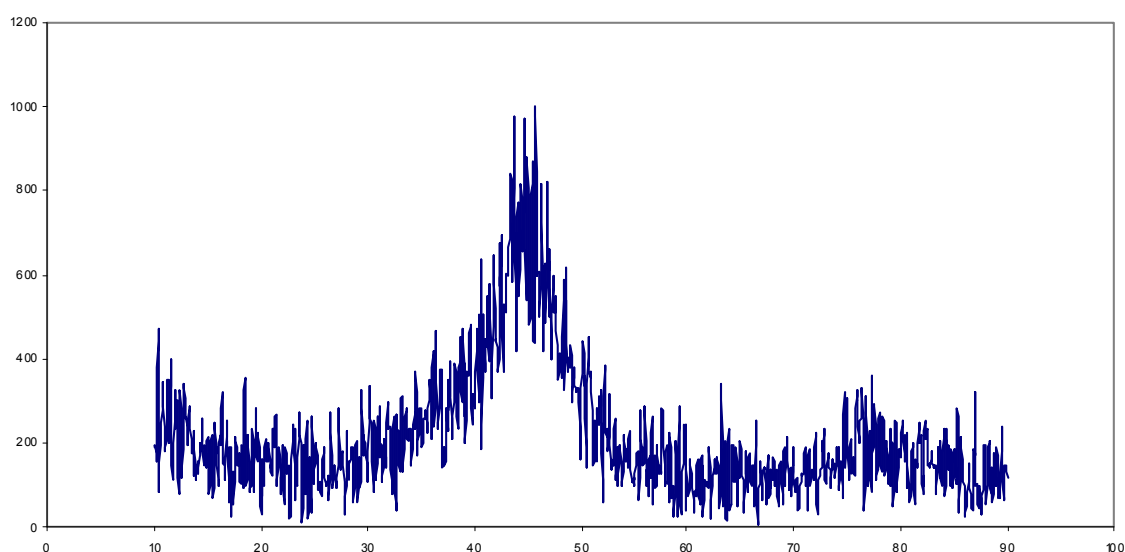


**Εικόνα 7.2.** Φωτογραφίες νανοσιδήρου από Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε μεγέθυνση 80.000 φορές

### 7.1.2. Μέθοδος Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD)

Για την εκτέλεση των δοκιμών περιθλασίας ακτίνων Χ στα δείγματα του νανοσιδήρου δεν χρειάστηκε καμία ειδική προετοιμασία δεδομένου ότι το υλικό είναι πολύ λεπτομερές (σαν πούδρα). Έτσι, με την πίεσή του επάνω στο πλακίδιο που τοποθετείται το δείγμα προς εξέταση, στο σημείο που προσπίπτουν οι ακτίνες Χ για να σκεδαστούν και να δώσουν αποτελέσματα, έχουμε μια πολύ καλή και λεία επιφάνεια.

Τα αποτελέσματα από τη μέθοδο XRD φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα:



**Σχήμα 7.1.** Διάγραμμα αποτελεσμάτων μεθόδου περίθλασης ακτινών Χ

Η ευκρινέστατη κορυφή στα  $2\theta=45^\circ$  φανερώνει ότι το υλικό είναι σίδηρος με αριθμό οξείδωσης μηδέν.

### 7.1.3. Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας του παραγόμενου νανοσιδήρου

Με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τις μεθόδους χαρακτηρισμού του νανοσιδήρου είναι δυνατόν να εκτιμηθεί η ειδική επιφάνεια που έχει το παραγόμενο υλικό. Από τις φωτογραφίες με τη μέθοδο SEM παρατηρήθηκε ότι το μέγεθος των κόκκων του υλικού κυμαίνεται από 30-100nm, άρα μπορεί να ληφθεί ως μέση τιμή μεγέθους κόκκων τα 65nm και να εφαρμοσθεί η σχέση:

Ειδική Επιφάνεια = Εμβαδόν Επιφάνειας κόκκου / Μάζα =

$$= \frac{\pi \cdot d^2}{\rho \cdot \left( \pi \cdot \frac{d^3}{6} \right)} = \frac{6}{\rho \cdot d}$$

όπου :

- $\rho$  η πυκνότητα του σιδήρου (7800Kg/m<sup>3</sup>)
- $d$  η μέση διάμετρος των σωματιδίων νανοσιδήρου (65nm)

Κάνοντας του υπολογισμούς προκύπτει ότι ένα χιλιόγραμμο νανοσιδήρου που παρήχθη έχει θεωρητικά επιφάνεια ίση με 14.500m<sup>2</sup> ή αλλιώς, η ειδική επιφάνεια είναι 14.5 m<sup>2</sup>/g. Μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας από άλλους ερευνητές έδειξαν ότι αυτή κυμαίνεται στο διάστημα 30-40 m<sup>2</sup>/g, τιμές πολύ κοντά με την εκτιμηθείσα αν ληφθεί υπόψη και το εύρος της κοκκομετρίας καθώς επίσης και τα σφάλματα από την παραδοχή ότι πρόκειται για σφαιρικά σωματίδια.

Για να συγκριθεί το αποτέλεσμα με τον συνηθισμένο σίδηρο που χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα, με κοκκομετρία από 2 – 0,425mm, η Aldrich, εταιρία παραγωγής του συγκεκριμένου σιδήρου δίνει ότι το προϊόν της έχει ειδική επιφάνεια ίση με 1,5 m<sup>2</sup>/kg, δηλαδή περίπου 10.000 φορές μικρότερη ειδική επιφάνεια από το νανοσίδηρο.

## 7.2. Δοκιμές απομάκρυνσης χρωμίου από υδατικά διαλύματα

### 7.2.1. Αναλυτική παρουσίαση αποτελεσμάτων

Οι δοκιμές που εκτελέστηκαν και οι πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν παρουσιάζονται αναλυτικά στον επόμενο Πίνακα.

**Πίνακας 7.1.** Δοκιμές που εκτελέστηκαν και πειραματικές συνθήκες

Κωδικός	Πείραμα	pH	Cr (mg/L)	nzVI (g/L)
1	5	3	1	0,2
2	16	3	5	0,5
3	3	3	5	1
4	15	3	7,5	1
5	9	5	1	0,2
6	17	5	5	0,5
7	13	5	5	1
8	7	5	7,5	1
9	6	7	1	0,2
10	12	7	1	0,2
11	18	7	5	0,5
12	4	7	5	1
13	8	7	7,5	1
14	11	7	7,5	1
15	10	9	1	0,2
16	19	9	5	0,5
17	14	9	7,5	1

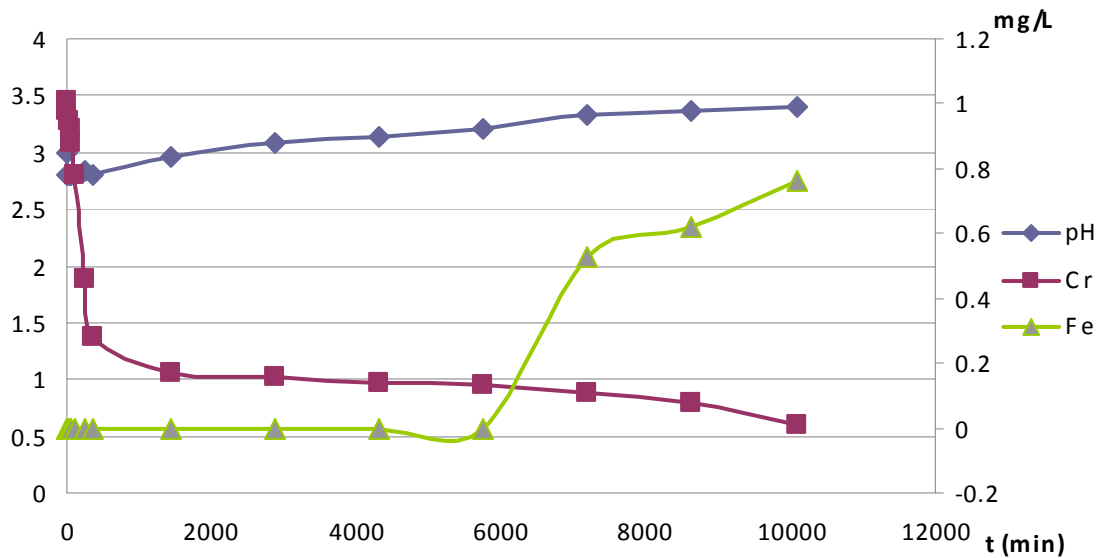
Στη συνέχεια στις επόμενες παραγράφους δίδονται αναλυτικά πίνακες με τις συνθήκες και τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για το ολικό Cr, το Cr(VI), το Fe και το pH, καθώς επίσης και τα αντίστοιχα διαγράμματα συναρτήσεως του χρόνου για κάθε πείραμα χωριστά.

**Πίνακας 7.2.** Αποτελέσματα δοκιμής Νο. 1

Κωδικός	Πείραμα	pH	Cr (mg/L)	nzVI (g/L)
1	5	3	1	0.2

t (min)	pH	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)
0	3	1.01	BDL*
5	2.81	0.98	BDL
15	2.8	0.95	BDL
30	2.81		
45	2.8	0.92	BDL
60	2.81	0.88	BDL
120	2.81	0.78	BDL
240	2.84	0.46	BDL
360	2.81	0.28	BDL
1440	2.96	0.17	BDL
2880	3.08	0.16	BDL
4320	3.14	0.14	BDL
5760	3.21	0.13	BDL
7200	3.33	0.11	0.53
8640	3.36	0.08	0.62
10080	3.4	0.01	0.76

\*BDL = Κάτω από τα όριο ανίχνευσης, 0,2ppm

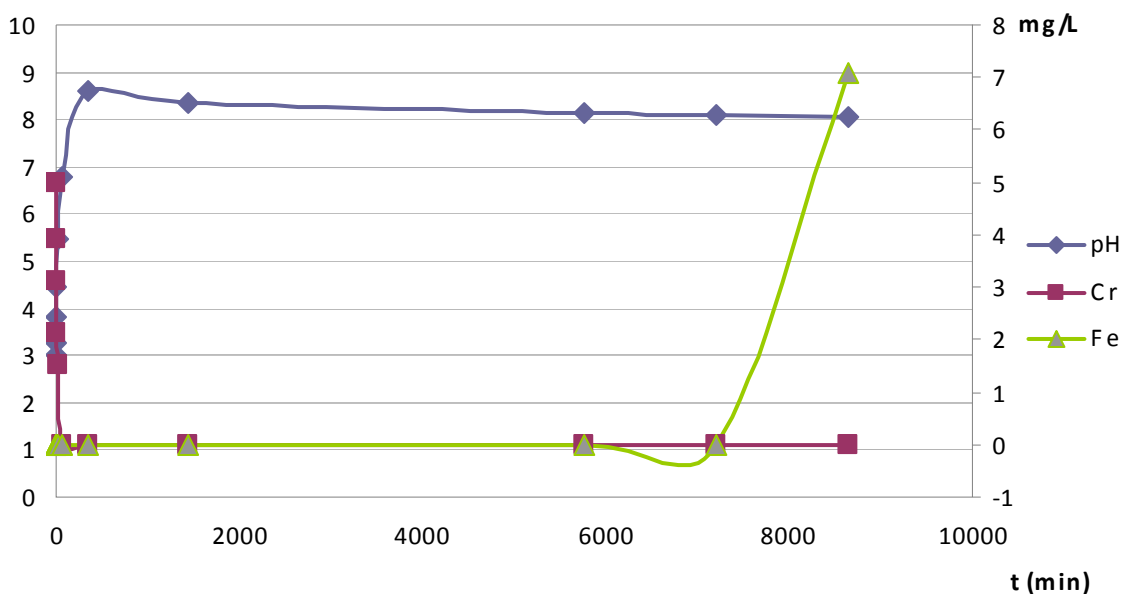


**Σχήμα 7.2.** Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 1 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe)

**Πίνακας 7.3.** Αποτελέσματα δοκιμής Νο. 2

Κωδικός	Πείραμα	pH	Cr (mg/L)	nzVI (g/L)
2	16	3	5	0.5

t (min)	pH	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)
0	3	5	BDL
1	3.27	3.92	BDL
5	3.82	3.1	BDL
10	4.43	2.14	BDL
15	5.45	1.5	BDL
60	6.78	BDL	BDL
360	8.59	BDL	BDL
1440	8.35	BDL	BDL
5760	8.15	BDL	BDL
7200	8.09	BDL	BDL
8640	8.05	BDL	7.1

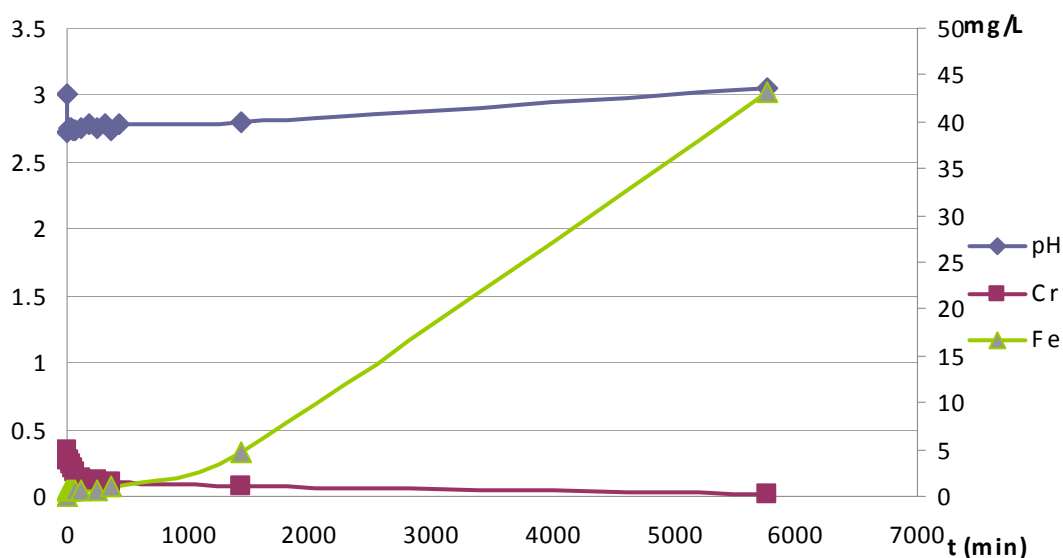


**Σχήμα 7.3.** Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 2 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe)

**Πίνακας 7.4.** Αποτελέσματα δοκιμής Νο. 3

Κωδικός	Πείραμα	pH	Cr (mg/L)	nzVI (g/L)
3	3	3	5	1

t (min)	pH	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	C/Co
0	3	5	0	1
5	2.72	3.85	0.69	0.77
15	2.75	3.77	0.68	0.754
30	2.75	3.41	0.7	0.682
45	2.74	3.03	0.68	0.606
60	2.74	2.56	0.7	0.512
120	2.75	1.97	0.68	0.394
185	2.78			
240	2.75	1.71	0.71	0.342
305	2.78			
360	2.74	1.58	1.01	0.316
425	2.78			
1440	2.79	1.01	4.71	0.202
5760	3.05	0.2525	43.2	0.0505

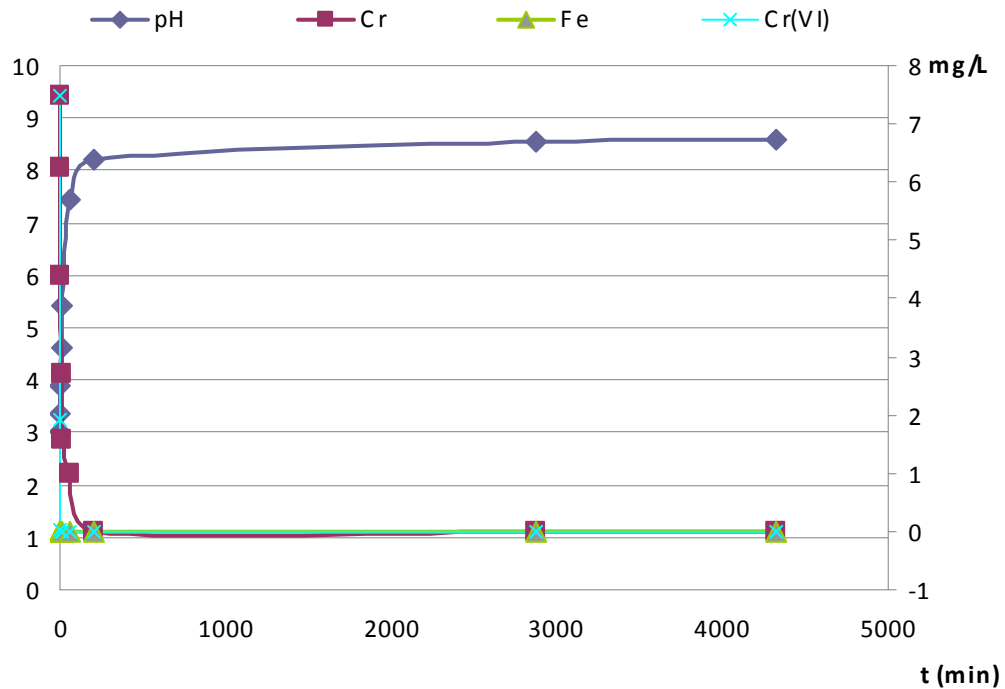


**Σχήμα 7.4.** Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 3 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe)

**Πίνακας 7.5.** Αποτελέσματα δοκιμής Νο. 4

Κωδικός	Πείραμα	pH	Cr (mg/L)	nzVI (g/L)
4	15	3	7.5	1

t (min)	pH	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	Cr(VI) mg/L
0	3	7.5	BDL	7.5
1	3.35	6.24	BDL	1.903
5	3.91	4.4	BDL	0.01425
10	4.62	2.7	BDL	BDL
15	5.43	1.56	BDL	BDL
60	7.46	0.98	BDL	BDL
210	8.2	BDL	BDL	BDL
2880	8.55	BDL	BDL	BDL
4320	8.58	BDL	BDL	BDL



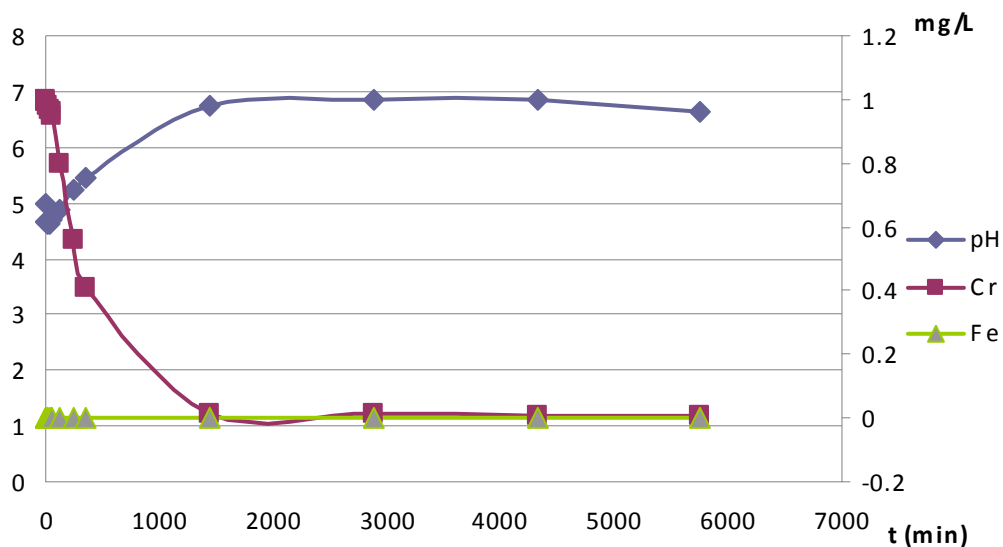
**Σχήμα 7.5.** Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 4 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, Cr(VI), ολικού Fe)



**Πίνακας 7.6.** Αποτελέσματα δοκιμής Νο. 5

Κωδικός	Πείραμα	pH	Cr (mg/L)	nzVI (g/L)
5	9	5	1	0.2

t (min)	pH	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)
0	5	1	BDL
5	4.67	0.99	BDL
15	4.63	0.98	BDL
30	4.62	0.97	BDL
45	4.73	0.96	BDL
60	4.69	0.95	BDL
120	4.89	0.8	BDL
240	5.22	0.56	BDL
360	5.47	0.41	BDL
1440	6.75	0.015	BDL
2880	6.85	0.015	BDL
4320	6.85	0.0064	BDL
5760	6.62	0.0064	BDL

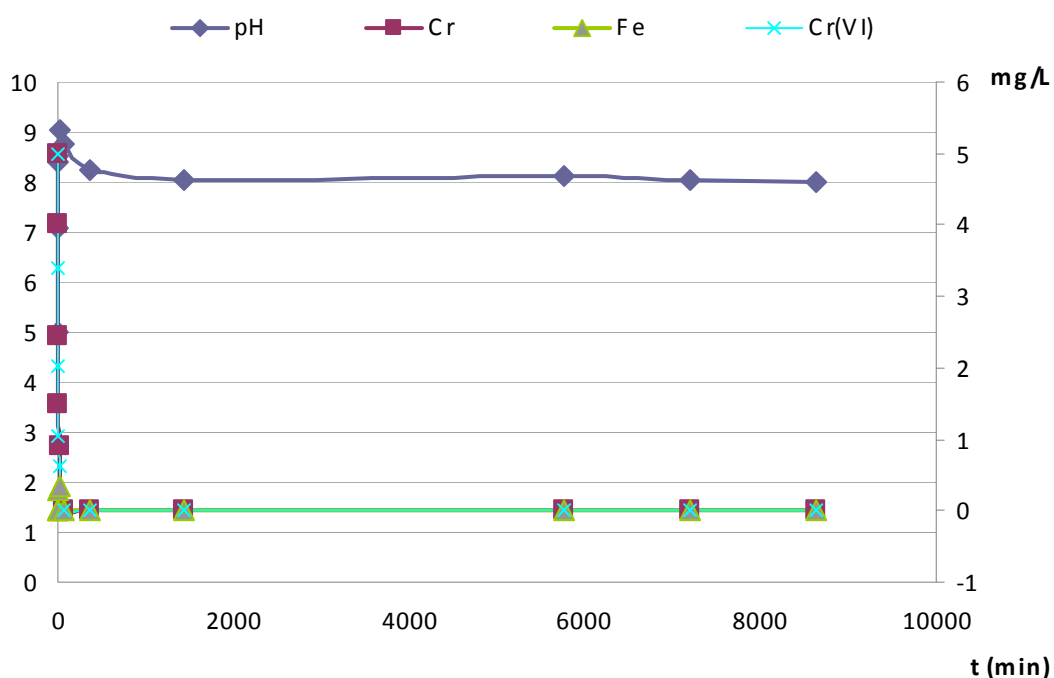


**Σχήμα 7.6.** Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 5 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe)

**Πίνακας 7.7.** Αποτελέσματα δοκιμής Νο. 6

Κωδικός	Πείραμα	pH	Cr (mg/L)	nzVI (g/L)
6	17	5	5	0.5

t (min)	pH	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	Cr(VI) mg/L
0	5	5	BDL	5
1	7.1	4	BDL	3.3927
5	8.41	2.44	BDL	2.0171
10	8.51	1.48	0.28	1.04775
15	9.05	0.9	0.35	0.6129
60	8.77	BDL	BDL	BDL
360	8.22	BDL	BDL	BDL
1440	8.06	BDL	BDL	BDL
5760	8.11	BDL	BDL	BDL
7200	8.06	BDL	BDL	BDL
8640	8.01	BDL	BDL	BDL

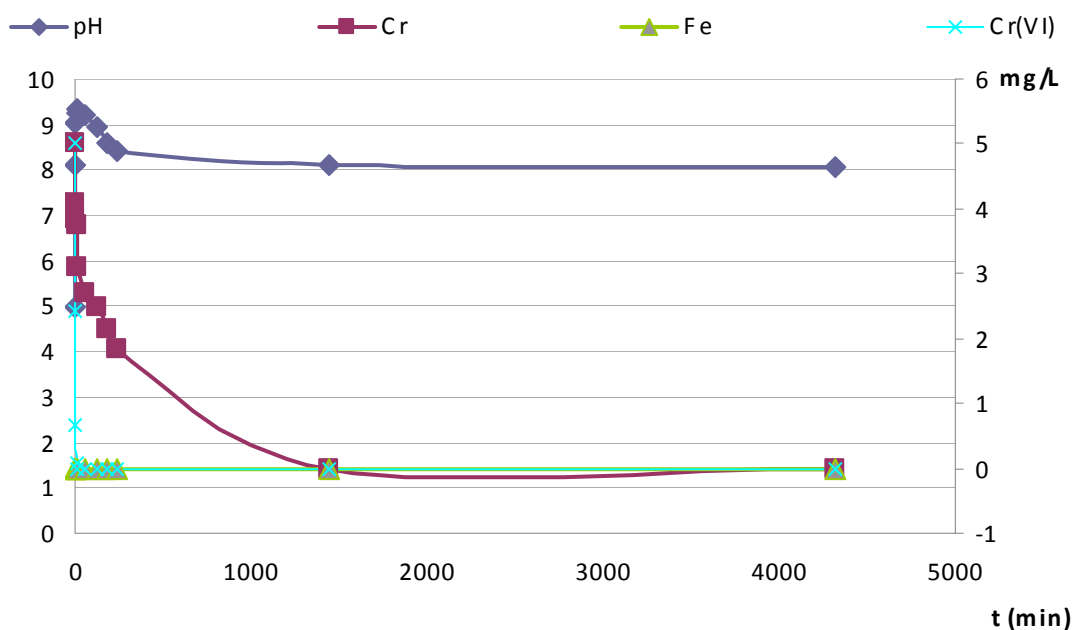


**Σχήμα 7.7.** Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 6 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe)

**Πίνακας 7.8.** Αποτελέσματα δοκιμής Νο. 7

Κωδικός	Πείραμα	pH	Cr (mg/L)	nzVI (g/L)
7	13	5	5	1

t (min)	pH	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	Cr(VI) mg/L
0	5	5	BDL	5
1	8.09	4.1	BDL	2.4091
5	9.02	3.85	BDL	0.66286
10	9.24	3.76	BDL	0.06414
15	9.32	3.1	BDL	BDL
60	9.19	2.7	BDL	BDL
120	8.93	2.5	BDL	BDL
180	8.57	2.14	BDL	BDL
240	8.43	1.83	BDL	BDL
1440	8.09	BDL	BDL	BDL
4320	8.07	BDL	BDL	BDL

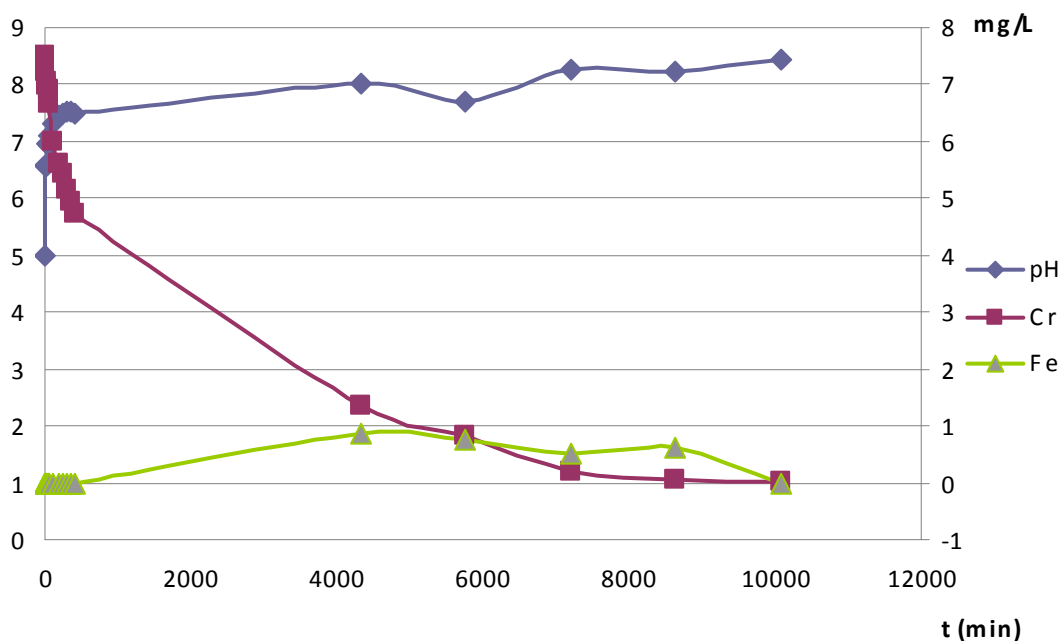


**Σχήμα 7.8.** Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 7 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, Cr(VI), ολικού Fe)

**Πίνακας 7.9.** Αποτελέσματα δοκιμής Νο. 8

Κωδικός	Πείραμα	pH	Cr (mg/L)	nzVI (g/L)
8	7	5	7.5	1

t (min)	pH	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)
0	5	7.5	BDL
5	6.57	7.24	BDL
15	6.59	7.04	BDL
30	6.97	6.98	BDL
45	6.94	6.91	BDL
60	7.11	6.68	BDL
120	7.33	6	BDL
180	7.44	5.62	BDL
240	7.49	5.42	BDL
300	7.52	5.15	BDL
360	7.52	4.95	BDL
420	7.5	4.72	BDL
1440			
2880			
4320	8.02	1.35	0.85
5760	7.7	0.83	0.75
7200	8.26	0.18	0.52
8640	8.24	0.07	0.63
10080	8.45	0.02	BDL

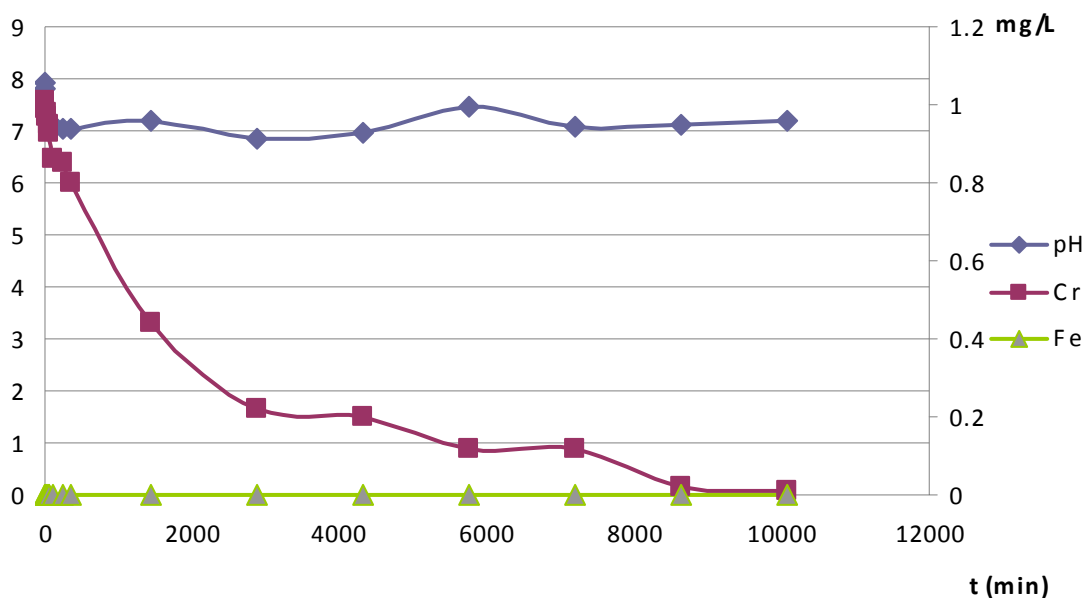


**Σχήμα 7.9.** Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 8 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe)

**Πίνακας 7.10.** Αποτελέσματα δοκιμής Νο. 9

Κωδικός	Πείραμα	pH	Cr (mg/L)	nzVI (g/L)
9	6	7	1	0.2

t (min)	pH	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)
0	7.8	1.01	BDL
5	7.91	0.99	BDL
15	7.25	0.98	BDL
30	7.16	0.97	BDL
45	7.13	0.95	BDL
60	7.09	0.93	BDL
120	7.1	0.86	BDL
240	7.02	0.85	BDL
360	7.04	0.8	BDL
1440	7.2	0.44	BDL
2880	6.83	0.22	BDL
4320	6.95	0.2	BDL
5760	7.47	0.12	BDL
7200	7.09	0.12	BDL
8640	7.13	0.02	BDL
10080	7.2	0.012	BDL

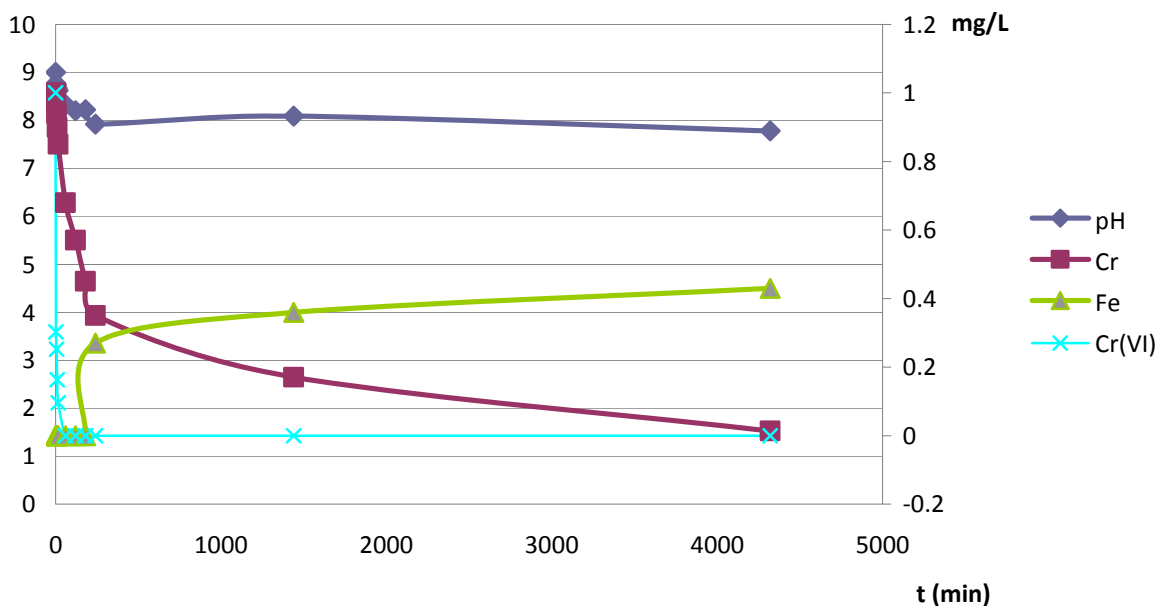


**Σχήμα 7.10.** Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 9 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe)

**Πίνακας 7.11.** Αποτελέσματα δοκιμής Νο. 10

Κωδικός	Πείραμα	pH	Cr (mg/L)	nzVI (g/L)
10	12	7	1	0.2

t (min)	pH	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	Cr(VI) mg/L
0	7	1	BDL	1
1	8.77	0.98	BDL	0.303
5	8.73	0.94	BDL	0.252
10	8.67	0.9	BDL	0.163
15	8.62	0.85	BDL	0.096
60	8.33	0.68	BDL	BDL
120	8.2	0.57	BDL	BDL
180	8.22	0.45	BDL	BDL
240	7.92	0.35	0.27	BDL
1440	8.09	0.17	0.36	BDL
4320	7.78	0.014	0.43	BDL

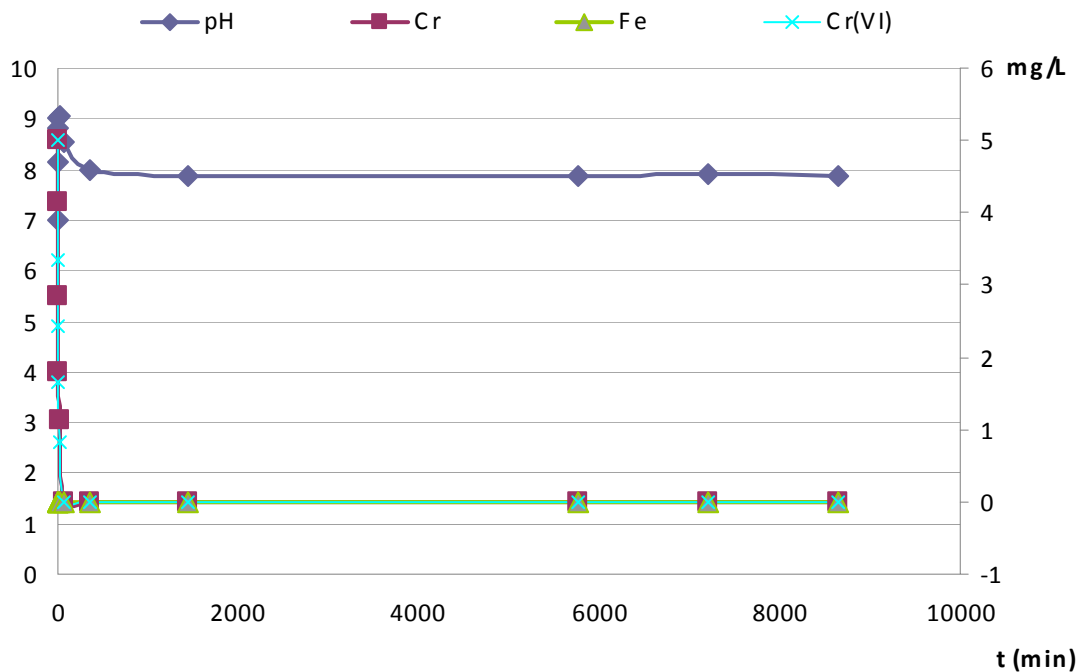


**Σχήμα 7.11.** Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 10 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, Cr(VI), ολικού Fe)

**Πίνακας 7.12.** Αποτελέσματα δοκιμής Νο. 11

Κωδικός	Πείραμα	pH	Cr (mg/L)	nzVI (g/L)
11	18	7	5	0.5

t (min)	pH	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	Cr(VI) mg/L
0	7	5	BDL	5
1	8.16	4.16	BDL	3.3428
5	8.81	2.84	BDL	2.4376
10	9.02	1.79	BDL	1.6678
15	9.06	1.14	BDL	0.8125
60	8.55	BDL	BDL	BDL
360	8	BDL	BDL	BDL
1440	7.87	BDL	BDL	BDL
5760	7.88	BDL	BDL	BDL
7200	7.91	BDL	BDL	BDL
8640	7.86	BDL	BDL	BDL

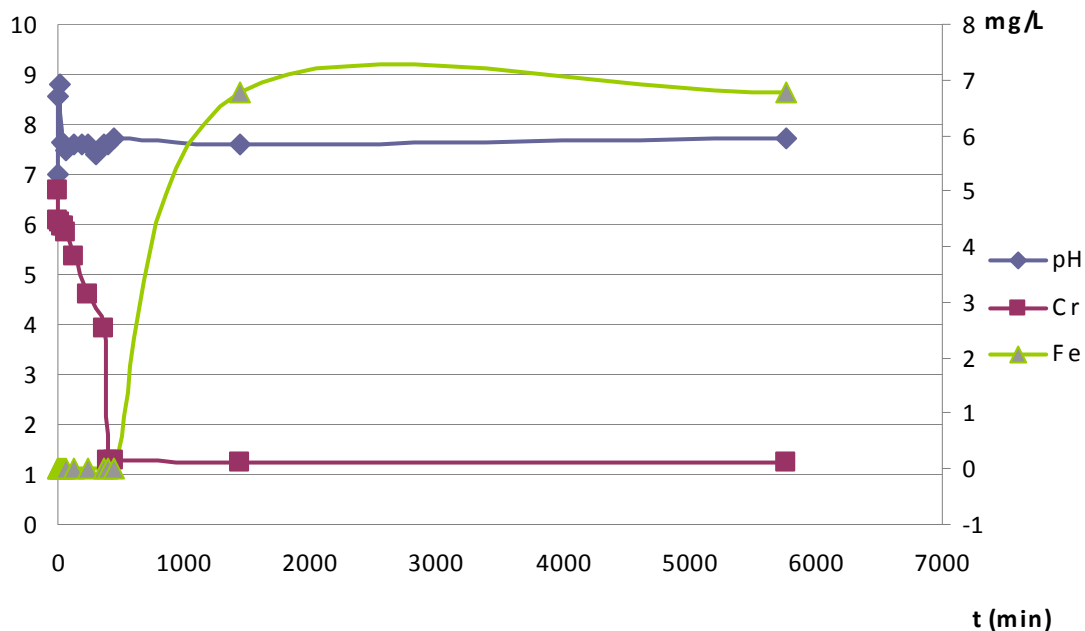


**Σχήμα 7.12.** Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 11 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, Cr(VI), ολικού Fe)

**Πίνακας 7.13.** Αποτελέσματα δοκιμής Νο. 12

Κωδικός	Πείραμα	pH	Cr (mg/L)	nzVI (g/L)
12	4	7	5	1

t (min)	pH	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)
0	7	5	0
5	8.56	4.48	BDL
15	8.82	4.42	BDL
30	7.66	4.35	BDL
45	7.6	4.36	BDL
60	7.5	4.26	BDL
120	7.61	3.81	BDL
185	7.6		
240	7.6	3.14	BDL
305	7.41		
360	7.61	2.54	BDL
400	7.61	0.15	BDL
450	7.73	0.15	BDL
1440	7.61	0.11	6.78
5760	7.73	0.11	6.78



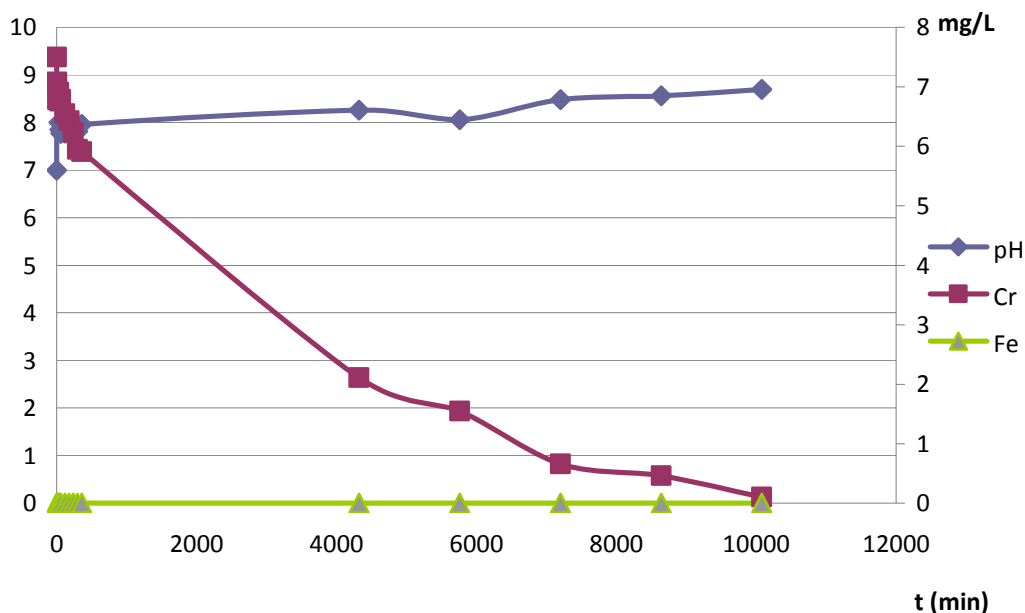
**Σχήμα 7.13.** Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 12 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe)



**Πίνακας 7.14.** Αποτελέσματα δοκιμής Νο. 13

Κωδικός	Πείραμα	pH	Cr (mg/L)	nzVI (g/L)
13	8	7	7.5	1

t (min)	pH	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)
0	7	7.5	BDL
5	8.85	7.08	BDL
15	8.54	6.78	BDL
30	8	6.91	BDL
45	7.85	6.76	BDL
60	7.77	6.79	BDL
120	7.78	6.55	BDL
180	7.83	6.43	BDL
240	7.86	6.23	BDL
300	7.81	5.95	BDL
360	7.96	5.91	BDL
1440			
2880			
4320	8.26	2.11	BDL
5760	8.06	1.55	BDL
7200	8.48	0.66	BDL
8640	8.56	0.46	BDL
10080	8.7	0.1	BDL

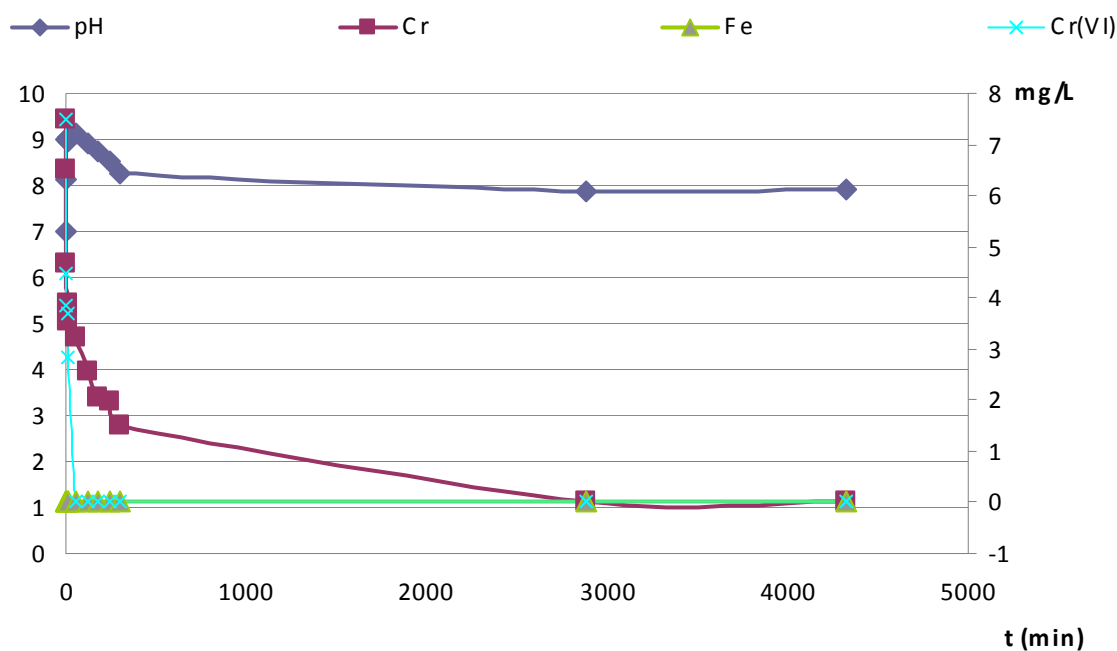


**Σχήμα 7.14.** Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 13 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe)

**Πίνακας 7.15.** Αποτελέσματα δοκιμής Νο. 14

Κωδικός	Πείραμα	pH	Cr (mg/L)	nzVI (g/L)
14	11	7	7.5	1

t (min)	pH	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	Cr(VI)
0	7	7.5	BDL	7.5
1	8.15	6.52	BDL	4.49
5	9.02	4.67	BDL	3.86
10	9.05	3.9	BDL	3.685
15	8.96	3.53	BDL	2.830
60	9.15	3.22	BDL	BDL
120	8.93	2.56	BDL	BDL
180	8.73	2.07	BDL	BDL
240	8.54	1.98	BDL	BDL
300	8.27	1.51	BDL	BDL
2880	7.87	0	BDL	BDL
4320	7.91	0	BDL	BDL

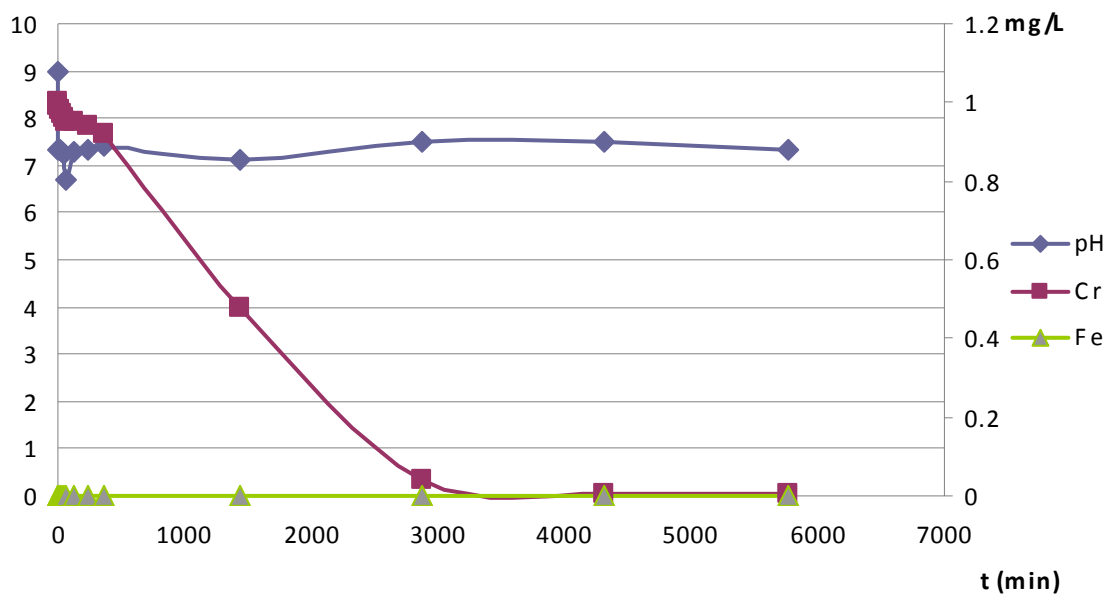


**Σχήμα 7.15.** Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 14 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe)

**Πίνακας 7.16.** Αποτελέσματα δοκιμής Νο. 15

Κωδικός	Πείραμα	pH	Cr (mg/L)	nzVI (g/L)
15	10	9	1	0.2

t (min)	pH	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)
0	9	1	BDL
5	7.35	0.99	BDL
15	7.33	0.98	BDL
30	7.3	0.97	BDL
45	7.26	0.96	BDL
60	6.69	0.95	BDL
120	7.3	0.95	BDL
240	7.35	0.94	BDL
360	7.4	0.92	BDL
1440	7.1	0.48	BDL
2880	7.48	0.04	BDL
4320	7.49	0.0064	BDL
5760	7.35	0.0064	BDL

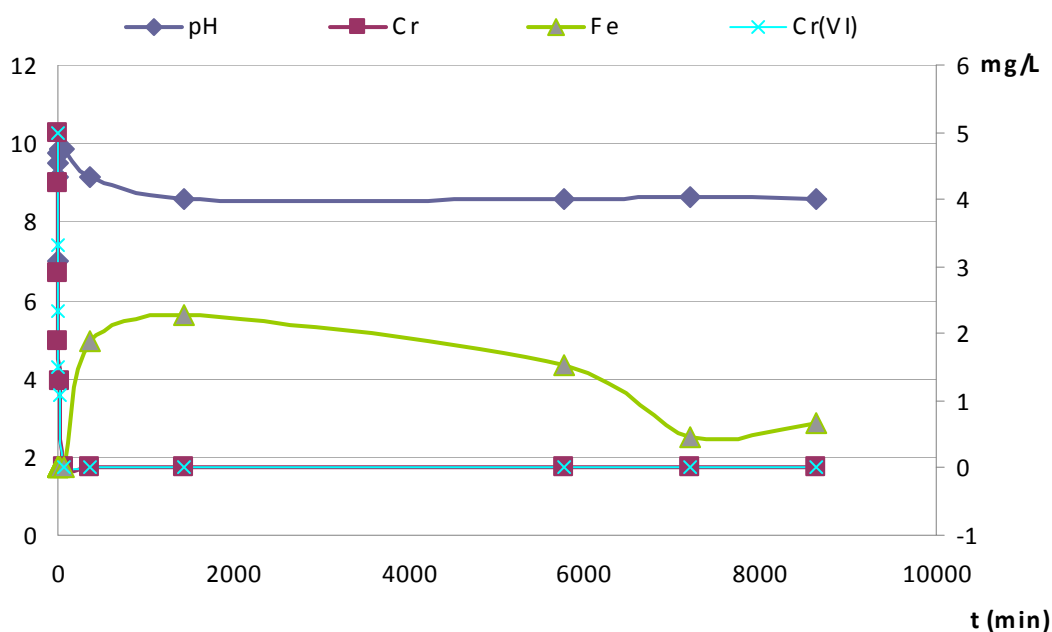


**Σχήμα 7.16.** Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 15 (Αριστερός άξονας Υ: pH, Δεξιός άξονας Υ: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe)

**Πίνακας 7.17.** Αποτελέσματα δοκιμής Νο. 16

Κωδικός	Πείραμα	pH	Cr (mg/L)	nzVI (g/L)
16	19	9	5	0.5

t (min)	pH	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	Cr(VI) mg/L
0	7	5	BDL	5
1	9.12	4.24	BDL	3.3143
5	9.48	2.9	BDL	2.3449
10	9.77	1.9	BDL	1.4967
15	9.85	1.29	BDL	1.0833
60	9.83	BDL	BDL	BDL
360	9.16	BDL	1.9	BDL
1440	8.59	BDL	2.27	BDL
5760	8.57	BDL	1.52	BDL
7200	8.62	BDL	0.45	BDL
8640	8.58	BDL	0.67	BDL

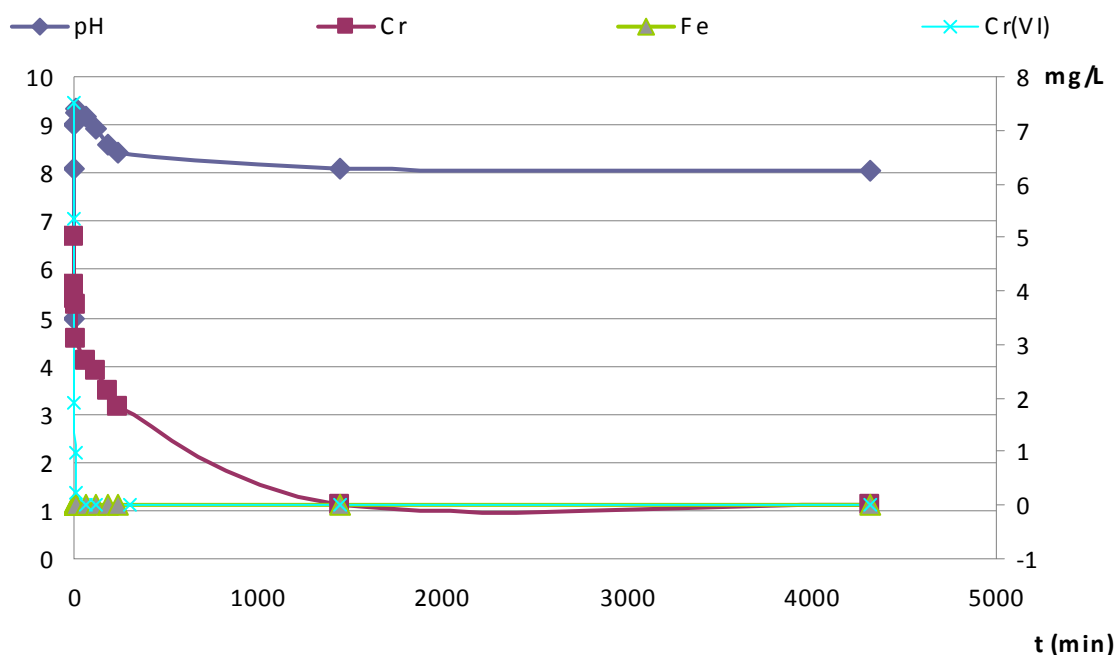


**Σχήμα 7.17.** Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 16 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, ολικού Fe)

**Πίνακας 7.18.** Αποτελέσματα δοκιμής Νο. 17

Κωδικός	Πείραμα	pH	Cr (mg/L)	nzVI (g/L)
17	14	9	7.5	1

t (min)	pH	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	Cr(VI) mg/L
0	9	7.5	BDL	7.5
1	9.06	7.05	BDL	5.3314
5	9.31	6.68	BDL	1.9315
10	9.39	6	BDL	0.9836
15	9.41	5.62	BDL	0.2138
60	8.99	4.95	BDL	BDL
120	8.84	3.5	BDL	BDL
300	8.95	2.83	BDL	BDL
1440	8.05	BDL	BDL	BDL
4320	8.18	BDL	BDL	BDL



**Σχήμα 7.18.** Διάγραμμα αποτελεσμάτων δοκιμής 17 (Αριστερός άξονας Y: pH, Δεξιός άξονας Y: συγκέντρωση ολικού Cr, Cr(VI), ολικού Fe)

### 7.2.2. Ανάλυση αποτελεσμάτων απομάκρυνσης χρωμίου από υδατικά διαλύματα

Σε αυτό το σημείο εξετάζονται πώς επηρεάζουν οι διάφορες πειραματικές συνθήκες την απομάκρυνση χρωμίου από υδατικά διαλύματα, μεταβάλλοντας κάθε φορά ένα παράγοντα και κρατώντας τους υπόλοιπους σταθερούς. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται τα διαγράμματα ανηγμένης συγκέντρωσης χρωμίου ( $C/C_0$ ) ως προς το χρόνο, όπου

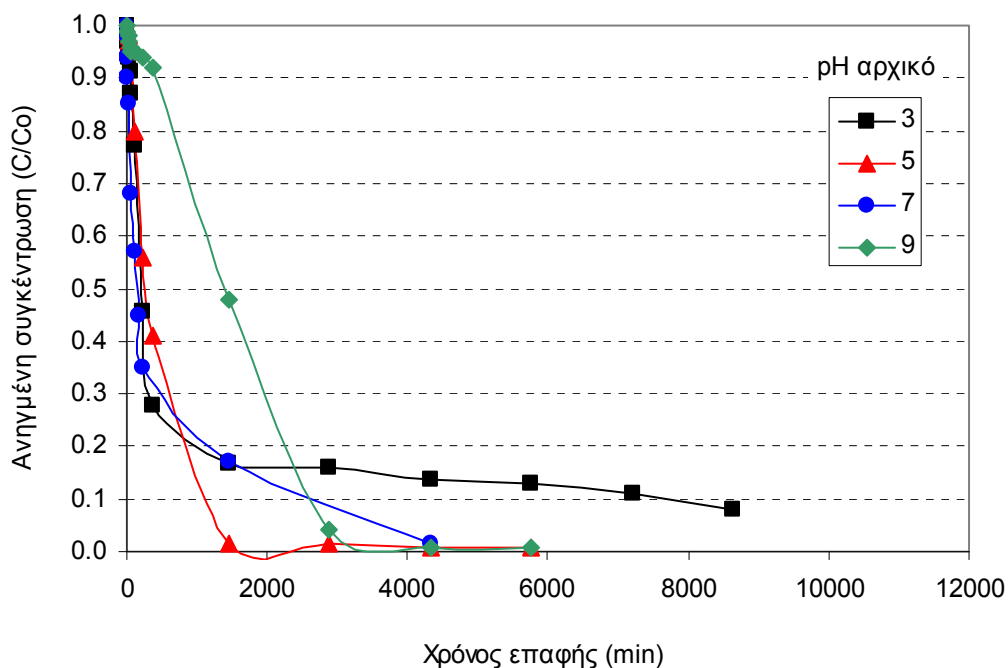
$C_0$  = Αρχική συγκέντρωση χρωμίου (mg/L)

$C$  = Τελική συγκέντρωση χρωμίου (mg/L)

#### 7.2.2.1. Επίδραση του pH

##### (α) Χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις χρωμίου

Αρχικά εξετάστηκε πως επηρεάζει το pH και ο χρόνος την απομάκρυνση χρωμίου κρατώντας τους υπόλοιπους παράγοντες σταθερούς. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο επόμενο σχήμα.



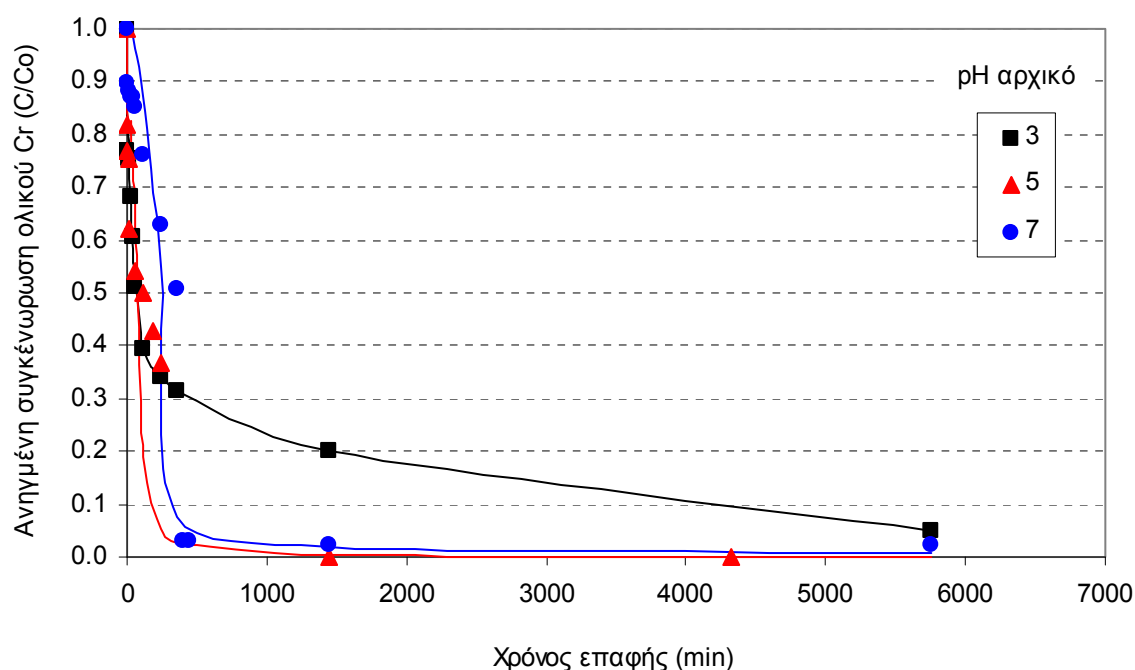
**Σχήμα 7.19.** Μεταβολή της ανάκτησης του χρωμίου σε συνάρτηση με το χρόνο επαφής και το pH (Αρχική Συγκέντρωση Cr, 1 mg/L, Βάρος νανοσιδήρου 0.2 g/L)

Όπως φαίνεται από το σχήμα, σε όλες τις περιπτώσεις pH, η συγκέντρωση του Cr μειώνεται δραστικά τις πρώτες 6 ώρες της δοκιμής. Στη συνέχεια ανάλογα

με το αρχικό pH, μειώνεται σταδιακά μέχρι τιμές μικρότερες από τα όρια ανίχνευσης (1 ppb). Όταν το αρχικό pH είναι μικρό ( $\text{pH} = 3$ ) παρατηρείται ότι η τελική τιμή της συγκέντρωσης του χρωμίου στην υδατική φάση παραμένει περίπου 0.1 mg/L, γεγονός που αποδίδεται στην διαλυτότητα των παραγομένων στερεών σε αυτές τις συνθήκες. Σε μεγάλες τιμές pH επιτυγχάνεται επίσης πλήρης απομάκρυνση του χρωμίου αλλά σε βραδύτερους χρόνους.

(β) Υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις χρωμίου και νανοσιδήρου

Οι πειραματικές δοκιμές σε υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου στην υδατική φάση (5 mg/L) και μεγαλύτερη ποσότητα νανοσιδήρου (1 g/L διαλύματος) έδειξαν όμοια συμπεριφορά (Σχήμα 7.20).



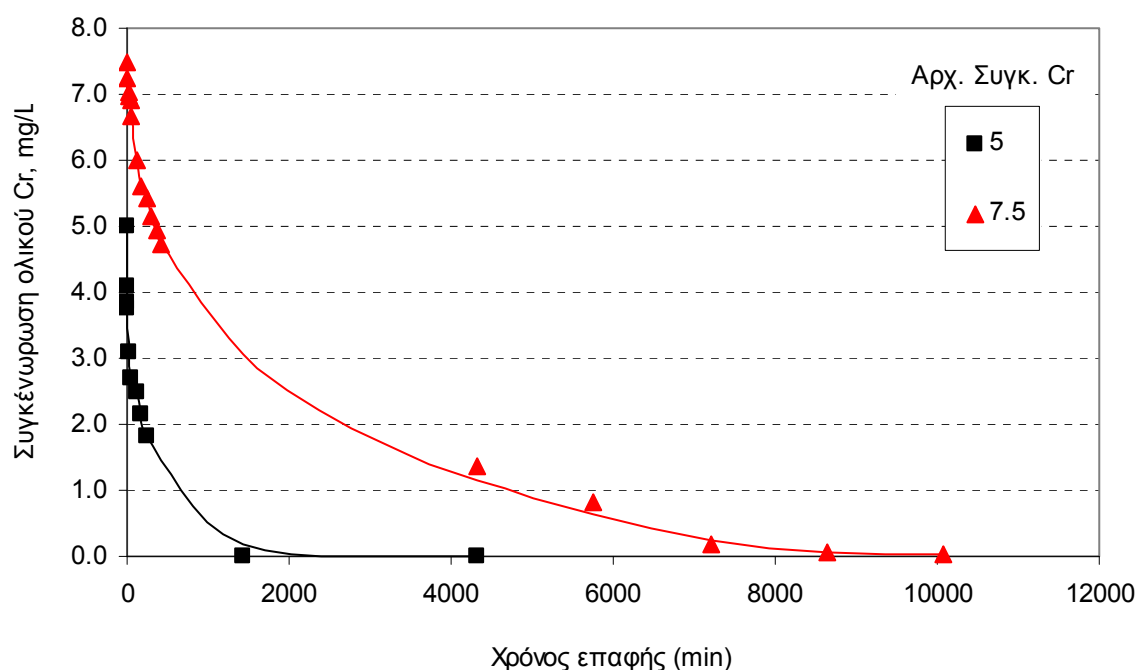
**Σχήμα 7.20.** Μεταβολή της ανάκτησης του χρωμίου σε συνάρτηση με το χρόνο επαφής και το pH (Αρχική συγκέντρωση Cr, 5 mg/L, Βάρος νανοσιδήρου 1 g/L)

Σε χαμηλές τιμές pH ( $\text{pH} = 3$ ), παρατηρείται ταχεία απομάκρυνση του χρωμίου το πρώτο χρονικό διάστημα (μέχρι την 1η ώρα), ενώ στη συνέχεια ο ρυθμός απομάκρυνσης μειώνεται και στο μέγιστο χρόνο επαφής, η συγκέντρωση του χρωμίου στο διάλυμα παραμένει μεγαλύτερη από 0,25 ppb. Αντίθετα, σε pH 5 και 7, ενώ αρχικά ο ρυθμός απομάκρυνσης είναι μικρότερος, επιτυγχάνονται σε

σύντομο χρονικό διάστημα (λιγότερο από 8 ώρες), συγκεντρώσεις χρωμίου πλησίον των ορίων ανίχνευσης

#### 7.2.2.2. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης χρωμίου

Εξετάστηκε πως επηρεάζει η αρχική συγκέντρωση του χρωμίου (αρχική συγκέντρωση 5 και 7,5 mg/L Cr) κρατώντας τους υπόλοιπους παράγοντες σταθερούς (pH 5, Βάρος νανοσιδήρου 1 g/L). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.21.



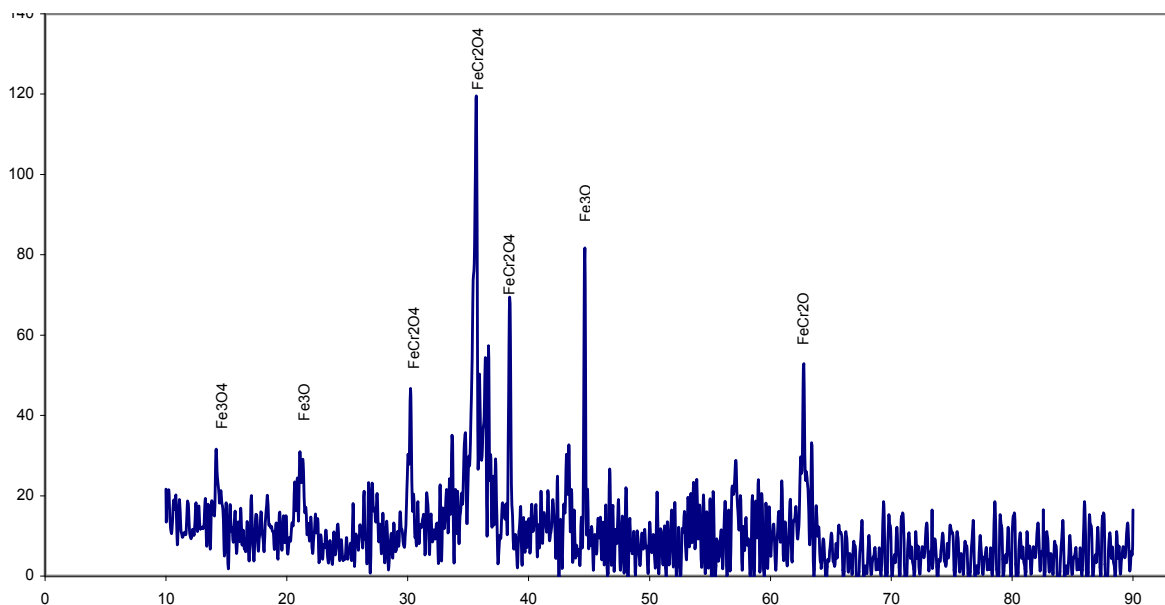
**Σχήμα 7.21.** Μεταβολή της ανάκτησης του χρωμίου σε συνάρτηση με το χρόνο επαφής και το pH (pH 5, Βάρος νανοσιδήρου 1 g/L)

Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, όπως αναμενόταν, με την προσθήκη μικρότερης ποσότητας χρωμίου στο διάλυμα, αλλά κρατώντας την ποσότητα του νανοσιδήρου και το pH σταθερά, επιτυγχάνεται ταχύτερη απομάκρυνση του χρωμίου στην υδατική φάση. Και στις δύο περιπτώσεις, η τελική συγκέντρωση του χρωμίου στην υδατική φάση είναι μικρότερη από τα όρια ανίχνευσης.



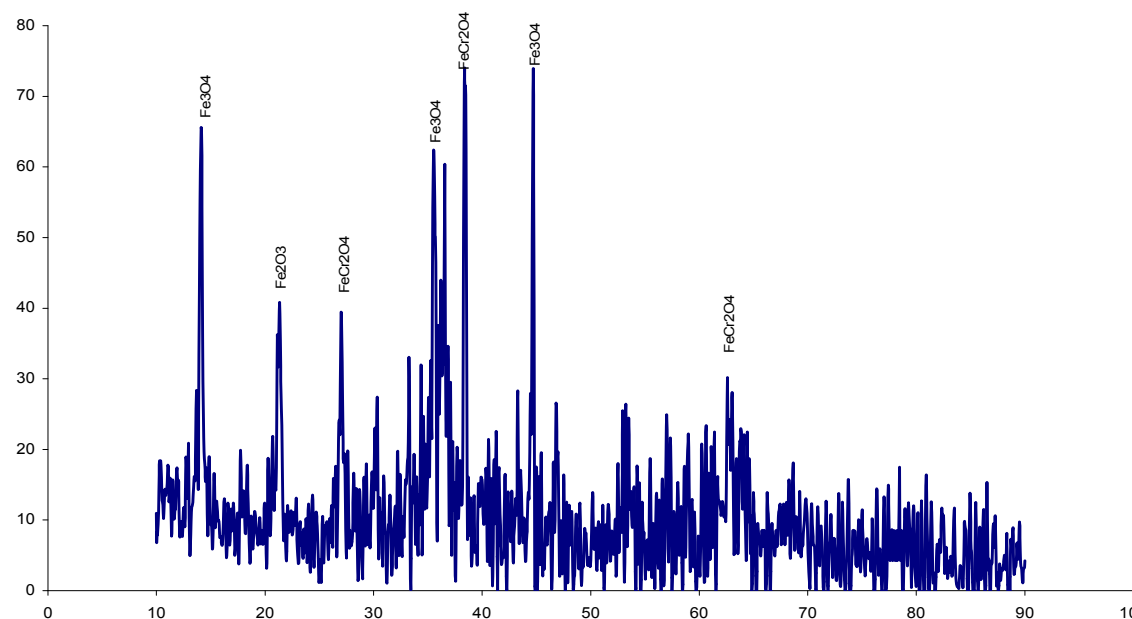
### 7.2.3. Ορυκτολογικές αναλύσεις στερεών με Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD)

Τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ των στερεών παρουσιάζονται στο παρακάτω ανάλογα με το pH στο περιβάλλον το οποίο διεξάχθηκε το πείραμα.



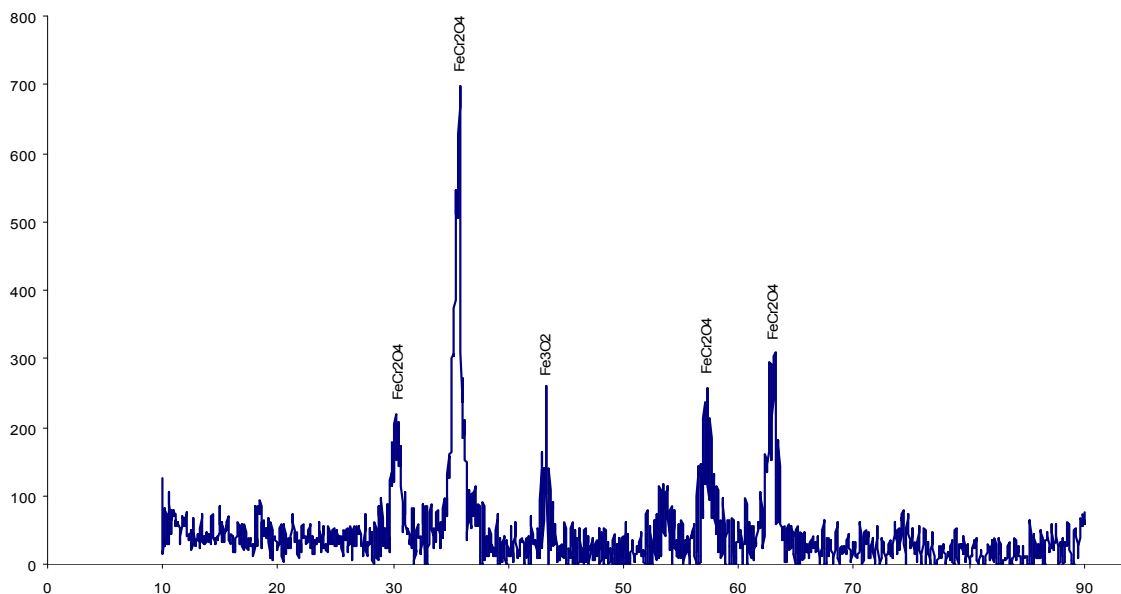
**Σχήμα 7.22.** Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ για pH=3 (Αρχική συγκέντρωση Cr 7.5 mg/L, Ποσότητα νανοσιδήρου 1 g/L)

Παρατηρείται ότι σε pH 3 στα στερεά κυριαρχούν οξειδία του σιδήρου (Μαγνητίτης Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> και Αιματίτης Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και το σύνθετο οξείδιο σιδήρου – χρωμίτη (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).



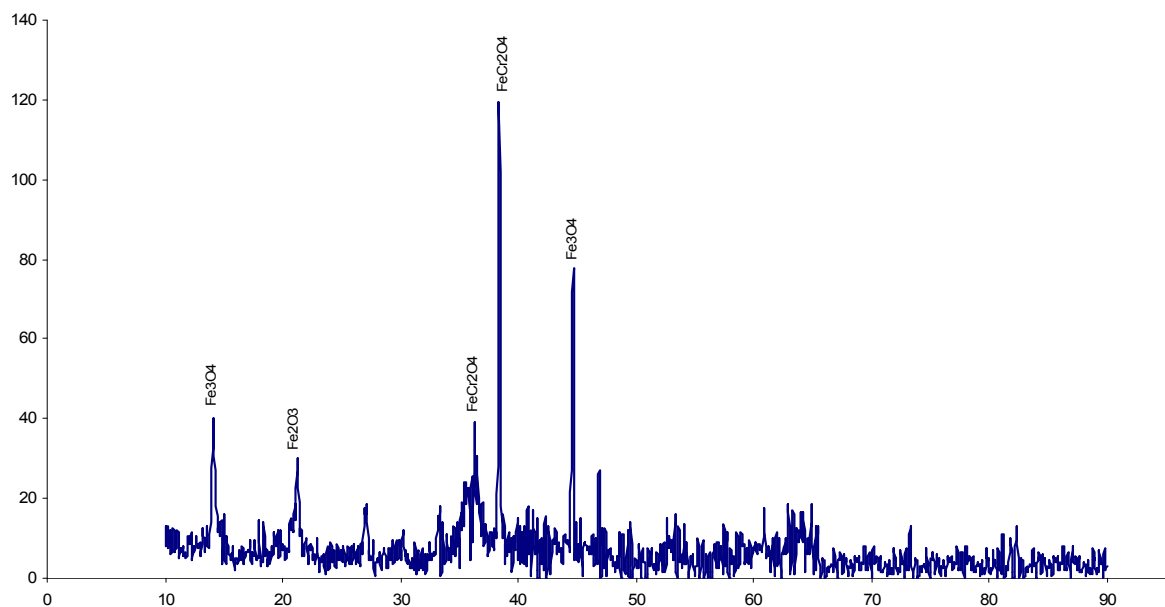
**Σχήμα 7.23.** Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ για pH=5 (Αρχική συγκέντρωση Cr 7.5 mg/L, Ποσότητα νανοσιδήρου 1 g/L)

Παρατηρείται ότι για pH 5 ανιχνεύθηκε μαγνητίτης και σύνθετο οξείδιο σιδήρου – χρωμίτη ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ).



**Σχήμα 7.24.** Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών X για pH=7 (Αρχική συγκέντρωση Cr 7.5 mg/L, Ποσότητα νανοσιδήρου 1 g/L)

Παρατηρείται ότι τα οξείδια του σιδήρου είναι λιγότερα από τα χαμηλότερα pH και αυξάνεται η παρουσία σύνθετου οξειδίου του σιδήρου – χρωμίτη ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ).



**Σχήμα 7.25.** Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών X για pH=9 (Αρχική συγκέντρωση Cr 7.5 mg/L, Ποσότητα νανοσιδήρου 1 g/L)

Στο pH=9 παρατηρείται ότι τα οξείδια του σιδήρου έχουν τις μικρότερες τιμές και ότι στο στερεό κυριαρχεί η παρουσία σύνθετου οξειδίου του σιδήρου – χρωμίτη ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ).

## 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν από την εκτέλεση της εργασίας αυτής συνοψίζονται στα εξής:

1. Είναι δυνατή η παραγωγή νανοδομημένου σιδήρου σε εργαστηριακή κλίμακα με αναγωγή χλωριούχων διαλυμάτων τρισθενούς σιδήρου με διάλυμα βοροϋδριδίου του νατρίου. Σύμφωνα με τα στοιχεία του χαρακτηρισμού με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, ο παραχθείς σίδηρος είχε μέγεθος κόκκων 30-100nm με σύνηθες μέγεθος περίπου 50nm.
2. Με την περίθλαση ακτίνων Χ αναγνωρίστηκε ως κύρια φάση μόνο ο σίδηρος, παρά το γεγονός ότι με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης αναγνωρίστηκαν οξειδία του σιδήρου, κυρίως μαγνητίτη.
3. Οι δοκιμές απομάκρυνσης χρωμίου από υδατικά διαλύματα έδειξαν ότι η συγκέντρωση του Cr μειώνεται δραστικά, σε όλες τις περιπτώσεις, τις 6 πρώτες ώρες της δοκιμής. Στη συνέχεια ανάλογα με το αρχικό pH, η συγκέντρωση μειώνεται σταδιακά μέχρι τιμές μικρότερες από τα όρια ανίχνευσης (1 ppb).
4. Σε χαμηλές τιμές pH (pH = 3), παρατηρείται ταχεία απομάκρυνση του χρωμίου το πρώτο χρονικό διάστημα (μέχρι την 1η ώρα), ενώ στη συνέχεια ο ρυθμός απομάκρυνσης μειώνεται και στο μέγιστο χρόνο επαφής η συγκέντρωση του χρωμίου στο διάλυμα παραμένει μεγαλύτερη από 0,25 ppm, γεγονός που αποδίδεται στη διαλυτότητα των παραγομένων στερεών σε αυτές τις συνθήκες.. Αντίθετα, σε pH 5 και 7, ενώ αρχικά ο ρυθμός απομάκρυνσης είναι μικρότερος, επιτυγχάνονται σε σύντομο χρονικό διάστημα (λιγότερο από 8 ώρες), συγκεντρώσεις χρωμίου πλησίον ή χαμηλότερα των ορίων ανίχνευσης.
5. Με την προσθήκη μικρότερης ποσότητας χρωμίου στο διάλυμα, αλλά ταυτόχρονα κρατώντας την ποσότητα του νανοσιδήρου και το pH σταθερά, επιτυγχάνεται ταχύτερη απομάκρυνση του χρωμίου στην υδατική φάση. Ακόμα όμως και στη μέγιστη συγκέντρωση χρωμίου που εξετάστηκε , η ποσότητα νανοσιδήρου που προστέθηκε ήταν αρκετή για να απομακρύνει πλήρως το χρώμιο από το διάλυμα.

6. Η εξέταση των στερεών που προέκυψαν μετά την εκτέλεση των δοκιμών απομάκρυνσης του χρωμίου από την υδατική φάση έδειξε ότι η κύρια φάση που σχηματίζεται είναι το σύνθετο οξειδίο σιδήρου - χρωμίου (χρωμίτης:  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ).
7. Επίσης ταυτοποιήθηκαν και οξειδία του σιδήρου (Μαγνητίτης:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  και Αιματίτης:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), η παρουσία των οποίων ήταν περισσότερο έντονη σε χαμηλές τιμές pH.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### A. Βιβλία και Άρθρα

- Ahn S.C., Oh S.-Y., Cha D.K., (2008). “Enhanced reduction of nitrate by zero-valent iron at elevated temperatures”, *J. Hazard. Mater.* 156, pp. 17–22.
- Barnhart, Joel (1997) “Occurrences, uses and properties of chromium”, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*
- Bing G., Zhaihui J., Tielong L., Xinhua Q. “Preparation of chitosan – stabilized Fe<sup>0</sup> nanoparticles for removal of hexavalent chromium in water”, *Science of the total Environment* 407 (2009)
- Bing G., Zhaihui J., Teilong L., Xinhua Q., “Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan – Fe<sup>0</sup> nanoparticles”, *Chemosphere* 75 (2009)
- Chen Yi-Ming, Li Chi-Wanf, Chen Shiao-Shing (2005) “Fluidized zero valent iron bed reactor for nitrate removal” *Chemosphere* 59, pp. 753-759
- Cheng, I.F., Muftikian, R., Fernando, Q., Korte, N., 1997. “Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron”. *Chemosphere* 35, pp. 2689–2695.
- Choe, S., Chang, Y.-Y., Hwang, K.-Y., Khim, J., 2000. “Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zerovalent iron.” *Chemosphere* 41, pp. 1307–1311.
- Chuan – Bao W., Wei-xian Z., ” Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete decoloration of TCE and PCB’s”, *Environmental Science & Technology*, Vol.31, No 7, 1997
- Dixit, S., and Hering, J.G. (2003). “Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility”, *Environ. Sci. Technol.* 37, p. 4182.
- Eary, L.E. and Rai, D. (1988) “Chromate Removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion”, *Environ. Sci. Technol*
- Elliott, D.W., and Zhang, W.X. Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment, *Environ. Sci. Technol.* 35, 4922, 2001.
- Elliott, D.W., Lie, H.L., and Zhang, W.X. Degradation of lindane by zero-valent iron Nanoparticles. *Journal of Environmental Engineering*, 135 (5), 317-324, 2009.

- Feng, J. and Lim, T-T. Pathways and kinetics of carbon tetrachloride and chloroform reductions by nano-scale Fe and Fe/Ni particles: comparison with commercial micro-scale Fe and Zn, *Chemosphere* 59, 1267–1277, 2005.
- Frost, R.L., Xi, Y., and He, H. Synthesis, characterization of palygorskite supported zero-valent iron and its application for methylene blue adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* (2009), doi:10.1016/j.jcis.2009.09.027
- Furukawa, Y., Kim, J.-W., Watkins, J., Wilkin, R.T., 2002. “Formation of ferrihydrite and associated iron corrosion products in permeable reactive barriers of zero-valent iron.” *Environ. Sci. Technol.* 36, pp. 5469–5475.
- Gustafsson, J.P. Visual MINTEQ, A geothermical Assessment Model for Environmental Systems.2003. Available at [www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq](http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq). Laubengayer, A.W. (1952) “New crystalline phases in the system Chromium(III) – Oxide – water”, *J. Am. Chem. Soc.*
- H. Zhou, Y. He, Y. Lan, J. Mao, S. Chen, “Influence of complex reagents on removal of chromium(VI) by zero – valent iron”, *Chemosphere* 72 (2008)
- He, F., Zhang, M., Qian, T. and Zhao, D. Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modelling. *Journal of Colloid and Interface Science* 334, 96–102, 2009.
- Huang C.-P., Wang H.-W., Chiu P.-C.,(1998) “Nitrate reduction by metallic iron”, *Water Res.* 32, 2257–2264.
- Jianseng C., Wei-Xian Z. (2005) ,”Stabilization of chromium ore processing residue (CORP) with nanoscale iron particles, *Journal of Hazardous Materials B*132 (2006)
- Joo,S.H. and Zhao, D. Destruction of lindane and atrazine using stabilized iron nanoparticles under aerobic and anaerobic conditions: Effects of catalyst and stabilizer. *Chemosphere*, 70(3), 418-425, 2008.
- Kanel, S.R., Manning, B., Charlet, L., and Choi, H. (2005). “Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.* 39, p. 1291.

- Kotas, J., Stasicka, Z. (2000) "Chromium occurrence in environment and methods of its speciation", *Environmental Pollution (Pol.)*
- Li, F., Vipulanandan, C., and Mohanty, K.K. Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. 223*, 103, 2003.
- Li, J., Li, Y and Meng, Q. 2009. "Removal of nitrate by zero-valent iron and pillared bentonite", *Journal of hazardous materials*, in press.
- Li, X.Q., Elliot, D.W. and Zhang, W.X. Zero valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 31, 4, 111-122, 2006.
- Liou Y.H., Lo S.L., Lin C.J., Hu C.Y., Kuan W.H., Weng S.C., (2005). "Methods for accelerating nitrate reduction using zerovalent iron at near-neutral pH: effects of H<sub>2</sub>-reducing pretreatment and copper deposition, *Environ. Sci. Technol.* 3, pp 9643–9648.
- Liu, Y.Q., Majetich, S.A., Tilton, R.D., Sholl, D.S., and Lowry, G.V. TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties, *Environ. Sci. Technol.* 39, 1338, 2005.
- Lowry, G.V., and Johnson, K.M., Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zero valent iron in a water/methanol solution, *Environ. Sci. Technol.* 38, 5208, 2004.
- Lukens,W., Nitsche, H., Rao, L.F., Shuh, D.K., and Mallouk, T.E. (2001). "Surface chemistry and electrochemistry of supported zero-valent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants", *Chem. Mater.* 13, p. 479.
- Mackenzie, R.C. (1970) "Diferencial Thermal Analysis" Academic Press, London
- Milligan, W.O., (1951) "Recent X-Ray diffraction studies on the hydrous oxides and hydroxides" *J. Phys. Chem.*
- Mondal, K., Jegadeesan, G., and Lelvani, S.B. (2004). "Removal of selenate by Fe and NiFe nanosized particles", *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, p. 4922.



- Morrison, S.J., Metzler, D.R., and Dwyer, B.P. (2002). "Removal of As, Mn, Mo, Se, U, V and Zn from groundwater by zero-valent iron in a passive treatment cell: Reaction progress modeling", *J. Contam. Hydrol.* 56, p. 99.
- Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F., (2001), Remedation technologies for metal – contaminated soils and groundwater: an evaluation, *Engineering Geology* 60
- Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., Sarathy, V., Baer, D.R., and Amonette, J.E. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry and kinetics, *Environ. Sci. Technol.* 39, 1221, 2005.
- Ponder, S.M., Darab, J.G., and Mallouk, T.E. (2000). "Remediation of Cr (IV) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron", *Environ. Sci. Technol.* 34, p. 2564.
- Ponder, S.M., Darab, J.G., Bucher, J., Caulder, D., Craig, I., Davis, L., Edelstein, N., Wilkin R.T. and McNeil M.S. (2003). "Laboratory evaluation of zero-valent iron to treat water impacted by acid mine drainage", *Chemosphere* 53, pp. 715-725.
- Rivero M. H., Marshall W. D., "Influence of various organic molecules on the reduction of hexavalent chromium mediated by zero – valent iron", *Chemosphere* 76 (2009)
- Rivero M. H., Marshall W. D., "Reduction of hexavalent chromium mediated by micro and nano sized mixed metallic particles", *Journal of hazardous materials* 169 (2009)
- Schrack, B., Blough, J.L., Jones, A.D., and Mallouk, T.E. Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel-iron nanoparticles, *Chem. Mater.* 14, 5140, 2002.
- Schrack, B., Hydutsky, B.W., Blough, J.T., and Mallouk, T.E.. Delivery Vehicles for Zerovalent Metal Nanoparticles in Soil and Groundwater. *Chem. Mater.* 16, 2187, 2004.
- Song, H., and Carraway, E., Reduction of chlorinated ethanes by nanosized zerovalent iron: kinetics, pathway, and effects of reaction conditions, *Environ. Sci. Technol.* 39, 6237–6245, 2005.

- Su, C., Puls, R.W., 2004. "Nitrate reduction by zerovalent iron: effects of formate, oxalate, citrate, chloride, sulfate, borate, and phosphate". *Environ. Sci. Technol.* 38, pp. 2715–2720.
- Sun, Y.P., Li, X-Q, Zhang, W.X and Wang, P, A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 308 (1-3), 60-66, 2007.
- Tiehm, A., Kraßnitzer, S., Koltypin, Y., and Gedanken, A. Chloroethene dehalogenation with ultrasonically produced air-stable nano iron, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, (5), 617-621, 2009.
- Üzüm, Ç., Shahwan, T., Eroğlu, A., Hallam, K.R., Scott, T.B. and Lieberwirth, I. Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  ions. *Applied Clay Science*, 172–181, 2009.
- Westerhoff, P., James, J., 2003. "Nitrate removal in zero-valent iron packed columns." *Water Res.* 37, 1818–1830.
- Wilkin, R.T., Puls, R.W., Sewell, G.W., 2003. "Long-term performance of permeable reactive barriers using zerovalent iron: geochemical and microbiological effects." *Ground Water* 41, pp. 493–503.
- Xiao-qin L., Wei-xian Z., " Sequestration of metal cations with zero-valent iron nanoparticles. A study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy", *J. Phys. Chem. C* 2007,111
- Yuan – Pang S., Xiao – qin L., Jiasheng C., Wei – xian Z., H.P. Wang, (2006), "Characterization of zero – valent iron nanoparticles" , *Advances in colloid and interface science* 120 (2006)
- Zhang, W.X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview, *J. Nanoparticle Res.* 5, 323, 2003.

## **B. Σελίδες από το διαδίκτυο :**

<http://www.certh.gr/FB1F6CF6.el.aspx> (Βασικές έννοιες στη νανοτεχνολογία)

<http://el.wikipedia.org/wiki/Χρώμιο> (“Χρώμιο” Βικιπαιδεία)

<http://www.geo.auth.gr/106/index.htm> (“Χρωμίτης”, Ορυκτολογία, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης)

<http://www.icdachromium.com> (“Chromium and its uses”, International Chromium Development Association)

[www.xromio.gr](http://www.xromio.gr) (“Μέταλλο Χρώμιο”, Ιστοσελίδα Κοινότητας Χρωμίου, Ν. Κοζάνης)

[http://www.chem.uoa.gr/qualli/qualli\\_C03\\_Cr.htm](http://www.chem.uoa.gr/qualli/qualli_C03_Cr.htm) (“Χρώμιο (Cr)”) Χημικά Χαρακτηριστικά και Χαρακτηριστικές αντιδράσεις κατιόντων, Τμήμα Χημείας, Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, )

[http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm) (Θωμαΐδης Ν. - Βαλαβανίδης Θ. – Ευσταθίου Κ. “Η χημική ένωση του μήνα : Εξασθενές Χρώμιο”, Τμήμα Χημείας, Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 11/2007

[http://www.iatronet.gr/article.asp?art\\_id=4904](http://www.iatronet.gr/article.asp?art_id=4904) (Δημητρόπουλος Εμμανουήλ, “Χρώμιο και αδυνάτισμα”, *iatronet*, 15/05/2008

<http://news.kathimerini.gr/4dcqi/ w articles ell 2 06/02/2009 302378> (Γιαννάρου Λίνα, “Ο Ασωπός βλάπτει σοβαρά την υγεία μας”, *Καθημερινή*, 06/02/2009)

<http://news.kathimerini.gr/4dcqi/ w articles ell 158978 18/02/2006 174369> (Ελαφρός Γιάννης, “Επικίνδυνο χρώμιο εισέβαλε στον υδροφόρο ορίζοντα” *Καθημερινή*, 18/02/2006)

<http://www.eufic.org/article/el/diet-related-diseases/deficiencies/artid/Chromium-in-the-diet-greek/> (“Το χρώμιο στη Διατροφή”, Food Today, 12/2008, Ευρωπαϊκό Συμβούλιο Πληροφόρησης για τα τρόφιμα)