

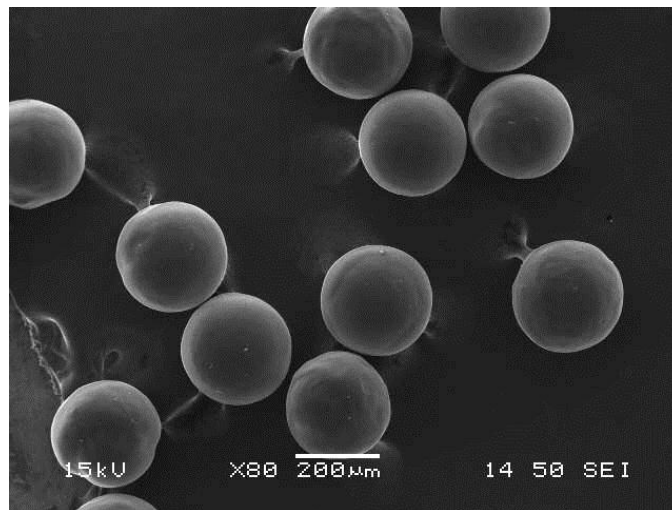


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΧΑΛΑΣΤΑΡΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ

*Σταθεροποίηση νανοσιδήρου σε κατιονικές ρητίνες για  
περιβαλλοντικές εφαρμογές*



Επιβλέπουσα: Νυμφοδώρα Παπασιώπη,  
Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα

Μάρτιος 2015



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΧΑΛΑΣΤΑΡΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ**

***Σταθεροποίηση νανοσιδήρου σε κατιονικές ρητίνες για  
περιβαλλοντικές εφαρμογές***

Επιβλέπουσα: Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Αναπληρώτρια  
Καθηγήτρια ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις: .03.2015

Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Αν. Καθηγήτρια:.....(Υπογραφή)

Άνθιμος Ξενίδης, Αν. Καθηγητής: .....(Υπογραφή)

Ιωάννης Πασπαλιάρης, Καθηγητής: .....(Υπογραφή)

Αθήνα

Μάρτιος 2015

*Η ανακάλυψη συνίσταται στο να βλέπεις αυτό που βλέπει ο καθένας και να σκέφτεσαι αυτό που δεν σκέφτεται κανένας.*

*Albert von Szent-Gyorgyi*

## **Πρόλογος**

Η παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα «Σταθεροποίηση νανοσιδήρου σε κατιονικές ρητίνες για περιβαλλοντικές εφαρμογές» πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Αρχικά, θα ήθελα πραγματικά να ευχαριστήσω την καθηγήτρια κυρία Νυμφοδώρα Παπασιώπη που επέβλεπε την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας μου και τον καθηγητή κύριο Άνθιμο Ξενίδη για την πολύτιμη βοήθειά τους στην οργάνωση των πειραμάτων, τις ειλικρινείς συμβουλές και γνώσεις που μου προσέφεραν όλο αυτό το χρονικό διάστημα που συνεργάστηκα μαζί τους, καθώς και για το χρόνο που αφιέρωσαν στην επεξεργασία και ανάλυση των αποτελεσμάτων της διπλωματικής μου εργασίας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ, θα ήθελα επίσης να δώσω στην υποψήφια διδάκτορα Κατερίνα Τόλη, για τη βοήθειά της στην καθημερινή εκτέλεση των πειραμάτων και την καθοδήγησή σε όλες τις εργασίες του εργαστηρίου. Πολύ σημαντική, όμως ήταν και η συμβολή όλων των ερευνητών και υποψήφιων διδασκόντων του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας που ήταν πάντα δίπλα μου με τη θερμή υποστήριξη τους και τη βοήθειά τους κάθε φορά που τη χρειαζόμουν. Πιο συγκεκριμένα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την διδάκτορα Χριστιάνα Μυστριώτη, και τους υποψήφιους διδάκτορες Κώστα Κόλλια και Λευκή Σακελλαρίου.

Τέλος, θα ήθελα να δείξω την απέραντη ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου και τον αδερφό μου, που με την καθημερινή τους συμπαράσταση και τη θετική τους σκέψη, συνέβαλαν στην ολοκλήρωση του στόχου μου.

## **Περιεχόμενα**

Πρόλογος .....	3
Λίστα Σχημάτων .....	7
Λίστα Πινάκων .....	10
Περίληψη .....	11
Abstract .....	12
1 Το πρόβλημα της ρύπανσης από το εξασθενές Χρώμιο Cr(VI) .....	14
Γενικά στοιχεία για την περιβαλλοντική χημεία του Χρωμίου, Cr .....	14
Χημεία του Χρωμίου .....	15
Χρήσεις του χρωμίου .....	16
Επιπτώσεις του Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία.....	17
Παρουσία Cr(VI) στο περιβάλλον .....	19
1.1.1 Φυσικά ορυκτά Cr(VI).....	19
1.1.2 Χρώμιο στον αέρα .....	19
1.1.3 Χρώμιο στα νερά .....	21
1.1.4 Χρώμιο στα εδάφη .....	22
1.1.5 Χρώμιο στα τρόφιμα .....	24
2 Γενικά για τον Στοιχειακό ΣίδηροZVI .....	25
Μέθοδοι σύνθεσης νανοσιδήρου και περιβαλλοντικές εφαρμογές .....	25
Μέθοδοι σύνθεσης νανοσιδήρου – οι κύριες– παραλλαγές .....	30
2.1.1 Τρόπος παραγωγής νανοσιδήρου με βοροϋδρίδιο.....	30
Αντίδραση χλωριωμένων διαλυτών με νανομέταλλα.....	31
Σε ποιους ρύπους είναι δραστικός ο μηχανισμός δράσης.....	32
Οξειδωτική δράση στοιχειακού σιδήρου .....	33
Πώς χρησιμοποιείται – επί τόπου έγχυση.....	34
Κινητικότητα των νανοσωματιδίων .....	35
Σταθεροποίηση .....	36
Γήρανση.....	38
Νανοσωματίδια σιδήρου ενσωματωμένα σε ρητίνη .....	38
3 Ιοντοανταλλαγή .....	40
Φαινόμενο Ιοντοανταλλαγής.....	40

3.1.1	Ζεόλιθοι.....	41
3.1.2	Ρητίνες.....	43
	Κατηγορίες συνθετικών ιονανταλλακτικών ρητινών.....	45
3.1.3	Ισχυρά κατιονικές ρητίνες.....	47
	Σταθεροποίηση νανοσιδήρου σε πορώδη μέσα.....	48
4	Κινητική σε πορώδη μέσα.....	50
5	Υλικά και μέθοδοι.....	54
	Υλικά	54
	Ενσωμάτωση νανοσωματιδίων σιδήρου σε κατιονικές ρητίνες. Αρχικές δοκιμές.	55
5.1.1	Φόρτιση της ρητίνης με σίδηρο, $Fe^{+3}$ (R- $Fe_{ads}$ ).....	57
5.1.2	Σχηματισμός νανοσωματιδίων σιδήρου ενσωματωμένα στη ρητίνη, (R-nFe).....	57
5.1.3	Δοκιμές αναγωγής εξασθενούς χρωμίου.....	58
	Κινητική μελέτη της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου από νανοσίδηρο ενσωματωμένο σε ρητίνη DOWEX-50W-X2.....	59
5.1.4	Επίδραση pH.....	60
5.1.5	Αλλαγή συγκέντρωσης Cr(VI).....	61
5.1.6	Αλλαγή θερμοκρασίας.....	61
5.1.7	Αλλαγή ποσότητας ρητίνης.....	61
	Μέθοδοι χαρακτηρισμού στερεών και διαλυμάτων.....	61
5.1.8	Χαρακτηρισμός ρητινών.....	61
5.1.9	Χαρακτηρισμός διαλυμάτων.....	63
6	Παρουσίαση των αποτελεσμάτων.....	65
	Ενσωμάτωση νανοσωματιδίων σιδήρου σε κατιονικές ρητίνες. Αρχικές δοκιμές.	65
6.1.1	Χαρακτηριστικά των δύο ρητινών.....	65
6.1.2	Προσρόφηση τρισθενούς σιδήρου στις δύο ρητίνες.....	67
6.1.3	Αναγωγή προσροφημένου τρισθενούς σιδήρου με φυτικά εκχυλίσματα και γαλλικό οξύ.....	68
6.1.4	Αρχικές δοκιμές αναγωγής εξασθενούς χρωμίου.....	70
	Κινητική αναγωγής του Cr(VI) με n $Fe_{ads}$ ενσωματωμένο σε ρητίνη DOWEX.....	73
6.1.5	Εισαγωγή.....	73
6.1.6	Επίδραση pH.....	73

6.1.7	Επίδραση συγκέντρωσης Cr(VI) .....	75
6.1.8	Επίδραση ποσότητας ρητίνης .....	78
6.1.9	Επίδραση θερμοκρασίας.....	80
6.1.10	Επιβεβαίωση ελέγχοντος σταδίου με βάση το κριτήριο Wiesz-Prater ..	83
	Χαρακτηρισμός των ρητινών .....	85
6.1.11	Ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) .....	85
6.1.12	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	87
7	Συμπεράσματα και προτάσεις για συνέχιση της έρευνας .....	91
	Κύρια συμπεράσματα .....	91
	Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας .....	92
8	Βιβλιογραφικές Αναφορές.....	93
	Ξενόγλωσσες.....	93
	Ελληνόγλωσσες.....	97
	Ιστοσελίδες.....	98
9	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....	99

## Λίστα Σχημάτων

Σχήμα 1.1 Φάσμα χρωμάτων χρωμίου .....	14
Σχήμα 1.2 Μορφές χρωμίου .....	15
Σχήμα 1.3 Διάγραμμα Frost .....	16
Σχήμα 1.4 Κατανομή ολικού χρωμίου στα εδάφη της Ευρώπης (πηγή: Salminen, 2005).....	23
Σχήμα 2.1 Δομή πυρήνα-κελύφους Σιδήρου (Cooket. al., 2009).....	27
Σχήμα 2.2 Ρόλος του στοιχειακού σιδήρου $Fe^0$ στην αντίδραση Fenton (Keenan et al., 2008) .....	34
Σχήμα 3.1 Ιοντική ανταλλαγή (HelfferichF.).....	41
Σχήμα 3.2 Γενική σύνθεση ρητινών (HarlandC.E., 1994) .....	43
Σχήμα 3.3 Απεικόνιση κατιονικής – ανιονικής ρητίνης (WET, 2012).....	44
Σχήμα 3.4 Δομή ιοντοαλλακτικής ρητίνης (HelfferichF., 1959) .....	45
Σχήμα 3.5 Κατιονική ρητίνη (WET, 2012).....	46
Σχήμα 4.1. Μεταφορά μάζας και στάδια της αντίδρασης σε ένα πορώδες σφαιρικό σωματίδιο (Fogler, 2005).....	51
Σχήμα 5.1. Δομή γαλλικού οξέος .....	54
Σχήμα 5.2 Παρασκευή εκχυλίσματος τσαγιού.....	55
Σχήμα 5.3 Στάδια δημιουργίας ρητίνης με Γαλλικό οξύ .....	55
Σχήμα 5.4 Διάγραμμα ροής της πρώτης σειράς δοκιμών.....	56
Σχήμα 5.5 Μορφή αρχικής ρητίνης Dowex και Lewatit αντίστοιχα (1α, 1β) και ρητίνης Dowex και Lewatit μετά από ανάδευση με $FeCl_3$ αντίστοιχα (2α, 2 β).....	57
Σχήμα 5.6 Αλλαγή χρώματος ρητίνης ύστερα από ανάδευση με (α) τσάι, (β) κρασί, (γ) ρόδι, (δ) γαλλικό οξύ .....	58
Σχήμα 5.7 Διάγραμμα ροής $2^{ns}$ σειράς πειραμάτων κινητικής μελέτης της αναγωγής του $Cr(VI)$ με ρητίνη Dowex 50WX2.....	60
Σχήμα 5.8 (α),(β) Λειοτριβημένο δείγμα ρητίνης r-Fe, r-nFe αντίστοιχα (γ) Δειγματοφορέας XRD .....	62
Σχήμα 5.9 Φασματοσκόπιο φθορισμού ακτίνων Χ SPECTROXEPUS και συσκευή συμπίεσης ταμπλετών.....	63
Σχήμα 5.10 (α) δειγματοφορείς SEM, (β) Δείγμα εγκιβωτισμένο σε ρητίνη.....	63
Σχήμα 5.11 (α) δείγματα ανάλυσης $Cr(VI)$ με την μέθοδο USEPA 7196a ((β)) δειγματοφορέας φασματοφωτομετρικού οργάνου για κυψελίδες 1cm*1cm(γ) φασματοφωτόμετρο UV-VIS.....	64
Σχήμα 6.1 Δομή ισχυρά κατιονικής ρητίνης (Dow, 2014).....	65
Σχήμα 6.2. Δομή ιοντο ανταλλακτών τύπου γέλης (gel) ή μακροπορώδους (Hubicki and Kořodová, 2012).....	66
Σχήμα 6.3. Αναγωγή του χρωμίου με τον Fe που έχει προσροφηθεί στις δύο ρητίνες και αναχθεί με πράσινο τσάι και γαλλικό οξύ. Πειράματα με ανάμιξη 1 g ξηρής ρητίνης ανά λίτρο διαλύματος $Cr(VI)$ (0.42 mM). Ποσότητα Fe ανά λίτρο διαλύματος: με Lewatit:0.98 mM, με Dowex 1.92 mM.....	71
Σχήμα 6.4. Αναγωγή του χρωμίου με τον Fe που έχει προσροφηθεί στις δύο ρητίνες και αναχθεί με (α) πράσινο τσάι και (β) γαλλικό οξύ. Πειράματα με αναλογία 1 mol Fe/mol $Cr(VI)$ .....	73



Σχήμα 6.5 Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) σε συνάρτηση με τον χρόνο σε διαφορετικά αρχικά pH. Τα σημεία αντιστοιχούν στη μέση τιμή πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν.....	74
Σχήμα 6.6 Συγκέντρωση Cr(VI) σε συνάρτηση με τον χρόνο στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετική αρχική συγκέντρωση Cr(VI).....	76
Σχήμα 6.7. Αναπαράσταση των πειραματικών δεδομένων με διαφορετική αρχική συγκέντρωση Cr(VI) σε διάγραμμα $\ln CCo$ ως προς χρόνο $t$ για έλεγχο της ισχύος κινητικής 1 <sup>ης</sup> τάξης.....	76
Σχήμα 6.8. Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις υπολογιζόμενες κινητικές καμπύλες 1 <sup>ης</sup> τάξης με $k_1=0.0791 \text{ min}^{-1}$ .....	77
Σχήμα 6.9 Συγκέντρωσης Cr(VI) σε συνάρτηση με τον χρόνο με διαφορετικές ποσότητες ρητίνης.....	78
Σχήμα 6.10 Αναπαράσταση των πειραματικών δεδομένων με διαφορετική ποσότητα ρητίνης σε διάγραμμα $\ln CCo$ ως προς χρόνο $t$ για έλεγχο της ισχύος κινητικής 1 <sup>ης</sup> τάξης.....	79
Σχήμα 6.11. Λογάριθμος της κινητικής σταθεράς πρώτης τάξης $k_1$ συναρτήσει του λογαρίθμου της συγκέντρωσης της ρητίνης $C_R$ (σε g dR/L).....	80
Σχήμα 6.12 Απεικόνιση της συγκέντρωσης Cr(VI) σε συνάρτηση με τον χρόνο σε διαφορετικές θερμοκρασίες.....	81
Σχήμα 6.13. Αναπαράσταση των πειραματικών δεδομένων σε διαφορετικές θερμοκρασίες σε διάγραμμα $\ln CCo$ ως προς χρόνο $t$ για έλεγχο της ισχύος κινητικής 1 <sup>ης</sup> τάξης.....	82
Σχήμα 6.14. Διάγραμμα $\ln(k_1)$ ως προς $1/T$ .....	83
Σχήμα 6.15 Ακτινογραφήματα συγκριτικά της ρητίνης ως έχει, της ρητίνης μετά την ανάδευση με το τριχλωριούχο σίδηρο και της ρητίνης μετά την ανάδευση με γαλλικό οξύ.....	85
Σχήμα 6.16 Ακτινογραφήματα XRD ισχυρώς κατιονικής ρητίνης πολυστυρενίου (Hebei Resin) (α) Αρχική ρητίνη (β) ρητίνη μετά την προσρόφηση σιδήρου και την αναγωγή του προσροφημένου σιδήρου σε στοιχειακό, $Fe^0$ , με $NaBH_4$ , (γ) ρητίνη μετά την αντίδραση με Cr(VI) (Fu et al, 2013).....	86
Σχήμα 6.17 Μικροφωτογραφίες SEM της ρητίνης Dowex 50WX2. (α1), (α2) αρχική ρητίνη, (β1), (β2) ρητίνη με προσροφημένο τρισθενή σίδηρο (R-Fe <sub>ads</sub> ), (γ1), (γ2) ρητίνη με ενσωματωμένα νανοσωματίδια σιδήρου (R-nFe).....	87
Σχήμα 6.18 Αναλύσεις EDS ρητίνης Dowex 50WX2. (α1), (α2) αρχική ρητίνη, (β1), (β2) ρητίνη με προσροφημένο τρισθενή σίδηρο (R-Fe <sub>ads</sub> ), (γ1), (γ2) ρητίνη με ενσωματωμένα νανοσωματίδια σιδήρου (R-nFe).....	89
Σχήμα 6.19 Μικροφωτογραφίες SEM της εγκιβωτισμένης ρητίνης Dowex 50WX2. (α1), (α2) ρητίνη με ενσωματωμένα νανοσωματίδια σιδήρου (R-nFe), (β1), (β2) ρητίνη με ενσωματωμένα νανοσωματίδια σιδήρου μετά από ανάδευση με χρώμιο (R-nFe-Cr).....	90
Σχήμα 6.20. Μικροαναλύσεις EDS των φωτεινών σημείων σε δείγμα εγκιβωτισμένης Dowex με ενσωματωμένα νανοσωματίδια σιδήρου μετά από ανάδευση με χρώμιο (R-nFe-Cr).....	90
Σχήμα 9.1 Ο θάλαμος του περιθλασίμετρου ακτίνων-X σκόνης D5005 της εταιρείας SIEMENS.....	99

## Σταθεροποίηση νανοσιδήρου σε κατιονικές ρητίνες για περιβαλλοντικές εφαρμογές

Σχήμα 9.2 Κρυσταλλογραφικά επίπεδα και προσπίπτουσες ακτινοβολίες .....	100
Σχήμα 9.3 Σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο–μικροαναλυτής με φασματόμετρο διασποράς των ενεργειών των ακτίνων-Χ (SEM-EDS).....	101
Σχήμα 9.4 Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF .....	104

## Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1.1 Επίπεδα χρωμίου στα περιβαλλοντικά μέσα και στα τρόφιμα [1]: EPA,1985 [2]: Krystek & Ritsema, 2007, [3] IARC, 2012, [4]: Γιαννουλόπουλος & Γκιντώνη 2008, [5] Vassilatos et al. 2008, [6] Salminen, 2005 .....	20
Πίνακας 3.1 Πρότυπο οξειδοαναγωγικών δυνατοτήτων ( $E^0$ ) σε υδατικά διαλύματα σε 25°C (O'Carroll et al, 2012) .....	42
Πίνακας 5.1 Συνθήκες λειτουργίας και παράμετροι.....	59
Πίνακας 6.1 Συγκριτικά χαρακτηριστικά ρητινών Lewatit Monoplus SP112 και της ρητίνης Dowex 50WX2 .....	66
Πίνακας 6.2 Αποτελέσματα προσρόφησης τρισθενούς σιδήρου. Ιδιότητες διαλύματος μετά την προσρόφηση και υπολογιζόμενη προσρόφηση σιδήρου (III).....	67
Πίνακας 6.3 Χημικές μορφές του Fe(III) σε διάλυμα $FeCl_3$ 0.05 M (υπολογισμοί με Visual Minteq 3.1) .....	68
Πίνακας 6.4 Συγκεντρώσεις πολυφαινολών στα εκχυλίσματα και στο διάλυμα αναγωγής..	68
Πίνακας 6.5 Χαρακτηριστικά διαλύματος μετά την επεξεργασία αναγωγής του προσροφημένου Fe(III). Ρητίνη Lewatit. Προσροφημένος Fe(III) 27.72 mg/g wR (wet resin). S/L=80 g R /L .....	69
Πίνακας 6.6 Χαρακτηριστικά διαλύματος μετά την επεξεργασία αναγωγής του προσροφημένου Fe(III). Ρητίνη Dowex 50WX2. Προσροφημένος Fe(III) 21.58mg/g wR (wet resin). S/L=80 g R /L.....	69
Πίνακας 6.7 Περιεκτικότητα προσροφημένου Fe στις δύο ρητίνες με βάση αναφοράς το υγρό και το ξηρό τους βάρος (μετά την επεξεργασία με το διάλυμα πολυφαινολών).....	71
Πίνακας 6.8 Τιμές της κινητικής σταθεράς πρώτης τάξης $k_1$ με βάση τα δεδομένα σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI).....	77
Πίνακας 6.9 Τιμές της κινητικής σταθεράς πρώτης τάξης $k_1$ με βάση τα δεδομένα σε διαφορετικές αρχικές ποσότητες ρητίνης.....	79
Πίνακας 6.10 Τιμές της κινητικής σταθεράς πρώτης τάξης $k_1$ στις διαφορετικές θερμοκρασίες (σε βαθμούς Kelvin).....	82
Πίνακας 6.11. Τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του κριτηρίου Weisz-Prater.....	84

## Περίληψη

Αντικείμενο αυτής της διπλωματικής είναι η ανάπτυξη καινοτόμων νανοϋλικών, τα οποία να συνδυάζουν υψηλή δραστικότητα και αποτελεσματικότητα σε διάφορα είδη ανόργανων ρύπων, καθώς και καλές υδραυλικές ιδιότητες, με στόχο την αξιοποίησή τους ως πληρωτικό υλικό σε διάφορες διατάξεις επεξεργασίας νερών μέσω σταθερής κλίνης, π.χ. φίλτρα βιομηχανικής ή οικιακής χρήσης, περατά διαφράγματα επεξεργασίας ρυπασμένων υπόγειων ή επιφανειακών νερών, κ.ο.κ.

Τα υλικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία υδάτων που περιέχουν διάφορα είδη ρύπων, όπως ανόργανους ή οργανικούς ρύπους που πρέπει να αναχθούν για να απομακρυνθούν αποτελεσματικά από τα ύδατα, π.χ. Cr(VI) που πρέπει να αναχθεί σε Cr(III).

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων σιδήρου σε πορώδη υλικά. Εξετάστηκαν δύο είδη ρητινών με κατιονική ανταλλακτική ικανότητα η Dowex W50X2 και η Lewatit Monoplus SP112, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται συνέργεια του υποστρώματος και των νανοσωματιδίων σιδήρου για την ταυτόχρονη απομάκρυνση κατιονικών ρύπων με προσρόφηση και ρύπων που απαιτούν αναγωγικές συνθήκες. Στη συνέχεια αξιολογήθηκε η αναγωγική τους ικανότητα για τον καθαρισμό ρυπασμένων υδάτων με εξασθενές χρώμιο.

Η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων σιδήρου στις κατιονικές ρητίνες πραγματοποιήθηκε αρχικά με την προσρόφηση τρισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}^{3+}$ ) στη ρητίνη ( $\text{R-Fe}_{\text{ads}}$ ). Στη συνέχεια η ρητίνη με τον προσροφημένο σίδηρο ( $\text{R-Fe}_{\text{ads}}$ ) αναμίχθηκε με αναγωγικό διάλυμα (φυτικά εκχυλίσματα/ διάλυμα γαλλικού οξέος) για την σύνθεση των νανοσωματιδίων σιδήρου ( $\text{R-nFe}$ ). Με βάση τα αποτελέσματα του πρώτου κύκλου δοκιμών επιλέχθηκε η ρητίνη Dowex 50WX2 ως πορώδες υπόστρωμα και το γαλλικό οξύ για την αναγωγή του προσροφημένου  $\text{Fe}^{3+}$ .

Στην δεύτερη ενότητα δοκιμών μελετήθηκε η κινητική της αναγωγής του Cr(VI). Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν το pH, η συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα, η ποσότητα ρητίνης και η θερμοκρασία. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα προσδιορίστηκε ότι η αναγωγή του Cr(VI) ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση του Cr(VI) και ως προς την ποσότητα της ρητίνης (δηλαδή την ποσότητα του ενσωματωμένου νανοσιδήρου) σε επαφή με το διάλυμα. Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης προσδιορίστηκε ίση με 33.24 kJ/mol, τιμή η οποία υποδεικνύει ότι το βραδύ στάδιο της αντίδρασης είναι η διάχυση μέσα από το πορώδες των σωματιδίων της ρητίνης.

## **Abstract**

Title of Diploma Thesis:

“Fixation of nanoscale iron (nFe) on resin granules for environmental applications”

Zero valent iron (ZVI) is considered as a very efficient reagent and has been used for the remediation of contaminated natural waters or industrial effluents for a very wide spectrum of contaminants, both organics and inorganics. At nanoscale, ZVI effectiveness is strongly enhanced, but there are many difficulties in the management and final disposal of the resulting colloidal suspension. On the other hand, nZVI cannot be used for the treatment of contaminated water under flow conditions, e.g. through a permeable reactive barrier or a filter consisting of a permeable reactive bed. For this reason intense research has been recently initiated to obtain the fixation of nanoscale ZVI on the matrix of a permeable granular material. The objective of the research carried out in the framework of the Diploma thesis is to obtain the fixation of nZVI particles on the matrix of a resin and evaluate the performance of this composite material for the removal of Cr(VI) from contaminated waters.

The experimental work was carried out in two phases. The first phase involved the comparison of two cationic resins: Lewatit Monoplus SP112 and Dowex 50WX2, for the adsorption of Fe(III), and four polyphenol solutions i.e. Green Tea extract, pomegranate juice, red wine and gallic acid, for the reduction of adsorbed iron to the elemental state, nFe(0).

The second phase was focused to the investigation of Cr(VI) reduction kinetics using the nanoiron loaded resins. The experiments were carried out using the Dowex resin, which was treated with gallic acid for the reduction of adsorbed iron. The parameters investigated included solution pH, concentration of Cr(VI), amount of resin and temperature. It was found that the reduction of Cr(VI) follows first order kinetics with respect to Cr(VI) concentration and resin amount in the aqueous solution. The activation energy was determined equal to 33.24 kJ/mol. This value indicates that the slow step in the reaction is the diffusion of chromate ions through the porosity of resin particles to reach the incorporated nFe nanoparticles.

## **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## 1 Το πρόβλημα της ρύπανσης από το εξασθενές Χρώμιο Cr(VI)

### 1.1 Γενικά στοιχεία για την περιβαλλοντική χημεία του Χρωμίου, Cr

Το χρώμιο είναι το 24<sup>ο</sup> στοιχείο του περιοδικού πίνακα, ανάμεσα στο Βανάδιο και το Μαγγάνιο με μέσο ατομικό βάρος 51,996. Έχει θερμοκρασία τήξης 1857°C και θερμοκρασία βρασμού 2672°C. Το σύμβολό του είναι "Cr". Αποτελεί το 21<sup>ο</sup> πιο συχνά ευρισκόμενο χημικό στοιχείο στο φλοιό της Γης, με μια μέση περιεκτικότητα 100ppm. Τα φυσιολογικά επίπεδά του στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται στην περιοχή 1 - 10 µg/L, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή 0,4 - 8 µg/L. Στον αέρα βρίσκεται σε συγκεντρώσεις <0,1 µg/m<sup>3</sup>. Η περιεκτικότητα των περισσότερων πετρωμάτων σε χρώμιο κυμαίνεται από 5 - 1800 mg/kg. Στα περισσότερα εδάφη υπάρχει σε χαμηλές περιεκτικότητες (2-60 mg/kg). Μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό είναι διαθέσιμο στα φυτά (μέχρι 0,19 mg/kg) και δεν έχει διευκρινιστεί επαρκώς το κατά πόσο το χρώμιο είναι γι' αυτά ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο. Στα εδάφη, οι συγκεντρώσεις του χρωμίου κυμαίνονται από 5 έως 3000 µg/g, ενώ στα φυσικά νερά από 0.1 έως 0.5 mg/L (Taylor, 1997).



Σχήμα 1.1 Φάσμα χρωμάτων χρωμίου

Το χημικό αυτό στοιχείο πήρε το όνομα του από την ελληνική λέξη «χρώμα», καθώς τα χρώματα των ενώσεων του χρωμίου και των διαλυμάτων τους ουσιαστικά καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα: από το ιώδες (άλατα του Cr(III)) έως το βαθύ κόκκινο (ορισμένες ενώσεις του Cr(VI)). Το χρωμικά άλατα είναι κρυσταλλικά στερεά με κίτρινο (π.χ.  $K_2CrO_4$ ) έως βαθύ ερυθρό χρώμα (π.χ.  $Ag_2CrO_4$ ). Τα διχρωμικά άλατα έχουν κατά κανόνα πορτοκαλί χρώμα. Διαφορετικό χρώμα μπορεί να έχουν χρωμικά και διχρωμικά άλατα εγχρώμων κατιόντων.

Αναφέρονται ενώσεις του χρωμίου με αριθμούς οξειδωσης από -1 έως +6, ωστόσο οι πιο συνηθείς είναι οι ενώσεις του δισθενούς χρωμίου Cr(II) (ισχυρό αναγωγικό,

ασταθής 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).

Κύριο ορυκτό από το οποίο εξάγεται το μέταλλο είναι ο χρωμίτης,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , όπου το χρώμιο βρίσκεται στη σταθερή του οξειδωτική κατάσταση Cr(III). Η μορφή αυτή του χρωμίου είναι αδιάλυτη και δύσκολη στην επεξεργασία του. Για το λόγο αυτό, το χρώμιο μετατρέπεται στην οξειδωτική κατάσταση Cr(VI), η οποία είναι αρκετά πιο διαλυτή. Αυτή η μετατροπή επιτυγχάνεται με την προσθήκη είτε  $\text{NaCO}_3$  είτε  $\text{CaCO}_3$  στο μέταλλευμα, κάτω από υψηλές θερμοκρασίες και οδηγεί σε υψηλά pH. Η μορφή του εξασθενούς χρωμίου αποτελεί ένα ισχυρό οξειδωτικό, το οποίο τείνει συνήθως να αναχθεί υπό κανονικές συνθήκες.

Το μεγαλύτερο μέρος του χρωμίου στο έδαφος βρίσκεται σε τρισθενή μορφή. Υπάρχει, όμως ένας αριθμός σπανιότερων ορυκτών, τα οποία είναι τα χρωμικά άλατα, με αντιπροσωπευτικότερο τον κροκοϊτή,  $\text{PbCrO}_4$ . Στην περίπτωση αυτή, το χρώμιο βρίσκεται στην εξασθενή οξειδωτική του μορφή, Cr(VI). Η τοξικότητα του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεών του είναι σημαντική. Ιδιαίτερα τοξικές θεωρούνται οι ενώσεις του Cr(VI), δηλαδή το χρωμικό οξύ και τα παράγωγά του.

## 1.2 Χημεία του Χρωμίου

Γενικά, το χρώμιο έχει 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.

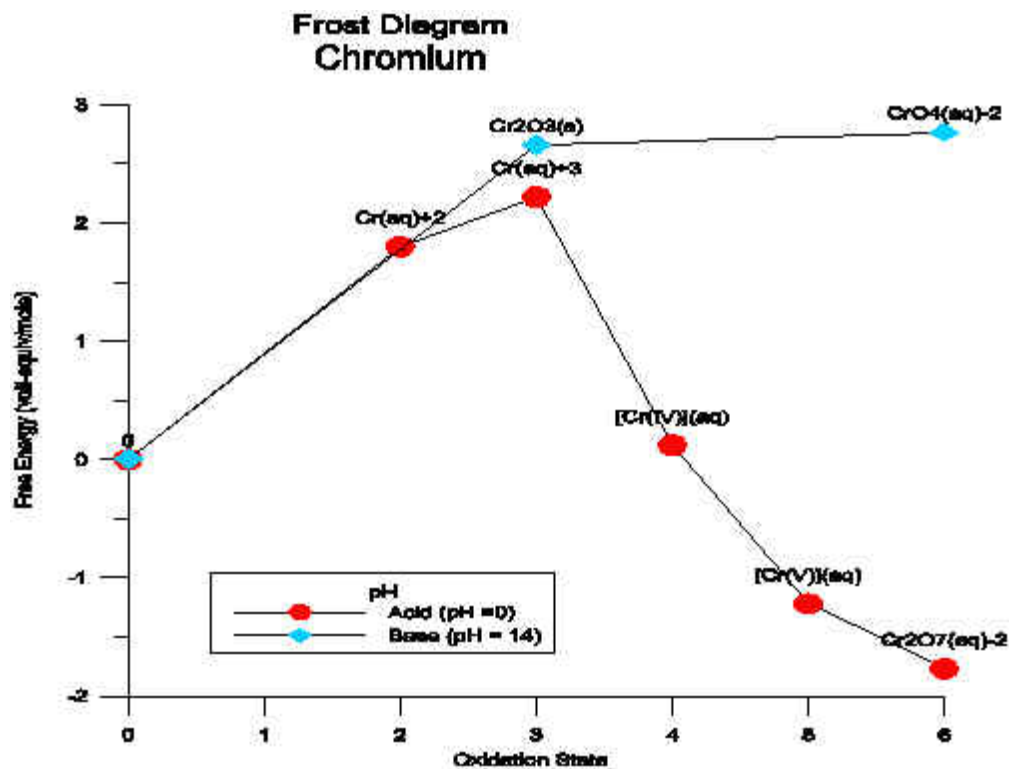


Σχήμα 1.2 Μορφές χρωμίου



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. Πιο συγκεκριμένα, το Cr(II) είναι 100 φορές λιγότερο τοξικό και 1000 φορές λιγότερο μεταλλαξιογόνο (Roy et al, 2013). Όριο για το πόσιμο νερό έχει θεσπιστεί για το συνολικό χρώμιο και ορίζεται στα 50 µg/L (Gheju, 2011).

Γενικά, η ρύπανση με βαρέα μέταλλα δημιουργεί μεγαλύτερο πρόβλημα από την ρύπανση από οργανικούς ρύπους. Αυτό συμβαίνει, γιατί τα μέταλλα δεν είναι βιοδιασπώμενα και έτσι συσσωρεύονται στους ιστούς των οργανισμών προκαλώντας προβλήματα υγείας (Gheju, 2011).



Σχήμα 1.3 Διάγραμμα Frost

### 1.3 Χρήσεις του χρωμίου

Η μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίου χρησιμοποιείται στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα. Με προσθήκη χρωμίου σε ποσοστό 13% (κατ' ελάχιστο), το οποίο μπορεί να αυξηθεί μέχρι 30%, οι χρωμοχάλυβες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με τον κοινό χάλυβα στη διάβρωση και στην οξείδωση σε φυσικό και αστικό περιβάλλον. Το χρώμιο σχηματίζει μια αδρανή επικάλυψη Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, απρόσβλητη από το νερό και τον αέρα, αλλά ταυτόχρονα εξαιρετικά λεπτή, ώστε το κράμα να μην χάνει τη λάμψη του (Ashby & Jones, 1998).

Οι ευρύτερες χρήσεις του χρωμίου είναι οι εξής:

- Μεταλλουργία (ποσοστό 67-75%), παραγωγή σιδηροχρωμίου, χρωμοχάλυβα, κραμάτων (Fe-Ni, Cu-Cr)
- Χημική βιομηχανία (ποσοστό 11 – 15%), χρωμιούχα άλατα, επιχρωμιώσεις, χρωματοουργία, υφαντουργία κ.α.
- Πυρίμαχα υλικά (ποσοστό 11 – 18%), π.χ. πυρίμαχα τούβλα με Mg
- Άμμοι χυτηρίων (ποσοστό 3%), 0.2 – 0.4 mm στα χυτήρια αντί ζιρκονίου

Ως συνέπεια της ευρείας βιομηχανικής χρήσης του χρωμίου, το στοιχείο αυτό, έχει εξελιχθεί σε σοβαρό ρύπο των φυσικών οικοσυστημάτων, καθώς το χρώμιο διαφεύγει σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα βιομηχανικά απόβλητα. Η ρύπανση των φυσικών οικοσυστημάτων με χρώμιο αποτελεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία (Mohan & Pittman, 2006).

#### **1.4 Επιπτώσεις του Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία**

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει αναγνωριστεί η αρνητική επίδραση που έχει η υψηλή 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 την εμφάνιση διάφορων ασθενειών που παρουσίαζαν αυξημένη συχνότητα σε συγκεκριμένες περιοχές που ήταν ρυπασμένες με χρώμιο.

Οι περισσότεροι άνθρωποι εκτίθενται μόνο στο Cr(III) από τα τρόφιμα και σε μικρότερο βαθμό από το νερό. Ο αέρας έχει μια σχετικά μικρή συμβολή, εκτός από τον αέρα που υπάρχει κοντά σε εργοστάσια που επεξεργάζονται ή χρησιμοποιούν χρωμιούχες ενώσεις. Η χαρακτηριστική καθημερινή λήψη χρωμίου σε έναν ενήλικα κυμαίνεται από 0,03 σε 0,1 χιλιοστόγραμμα, το 90% της οποίας προέρχεται από τα τρόφιμα. Εντούτοις, τα βρέφη μέχρι 6 μηνών που τρέφονται αποκλειστικά με γάλα σε σκόνη λαμβάνουν πάνω από το 99% της δόσης χρωμίου από το νερό που χρησιμοποιείται για να διαλύσει τη σκόνη (EPA, 1985). Αυτό το παράδειγμα, εξηγεί την άποψη ότι τα επίπεδα των ουσιών στο πόσιμο νερό, ενώ θεωρούνταν ασφαλή για τους ενήλικες, ενδέχεται να είναι επικίνδυνα για τα μωρά, των οποίων η λήψη θρεπτικών συστατικών βασίζεται αποκλειστικά στο πόσιμο νερό. Το χρώμιο και οι ουσίες του μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο και γενετικές βλάβες. Η εκτεταμένη έκθεση μπορεί να επηρεάσει το πεπτικό σύστημα, τους νεφρούς, το συκώτι, τους πνεύμονες, τη μύτη, το δέρμα και τα έμβρυα.

Η εισπνοή του εξασθενούς χρωμίου φαίνεται ότι επηρεάζει κυρίως το αναπνευστικό σύστημα. Η βραχυχρόνια έκθεση μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα αναπνευστικά προβλήματα, βήχα και δύσπνοια, ενώ η μακροχρόνια έκθεση μπορεί να προκαλέσει

άλλες αναπνευστικές επιπτώσεις, όπως βλάβες στην όσφρηση, βρογχίτιδα και πνευμονία. Το εξασθενές χρώμιο είναι καρκινογόνο για τον άνθρωπο και η έκθεση σε αυτό έχει ως αποτέλεσμα αυξημένο κίνδυνο καρκίνου του πνεύμονα.

Μελέτες σε πειραματόζωα έδειξαν, ότι η πόση νερού επιβαρυσμένου με Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος. Ωστόσο, δεν είναι σαφές αν τα επίπεδα που προσδιορίζονται σε πόσιμα ύδατα είναι ικανά να προκαλέσουν καρκίνο. Σύμφωνα με την IARC (1990, 1992), το Cr(VI) που προσλαμβάνεται με το νερό μετατρέπεται σε μεγάλο ποσοστό σε Cr(III) στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, γεγονός που δεν επιτρέπει την περαιτέρω απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό, καθώς το Cr(III) δεν μπορεί να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη.

Μερικές ενώσεις του χρωμίου είναι τοξικές και καρκινογόνες σε συγκεκριμένα είδη άγριας ζωής. Σε μερικά υδρόβια είδη, το χρώμιο βίο-συσσωρεύεται, αν και φαίνεται ότι αυτό δεν συμβαίνει στα ψάρια. Οι ουσίες του εξασθενές χρωμίου είναι πιο τοξικές και απορροφούνται πιο εύκολα από τα βιολογικά συστήματα απ' ό,τι οι ενώσεις του τρισθενές χρωμίου.

Συγκεκριμένα οι ενώσεις του Cr(VI) χαρακτηρίζονται ως:

- Ισχυρά τοξικές (Highly toxic)
- Καρκινογόνοι (Carc. Cat. 1)
- Μεταλλαξιγόνοι (Muta. Cat. 2)
- Βλαπτικές ως προς την αναπαραγωγή (Repr. Cat. 2)
- Οξειδωτικές
- Επικίνδυνες για το περιβάλλον

Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, αφού φαίνεται να συμμετέχει στον παράγοντα ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF). Ο παράγοντας αυτός μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Το χρώμιο υποστηρίζει τη δράση ενζύμων που είναι υπεύθυνα για τον μεταβολισμό της γλυκόζης για ενέργεια. Επηρεάζει τον μεταβολισμό των υδατανθράκων και των λιπιδίων και βοηθά στην ανάπτυξη. 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(III), που σχηματίζεται με την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στα κύτταρα, 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.

## **1.5 Παρουσία Cr(VI) στο περιβάλλον**

Η φυσικά απαντώμενη μορφή χρωμίου είναι το τρισθενές χρώμιο. Όταν συναντάται σε μεταλλικό ή εξασθενές θεωρείται συνήθως ως το αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας και βιομηχανικής ρύπανσης. Η εμφάνιση και κατανομή του χρωμίου στα διάφορα περιβαλλοντικά μέσα έχει παρουσιαστεί λεπτομερώς σε διάφορες μελέτες (J.Kotaš & Stasicka, 2000; Rowbotham et al., 2000, Elliset. al., 2002, Paustenbach et al., 2003; Salminen, 2005, Krystek & Ritsema, 2007, IARC, 2012). Τα περισσότερα δεδομένα αφορούν το ολικό χρώμιο, ενώ είναι περιορισμένες οι μετρήσεις που σχετίζονται ειδικά με το εξασθενές χρώμιο. Στις επόμενες παραγράφους δίνεται έμφαση στην παρουσία και κατανομή του εξασθενούς χρωμίου, όπου υπάρχουν σχετικά δεδομένα.

### **1.5.1 Φυσικά ορυκτά Cr(VI)**

Τα μόνα γνωστά ορυκτά εξασθενούς χρωμίου στη φύση είναι ο κροκοϊτης ( $\text{PbCrO}_4$ ) και ο λοπεζίτης ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) (IARC, 1990, 2012).

### **1.5.2 Χρώμιο στον αέρα**

Οι συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου στον αέρα κυμαίνονται από πολύ χαμηλές τιμές σε περιοχές μακριά από κάθε ρύπανση, μέχρι και  $525 \text{ ng/m}^3$  σε αστικές περιοχές ή κοντά σε ρυπαίνουσες δραστηριότητες. Οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου βρίσκονται σε επίπεδα  $0,4\text{-}20,3 \text{ ng/m}^3$ . Σύμφωνα με τους Krystek & Ritsema (2007), ο λόγος του εξασθενούς προς το ολικό χρώμιο αντιστοιχεί σε ποσοστό 0,5-7% κοντά σε χυτήρια, ενώ σε μη ρυπασμένες περιοχές αντιστοιχεί σε 11-20%. Υψηλή αναλογία εξασθενούς/ολικού (~33%) αναφέρεται ως εκτίμηση για την κατανομή του χρωμίου στο συνολικό ποσό αέριων εκπομπών, 2700-2900 τόνοι Cr ετησίως, στις ΗΠΑ (IARC, 2012).

Πίνακας 1.1 Επίπεδα χρωμίου στα περιβαλλοντικά μέσα και στα τρόφιμα [1]: EPA,1985 [2]: Krystek & Ritsema, 2007, [3] IARC, 2012, [4]: Γιαννουλόπουλος & Γκιντώνη 2008, [5] Vassilatos et al. 2008, [6] Salminen, 2005

Μέσο	Ολικό Cr	Cr(VI)	Σχόλιο	Αναφορά
<i>Αέρας (ng/m<sup>3</sup>)</i>				
Απομακρυσμένες περιοχές	0,005-1,1			[1]
Αστικές περιοχές	5,2-160			[1]
Αστικές περιοχές	<2,0-7,3	0,4-1,5	Cr(VI) ~ 10-20% ολ. Cr	[2]
Αστικές, περιαστικές και αγροτικές	5-525		Cr(VI) ~ 33% ολ. Cr	[3]
Κοντά σε πύργους ψύξης	50			[1]
Κοντά σε χυτήρια	32-312	0,5-20,3	Cr(VI) ~ 0,5-7% ολ. Cr	[2]
<i>Νερό (μg/l)</i>				
Απομακρυσμένο επιφανειακό νερό	<5			[1]
Επιφανειακό πόσιμο	<5-17			[1]
Νερό βρύσης	0,4-8			[1]
Ρυπασμένο υπόγειο νερό	220			[1]
Νερό σε πύργους ψύξης	2500-2750			[1]
Υπόγεια νερά σε βιομηχανική περιοχή	<5- 180	<10-156	Περιοχή Ασωπού, σε 122 θέσεις	[4]
Δίκτυα υδροδότησης κοντά σε βιομηχανικές δραστηριότητες	<1-79	<4-76	Περιοχές Ωρωπού, Οινοφύτων, Θήβας	[5]
<i>Έδαφος (mg/kg)</i>				
Φλοιός γης	90			[6]
Έδαφος (ΗΠΑ)	37		Μέση τιμή, 1319 δειγμ.	[3]
Έδαφος (Ευρώπη)	60		Διάμεση τιμή, 848 δειγμ.	[6]
Έδαφος (Ελλάδα)	222		Διάμεση τιμή, 41 δείγμα	[6]
Ιζήματα ποταμών (Ευρώπη)	63		Διάμεση τιμή, 852	[6]

Μέσο	Ολικό Cr	Cr(VI)	Σχόλιο	Αναφορά
Ιζήματα ποταμών (Ελλάδα)	271		δείγμα Διάμεση τιμή, 41 δείγμα	[6]
<i>Τρόφιμα (mg/kg), ποτά (μg/l)</i>				
Τα περισσότερα τρόφιμα	0,02-0,51		Υψηλότερο στα όξινα	[1]
Κρασί	0,45			[1]
Μπύρα	0,3			[1]
Αλκοολούχα ποτά	0,135			[1]

### 1.5.3 Χρώμιο στα νερά

Το νερό είναι μια από τις αφθονότερες ενώσεις στη φύση, που καλύπτει σχεδόν τα  $\frac{3}{4}$  της επιφάνειας της γης (Τσέζος & Χατζηκιοσεγιάν, 2009). Παρά την αφθονία του, πολλοί είναι οι παράγοντες που περιορίζουν την ποσότητα του. Περισσότερο από το 97% της συνολικής ποσότητας του νερού περιέχεται στους ωκεανούς, στις αλμυρές λίμνες και θάλασσες, πράγμα που περιορίζει τη χρήση του. Οι κοινωνίες για τη ζωή και για τις διάφορες τεχνικές και αγροτικές δραστηριότητες εξαρτώνται από ένα μικρό ποσοστό, μικρότερο του 1%, που βρίσκεται κυρίως σε λίμνες, ποτάμια, καθώς και σε σχετικά εύκολα εκμεταλλεύσιμα υπόγεια υδροφόρα στρώματα. Το νερό βρίσκεται σε διαρκή κίνηση στον υδρολογικό κύκλο. Η πλήρης ανακύκλωση των υπόγειων υδάτων αργεί πολύ. Κατά τη διάρκεια της συμπύκνωσης το νερό μπορεί να αποκτήσει προσμίξεις. Οι δραστηριότητες του ανθρώπου συνεισφέρουν περαιτέρω στις προσμίξεις με τα βιομηχανικά και οικιακά απόβλητα, τα χημικά που χρησιμοποιούνται στη γεωργία και άλλες ρυπογόνους δραστηριότητες.

Το χρώμιο στα νερά προέρχεται από φυσικές πηγές, όπως η αποσάθρωση των χρωμιούχων πετρωμάτων, οι βροχοπτώσεις, το ατμοσφαιρικό νέφος και οι απορροές από τα επίγεια συστήματα (Kotas & Stasicka, 1999). Οι συγκεντρώσεις σε μη ρυπασμένα νερά είναι συνήθως πολύ χαμηλές (<5 μg/l), εκτός από χαρακτηριστικές περιπτώσεις σε περιοχές όπου υπάρχουν φυσικά πετρώματα με υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου, όπως π.χ. ηφαιστειογενή υπερβασικά πετρώματα. Η τοπική αύξηση της συγκέντρωσης του χρωμίου στα νερά και κυρίως στα ποτάμια προκαλείται συνήθως από την απόρριψη υγρών αποβλήτων από τη μεταλλουργική βιομηχανία (χαλυβουργεία, επιμεταλλωτήρια, κλπ), τις βιομηχανίες βυρσοδεψίας και χρωμάτων, τους πύργους ψύξεως υδάτων της ενεργειακής βιομηχανίας και άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες (Nriagu, 1988). Η συγκέντρωση και το είδος του χρωμίου που υπάρχει στα απόβλητα εξαρτώνται από τον χαρακτήρα των βιομηχανικών διεργασιών που χρησιμοποιούν χρώμιο. Σε πολλές περιπτώσεις, η

ρύπανση των φυσικών νερών οφείλεται σε στραγγίσματα που προέρχονται από εγκαταλειμμένες βιομηχανικές εγκαταστάσεις και ανεξέλεγκτους χώρους απόθεσης αποβλήτων. Στα υπόγεια νερά της περιοχής του Ασωπού, όπου υφίστανται πολλές βιομηχανικές δραστηριότητες με πιθανότητα εκπομπής χρωμιούχων αποβλήτων ή διαρροής ανάλογων στραγγισμάτων, έχουν μετρηθεί ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις ολικού και εξασθενούς χρωμίου, μέχρι 180 και 156  $\mu\text{g/l}$  αντίστοιχα (Γιαννουλόπουλος & Γκιντώνη 2008, Vassilatos et. al. 2008).

Είναι προφανές, ότι ο προσδιορισμός του ολικού χρωμίου στα περιβαλλοντικά δείγματα δεν επαρκεί για τον πλήρη χαρακτηρισμό τους, ενώ επιβάλλεται ο προσδιορισμός των χημικών ειδών του χρωμίου (speciation analysis) και συγκεκριμένα της παρουσίας των δύο οξειδωτικών βαθμίδων, Cr(VI) και Cr(III). Ιδιαίτερη σημασία έχει ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου στα βιομηχανικά αλλά και στα αστικά υγρά απόβλητα, όπου συχνά ανιχνεύονται υψηλές συγκεντρώσεις του. Οι υψηλές αυτές συγκεντρώσεις είναι δυνατό να επηρεάσουν και τη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων (κυρίως την νιτροποίηση και απονιτροποίηση), ειδικά σήμερα όπου υπάρχει τάση συνεπεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων σε μονάδες ενεργούς ιλύος (activated sludge) (Stasinakis AS et. al., 2004).

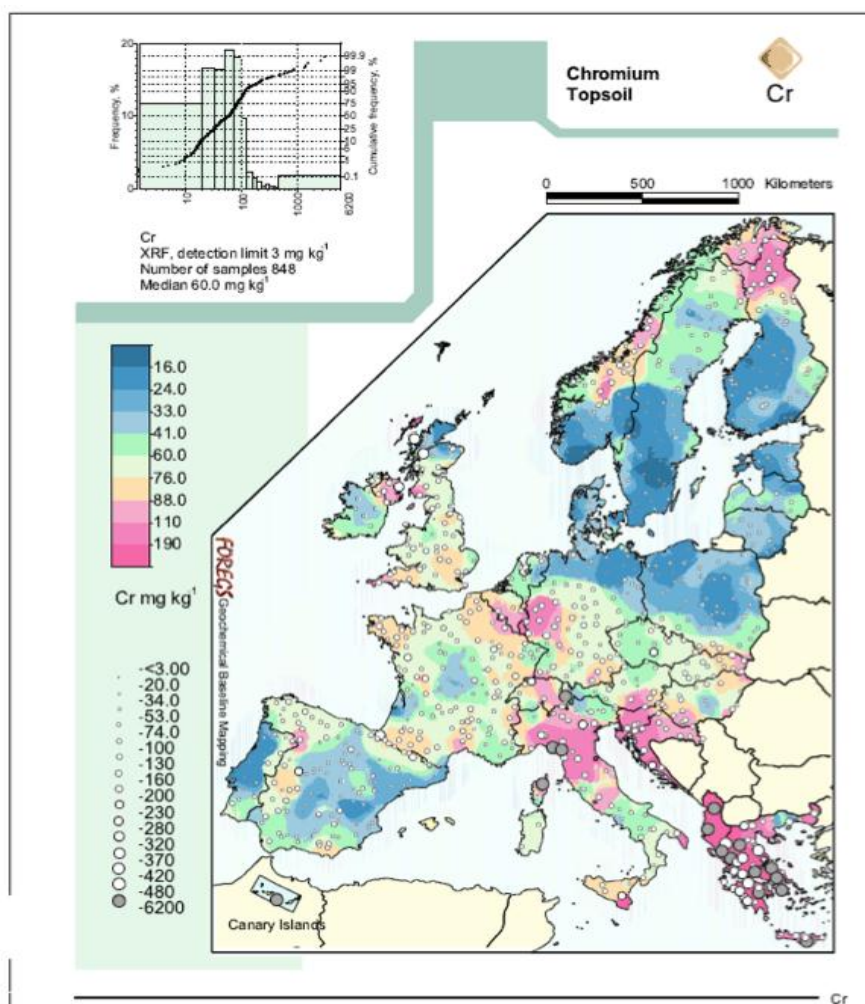
Στο υδάτινο περιβάλλον, το διαλυτό χρώμιο βρίσκεται σε ισορροπία με το χρώμιο που είναι προσροφημένο σε διάφορα είδη στερεών σωματιδίων που βρίσκονται στα ιζήματα του πυθμένα ποταμών, λιμνών και θαλασσών, όπως οξείδια του σιδήρου, η άλγη του βυθού, το πλαγκτόν, κλπ. Η διάρκεια παραμονής του ολικού χρωμίου σε ποταμούς και λίμνες είναι ανάλογη με το βαθμό της ρύπανσης και κυμαίνεται από 5 έως 18 χρόνια. (U.S. Department of health and human services). Από τις δύο οξειδωτικές βαθμίδες του Cr, εκείνο το οποίο τείνει κυρίως να καταβυθιστεί ή να προσροφηθεί είναι το Cr(III) και για τον λόγο αυτό θεωρείται ως σχετικά αδρανές, μη βιοδιαθέσιμο και μειωμένης τοξικότητας ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς. Αντίθετα το Cr(VI) θεωρείται ευκίνητο στο υδάτινο περιβάλλον, παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο. Επίσης, είναι ισχυρά τοξικό και οι τιμές τοξικότητας LC50 (LC50: Lethal Concentration 50, η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους) του Cr(VI) σε διάφορους μικροοργανισμούς κυμαίνονται από 0,032 - 6,4  $\text{mg/L}$ .

#### **1.5.4 Χρώμιο στα εδάφη**

Οι ρύποι που μπορεί να βρίσκονται σε μια περιοχή σχετίζονται τόσο με τις σημερινές δραστηριότητες, όσο και με δραστηριότητες και χρήσεις γης κατά το παρελθόν. Η παρουσία των βαρέων μετάλλων στο έδαφος οφείλεται συχνά σε μεταλλευτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες, όπου περιλαμβάνουν την επεξεργασία μεταλλευμάτων στα οποία ο συγκεκριμένος ρύπος αποτελεί είτε το

κύριο προς ανάκτηση στοιχείο είτε το δευτερεύον στοιχείο που παραμένει στα υπολείμματα επεξεργασίας. Δραστηριότητες εκτός των μεταλλευτικών, που ενδέχεται να προκαλέσουν ρύπανση των εδαφών από το χρώμιο είναι η συντήρηση ξύλου, τα χρώματα, τα επιμεταλλωτήρια, η διάθεση βιολογική λάσπης, καθώς και η εναπόθεση της τέφρας από την καύση των γαιανθράκων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (Παπασιώπη & Πασπαλιάρης, 2008).

Το χρώμιο βρίσκεται συνήθως στα εδάφη στην τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα, αν και αναφέρονται περιπτώσεις ανίχνευσης και Cr(VI) σε εδάφη στα οποία επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες (IARC, 2012). Η μέση συγκέντρωση ολικού χρωμίου στο στερεό φλοιό της γης εκτιμάται ότι ανέρχεται σε 90 mg/kg. Η μέση και διάμεση τιμή στα εδάφη των ΗΠΑ και της Ευρώπης προσδιορίστηκε σε 37 mg/kg και 60 mg/kg αντίστοιχα (IARC, 2012, Salminen, 2005).



Σχήμα 1.4 Κατανομή ολικού χρωμίου στα εδάφη της Ευρώπης (πηγή: Salminen, 2005)

Τα εδαφικά δείγματα που συλλέχθηκαν στην Ελλάδα στο πλαίσιο της δημιουργίας του Γεωχημικού Άτλαντα της Ευρώπης (Salminen, 2005), έδειξαν την παρουσία



σημαντικά υψηλότερων συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου σε σύγκριση με τις υπόλοιπες Ευρωπαϊκές χώρες. Συγκεκριμένη η διάμεση τιμή των 41 δειγμάτων της Ελλάδας ήταν 222 mg/kg, ενώ η διάμεση τιμή των 848 δειγμάτων από 26 χώρες ήταν 60 mg/kg. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη παρουσία στην Ελλάδα βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου. Η γεωγραφική κατανομή του χρωμίου στα εδάφη της Ευρώπης παρουσιάζεται στο σχήμα 4.4.

### **1.5.5 Χρώμιο στα τρόφιμα**

Το χρώμιο στα τρόφιμα βρίσκεται συνήθως στην τρίτη οξειδωτική βαθμίδα (IARC, 2012). Η περιεκτικότητα στα τρόφιμα κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 0,02 και 0,51 mg/kg, ενώ στα ποτά η συνήθης κλίμακα τιμών αντιστοιχεί σε 0,1-0,4 μg/l.

## **2 Γενικά για τον Στοιχειακό ΣίδηροZVI**

### **2.1 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσιδήρου και περιβαλλοντικές εφαρμογές**

Το πρώτο είδος στοιχειακού σιδήρου που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο κοκκώδης σίδηρος μεγέθους χιλιοστών ή εκατοστών. Ωστόσο τις τελευταίες δεκαετίες ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει δοθεί στα νανοσωματίδια μεταλλικού σιδήρου. Νανοσωματίδια σιδήρου ονομάζονται τα σωματίδια που κυμαίνονται σε μέγεθος από 1-100nm. Η μείωση του μεγέθους του σιδήρου οδηγεί σε κάποια πολύ βασικά πλεονεκτήματα. Αρχικά, ο νανοσίδηρος έχει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από τον κοκκώδη σίδηρο αυξάνοντας έτσι την δραστηριότητά του. Παράλληλα, αυξάνεται η κινητικότητα του σιδήρου σε πορώδη υλικά.

Τα nZVI σωματίδια μπορούν να συντεθούν με πολλές μεθόδους όπως η ήχο-χημική, η ηλεκτροχημική και η αέρια ή/και υγρή αναγωγή. Από τις μεθόδους αυτές, οι πλέον συνήθεις για τη σύνθεση των nZVI σωματιδίων είναι αυτές της αέριας και υγρής φάσης αναγωγής. Τα nZVI σωματίδια τα οποία συντίθενται με την μέθοδο αυτήν αναπτύσσουν γρήγορα μια δομή πυρήνα-κέλυφος λόγω της αντίδρασης τους με τον αέρα ή το νερό, παρόλα αυτά πιθανόν να διαφέρουν (O'Carroll et. al, 2012) στο μέγεθος, στην ειδική επιφάνεια, το βαθμό κρυσταλλικότητας, το πάχος και το στη σύνθεση του εξωτερικού οξειδίου.

Οι διάφορες τεχνικές παραγωγής νανοσωματιδίων μπορούν να ταξινομηθούν σε δυο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο προσέγγισης:

- από την κορυφή (top-down):

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. Όμως, τέτοιες μέθοδοι συχνά δεν είναι κατάλληλες για παραγωγή σύνθετων ενώσεων, π.χ. διμεταλλικών νανοσωματιδίων καθορισμένης στοιχειομετρίας. Όπως η εναπόθεση μέσω πτυελισμού sputtering, η εξάχνωση με λέιζερ και η μηχανική άλεση (ball-milling).

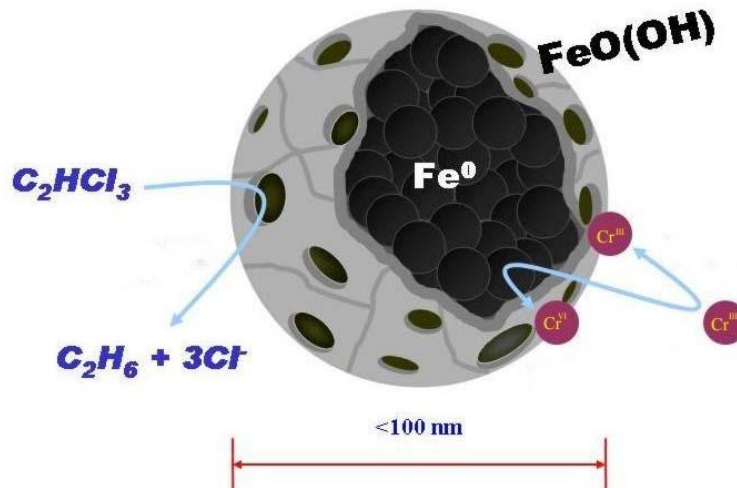
- από την βάση (bottom-up):

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.

- Συνολικά μέχρι σήμερα συνολικά τεχνικές παραγωγής νανοσωματιδίων σιδήρου έχουν επιτευχθεί και εφαρμοσθεί με βάση τους δύο τρόπους προσέγγισης:
- Παρασκευή νανοσιδήρου μπορεί να επιτευχθεί με την θέρμανση πεντοκαρβονυλίου του σιδήρου ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) στους 200-250°C. Σε αυτή την θερμοκρασία θα προκύψει σίδηρος, περίπου 5nm, και μονοξείδιο του σιδήρου.
- Με πυρομεταλλουργική αναγωγή ενώσεων σιδήρου (κυρίως οξειδίων). Με αναγωγικό μέσο το υδρογόνο οξείδια του σιδήρου δίνουν σίδηρο με μέγεθος 200-300nm.
- Με αναγωγή σε αέρια φάση του  $\text{FeOOH}$  μπορεί να δημιουργηθούν νανοσωματίδια μεγέθους 70nm.
- Με ηλεκτρόλυση χρησιμοποιώντας ένα διάλυμα αλάτων δισθενούς σιδήρου. Για την διασπορά των νανοσωματιδίων σιδήρου στην κάθοδο έχουν χρησιμοποιηθεί ιοντοεναλλαγή και υπέρηχοι (Crane and Scott, 2011).
- Από νανοσωματίδια φερρουδρίτη μπορούν επίσης να παρασκευαστούν νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου.
- Τέλος νανοσίδηρος μπορεί να είναι το αποτέλεσμα μηχανικής άλεσης κοκκώδους σιδήρου. Η μέθοδος έχει την ηγετική θέση στην αγορά και εφαρμόζεται από την εταιρία Golder Associates (Crane and Scott, 2011).
- Υγρή χημική αναγωγή διαλύματος τριχλωριούχου τρισθενή σιδήρου με βορουδρίδιο του νατρίου ( $\text{NaBH}_4$ )
- Η πιο περιβαλλοντικά συμβατή μέθοδος (Crane and Scott, 2011) είναι η παραγωγή νανοσιδήρου με την αναγωγή ενώσεων σιδήρου κατά την ανάμειξή τους με εκχυλίσματα βοτάνων.

Σε υδατικά διαλύματα όλα τα nZVI σωματίδια αντιδρούν με το νερό και το οξυγόνο για να σχηματίσουν ένα εξωτερικό στρώμα οξειδίου του σιδήρου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, τα nZVI σωματίδια έχουν μία δομή πυρήνα-κελύφους.



Σχήμα 2.1 Δομή πυρήνα-κελύφους Σιδήρου (Cooket. al., 2009)

Το λεπτό και παραμορφωμένο στρώμα του οξειδίου επιτρέπει τη μεταφορά από το μέταλλο:

- Άμεσα μέσω των ανωμαλιών, όπως κοιλωμάτων και οπών,
- Έμμεσα μέσω της ζώνης οξείδωσης, προσμίξεων ή εντοπισμένης ζώνης
- Και από το προσροφημένο ή δομικό  $\text{Fe}^{2+}$

διατηρώντας δηλαδή έτσι την ικανότητα μείωσης των προσμίξεων των σωματιδίων.

Στο παρελθόν, λόγω ατυχημάτων ή λόγω ελλιπών περιβαλλοντικών μέτρων προστασίας, τα υγρά απόβλητα είτε απορρίπτονταν απευθείας στο έδαφος, είτε διέρρεαν από τα τέλματα στο υπέδαφος, χωρίς να αναγνωριστεί η πιθανότητα ότι οι ρύποι θα παρέμεναν στο υπέδαφος πολλές δεκαετίες και δυνητικά θα ρυπάνουν πηγές πόσιμου νερού. Λύματα με υψηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα και οργανικούς μη υδατοδιαλυτούς ρύπους (NAPLs) είναι δύο κοινά υγρά απόβλητα που συχνά απορρίπτονταν από διάφορες βιομηχανικές διεργασίες. Τόσο τα βαρέα μέταλλα, όσο και οι χλωριωμένοι διαλύτες, μια κατηγορία ιδιαίτερα επίμονων ρύπων (NAPL), μπορούν να ρυπάνουν τις πηγές νερού για πολλές δεκαετίες και είναι οι πιο κοινές ουσίες που εντοπίζονται σε εγκαταλελειμμένες βιομηχανικές περιοχές. Παρά το γεγονός ότι έχουν αναπτυχθεί μια σειρά από καινοτόμες τεχνολογίες αποκατάστασης, όπως η σταθεροποίηση, η στερεοποίηση και η επί τόπου οξείδωση ή αναγωγή των ρύπων κλπ, οι υφιστάμενες τεχνολογίες σπάνια είναι σε θέση να επιτύχουν πλήρη αποκατάσταση των ρυπασμένων υδροφόρων στρωμάτων. Το πρόβλημα σχετίζεται με την αδυναμία των τεχνολογιών αυτών να αφαιρέσουν και να απομονώσουν επαρκή μάζα ρύπων στο υπέδαφος.

Οι αποφάσεις που σχετίζονται με την αποκατάσταση ρυπασμένων χώρων είναι, συνεπώς ένα κρίσιμο θέμα πάνω από δύο δεκαετίες. Η ανάπτυξη των νέων και καινοτόμων τεχνολογιών αποκατάστασης είναι, ως εκ τούτου, ζωτικής σημασίας για την επίτευξη της αποκατάστασης σε ρυπασμένες περιοχές για την εξασφάλιση καθαρών υδάτινων πόρων για τις μελλοντικές γενιές.

Η χρήση των νανοσωματιδίων μετάλλων για αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών με οργανικούς και ανόργανους ρύπους έχει αυξηθεί. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται για την επί τόπου αποκατάσταση ρυπασμένων περιοχών περιλαμβάνουν τα σωματίδια νανοσιδήρου και ψευδάργυρου, ωστόσο ο στοιχειακός σίδηρος σε νανοκλίμακα (nanoscale zero valent iron, nZVI) έχει πιο ευρεία χρήση. Σε ορισμένες περιπτώσεις, άλλα μέταλλα, όπως το παλλάδιο ή το νικέλιο προστίθενται στα νανοσωματίδια σιδήρου για να αυξήσουν την δραστηριότητα του. Αυτός ο συνδυασμός του nZVI με ένα ευγενές μέταλλο αναφέρεται ως διμεταλλικά νανοσωματίδια σιδήρου. Η αποκατάσταση ρυπασμένων χώρων με νανοσωματίδια μετάλλων αποτελεί ελκυστική τεχνολογία λόγω της υψηλής δραστηριότητας τους. Η τεχνολογία αποκατάστασης μιας ρυπασμένης περιοχής με την επί τόπου έγχυση νανοσωματιδίων περιλαμβάνει:

- την μεταφορά του αιωρήματος νανοσωματιδίων προς τη ρυπασμένη περιοχή
- την προσκόλληση τους εντός της ρυπασμένης ζώνης
- την αντίδραση τους με τον ρύπο για τον σχηματισμό λιγότερο τοξικών και ευδιάλυτων ενώσεων.

Τα νανοσωματίδια μετάλλων έχουν δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν στην αποκατάσταση ενός ευρέως φάσματος ρύπων, όπως υποδεικνύεται από πολυάριθμες εργαστηριακές μελέτες και εφαρμογές πεδίου (O'Carroll et. al, 2012).

Αν και η εφαρμογή νανοσωματιδίων για την αποκατάσταση ρυπασμένων περιοχών αναπτύχθηκε κυρίως την τελευταία δεκαετία σύμφωνα με τους Wang και Zhang, έχουν χρησιμοποιηθεί μέταλλα με μεγέθους μόλις μερικών μικρόμετρων, ακόμα και χιλιοστόμετρων για την απορρύπανση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων. Η πρώτη χρήση μηδενικού σθένους μετάλλων για την αποδόμηση των χλωριωμένων ενώσεων στο περιβάλλον μελετήθηκε από τους Sweeney και Fischer, οι οποίοι χρησιμοποίησαν ψευδάργυρο για τη διάσπαση αλογονωμένων οργανικών ενώσεων. Στη συνέχεια ρινίσματα και σκόνη σιδήρου χρησιμοποιήθηκε για την αφαίρεση των χλωριωμένων ενώσεων από λύματα και ρυπασμένα υπόγεια ύδατα. Οι Gillham και O'Hannesin ήταν οι πρώτοι που επέδειξαν την αποτελεσματικότητα του σιδήρου με μηδενικό σθένος (ZVI) για το χλωριωμένο αιθάνιο.

Αυτή η ανακάλυψη ήταν σημαντική για δύο λόγους:

Πρώτον, τα νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου, nZVI, έχουν μια πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια σε σχέση με την αναλογία βάρους τους, με αποτέλεσμα να έχουν υψηλότερα ποσοστά δραστηριότητας από τα σωματίδια σιδήρου σε μικροκλίμακα.

Δεύτερον, τα σωματίδια nZVI είναι μικρότερα από τους περισσότερους πόρους των πορώδων μέσων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα nZVI σωματίδια να μπορούν να μεταφερθούν μέσω του υπεδάφους σε μια ρυπασμένη περιοχή. Από το 1997, πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι μπορούν να διασπούν γρήγορα ένα μεγάλο φάσμα ρύπων. Έρευνες έχουν επίσης γίνει σε διμεταλλικά νανοσωματίδια και σταθεροποιημένα νανοσωματίδια σιδήρου, οι οποίες έχουν δείξει ότι ενισχύουν την δραστηριότητα και την κινητικότητα των νανοσωματιδίων, αντίστοιχα (O'Carroll et al., 2012).

Ένα βασικό μειονέκτημα των νανοσωματιδίων είναι η ταχεία συσσωμάτωση που παρουσιάζουν. Πιο συγκεκριμένα, λόγω των μαγνητικών και κολλοειδών ιδιοτήτων τους συσσωματώνονται γρήγορα και μένουν πολύ κοντά στο σημείο έγχυσης (NAVFAC and Geosyntec Consultants, 2009). Ορισμένες έρευνες που έδειξαν το αντίθετο, βασιζόντουσαν σε έμμεσες μετρήσεις της μεταφοράς του αιωρήματος νανοσιδήρου όπως η μέτρηση της αναγωγής των ρύπων ή μετρήσεις ολικού σιδήρου που βέβαια περιλαμβάνουν την ύπαρξη και άλλων ενώσεων του σιδήρου (O'Carroll et al., 2012). Επίσης πρόβλημα δημιουργείται λόγω των παραγόμενων προϊόντων διάβρωσης-οξειδωσης, τα οποία καταλαμβάνουν μεγάλο όγκο και φράζουν το πορώδες του εδάφους (Crane and Scott, 2011). Ακόμη, ο νανοσίδηρος όπως και τα υπόλοιπα νανοσωματίδια μετάλλων μπορεί να καταναλωθεί από παράλληλες αντιδράσεις εκτός από την αναγωγή των ρύπων μπορεί να αντιδράσει και με άλλα υλικά του υπεδάφους και του υπόγειου νερού, γεγονός που μειώνει την αναμενόμενη απόδοσή του (O'Carroll et al., 2012). Τελικά, το υλικό που μένει είναι κατά πολύ μεγάλο μέρος οξειδωμένο και με τις παραπάνω διεργασίες φράζονται οι πόροι του εδάφους. Συνεπώς, η υψηλή δραστηριότητα του νανοσιδήρου μπορεί να αποβεί τελικά μειονέκτημα το οποίο περιορίζει την αποτελεσματικότητα του όπως επισημαίνουν οι Crane και Scott (2012).

Κάποιοι παράγοντες που επιδρούν στην συμπεριφορά του νανοσιδήρου (όπως η απώλεια της δραστηριότητάς του) είναι οι υδροδυναμικές συνθήκες (πορώδες, μέγεθος πόρων, ταχύτητα ροής και είδος ροής), η χημεία του νερού και η συγγένειά του με τον νανοσίδηρο και τα παραπροϊόντα του (Noubacter 2012).

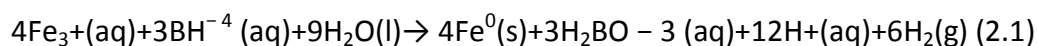
## 2.2 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσιδήρου – οι κύριες- παραλλαγές

### 2.2.1 Τρόπος παραγωγής νανοσιδήρου με βοροϋδρίδιο

Ο νανοσίδηρος που παράγεται με αυτή την μέθοδο θεωρείται ο πιο δραστικός (Hoch, Laura et al., 2008) ανάμεσα σε αυτούς που είχαν παραχθεί μέχρι το 2008. Η παραγωγή μεγάλης ποσότητας αερίου υδρογόνου καθώς και το μεγάλο κόστος των αντιδραστηρίων αποτρέπουν την βιομηχανική εφαρμογή της μεθόδου υγρής αναγωγής με βοροϋδρίδιο. Ωστόσο χρησιμοποιούνται ευρέως σε ερευνητικό επίπεδο. Υπάρχουν δύο βασικές παραλλαγές που οδηγούν σε παραγωγή νανοσιδήρου με το βοροϋδρίδιο του νατρίου:

- **Χρήση FeCl<sub>3</sub>**

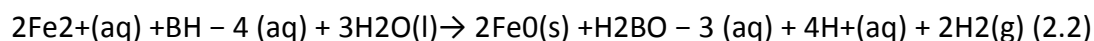
Στην μέθοδο αυτή το βοροϋδρίδιο του νατρίου προστίθεται σε διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου. Η παραγωγή του στοιχειακού σιδήρου περιγράφεται από την αντίδραση (2.1):



Η απαίτηση σε βοροϋδρίδιο είναι 7 φορές υψηλότερη από την ποσότητα που προβλέπει η στοιχειομετρική αναλογία για να υπάρχουν τα επιθυμητά αποτελέσματα. Στην συνέχεια γίνεται πλύση των νανοσωματιδίων με απιονισμένο νερό, διήθηση υπό κενό και ξέπλυμα με αιθανόλη. Το κόστος της μεθόδου είναι μεγάλο.

- **Χρήση FeSO<sub>4</sub>**

Αναπτύχθηκε για να αποφευχθούν οι παρεμβολές από τα ανιόντα χλωρίου του τριχλωριούχου σιδήρου όταν ο προς επεξεργασία ρύπος περιέχει και αυτός ανιόντα χλωρίου, π.χ. χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες. Στην παραλλαγή αυτή το βοροϋδρίδιο του νατρίου προστίθεται σε διάλυμα δισθενούς θεικού σιδήρου (FeSO<sub>4</sub>). Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η αντίδραση (2.2):



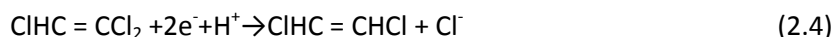
Επειδή ο σίδηρος στα θειικά είναι δισθενής χρειάζεται στοιχειομετρικά μικρότερη ποσότητα βοροϋδριδίου του νατρίου για να αναχθεί. Επιπλέον διαπιστώθηκε πειραματικά ότι η απαιτούμενη ποσότητα βοροϋδριδίου για την επίτευξη ικανοποιητικής παραλλαγής είναι 3,6 φορές περισσότερη από την στοιχειομετρική.

## 2.3 Αντίδραση χλωριωμένων διαλυτών με νανομέταλλα

Ως ένα ισχυρό αναγωγικό ο σιδήρος ανάγει χλωριωμένες ενώσεις με αναγωγική αφαλογόνωση, ενώ οξειδώνεται, αντίδραση 2.3:



Οι Arnold και Roberts περιγράφουν την αντίδραση της αναγωγικής αφαλογόνωσης μέσω δύο τρόπων: της υδρογονόλυσης και της αναγωγικής αποδόμησης, οι οποίοι υποστηρίζουν ότι μπορεί να συμβεί με περισσότερους από έναν τρόπο ταυτόχρονα στο ίδιο σύστημα. Υδρογονόλυση χλωριωμένων ενώσεων όπως τριχλωροαιθενίου περιλαμβάνει την αντικατάσταση ενός ατόμου χλωρίου από ένα άτομο υδρογόνου και απαιτεί την παρουσία ενός δότη, τόσο ηλεκτρονίου όσο και πρωτονίου. Η γενική εξίσωση για τη αποδόμηση των χλωριωμένων ενώσεων με υδρογονόλυση είναι, αντίδραση 2.4:



Κατά την αναγωγική αποδόμηση, ελευθερώνονται άτομα χλωρίου από την χλωριωμένη ένωση χωρίς την προσθήκη υδρογόνου. Κατά την απομάκρυνση-β απελευθερώνονται άτομα χλωρίου με αποτέλεσμα τη μείωση του βαθμού κορεσμού του δεσμού άνθρακα-άνθρακα. Η παρακάτω εξίσωση είναι ένα παράδειγμα, ενός χλωριωμένου αιθενίου (όπως το TCE σε χλωροακετυλένιο), αντίδραση 2.5:



Απομάκρυνση-β μπορεί επίσης να συμβεί στα χλωριωμένα αιθάνια όπως το 1,2-DCA σε χλωριούχο βινύλιο.

Απομάκρυνση-α μπορεί επίσης να προκαλέσει την αφαλογόνωση των χλωριωμένων ενώσεων. Αυτό συσχετίζεται κατά κύριο λόγο με ενώσεις που έχουν και τα δύο άτομα στο ίδιο άτομο άνθρακα και έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας καρβονιλικής ρίζας.

Ο σίδηρος μπορεί επίσης να αντιδράσει με νερό για την παραγωγή αέριου υδρογόνου, αντίδραση 2.6:





Αυτό μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ιζημάτων υδροξειδίου του σιδήρου (π.χ.  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) καταλήγοντας στη δημιουργία μίας επιφανειακής στρώσης στα σωματίδια nZVI.

Ανεξάρτητα από το αναγωγικό μέσο τα ηλεκτρόνια που απαιτούνται για την αναγωγική αφαλογόνωση μπορούν να διατεθούν μέσω τριών διαφορετικών μηχανισμών όπως περιγράφουν οι Matheson and Tratnyek. Κατά την άμεση οξείδωση του σιδήρου γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του μετάλλου στο στοιχείο με το μειωμένο σθένος και έτσι επιτρέπεται η αφαλογόνωση των χλωριωμένων ενώσεων. Η αναγωγή του νερού οδηγεί στο σχηματισμό αέριου υδρογόνου το οποίο μπορεί να δράσει ως αναγωγικό μέσο. Η αφαλογόνωση έχοντας το υδρογόνο κύριο δότη ηλεκτρονίων απαιτεί συχνά ένα καταλύτη καθώς το υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ) από μόνο του δεν είναι ένας καλός αγωγός. Ο σίδηρος  $\text{Fe}^{2+}$  μπορεί να οξειδωθεί σε  $\text{Fe}^{3+}$  παράγοντας μειωμένα ισοδύναμα για την αφαλογόνωση. Η όλη διαδικασία είναι αργή και απαιτεί συχνά την παρουσία συζευκτών (O'Carroll et al, 2012).

## 2.4 Σε ποιους ρύπους είναι δραστικός ο μηχανισμός δράσης

Η αποκατάσταση βαρέων μετάλλων με σωματίδια nZVI επηρεάζεται από την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα. Ανταγωνιστικά ανιόντα όπως θειικά, νιτρικά και νιτρώδη άλατα αναστέλλουν την αναγωγή του μετάλλου από ανταγωνιστικά ηλεκτρόνια, ενώ ανιόντα όπως τα φωσφορικά και ανθρακικά δρουν ανταγωνιστικά ως προς τις θέσεις προσρόφησης. Η αναγωγή αλάτων αρσενικού με νανοσωματίδια σιδήρου μειώθηκε σημαντικά υπό την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων ανθρακικών και φωσφορικών ιόντων

Οι αλληλεπιδράσεις nZVI με διάφορα μέταλλα μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:

- Αναγωγή: Cr, As, Cu, U, Pb, Ni, Se, Co, Pd, Pt, Hg, Ag.
- Προσρόφηση: Cr, As, U, Pb, Ni, Se, Co, Cd, Zn, Ba.
- Οξειδοαναγωγή: As, U, Se, Pb.
- Καθίζηση: Cu, Pb, Cd, Co, Zn.
- Συγκρατύθιση: Cr, As, Ni, Se.

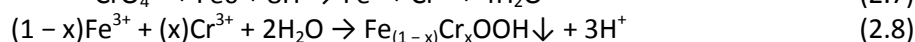
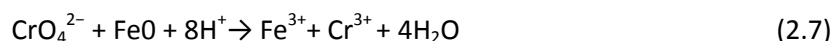
Το χρώμιο (Cr) είναι ένας κοινός ρύπος βιομηχανικών εγκαταστάσεων αποβλήτων όπου μπορεί να υπάρχει τόσο σε τρισθενές ( $\text{Cr}^{3+}$ ) και εξασθενές ( $\text{Cr}^{6+}$ ). Το καρκινογόνο, διαλυτό και ευκίνητο  $\text{Cr}^{6+}$  μπορεί να αναχθεί στο λιγότερο τοξικό και αδιάλυτο  $\text{Cr}^{3+}$  από τα σωματίδια nZVI και να καταβυθιστεί ως  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ή να σχηματίσει μικτά υδροξείδια σιδήρου χρωμίου. Η ατομική αναλογία Cr προς Fe σε μίγματα υδροξειδίων  $\text{Cr}^{3+}$  -  $\text{Fe}^{3+}$  ποικίλλει ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης, pH και συγκέντρωσης  $\text{Cr}^{6+}$ . Επίσης ιόντα εξασθενούς χρωμίου προσροφούνται

απευθείας στο σωματίδιο nZVI. Οι μηχανισμοί αναγωγής έχουν επιβεβαιωθεί από XPS, XANES και EXAFS αναλύσεις (O'Carroll et al, 2012).

Ο σχηματισμός των μικτών υδροξειδίων  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  στην οξειδωμένη επιφάνεια των σωματιδίων nZVI μπορεί να περιορίσει την περαιτέρω μεταφορά ηλεκτρονίων από τον πυρήνα  $\text{Fe}^0$  προς το  $\text{Cr}^{6+}$ , ευνοώντας την προσρόφηση του  $\text{Cr}^{6+}$  στην επιφάνεια των nZVI, ιδιαίτερα σε υψηλές συγκεντρώσεις  $\text{Cr}^{6+}$ . Αυτή η αναστολή της αντίδρασης αναγωγής μπορεί να ξεπεραστεί με τη χρήση διμεταλλικών νανοσωματιδίων (π.χ.,  $\text{NM}^0 / \text{Fe}^0$  και  $\text{PD}^0 / \text{Fe}^0$ ) για να αυξηθεί τόσο ο ρυθμός όσο και το ποσοστό απομάκρυνσης του  $\text{Cr}^{6+}$  κατά την αναγωγική καταβύθιση.

Αν και αυτές οι βραχυπρόθεσμες μελέτες δείχνουν μια αποτελεσματική απομάκρυνση του  $\text{Cr}^{6+}$  από τα nZVI μέσω αναγωγικής καταβύθισης, απαιτείται έρευνα για να διερευνηθεί περαιτέρω η συνολική απόδοση της nZVI για την αποκατάσταση των ρυπασμένων υπόγειων υδάτων από το  $\text{Cr}^{6+}$ , εφόσον οι επικρατούσες γεωχημικές συνθήκες μπορούν να επηρεάσουν αυτούς τους μηχανισμούς απομάκρυνσης.

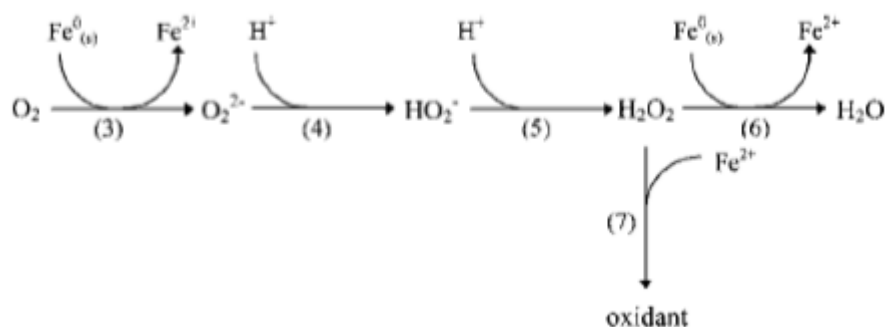
Όταν ο νανοσίδηρος έρθει σε επαφή με διαλύματα χρωμίου λαμβάνει χώρα μια αντίδραση οξειδοαναγωγής (2.7, 2.8):



Έτσι, εκτός από την αναγωγή του χρωμίου έχουμε και συγκαταβύθισή του μαζί με το σίδηρο. Με αυτό τον τρόπο, μπορεί να απομακρυνθεί το χρώμιο και να παραχθεί καθαρό νερό (O'Carroll et al, 2012).

## 2.5 Οξειδωτική δράση στοιχειακού σιδήρου

Ο στοιχειακός σίδηρος σε συνδυασμό με  $\text{H}_2\text{O}_2$  έχει χρησιμοποιηθεί και σαν οξειδωτικό αντιδραστήριο, κυρίως για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων που δεν διασπώνται μέσω αναγωγής. Ο ρόλος του στοιχειακού σιδήρου σε αυτές τις αντιδράσεις είναι ότι αποτελεί την πηγή του δισθενούς σιδήρου,  $\text{Fe(II)}$ , που είναι ο βασικός καταλύτης στην αντίδραση Fenton. Αναπαράσταση της δράσης του  $\text{Fe}^0$  στην αντίδραση Fenton παρουσιάζεται στο σχήμα 2.2 (Keenan et al., 2008).



Σχήμα 2.2 Ρόλος του στοιχειακού σιδήρου Fe<sup>0</sup> στην αντίδραση Fenton (Keenan et al., 2008)

## 2.6 Πώς χρησιμοποιείται – επί τόπου έγχυση

Η έγχυση με νανοσωματίδια σιδήρου μπορεί να πραγματοποιηθεί σχεδόν σε όλες τις τοποθεσίες και τα βάθη υδροφορέων. Ο αριθμός των γεωτρήσεων έγχυσης, εξαρτάται συχνά από την γεωλογία και την γεωχημεία της ρυπασμένης περιοχής, και όχι από την τοποθεσία του πλουμίου ρύπανσης. Αυτό συμβαίνει διότι αν το βάθος του πλουμίου είναι αρκετά μεγάλο, τα κόστη αυξάνονται λόγω της ανάγκης για υψηλότερες πιέσεις έγχυσης και μεγαλύτερες υποδομές.

Την χωροθέτηση των γεωτρήσεων έγχυσης επηρεάζουν επίσης παράμετροι όπως:

(α) ανομοιογένειες του υπεδάφους, όπως στρώσεις υψηλής συγκέντρωσης, βότσαλα, ρήγματα και βάραθρα

(β) άλλα χερσαία χαρακτηριστικά, όπως μια σχετικά επιθετική μέθοδο έγχυσης, που γίνεται με υδραυλική ρωγμάτωση και διαπέραση του αιωρήματος έγχυσης με πεπιεσμένο αέρα, με σκοπό την διευκόλυνση της κίνησης του nZVI μέσα στους πόρους του εδάφους.

Πριν από την έναρξη των εργασιών πρέπει να προηγηθεί η λεπτομερής εξέταση των γεωλογικών και υδρογεωλογικών χαρακτηριστικών της περιοχής, καθώς και των χαρακτηριστικών της ρύπανσης (έκταση και βάθος πλουμίου, είδος ρύπων, επίπεδα συγκεντρώσεων κλπ.). Η αξιολόγηση αυτών των πληροφοριών καθορίζει το είδος και την ποσότητα του nZVI που πρέπει να χρησιμοποιηθεί, καθώς και την στρατηγική και τη συγκεκριμένη μεθοδολογία της έγχυσης.

Οι Tratnyek & Johnson (2006) θεωρούν ότι η μέθοδος έγχυσης nZVI μπορεί να προσαρμοστεί ανάλογα με το είδος της ρύπανσης ακολουθώντας τις δύο παρακάτω στρατηγικές:

**Δημιουργία «ζώνης αντίδρασης:** Όταν το πλούμιο της ρύπανσης μετακινείται σχετικά γρήγορα μπορεί να δημιουργηθεί μια «ζώνη αντίδρασης», μέσα από την

οποία θα περάσει το ρυπασμένο υπόγειο νερό, έτσι ώστε να αντιδράσουν οι ρύποι και να διασπαστούν ή να μετατραπούν σε περιβαλλοντικά σταθερή μορφή. Στην περίπτωση αυτή η επιδίωξη είναι τα νανοσωματίδια του σιδήρου να ακινητοποιηθούν επάνω στα σωματίδια του εδάφους μέσα στα όρια της ζώνης αντίδρασης. Γι' αυτόν τον τρόπο εφαρμογής της τεχνολογίας τα νανοσωματίδια nZVI δεν είναι απαραίτητο να έχουν μεγάλη κινητικότητα.

**Διοχέτευση του nZVI στο κέντρο του πλουμίου ρύπανσης:** Όταν το πλούμιο της ρύπανσης είναι στατικό, περίπτωση που ισχύει συχνά στα οργανικά DNAPL, επιδιώκεται να διοχετευτεί το αιώρημα nZVI στη καρδιά του πλουμίου. Σ' αυτή την περίπτωση είναι επιθυμητό τα νανοσωματίδια να έχουν υψηλή κινητικότητα. Σε σύγκριση με την τεχνολογία ενεργού διαπερατού φραγμού (PRB), έχουμε λίγες γνώσεις για τις συνέπειες της έμφραξης των πόρων που μπορεί να προκληθεί από την παρουσία του nZVI και κυρίως από τα ογκώδη παραπροϊόντα της οξειδωσής του. Για παράδειγμα, ο άμορφος φερρουδρίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) είναι 600% μεγαλύτερος σε όγκο από μια ίση μάζα  $\text{Fe}^0$  (Noubacter et al., 2012). Σε ορισμένες περιπτώσεις αυτό μπορεί να έχει ευεργετικό αποτέλεσμα, διότι ο φερρουδρίτης προσφέρει μία πολύ μεγάλη επιφάνεια προσρόφησης των ρύπων. Όμως, εάν προκληθεί έμφραξη των πόρων, οι διαλελυμένοι ρύποι από το πλούμιο ρύπανσης θα διαφύγουν ανεξέλεγκτα προς άλλες διευθύνσεις.

## 2.7 Κινητικότητα των νανοσωματιδίων

Πολλές έρευνες έχουν δείξει ότι η κινητικότητα του nZVI σε πορώδη μέσα είναι πολύ περιορισμένη. Έχει παρατηρηθεί ότι χωρίς την εφαρμογή επιφανειοδραστικών ενώσεων για την ενίσχυση της σταθερότητας του κolloειδούς, είναι πιθανό να συμβεί ταχεία συσσωμάτωση του nZVI. Δοκιμές πιλοτικής κλίμακας, έχουν υποδείξει πολύ χαμηλή υπόγεια μεταφορά του nZVI σε αποστάσεις μόλις λίγων μέτρων (Schrick et al. 2004). Η περιορισμένη κινητικότητα των νανοσωματιδίων οφείλεται στη συσσωμάτωση και το φράξιμο των πόρων.

Είναι πλέον γενικά αποδεκτό ότι η επιφάνεια των σωματιδίων nZVI πρέπει να τροποποιηθεί για να μειωθεί η συσσωμάτωση και η καταβύθιση, έτσι ώστε τα σωματίδια να παραμένουν σε διασπορά και αιώρηση σε υδατικά διαλύματα για μεγάλη χρονική περίοδο. Έτσι, καθίσταται δυνατή η μεταφορά των σωματιδίων nZVI σε απόσταση αρκετών μέτρων, από τις στοχευμένες εγχύσεις στις ρυπασμένες ζώνες (Kocur, 2012).

Οι τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί για τη σταθεροποίηση των nZVI σε κolloειδή μορφή περιλαμβάνουν σωματίδια nZVI που υποστηρίζονται από υδρόφιλο άνθρακα, σωματίδια nZVI που περιβάλλονται από ανιονικά πολυμερή, σωματίδια nZVI που έχουν απορροφήσει οργανικά οξέα, σωματίδια nZVI που έχουν

απορροφήσει μη ιονικά πολυμερή, ενθουλάκωση σωματίδια nZVI σε γαλάκτωμα φυτικών ελαίων και νερού, και προσμίξεις διατμητικής λέπτυνσης πολυμερούς (Kocur,2012).

Συγκεκριμένα εξηγείται από τους παρακάτω μηχανισμούς:

1. Η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων, η οποία προκαλεί μειωμένη κολλοειδή σταθερότητα (διασπορά στην υδατική φάση)
2. Ο σχηματισμός ογκωδών προϊόντων οξειδωσης τα οποία κατακρημνίζονται
3. Η απομάκρυνση των νανοσωματιδίων από την υδατική φάση μέσω αλληλεπίδρασης με τα στερεά σωματίδια του υπεδάφους, π.χ. προσκόλληση σε ορυκτές φάσεις ή και οργανικά υλικά (Scott, 2011).

Είναι βέβαιο ότι εντός των υπογείων νερών, θα υπάρχει συνεχής αλληλεπίδραση του εγχυόμενου nZVI με τις επιφάνειες των ορυκτών. Έχει εκτιμηθεί ότι οι συγκρούσεις των σωματιδίων με αυτά τα ακίνητα υπόγεια συστατικά θα συμβούν σε εκατοντάδες ανά μέτρο που διανύουν (Logan et al. 1999). Ωστόσο, για την ομαλή μεταφορά των σωματιδίων η πιθανότητα προσκόλλησης αυτών στο πορώδες μέσο πρέπει να είναι περιορισμένη. Συνεπώς, για τη βελτίωση της κινητικότητας των νανοσωματιδίων πρέπει να τροποποιηθούν οι επιφανειακές τους ιδιότητες έτσι ώστε να μην συσσωματώνονται και να ελαχιστοποιείται η τάση προσκόλλησης τους στα στερεά σωματίδια του πορώδους μέσου. Ταυτόχρονα πρέπει να διατηρηθεί και η δραστηριότητα τους. Μια πιθανή εναλλακτική μέθοδος για την βελτίωση της κινητικότητας του υλικού, χωρίς να αλλάξουν οι ιδιότητες της επιφάνειας του είναι η αύξηση του μεγέθους του σωματιδίου. Γενικά αναλόγως με την διαπερατότητα του εδάφους, σωματίδια με εύρος μεγέθους από 0.1 έως 2 μm έχουν την μεγαλύτερη κινητικότητα (Müller and Nowack, 2010). Επιπλέον, για σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους (>0.5 μm) υπάρχει η δυνατότητα διαχείρισης τους σαν σκόνη (ή πολφό), μειώνοντας έτσι τον όγκο του υλικού, και βελτιώνοντας τον χειρισμό του. Ένα πλεονέκτημα που υπάρχει χρησιμοποιώντας σωματίδια τέτοιου μεγέθους, είναι ότι μειώνεται η ενδεχόμενη οικοτοξικότητα του υλικού. Με σκοπό να ερευνηθεί η συγκεκριμένη θεωρία, γίνονται δοκιμές μεγάλης κλίμακας στις ερευνητικές εγκαταστάσεις VEGAS (Müller and Nowack, 2010).

Συνοπτική αναφορά στις διάφορες μεθόδους βελτίωσης της κινητικότητας των νανοσωματιδίων nZVI γίνεται στη συνέχεια.

## **2.8 Σταθεροποίηση**

Η σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων είναι μια σημαντική παράμετρος κατά την σύνθεση τους ώστε να διατηρήσουν τις ιδιότητες τους. Η σταθερότητα των νανοσωματιδίων σε συστήματα διασποράς 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 (Lukens W. et. al., 2001, Joo S.H. et. al., 2008):

- Οι ελκτικές van der Waals μικρής εμβέλειας
- Οι απωστικές ηλεκτροστατικές
- Οι απωστικές στερεοχημικές ή στερικές
- Οι αλληλεπιδράσεις μαγνητικών διπόλων σε μαγνητικά νανοσωματίδια (Li J. et al., 2009)

Για την επίτευξη καλής διασποράς συνήθως ρυθμίζονται οι ηλεκτροστατικές και οι στερικές απωθητικές δυνάμεις με την επιλογή κατάλληλων μέσων και συνθηκών διασποράς καθώς και επιφανειοδραστικών ουσιών. 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 δημιουργεί ένα στρώμα στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων και αποτρέπει την περαιτέρω οξείδωση τους (Liu Y.H., 2005). 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 (He F. Et al, 2009). Επίσης η χρήση αμύλου και πολυακρυλικού οξέος (PAA Polyacrylic acid) στη σύνθεση νανοσιδήρου είχε σαν αποτέλεσμα μεγάλης ειδικής επιφάνειας νανοσιδήρου. Πολλά από τα συστήματα σταθεροποίησης του νανοσιδήρου έχουν κατοχυρωθεί από διπλώματα ευρεσιτεχνίας.

## 2.9 Γήρανση

Τα nZVI σωματίδια οξειδώνονται πολύ γρήγορα σε υδατικά διαλύματα όταν αντιδρούν με οξυγόνο ή νερό. Όταν τα σωματίδια nZVI εκτίθενται σε νερό αρκετές διεργασίες μπορούν να συμβούν. Το αρχικό οξείδιο μπορεί να διασπαστεί λόγω της αντίδρασης του με νερό ή της αυτόματης σμίκρυνσης (αναγωγή του οξειδίου με  $\text{Fe}^0$ ), επιτρέποντας στο  $\text{Fe}^0$  να οξειδωθεί, σε συνδυασμό με τη μείωση των ηλεκτρονίων στο νερό. Τα σωματίδια μπορούν να συσσωματωθούν και ένα νέο, μικτού σθένους ( $\text{Fe}^{2+}$  - $\text{Fe}^{3+}$ ) οξείδιο μπορεί να σχηματιστεί. Η γήρανση/οξείδωση των σωματιδίων nZVI οδηγεί στην απώλεια του  $\text{Fe}^0$ , μειώνοντας τα διαθέσιμα αναγωγικά ισοδύναμα για την αντίδραση με την ρυπασμένη περιοχή. Η απώλεια της δραστηριότητας λόγω της παρόδου του χρόνου μεταξύ της σύνθεσης nZVI και της έγχυσης αυτών στο ρυπασμένη περιοχή, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για τον προσδιορισμό της απαιτούμενης ποσότητας nZVI για την αποκατάσταση των ρύπων.

## 2.10 Νανοςωματίδια σιδήρου ενσωματωμένα σε ρητίνη

Με την πάροδο των χρόνων έχουν αναφερθεί διάφορες μελέτες που χρησιμοποιούν την ενσωμάτωση νανοςωματιδίων σιδήρου σε ρητίνες, είτε ανιονικές είτε κατιονικές, για την απομάκρυνση των ρύπων. Πιο συγκεκριμένα, από τις πρώτες μελέτες που αναφέρονται στην ενσωμάτωση σιδήρου σε κατιονικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες με λειτουργική ομάδα σουλφονικού οξέος ήταν αυτή του O'Connor το 1995. Στόχος της μελέτης αυτής ήταν η ικανότητα της δέσμευσης του σιδήρου, ο οποίος προήλθε από διάλυμα θειικού σιδήρου, από την κατιονική ρητίνη ιοντοανταλλαγής.

Ο Sudipta Sarkar το 2007, μελέτησε την απομάκρυνση του αρσενικού στην Ινδία χρησιμοποιώντας μια ανιονανταλλακτική ρητίνη (HAIX) η οποία περιέχει διεσπαρμένα νανοςωματίδια σιδήρου και οξείδια ένυδρου τρισθενούς σιδήρου. Η HAIX, διατίθεται στο εμπόριο ως Arsen  $X^{np}$  και προσφέρει πολύ υψηλή εκλεκτικότητα για απορρόφηση των οξυανιόντων αρσενικού λόγω της επίδρασης της μεμβράνης Donnan.

Ο Dizgea Nadir το 2009, μελέτησε μια ισχυρά όξινη, μακροπορώδη κατιόντοανταλλακτική ρητίνη για την προσρόφηση του νικελίου (II). Η διαδικασία προσρόφησης ήταν πολύ γρήγορη, καθώς το 80% του νικελίου (II) προσροφήθηκε εντός 30 λεπτών και ισορροπία επιτεύχθηκε σε περίπου 90 λεπτά.

Ο Hung – Yee Shu το 2010, μελέτησε τον αποχρωματισμό του διαλύματος Acid Blue 113 Azo Dye με την ενσωμάτωση νανοσιδήρου σε κατιονική ρητίνη υδρογόνου. Ο τρόπος με τον οποίο παρασκευάστηκε ο νανοσίδηρος ήταν χρησιμοποιώντας

βοροϋδρίδιο του νατρίου. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής ήταν ο επιτυχής αποχρωματισμός του διαλύματος από το Acid Blue 113 Azo Dye.

Ο Jhenmao Jiang το 2010, μελέτησε την ενσωμάτωση του νανοσιδήρου σε ρητίνη μήτρας στυρενίου-διβινυλοβενζολίου, με σκοπό την μείωση των νιτρικών στο υδάτινο περιβάλλον. Η σύνθεση του νανοσιδήρου πραγματοποιήθηκε με βοροϋδρίδιο του νατρίου. Η μελέτη αυτή είχε αποτελέσματα με ποσοστό επιτυχίας 88,8%.

Ο Qiong Du το 2013, μελέτησε την ανάπτυξη σωματιδίων νανοσιδήρου σε ανιονικές ρητίνες με σκοπό την απομάκρυνση του αρσενικού(III) και (V). Η σύνθεση του νανοσιδήρου πραγματοποιήθηκε με βοροϋδρίδιο του νατρίου. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το ZVI στη σύνθεση της ρητίνης έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην ενίσχυση και την αφαίρεση του αρσενικού (III).

Ο Fu Fenglian το 2013, μελέτησε την ανάπτυξη σωματιδίων νανοσιδήρου σε μια ισχυρά όξινη κατιοντοανταλλακτική ρητίνη με μεγάλο πορώδες, μήτρας στυρενίου - σουλφονικών ομάδων, με σκοπό την μείωση των νιτρικών στο υδάτινο περιβάλλον. Η σύνθεση του νανοσιδήρου πραγματοποιήθηκε με βοροϋδρίδιο του νατρίου. Σε βέλτιστες συνθήκες, η απόδοση απομάκρυνσης Cr(VI) ήταν 84.4%, όταν η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) ήταν 20,0 mg / L.

Ο Liu Tingyi το 2014, μελέτησε την ανάπτυξη σωματιδίων νανοσιδήρου σε κίσηρη (P-NZVI), η οποία χαρακτηρίζεται από τη σπογγώδη υφή της, που χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, υδράργυρος (II) και χρωμίου (VI), από λύματα με μεγάλη ικανότητα απομάκρυνσης τους. Η σύνθεση του νανοσιδήρου πραγματοποιήθηκε με βοροϋδρίδιο του νατρίου. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι με την αύξηση του pH, ο ρυθμός απομάκρυνσης του Hg(II) αυξήθηκε, αλλά εκείνη του Cr(VI) μειώθηκε σταδιακά. Το πλεονέκτημα της μεθόδου ήταν ότι η P-NZVI είναι ένα αναγεννημένο υλικό και μετά από διάφορες μελέτες, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο Hg(II) και το Cr(VI) απομακρύνθηκαν με ταχεία φυσική προσρόφηση μόλις στο πρώτο 0,5 λεπτό και κατά κύριο λόγο με αναγωγή.

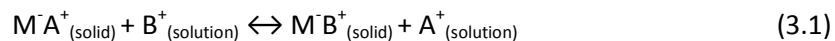


### 3 Ιοντοανταλλαγή

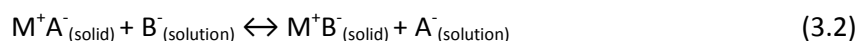
#### 3.1 Φαινόμενο Ιοντοανταλλαγής

Η προσρόφηση ανταλλαγής χαρακτηρίζεται από ελκτικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και της στερεάς επιφάνειας. Η αποκαλούμενη “ιοντοανταλλαγή” αποτελεί το πιο συνηθισμένο είδος προσρόφησης ανταλλαγής.

Ιοντοανταλλακτική ικανότητα θεωρείται η αναστρέψιμη ανταλλαγή χημικώς ισοδύναμων ποσοτήτων ιόντων μεταξύ μιας στερεάς φάσης (ο ιοντοανταλλάκτης) και μιας υγρής φάσης. Αποτελεί μια από τις σημαντικότερες μεθόδους διαχωρισμού ιόντων από διαλύματα, κατά την οποία οι δύο φάσεις βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους, έως ότου αποκατασταθεί η ισορροπία. Ο ιοντοανταλλάκτης (ion exchanger) είναι συνήθως αδιάλυτος στο μέσο στο οποίο πραγματοποιείται η ανταλλαγή. Το μέσο με το οποίο πραγματοποιείται η ιοντοανταλλαγή είναι συνήθως ένα υδατικό διάλυμα που περιέχονται τα ιόντα προς ανταλλαγή. Θεωρούμε ως ιοντοανταλλάκτη  $M^+A^-$ , ο οποίος έχει κατιόντα  $A^+$  (ως ιόντα ανταλλαγής) και τοποθετείται σε φάση υδατικού διαλύματος το οποίο έχει κατιόντα  $B^+$ . Η αντίδραση που προκύπτει φαίνεται παρακάτω, αντίδραση 3.1:



Η αναπαράσταση της ισορροπίας της παραπάνω αντίδρασης είναι ένα παράδειγμα της ανταλλαγής κατιόντων, όπου το  $M^-$  είναι το αδιάλυτο σταθερό ανιονικό συμπλήρωμα (fixed an ionic complement) του ιοντοανταλλάκτη  $M^+A^-$  συχνά καλούμενο και σταθερό ανιόν (fixed anion). Τα κατιόντα  $A^+$ ,  $B^+$  καλούνται ως αντίθετοιόντα (counter-ions), ενώ ιόντα στο διάλυμα που φέρουν την ίδια φόρτιση με το σταθερό ανιόν του ανταλλάκτη καλούνται ιόντα συνεργασίας (co-ions). Με τον ίδιο τρόπο, τα ανιόντα μπορούν να ανταλλαχθούν υπό την προϋπόθεση ότι χρησιμοποιείται ένα ανιονικό δεκτικό μέσο. Η αντίδραση που προκύπτει στην περίπτωση αυτή φαίνεται παρακάτω, αντίδραση 3.2:

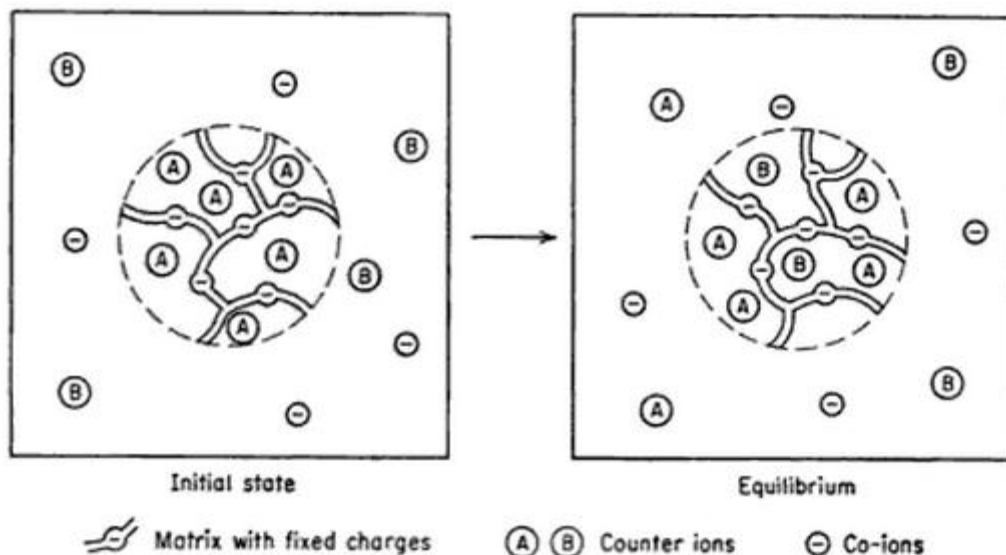


Τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά που περιγράφουν έναν ιδανικό ιοντοανταλλάκτη είναι:

- Υδρόφιλη δομή τακτικών και αναπαραγωγικών μορφών
- Ελεγχόμενη και αποτελεσματική ιοντοανταλλακτική ικανότητα
- Γρήγορο ρυθμό ανταλλαγής

- Χημική σταθερότητα
- Φυσική σταθερότητα από την άποψη της μηχανικής αντοχής και αντοχής στον θρυμματισμό.

Σταθερό μέγεθος σωματιδίων και αποτελεσματικό εμβαδόν επιφανείας συμβατό με τις επιθυμητές υδραυλικές προϋποθέσεις για σχέδιο μεγάλης κλίμακας (Harland, 1994).



Σχήμα 3.1 Ιοντική ανταλλαγή (Helfferich F.)

### 3.1.1 Ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά, τα οποία ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών ορυκτών. Σχηματίζονται από την αντίδραση ηφαιστειακών τόφφων και τοφφικών ιζηματογενών πετρωμάτων με ποτάμια, λιμναία, θαλάσσια ή υπεδαφικά νερά σε ένα πλήθος γεωλογικών περιβαλλόντων. Τα πρώτα μέσα ιοντοανταλλαγής ήταν οι φυσικοί ζεόλιθοι που μαζί με τους συνθετικούς ζεόλιθους συνεχίζουν να αποτελούν βασικό μέσο ιοντοανταλλαγής (Γιαννοπούλου, 2014). Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές ανταλλαγής ιόντων, καθώς ανταλλάσσουν κατιόντα από τη δομή τους με αυτά που βρίσκονται στο διάλυμα. Η ανταλλαγή ιόντων είναι μία από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση πολλών τοξικών ουσιών, συμπεριλαμβανομένων των βαρέων μετάλλων, από βιομηχανικά και αστικά λύματα. Ο κλινοπτιλόλιθος είναι ένα από τα είδη ζεολίθου και βρίσκεται σε αφθονία σε διάφορες περιοχές ανά τον κόσμο. Ανήκει στην ομάδα του χιουλανδίτη, με ένα τρισδιάστατο πλέγμα του πυριτίου και τετράεδρα αλουμινίου, (Inglezakis, 2014) που έχει το τυπικό χημικό τύπο:



Παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την ιοντοεναλλακτική ικανότητα και την επιλεκτικότητα του ζεόλιθου είναι, κύρια, το είδος των ανιόντων, η θερμοκρασία, η προκατεργασία (ομοιοντικός, διαδοχικοί κύκλοι εναλλαγής), η συγκέντρωση του διαλύματος και η κοκκομετρία.

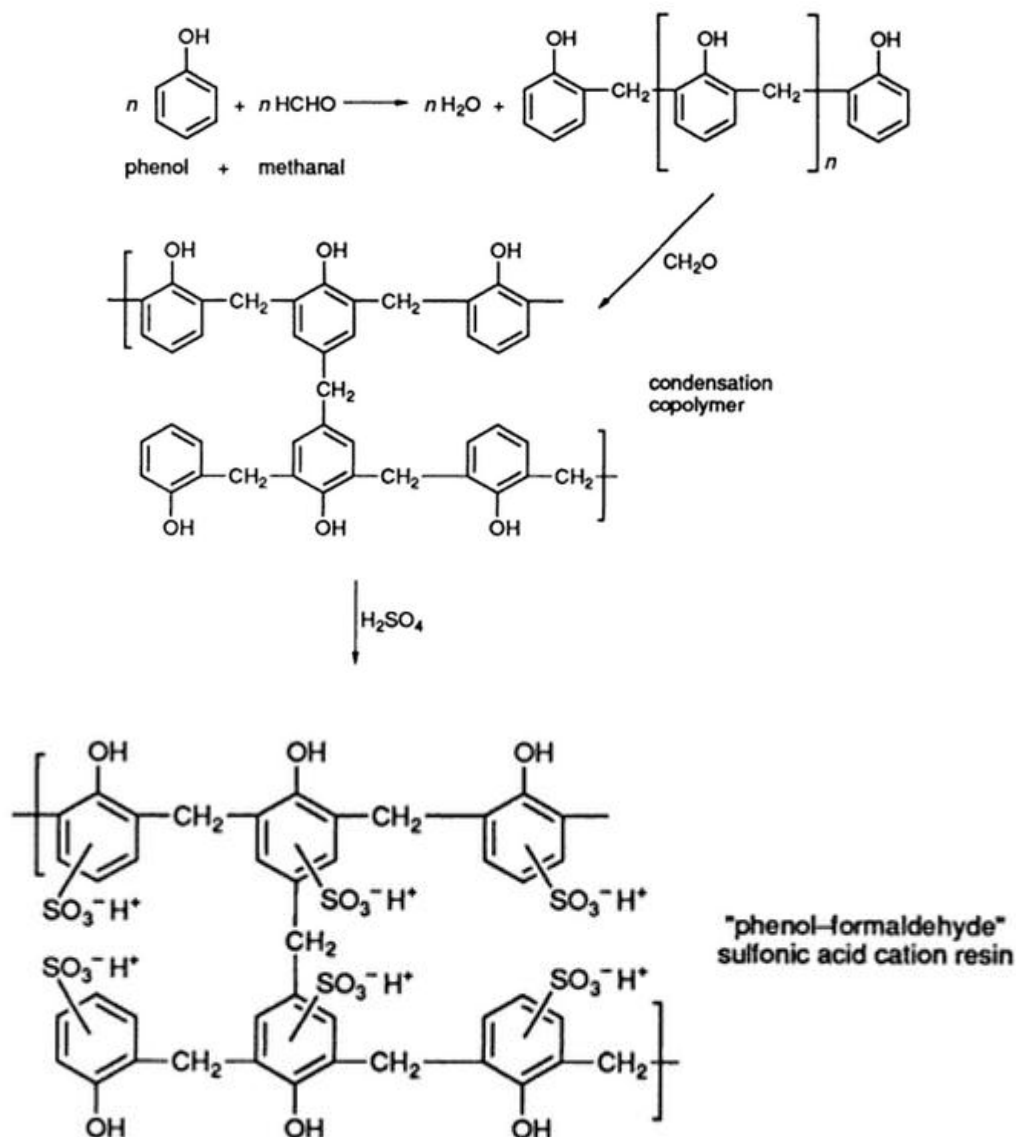
Παρόλα αυτά, τα πλέον χρησιμοποιούμενα μέσα ιοντοανταλλαγής σε εφαρμογές ευρείας κλίμακας είναι σήμερα οι οργανικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες.

Πίνακας 3.1 Πρότυπο οξειδοαναγωγικών δυνατοτήτων ( $E^0$ ) σε υδατικά διαλύματα σε 25°C (O'Carroll et al, 2012)

ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ	ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ			$E^0(V)$
Βάριο (Ba)	$Ba^{2+} + 2e^-$	→	Ba	-2.92
Ψευδάργυρος (Zn)	$Zn^{2+} + 2e^-$	→	Zn	-0.76
Σίδηρος (Fe)	$Fe^{2+} + 2e^-$	→	Fe	-0.44
Κάδμιο (Cd)	$Cd^{2+} + 2e^-$	→	Cd	-0.4
Νικέλιο (Ni)	$Ni^{2+} + 2e^-$	→	Ni	-0.25
Μόλυβδος (Pb)	$Pb^{2+} + 2e^-$	→	Pb	-0.13
Χαλκός (Cu)	$Cu^{2+} + e^-$	→	$Cu^+$	0.16
Αρσενικό( $As^{III}$ )	$H_3AsO_3 + 3H^+ + 3e^-$	→	$As + 3H_2O$	0.24
Ουράνιο (U)	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	→	$U^{4+} + 2H_2O$	0.27
Χαλκός (Cu)	$Cu^{2+} + 2e^-$	→	Cu	0.34
1,2 Διχλωρομεθάνιο(1,1-DCE)	$Cl_2C-CH_2 + H^+ + 2e^-$	→	$ClHC=CH_2 + Cl^-$	0.42
Χλωριούχο βινύλιο	$ClHC=CH_2 + H^+ + 2e^-$	→	$H_2C=CH_2 + Cl^-$	0.45
Τριχλωροαιθυλένιο (TCE)	$Cl_2C=CHCl + H^+ + 2e^-$	→	$Cl_2C=CH_2 + Cl^-$	0.53
Αρσενικό ( $As^V$ )	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^-$	→	$HAsO_2 + 4H_2O$	0.56
Τετραχλωροαιθυλένιο (PCE)	$Cl_2C=CCl_2 + H^+ + 2e^-$	→	$Cl_2=CHCl + Cl^-$	0.57
Τετραχλωράνθρακας(CT)	$CCl_4 + H^+ + 2e^-$	→	$CHCl_3 + Cl^-$	0.67
1,2Διχλωρομεθάνιο	$ClH_2C-CH_2Cl + 2e^-$	→	$H_2C=CH_2 + 2Cl^-$	0.74
Ασήμι(Ag)	$Ag^+ + e^-$	→	Ag	0.80
Υδράργυρος (Hg)	$Hg^{2+} + 2e^-$	→	Hg	0.86
Παλλάδιο (P)	$Pd^{2+} + 2e^-$	→	Pd	0.92
Λευκόχρυσος (Pt)	$Pt^{2+} + 2e^-$	→	Pt	1.19
Χρώμιο(Cr)	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	→	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.36
Χρώμιο(Cr)	$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^-$	→	$Cr^{3+} + 4H_2O$	1.51

### 3.1.2 Ρητίνες

Οι πρώτες συνθετικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες δημιουργήθηκαν από τους Β.Α. Adams και Ε.Λ. Holmeston το 1953. Η βάση της σύνθεσης τους ήταν συμπύκνωση πολυμερισμού μεθανάλης με φαινόλη ή πολύ-υποκατάστατων ενώσεων βενζολίου για να δώσουν μετά τη σύνθλιψη και την ταξινόμηση μια εύθραυστη κοκκώδη ρητίνη παρόμοια με τη μορφή του βακελίτη. Μια γενική σύνθεση της ρητίνης φαίνεται στο σχήμα 3.2 (Harland C.E., 1994).



Σχήμα 3.2 Γενική σύνθεση ρητινών (Harland C.E., 1994)

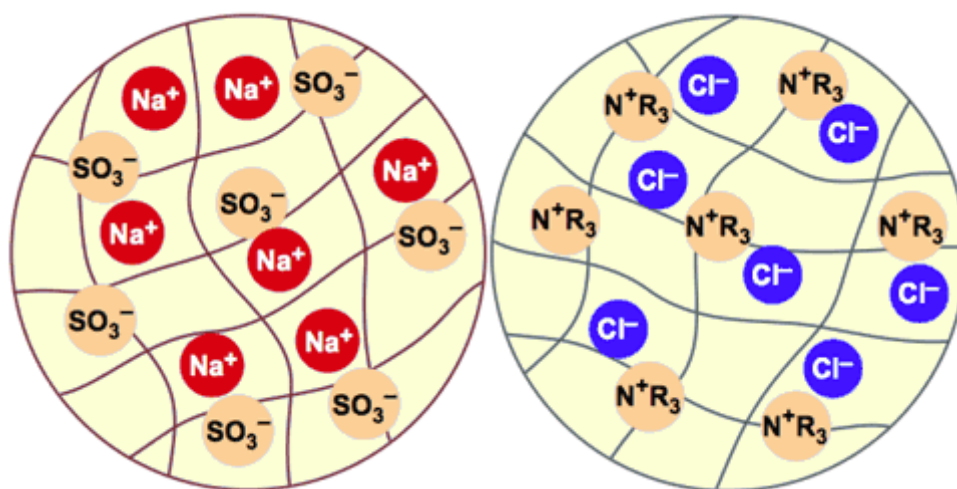
Η πιο βασική τάξη των ιοντοανταλλακτών είναι οι οργανικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες. Οι ρητίνες ανταλλαγής ιόντων είναι ένα δυσδιάλυτο πλέγμα υπό μορφή μικρών σφαιριδίων κατασκευασμένο από ένα οργανικό πολυμερές στρώμα (π.χ. πολυμερικά σουλφονωμένα μόρια πολυστυρενίου) υπό μορφή γέλης. Το υλικό αυτό διαθέτει στην επιφάνεια του πόρους, όπου παγιδεύονται και

απελευθερώνονται ιόντα με μεγάλη ευκολία. Το πλαίσιο τους, η καλούμενη μήτρα, αποτελείται από ένα ακανόνιστο, μακρομοριακό, τριών διαστάσεων δίκτυο από αλυσίδες υδρογονανθράκων. Στη μήτρα περιέχονται ομάδες ιόντων όπως:

$-SO_2^-$ ,  $-COO^-$ ,  $-PO_3^{2-}$ ,  $-AsO_3^{2-}$  στους κατιοντοανταλλάκτες και

$-NH_2^+$ ,  $\rangle NH_2^+$ ,  $\rangle N^+\langle$ ,  $-S^+$ , στους ανιοντοανταλλάκτες.

Για παράδειγμα, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3:

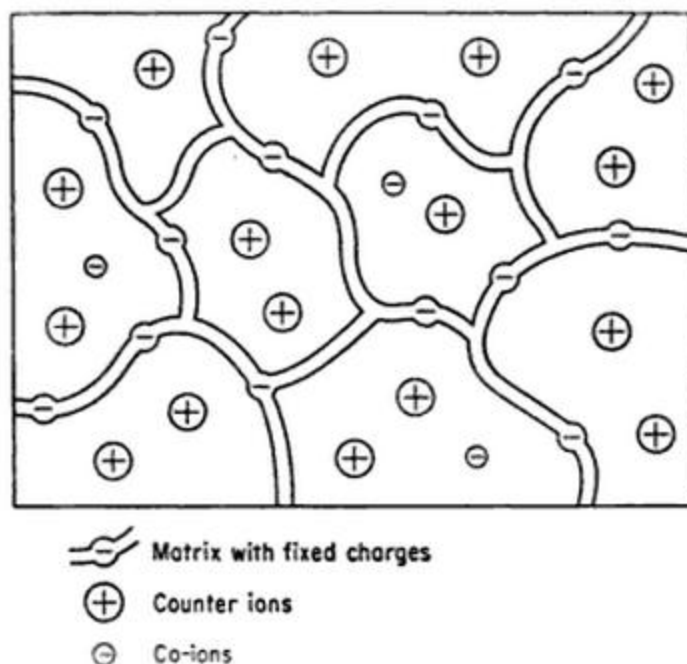


Σχήμα 3.3 Απεικόνιση κατιονικής – ανιονικής ρητίνης (WET, 2012)

Συνεπώς, οι ρητίνες είναι διασταυρωμένοι πολυηλεκτρολύτες με υδρόφοβη μήτρα. Υδρόφιλα συστατικά εισάγονται με την ενσωμάτωση ομάδων ιόντων όπως  $-SO_3^-$ ,  $H^+$ .

Τα γραμμικά μακρομόρια υδρογονανθράκων με τις παραπάνω ομάδες είναι ευδιάλυτα στο νερό. Σε αντίθεση με τις ρητίνες, οι οποίες είναι αδιάλυτες λόγω της εισαγωγής διασταυρωμένων συνδέσεων που διασυνδέονται με διάφορες αλυσίδες υδρογονανθράκων. Ένα σωματίδιο ιοντοανταλλακτικής ρητίνης αποτελεί ένα μόνο μόριο που η διάλυση του θα οδηγούσε σε ρήξη των δεσμών άνθρακα – άνθρακα.

Οπότε, ενώ η μήτρα είναι ελαστική και μπορεί να επεκταθεί, οι ρητίνες είναι αδιάλυτες σε όλους τους διαλύτες που δεν τις καταστρέφουν. Ως εκ τούτου, οι ρητίνες διογκώνονται με τη λήψη διαλύτη.



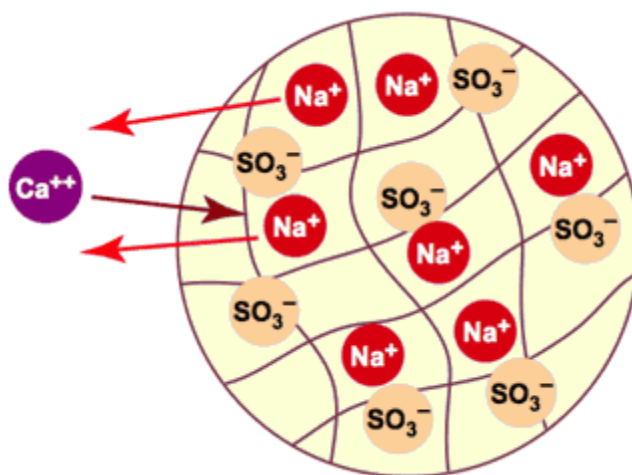
Σχήμα 3.4 Δομή ιοντοαλλακτικής ρητίνης (Helfferich F., 1959)

Το πλαίσιο των ρητινών, σε αντίθεση με αυτό των ζεόλιθων, είναι ένα ευέλικτο τυχαίο δίκτυο. Το πλάτος του πλέγματος δεν είναι ομοιόμορφο, γεγονός που αναφέρεται ως ετεροπορώδες (heteroporosity). Η θερμική, χημική και μηχανική σταθερότητα και η ιοντοανταλλακτική συμπεριφορά των ρητινών εξαρτώνται κυρίως από τη δομή και το επίπεδο της εγκάρσιας σύνδεσης της μήτρας, όπως επίσης από τη φύση και τον αριθμό των καθορισμένων ιοντικών ομάδων (Helfferich F., 1959).

### 3.2 Κατηγορίες συνθετικών ιονανταλλακτικών ρητινών

Τα μακρομόρια, από τα οποία αποτελείται το υλικό των ρητινών περιέχουν όξινες ή βασικές ομάδες. Οι ρητίνες με τις όξινες ομάδες χαρακτηρίζονται ως κατιονανταλλακτικές, διότι ανταλλάσσουν κατιόντα, ενώ οι ρητίνες με βασικές ομάδες χαρακτηρίζονται ως ανιονανταλλακτικές, καθώς ανταλλάσσουν ανιόντα.

Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι ρητίνης ανταλλαγής ιόντων που είναι κατασκευασμένοι, έτσι ώστε να δρουν επιλεκτικά απέναντι σε έναν ή περισσότερους τύπους ιόντων, κατιονικές και ανιονικές. Ωστόσο, η κύρια δομή τους είναι συνήθως πολυμερικά μόρια σουλφονιωμένου πολυστυρενίου (Golden L.S., 2000), αλλά σπάνια αποτελούνται από καρβοξυλικές και φωσφορικές ομάδες όσον αφορά τις κατιοντοανταλλακτικές ρητίνες, ενώ για τις ανιοντοανταλλακτικές η δομή τους αποτελείται από τεταρτογενείς βάσεις του αμμωνίου ή άλλες αμινομάδες. Ο συμβολισμός  $R_2$  αναφέρεται στην μήτρα της ρητίνης, η οποία δεν μεταβάλλεται κατά την αντίδραση της ιοντοανταλλαγής (Γιαννοπούλου Ι., 2014).



Σχήμα 3.5 Κατιονική ρητίνη (WET, 2012)

Οι τέσσερις βασικές κατηγορίες ρητινών αναλόγως με την δραστική τους ομάδα είναι οι εξής (Γιαννοπούλου Ι.,2014):

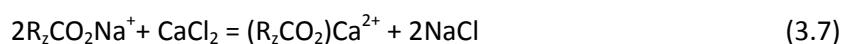
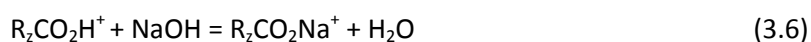
- *Ισχυρά κατιονικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες (strongly acidic cation exchange resins)*

Η δραστική τους ομάδα είναι η ισχυρά αρνητική σουλφονική ομάδα  $-SO_3^-$ , στην οποία δεσμεύονται τα κατιόντα  $H^+$  ή  $Na^+$ , σύμφωνα με την εφαρμογή της ρητίνης. Μπορούν να θεωρηθούν ανάλογες του θεικού οξέος,  $H_2SO_4$  και η ιονανταλλακτική τους δράση σε κατάσταση χημικής ισορροπίας περιγράφεται από τις παρακάτω χημικές αντιδράσεις:



- *Ασθενώς κατιονικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες (weakly acidic cation exchange resins)*

Η δραστική τους ομάδα είναι η καρβοξυλική ομάδα  $-COOH^-$ . Μπορούν να θεωρηθούν ανάλογες του οξικού οξέος,  $CH_3COOH$  και η ιονανταλλακτική τους δράση σε κατάσταση χημικής ισορροπίας περιγράφεται από τις παρακάτω χημικές αντιδράσεις:

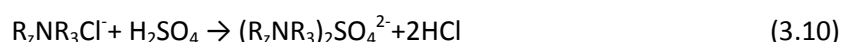
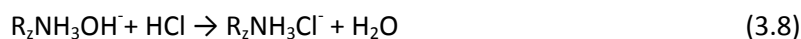


- *Ισχυρά ανιονικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες (strongly basic anion exchange resins)*

Η δραστική τους ομάδα στηρίζεται στο τεταρτοταγές άζωτο και χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

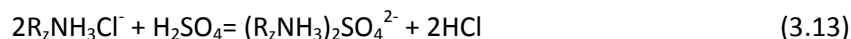
- Ρητίνες τύπου I: χαρακτηριστική ομάδα  $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
- Ρητίνες τύπου II: χαρακτηριστική ομάδα  $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , οι οποίες βρίσκονται σε ισορροπία με ιόντα  $\text{Cl}^-\text{OH}^-$ .

Οι ρητίνες τύπου II μπορούν να θεωρηθούν ανάλογες του υδροξειδίου του νατρίου, NaOH, αλλά έχουν μικρή χημική σταθερότητα σε σχέση με τις ρητίνες τύπου I. Η ιονταλλακτική τους δράση σε κατάσταση χημικής ισορροπίας περιγράφεται από τις παρακάτω χημικές αντιδράσεις:



- *Ασθενώς ανιονικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες (weakly basic anion exchange resins)*

Η δραστική τους ομάδα είναι οι τεταρτοταγείς αμίνες  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2$ . Μπορούν να θεωρηθούν ανάλογες του υδροξειδίου του αμμωνίου και η ιονταλλακτική τους δράση σε κατάσταση χημικής ισορροπίας περιγράφεται από τις παρακάτω χημικές αντιδράσεις:



### 3.2.1 Ισχυρά κατιονικές ρητίνες

Αυτού του τύπου οι ρητίνες χρησιμοποιούνται κυρίως στην αποσκλήρυνση του νερού. Στις ενεργές θέσεις της λειτουργικής ομάδας (συνήθως σουλφονικού οξέος) βρίσκονται ιόντα νατρίου ή υδρογόνου τα οποία και ανταλλάσσονται. Στην περίπτωση μιας ρητίνης που φέρει ιόντα νατρίου, ανταλλάσσονται τα ιόντα νατρίου με τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου. Όταν η ρητίνη δεν έχει υποστεί επεξεργασία περιέχει ιόντα νατρίου σε όλες τις ενεργές θέσεις της. Όταν όμως αντικατασταθούν όλα τα ιόντα νατρίου χρειάζεται αναγέννηση. Ανάλογα με τη χρήση, προτιμάται η



ρητίνη με νάτριο, ώστε να διατηρείται το pH σε αλκαλικά επίπεδα ή η ρητίνη με  $H^+$  όταν πρέπει να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση κατιόντων από τα όξινα διαλύματα.

Ένα πλεονέκτημα της χρήσης των ρητινών είναι ότι μέσω της αναγέννησης η ρητίνη μπορεί να επαναχρησιμοποιείται. Η αναγέννηση των ρητινών εφαρμόζεται όταν η ρητίνη έχει εξαντληθεί και δεν έχει την ικανότητα να αφαιρεί την απαιτούμενη ποσότητα ιόντων, ώστε να έχουμε το επιθυμητό όριο αναγωγής. Η ρητίνη αναγεννάται με κατάλληλα χημικά τα οποία συνδέονται στην ενεργή ομάδα των κινητών ιόντων που στη συνέχεια θα αναμειχθεί με το επεξεργαζόμενο διάλυμα (Golden L. S., 2000).

Η αναγέννηση γίνεται με κορεσμένο διάλυμα NaCl (κοινό αλάτι). Κατά τη διαδικασία αυτή, τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου αποδεσμεύονται από τη ρητίνη και αντικαθίστανται από ιόντα νατρίου, που προέρχονται από το πυκνό διάλυμα άλατος μέχρι να επιτευχθεί εκ νέου ισορροπία. Στην περίπτωση μίας ρητίνης που φέρει ιόντα υδρογόνου, αυτά αντικαθίστανται από τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου και η αναγέννηση γίνεται με όξινα διαλύματα (υδροχλωρικό ή θειικό οξύ). Σε αυτήν την περίπτωση, η αύξηση της συγκέντρωσης ιόντων υδρογόνου, στο προς επεξεργασία διάλυμα, προκαλεί μείωση του pH ([www.prosodol.gr](http://www.prosodol.gr)).

### **3.3 Σταθεροποίηση νανοσιδήρου σε πορώδη μέσα**

Τα σωματίδια στοιχειακού νανοσιδήρου (nZVI) έχουν κριθεί ότι συμβάλλουν σημαντικά στην αποκατάσταση καθότι δύνανται να μειώσουν γρήγορα έναν μεγάλο αριθμό ρύπων πρώτης προτεραιότητας. Χλωριωμένα αιθέρια, πολυχλωριωμένα διφαινύλια χλωριωμένα μεθάνια, βαρέα μέταλλα, αρσενικό και υπερχλωρικό, έχουν όλα επιτυχώς χρησιμοποιηθεί σε εργαστηριακές μελέτες όπου γίνεται χρήση nZVI.

Τα οφέλη τόσο λόγω της μεγάλης διαθέσιμης επιφάνειας για αντίδραση όσο και της υποκείμενης κινητικότητας λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων έχουν προκαλέσει σημαντικά το ενδιαφέρον για την χρήση αυτών στην αποκατάσταση αυτών των ρύπων. Ωστόσο, μια σειρά προκλήσεων απομένουν προτού η τεχνολογία εφαρμοστεί ευρέως. Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι τα nZVI γρήγορα συγκεντρώνονται και, αυξάνονται σε κρίσιμο μέγεθος, όπου οι δυνάμεις βαρύτητας έχουν ως αποτέλεσμα την καθίζηση αυτών των σωματιδίων (Kocur, 2012).

Πραγματοποιήθηκαν αρκετές μελέτες για την αξιολόγηση του δυναμικού και την αύξηση της κινητικότητας των πολύ(ακρυλικών)οξέων που επικαλύπτεται ο nZVI (PAA-nZVI) σε διάφορους υδροφόρους ορίζοντες μέσω της έγχυσης των πολυηλεκτρολυτών (φυσική οργανική ύλη, χουμικό οξύ, καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη, και σουλφονικός λιγνίνης). Όταν εφαρμόζεται στην ίδια συγκέντρωση, όλοι οι πολυηλεκτρολύτες παράγουν παρόμοια ενίσχυση της κινητικότητας του PAA-nZVI

σε ανθρακικά πορώδη μέσα. Αυτή η αύξηση της κινητικότητας είναι αποτέλεσμα της αυξημένης απομάκρυνσης μεταξύ του PAA-nZVI και της ανθρακικής μήτρας.

Όμως, ο σουλφονικός λιγνίτης, ο οποίος είναι φιλικός προς το περιβάλλον και είναι οικονομική η παραγωγή του, αναγνωρίστηκε ως ο πιο κατάλληλος πολυηλεκτρολύτης για εφαρμογές πεδίου. Η μεγαλύτερη αύξηση της κινητικότητας PAA-nZVI επιτεύχθηκε με έγχυση του λιγνιτοσουλφονικού σε συγκεντρώσεις 50 mg/L (Laumann S. et al, 2013).

#### **4 Κινητική σε πορώδη μέσα**

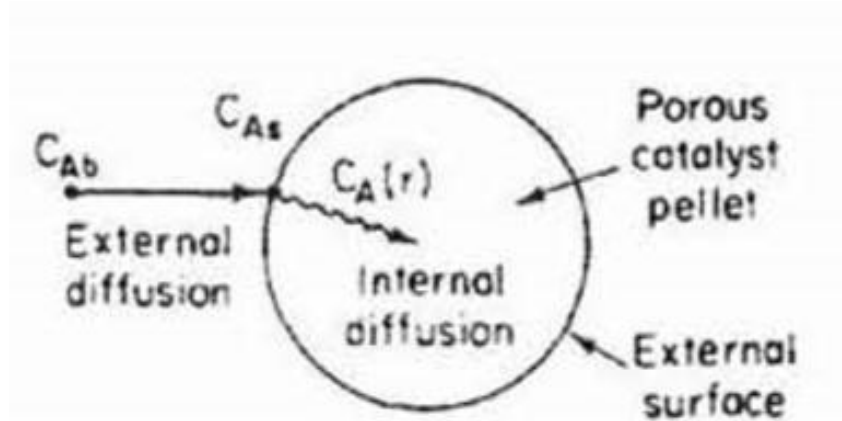
Υπάρχουν δύο κύριοι μηχανισμοί μεταφοράς μάζας μίας ουσίας/συστατικού μέσα σε ένα ρευστό, ο πρώτος βασίζεται στην τυχαία (ή φαινομενικά τυχαία) διεργασία ανάμιξης μέσα στο ρευστό και ο δεύτερος βασίζεται στην κίνηση του ίδιου του ρευστού. Πιο συγκεκριμένα, ο πρώτος μηχανισμός - διάχυση - περιγράφει την κίνηση μίας ουσίας από ένα σημείο του φέροντος ρευστού όπου η συγκέντρωση της είναι σχετικά υψηλή, προς ένα άλλο σημείο όπου η συγκέντρωση της είναι χαμηλότερη εξαιτίας: της τυχαίας κίνησης των μορίων της ουσίας (μοριακή διάχυση), της τυχαίας κίνησης του φέροντος ρευστού (τυρβώδης διάχυση) ή συνδυασμό των παραπάνω.

Οι πόροι ενός σωματιδίου αποτελούν ένα δαιδαλώδες δίκτυο πόρων, αλληλοσυνδεδεμένων μεταξύ τους, όπου η επιφάνεια διατομής του κάθε πόρου διαφέρει με τυχαίο τρόπο με τους υπόλοιπους πόρους του. Όταν τα αντιδρώντα διαχέονται στο εσωτερικό των πόρων του καταλύτη για να αντιδράσουν, η συγκέντρωση στο στόμιο του πόρου θα πρέπει να είναι υψηλότερη από ότι στο εσωτερικό του. Συνεπώς δεν επικρατεί η ίδια συγκέντρωση στο σύνολο της καταλυτικής επιφάνειας, οπότε μεταβάλλεται και ο ρυθμός της αντίδρασης σε όλη την έκταση του καταλυτικού σωματιδίου.

Για τον υπολογισμό των μεταβολών του ρυθμού της αντίδρασης, σε όλη την έκταση του σωματιδίου, λαμβάνουμε τον παράγοντα ( $\eta$ ). Ο παράγοντας αυτός είναι ίσος με το λόγο του συνολικού ρυθμού της αντίδρασης στο καταλυτικό σωματίδιο, προς το ρυθμό της αντίδρασης στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη. Το μέγεθος του παράγοντα αυτού κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1 (Fogger, 2009).

Στο σύστημα που μελετάμε η κινητική της αντίδρασης μπορεί να επηρεάζεται όχι μόνον από την ίδια την αντίδραση μεταξύ  $nZVI$  και  $Cr(VI)$ , αλλά και από τα φαινόμενα διάχυσης (Fogger, 2009). Αναπαράσταση των διαδοχικών σταδίων μεταφοράς μάζας, όταν η αντίδραση λαμβάνει χώρα μέσα σε ένα πορώδες σωματίδιο, δίνεται στο σχήμα 4.1. Όπως φαίνεται στο σχήμα υπάρχει ένα στάδιο εξωτερικής διάχυσης, όπου το αντιδρών  $A$  της ρευστής φάσης (στην περίπτωσή μας το εξασθενές χρώμιο στο υδατικό διάλυμα) μεταφέρεται από την κυρίως μάζα του ρευστού προς την εξωτερική επιφάνεια του πορώδους σωματιδίου (ρητίνη). Η μεταφορά αυτή λαμβάνει χώρα με διάχυση διαμέσου του στάσιμου στρώματος του ρευστού που περιβάλλει το σωματίδιο. Το δεύτερο στάδιο είναι η εσωτερική διάχυση που περιλαμβάνει τη μεταφορά της συστατικού διαμέσου των πόρων από την εξωτερική επιφάνεια προς τις ενεργές θέσεις στις οποίες θα γίνει η χημική αντίδραση.

Σε πολλές περιπτώσεις, η εξωτερική διάχυση μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα ως προς την εσωτερική, οπότε η συγκέντρωση του A στην κυρίως μάζα του ρευστού,  $C_{Ab}$ , θεωρείται ίση με την συγκέντρωση στην εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου  $C_{As} = C_{Ab}$ .



Σχήμα 4.1. Μεταφορά μάζας και στάδια της αντίδρασης σε ένα πορώδες σφαιρικό σωματίδιο (Fogler, 2005)

Για να ελεγχθεί εάν η εσωτερική διάχυση στο πορώδες επηρεάζει καθοριστικά το ρυθμό της αντίδρασης μπορεί να χρησιμοποιηθεί το κριτήριο Weisz-Prater, το οποίο δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$C_{WP} = \frac{-r'_A(obs)\rho_c R^2}{D_e C_{As}} \quad (4.1)$$

όπου:

$-r'_A(obs)$ : η ταχύτητα κατανάλωσης του αντιδρώντος A, όπως παρατηρείται πειραματικά, και εκφρασμένη ανά μονάδα μάζας του πορώδους στερεού (kmol/kg στερεού/s)

$C_{As}$ : η συγκέντρωση του A στο διάλυμα δίπλα στην εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου (kmol/m<sup>3</sup>)

$\rho_c$ : η πυκνότητα του στερεού (kg/m<sup>3</sup>)

$R$ : η ακτίνα των στερεών σωματιδίων (m)

$D_e$ : η διαχυτότητα στο πορώδες (m<sup>2</sup>/s)

Η διαχυτότητα στο πορώδες συσχετίζεται με την διαχυτότητα στο ρευστό μέσω της εξίσωσης (4.2).

$$D_e = \frac{D_{AB} \phi_p \sigma_c}{\tilde{\tau}} \quad (4.2)$$

όπου:

$D_{AB}$ : η διαχυτότητα του Α στο ελεύθερο ρευστό Β ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$\phi_p$ : το πορώδες του σωματιδίου

$\sigma_c$ : παράγοντας στένωσης

$\tilde{\tau}$ : δαιδαλώδες

Για τον παράγοντα στένωσης και το δαιδαλώδες χρησιμοποιούνται συχνά οι τιμές 0.8 και 3 αντίστοιχα.

Η σχετική βαρύτητα της εσωτερικής διάχυσης ή της χημικής αντίδρασης με βάση τις τιμές του κριτηρίου Weisz-Prater είναι οι ακόλουθες:

	Κυρίαρχο φαινόμενο
$C_{WP} \ll 1$	Χημική αντίδραση
$C_{WP} \gg 1$	Εσωτερική διάχυση

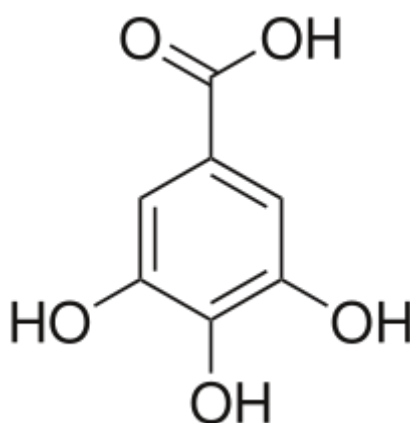
## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## 5 Υλικά και μέθοδοι

### 5.1 Υλικά

Ο στόχος της μελέτης αυτής είναι η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων σιδήρου σε κατιονικές ρητίνες. Για την αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε νανοσωματίδια σιδήρου εξετάσθηκαν φυτικά εκχυλίσματα, πλούσια σε πολυφαινόλες, και διάλυμα γαλλικού οξέος (gallic acid, GA). Αναλυτικά τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής:

- Ρητίνη, Lewatit®ΜονορlustύπουSP112 Na<sup>+</sup>
- Ρητίνη, DOWEX, τύπου 50WX2 Na<sup>+</sup>
- Πράσινο τσάι: πράσινο τσάι της εταιρίας Twinings,
- Κόκκινο κρασί: εμπορική επωνυμία Κρασί της Παρέας, προέλευση Ένωση Πεζών Κρήτης
- Χυμός ροδιού: εμπορική επωνυμία Ρόδι 100%, Οικ. Χριστοδούλου
- Γαλλικό οξύ της (Sigma Aldrich, China). Το γαλλικό οξύ είναι μια πολυφαινόλη η δομή της οποίας δίνεται στο σχήμα 5.1.
- Επιπρόσθετα, χρησιμοποιήθηκε τριχλωριούχος σίδηρος (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O >99.0%, Merck, Germany) για την παραγωγή του νανοσωματιδίων σιδήρου, γαλλικό οξύ (Sigma Aldrich, China), και το υδατικό διάλυμα Cr(VI) παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας διχρωμικό κάλιο (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), (>99.0%, Mallinckrodt Chemical Works, USA)
- Στην αναλυτική μέθοδο για τον προσδιορισμό του εξαθενούς χρωμίου χρησιμοποιήθηκε 1,5-diphenylcarbazide (Sigma Aldridge).
- 



Σχήμα 5.1. Δομή γαλλικού οξέος

### Παραγωγή Εκχυλισμάτων από Βότανα

Το εκχύλισμα του πράσινου τσαγιού προετοιμάστηκε προσθέτοντας το βότανο στους 80°C για 5min, στη συνέχεια αφήνεται να επιστρέψει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και διηθείται. Η συγκέντρωση που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του εκχυλίσματος ήταν 20 g/L. Στο σχήμα 5.2 παρουσιάζεται η διαδικασία παρασκευής του εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού. Ενώ το κρασί και ο χυμός ροδιού χρησιμοποιήθηκαν ως είχαν.

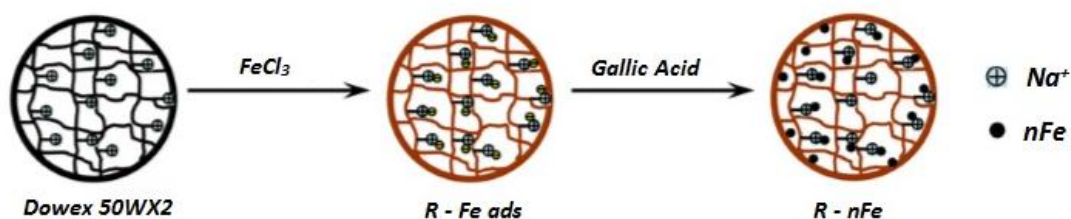


Σχήμα 5.2 Παρασκευή εκχυλίσματος τσαγιού

## 5.2 Ενσωμάτωση νανοσωματιδίων σιδήρου σε κατιονικές ρητίνες. Αρχικές δοκιμές

Μια πρώτη σειρά δοκιμών πραγματοποιήθηκε με στόχο την επιλογή της κατάλληλης ρητίνης και του αποτελεσματικότερου μέσου αναγωγής του προσροφημένου σιδήρου. Χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη ισχυρώς κατιονικής ρητίνης, μια τυπική μακροπορώδης ρητίνη, όπως η Lewatit mono plus SP112, και μια ρητίνη με μικρό ποσοστό σταυροδεσμών και υψηλό πορώδες, όπως η Dowex 50WX2. Και οι δύο επιλέχθηκαν με σκοπό να επιτρέπουν την είσοδο στην δομή τους των σχετικά μεγάλων οργανικών μορίων των πολυφαινολών. Μετά την προσρόφηση τρισθενούς σιδήρου, οι φορτισμένες ρητίνες ( $R-Fe_{ads}$ ) αναμιχθηκαν με τέσσερα διαφορετικά διαλύματα πολυφαινολών με σκοπό την αναγωγή του προσροφημένου σιδήρου (III) στη μορφή στοιχειακού νανοσιδήρου (nFe).

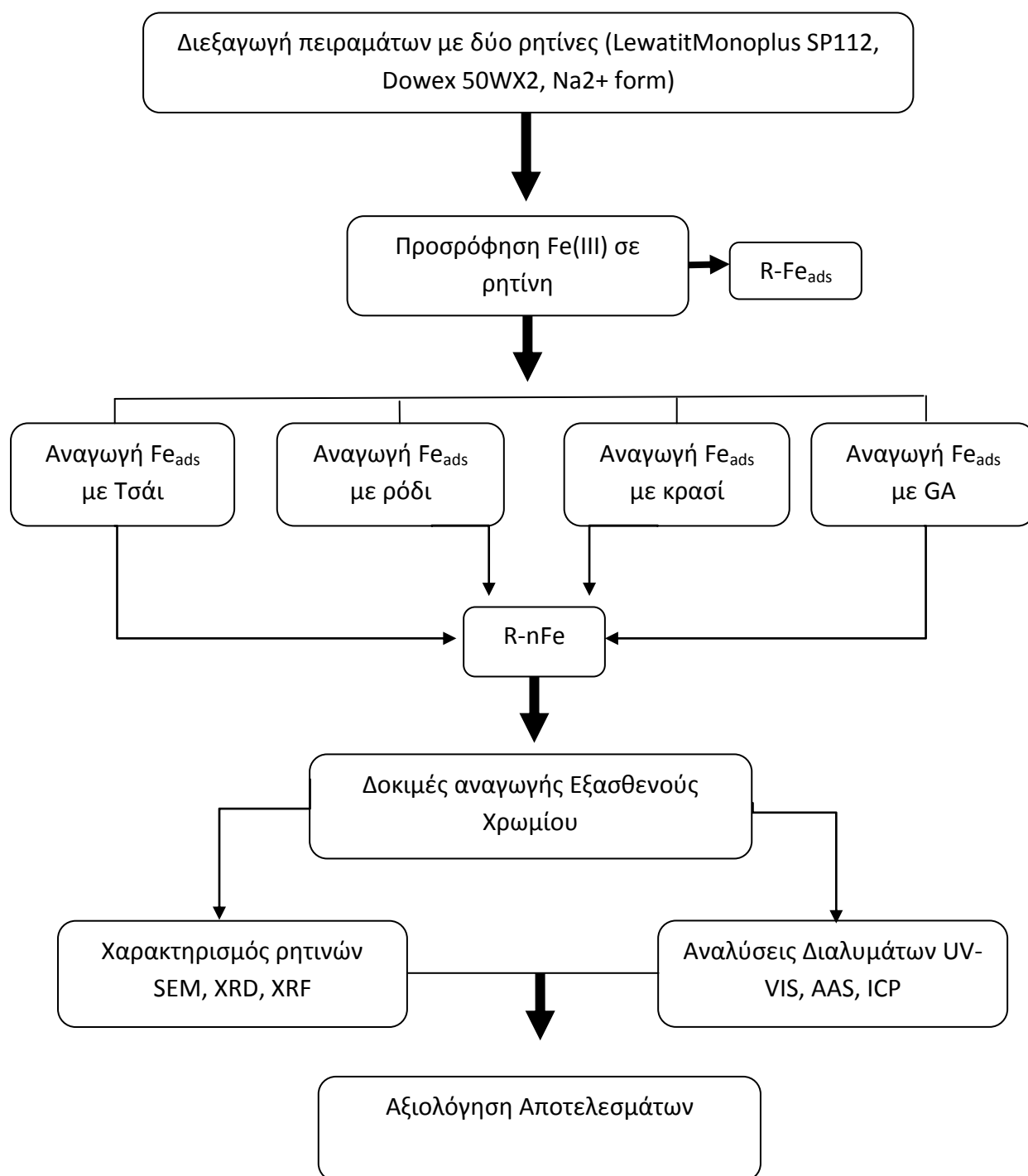
Για την εκτίμηση του ποσοστού μετατροπής του Fe(III) σε nFe, ακολούθησαν δοκιμές αναγωγής του Cr(VI) αναμιγνύοντας τις ρητίνες με τον ενσωματωμένο νανοσίδηρο (R-nFe) με διαλύματα εξασθενούς χρωμίου.



Σχήμα 5.3 Στάδια δημιουργίας ρητίνης με Γαλλικό οξύ



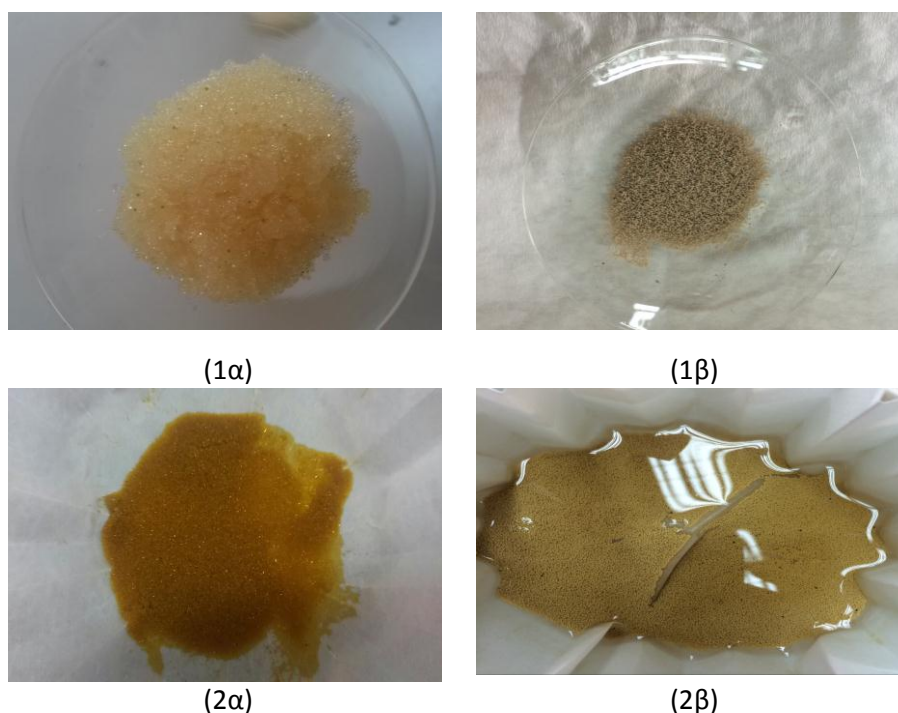
Η συνολική πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται στο σχήμα 5.4 και περιγράφεται αναλυτικά στη συνέχεια.



Σχήμα 5.4 Διάγραμμα ροής της πρώτης σειράς δοκιμών

### 5.2.1 Φόρτιση της ρητίνης με σίδηρο, $\text{Fe}^{+3}$ ( $\text{R-Fe}_{\text{ads}}$ )

Είκοσι γραμμάρια ρητίνης αναδεύονται με 200 mL διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου ( $\text{FeCl}_3$ ), 0,05 M, σε επωαστήρα (incubator). Η ανάμιξη διαρκεί 4 ώρες σε σταθερή θερμοκρασία, 25°C. Στη συνέχεια, η ρητίνη R-Fe διηθείται, με πτυχωτούς ηθμούς (βεντάλια), 4-12  $\mu\text{m}$  και ηθμούς 2-4  $\mu\text{m}$ , και πραγματοποιείται έκλυση αυτής με 300mL απιονισμένο νερό, για να απομακρυνθούν ιόντα χλωρίου. Σε αυτό το στάδιο παρατηρείται αλλαγή στο χρώμα της ρητίνης, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.5.



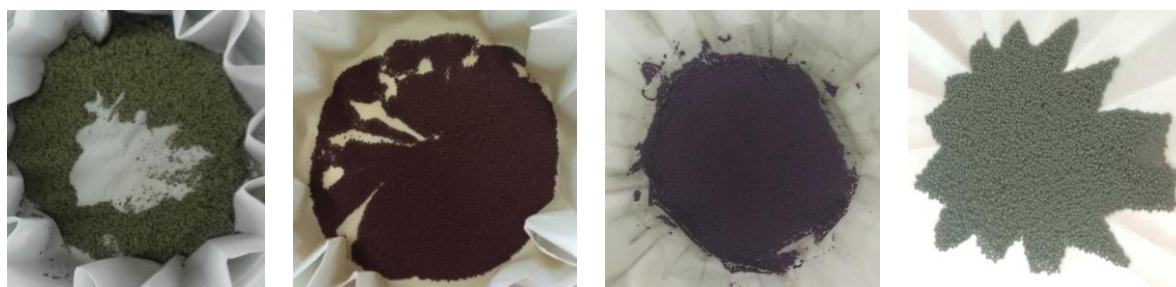
Σχήμα 5.5 Μορφή αρχικής ρητίνης Dowex και Lewatit αντίστοιχα (1α, 1β) και ρητίνης Dowex και Lewatit μετά από ανάδευση με  $\text{FeCl}_3$  αντίστοιχα (2α, 2 β)

### 5.2.2 Σχηματισμός νανοσωματιδίων σιδήρου ενσωματωμένα στη ρητίνη, ( $\text{R-nFe}$ )

Μετά την έκπλυση η ρητίνη  $\text{R-Fe}_{\text{ads}}$  μεταφέρεται σε πλαστικό δοχείο των 500mL και προστίθονται 100mL απιονισμένου νερού και 150 mL εκχυλίσματος/διαλύματος γαλλικού οξέος. Τα δοχεία πωματίζονται και αναδεύονται στον επωαστήρα (incubator) για είκοσι ώρες. Η ρητίνη διηθείται σε πτυχωτούς ηθμούς (βεντάλια), 4-12  $\mu\text{m}$  και ηθμούς 2-4  $\mu\text{m}$  υπό σταθερή θερμοκρασία 25°C. Στο διήθημα πραγματοποιείται μέτρηση pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής και ανάλυση της περιεκτικότητας σε ολικό σίδηρο στην ατομική απορρόφηση (AAS). Η ρητίνη r-nFe τοποθετείται στην κατάψυξη για είκοσι τέσσερις ώρες και στη συνέχεια στον

λυοφιλωτή (Freeze Drier, UNICRYO MC 4L-80) για άλλες είκοσι τέσσερις ώρες για τη ξήρανση της.

Ανάλογα με το αναγωγικό μέσο που χρησιμοποιείται για τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων σιδήρου παρατηρείται διαφορετικό χρώμα στην ρητίνη r-nFe (Σχήμα 5.6).



(α) (β) (γ) (δ)  
Σχήμα 5.6 Αλλαγή χρώματος ρητίνης ύστερα από ανάδευση με (α) τσάι, (β) κρασί, (γ) ρόδι, (δ) γαλλικό οξύ

### 5.2.3 Δοκιμές αναγωγής εξασθενούς χρωμίου

Για να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα των δύο τύπων ρητινών με ενσωματωμένα νανοσωματίδια σιδήρου διεξήχθησαν αρχικά προκαταρκτικές πειραματικές δοκιμές απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου για να επιλεγθεί η αποτελεσματικότερη εκ των δύο και να πραγματοποιηθεί η μελέτη της κινητικής της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου.

Το διάλυμα του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) παρασκευάστηκε από το αντιδραστήριο του διχρωμικού καλίου,  $K_2Cr_2O_7$ . Χρησιμοποιήθηκε 1 L Cr(VI), το οποίο αναδεύτηκε με 1 g ξηρής ρητίνης, στον επωαστήρα σε σταθερή θερμοκρασία 25 °C, σε διαφορετικούς χρόνους των 10'-30'-60' και σε 20 h. Μετά το πέρας του εκάστοτε χρόνου το δείγμα διηθήθηκε σε ηθμούς 0.45  $\mu$ m.

Στα παραπάνω στάδια μια σημαντική διαφορά που παρατηρείται μεταξύ των δύο ρητινών είναι στο τρίτο στάδιο ανάδευσης της ρητίνης r-nZVI με χρώμιο. Για τη μελέτη της ρητίνης Dowex 50WX2 χρησιμοποιήθηκαν 4 g ξηρής resin/ L Cr(VI), ενώ για τη μελέτη της ρητίνης Lewatit Monoplus SP112 χρησιμοποιήθηκε 1 g ξηρής resin / L Cr(VI).

Οι προκαταρκτικές δοκιμές αναγωγής εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκαν με τους δύο τύπους ρητινών, με αρχική συγκέντρωση διαλύματος Cr(VI) 25 mg/L, λόγω ανάμιξης στερεού/ υγρού 1 g ξηρής ρητίνης/L, με pH διαλύματος ίσο με 5 και θερμοκρασία ίση με 25 °C. Η ανάδευση πραγματοποιήθηκε στον επωαστήρα

(Incubator SANYO OIC400.XX2.C) και οι χρόνοι δειγματοληψίας ήταν 1, 2, 4 και 8 ώρες.

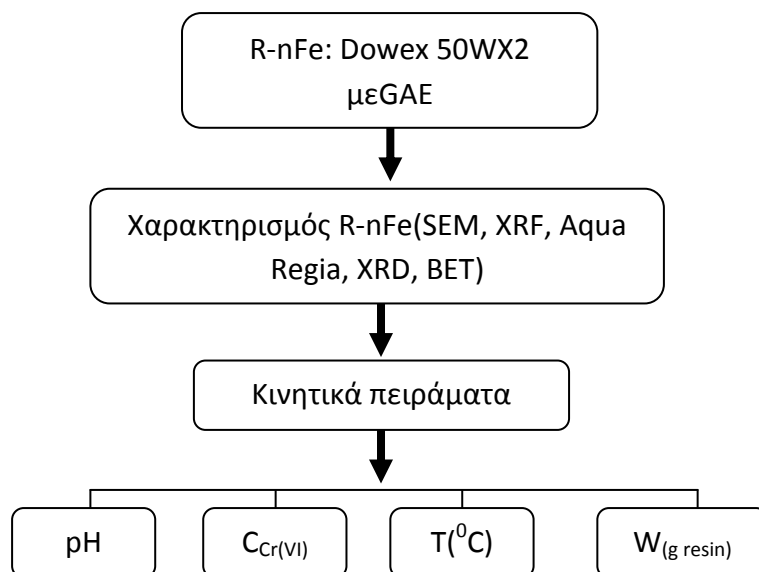
Επίσης, τα παραπάνω ήδη ρητινών μελετήθηκαν και σε αναλογία νανοσιδήρου – χρωμίου 1-1 ώστε να γίνει κατανοητή η διαφορά της ικανότητας αναγωγής των εκάστοτε υλικού.

### 5.3 Κινητική μελέτη της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου από νανοσίδηρο ενσωματωμένο σε ρητίνη DOWEX-50W-X2

Η κινητική μελέτη αναγωγής εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε με σταθερές συνθήκες διάλυμα εξασθενές χρωμίου συγκέντρωσης 15 mg/L λόγω ανάμιξης στερεού/ υγρού 4 g ξηρής ρητίνης/L, με pH διαλύματος ίσο με 3 και θερμοκρασία ίση με 25 °C. Η ανάδευση πραγματοποιήθηκε στον επωαστήρα και οι χρόνοι δειγματοληψίας ήταν 2, 5, 10, 20, 40, 60 και 90 min. Όλες οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν. Μελετήθηκαν η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος του εξασθενούς χρωμίου, η επίδραση της θερμοκρασίας και η επίδραση του λόγου στερεού/ υγρού (g ξηρής ρητίνης/ mL διαλύματος).

Πίνακας 5.1 Συνθήκες λειτουργίας και παράμετροι

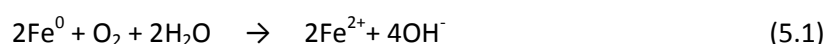
Συνθήκες Λειτουργίας	
Δοχεία Πειραμάτων	Κωνικές φιάλες 500mL
Θερμοκρασία	25 °C
Ανάδευση	Μηχανική (100rpm)
Όγκος Διαλύματος	100mL
Ποσότητα r-nFe	4g
Δειγματοληψία(t)	0, 2, 5, 10, 20, 40, 60, 90min
Παράμετροι που εξετάστηκαν	
Συγκεντρώσεις Cr(VI) (5, 10, 15, 20, 25mg <sup>l</sup> <sup>-1</sup> )	
Λόγος στερεού/ υγρό (1, 2, 4, 6 g/L)	
Θερμοκρασία (25-35-45-50°C)	
pH διαλύματος 3, 5, 7, 9	



Σχήμα 5.7 Διάγραμμα ροής 2<sup>ης</sup> σειράς πειραμάτων κινητικής μελέτης της αναγωγής του Cr(VI) με ρητίνη Dowex 50WX2

### 5.3.1 Επίδραση pH

Το pH επηρεάζει έντονα τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην επιφάνεια των ZVI, το χαμηλό pH επισπεύδει τη διάβρωση, ενώ στο υψηλό pH παρατηρείται εξουδετέρωση στην επιφάνεια του σιδήρου μέσω του σχηματισμού οξειδίων του σιδήρου. Η οξείδωση των Fe<sup>0</sup> στα υδατικά διαλύματα απελευθερώνει OH-ιόντα, αυξάνοντας το pH του συστήματος, όπως εμφανίζεται στην παρακάτω αντίδραση 5.1:



Λαμβάνοντας υπόψη τις αντιδράσεις αυτές, ένα υψηλό ποσοστό μάζας σιδήρου σε μικρά ή κόκκους (10-50% wt) (π.χ. ποσοστό μάζας σιδήρου προς μάζα σιδήρου συν νερό σε ένα συγκεκριμένο όγκο) χρησιμοποιείται σε PRBs για να ρυθμίσει το pH στον πυθμένα σε τιμές 8-9 με αποτέλεσμα την εξουδετέρωση του σιδήρου. Ωστόσο, η αναλογία μάζας σιδήρου στα nZVI σε ενέσιμα αιωρήματα είναι πολύ χαμηλότερη (0,2-0,5 wt%), ευνοώντας τη διάβρωση κυρίως σε ένα ουδέτερο pH. Έτσι, το ποσοστό μακροζωίας/απόδοσης του σιδήρου μπορεί να διαφέρει σε μικρο- και νανο-σωματίδια αυτού κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Μελέτες έχουν δείξει μια αύξηση των ποσοστών αντίδρασης με τη μείωση του pH για τις αντιδράσεις αναγωγικής αφαλογόνωσης των χλωριωμένων ενώσεων με RNIP και Fe<sup>BH</sup>. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη διαθεσιμότητα ηλεκτρονίων από τον πυρήνα

του  $\text{Fe}^0$  λόγω διάλυση του οξειδίου στρώματος σε χαμηλό pH. Το pH δεν επηρεάζει μόνο τα ποσοστά αντίδρασης, αλλά και τους βασικούς τρόπους αντίδρασης.

Τα πειράματα κινητικής με βάση το pH έγιναν στις εξής τιμές: 3-5-7-9 κρατώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους.

Η δειγματοληψία έγινε σε χρόνους 5'-10'-20'-40'-60'-90'.

### **5.3.2 Αλλαγή συγκέντρωσης Cr(VI)**

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα κινητικής με διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου  $C_{\text{Cr(VI)}}$  = 5-10-15-20-25 ppm κρατώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους.

Η δειγματοληψία έγινε σε χρόνους 5'-10'-20'-40'-60'-90'.

### **5.3.3 Αλλαγή θερμοκρασίας**

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα κινητικής με διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας: 25-35-45-50 °C, οι οποίες ρυθμίστηκαν στο μηχάνημα διεξαγωγής του πειράματος κρατώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους.

Η δειγματοληψία έγινε σε χρόνους 2'-5'-10'-15'-20'-40'-60'-90'.

### **5.3.4 Αλλαγή ποσότητας ρητίνης**

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα κινητικής με διαφορετικές ποσότητες ρητίνης: 1-2-4-6 g/L κρατώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους.

Η δειγματοληψία έγινε σε χρόνους 2'-5'-10'-15'-20'-40'-60'-90'.

## **5.4 Μέθοδοι χαρακτηρισμού στερεών και διαλυμάτων**

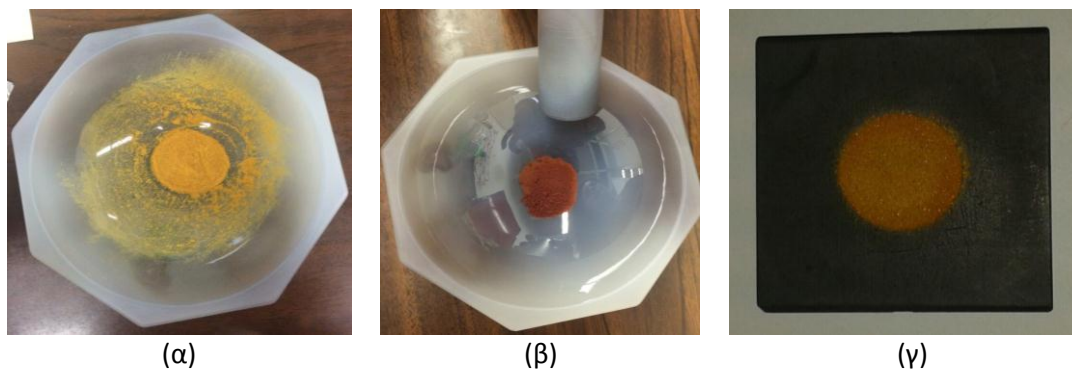
### **5.4.1 Χαρακτηρισμός ρητινών**

Οι ρητίνες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν με περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD), και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). Επιπλέον προσδιορίστηκε και η ειδική επιφάνεια με τη μέθοδο BET (Brunauer–Emmett–Teller, BET). Η ανάλυση XRD διεξήχθη χρησιμοποιώντας το περιθλασίμετρο ακτίνων X, Bruker D8-Focus με ακτινοβολία  $\text{CuK}\alpha$  με φίλτρο νικελίου ( $k = 1.5405\text{\AA}$ ), 40 kV και 40 mA και με ταχύτητα σάρωσης μία μοίρα/λεπτό. Το μέγεθος και η μορφολογία των ρητινών με

ενσωματωμένα νανοσωματίδια σιδήρου, καθώς και οι ρητίνες r-nFe μετά τις δοκιμές αναγωγής εξασθενές χρωμίου παρατηρήθηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM, Jeol 6380LV, 20kV). Η χημική σύνθεση των ρητινών εξετάστηκε με ένα φασματομέτρο διασποράς ενέργειας (EDS), Oxford INCA, που συνδέεται με το SEM. Η ειδική επιφάνεια BET των νανοσωματιδίων καθορίστηκε με έναν αναλυτή Quantachrome Nova 1200. Η χημική ανάλυση με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (X-Ray Fluorescence) καθορίστηκε σε φασματοφωτόμετρο SPECTRO XEPOS χρησιμοποιώντας τη μαθηματική μέθοδο Turbo Quant. Στην υγροχημική ανάλυση με βασιλικό νερό οι συγκεντρώσεις των στοιχείων στο διάλυμα προσδιορίζονται σε συσκευή PERKIN ELMER, AAS 2100.

#### 5.4.1.1 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X-ray Diffraction, XRD) χρησιμοποιείται προκειμένου να γίνει ανίχνευση και ταυτοποίηση κρυσταλλικών φάσεων στο εξεταζόμενο στερεό δείγμα. Η ανάλυση πραγματοποιείται σε υπερλειοτριβημένο δείγμα ( $d < 63 \mu\text{m}$ ). Ποσότητα δείγματος, περίπου 0,5g, πακτώνεται σε κατάλληλο δειγματοφορέα και η επιφάνεια του επιπεδοποιείται με ύαλο για τη σάρωση. Στη συνέχεια τοποθετείται στο περιθλασίμετρο. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε περιθλασίμετρο Bruker D8 Focus με λογισμικό EVA 100. Χρησιμοποιήθηκε λυχνία Cu ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) και η σάρωση έγινε σε γωνίες  $2\theta$  από  $5^\circ$  μέχρι  $80^\circ$ .

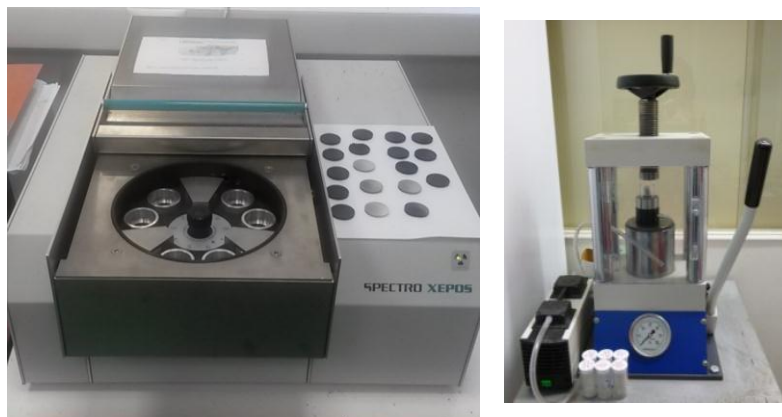


Σχήμα 5.8 (α),(β) Λειοτριβημένο δείγμα ρητίνης r-Fe, r-nFe αντίστοιχα (γ) Δειγματοφορέας XRD

#### 5.4.1.2 Χημική ανάλυση με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF)

Η περιεκτικότητα του εδάφους ιχνοστοιχεία, προσδιορίστηκε με την τεχνική της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (XRF, X-Ray Fluorescence). Για τη φασματοσκοπία XRF χρησιμοποιείται υπερλειοτριβημένο δείγμα. Ζυγίζεται ποσότητα 4 g η οποία αναμιγνύεται με 1 g λευκού κεριού σε σκόνη και το μίγμα ομογενοποιείται. Στη συνέχεια τοποθετείται σε συσκευή συμπίεσης όπου παράγεται ταμπλέτα διαμέτρου 3 cm. Η μέτρηση πραγματοποιείται σε

φασματοφωτόμετρο SPECTRO XEPOS χρησιμοποιώντας τη μαθηματική μέθοδο Turbo Quant.



Σχήμα 5.9 Φασματοσκόπιο φθορισμού ακτίνων X SPECTROXEPOS και συσκευή συμπίεσης ταμπλετών

#### 5.4.1.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (*Scanning Electron Microscopy, SEM*)

Με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης επιτεύχθηκε μια ποιοτική χημική ανάλυση του δείγματος των ρητινών στα διάφορα στάδια παραγωγής (R-ως έχει, R-Fe, R-nFe) καθώς και η απεικόνιση των κόκκων. Επίσης, πραγματοποιήθηκε εγκιβωτισμός του δείγματος σε ρητίνη, ώστε να επιτευχθεί η θραύση κάποιων κόκκων και η απεικόνισή τους.



Σχήμα 5.10 (α) δειγματοφορείς SEM, (β) Δείγμα εγκιβωτισμένο σε ρητίνη

#### 5.4.2 Χαρακτηρισμός διαλυμάτων

##### 5.4.2.1 Μέθοδος Μέτρησης του Εξασθενούς Χρωμίου

Η μέτρηση Cr(VI) πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο USEPA 7196a που περιλαμβάνει την προσθήκη στο προς μέτρηση διάλυμα, διαλύματος diphenylcarbazide και μέτρηση του χρώματος με το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού Hitachi U-1100. Στην συγκεκριμένη μέθοδο το pH των διαλυμάτων ρυθμίζεται στην τιμή του pH=2.0 με χρήση ρυθμιστικού διαλύματος



που αποτελείται από μείγμα  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$  σε συγκέντρωση 0.4M και 0.1M αντίστοιχα. Η παρουσία των φωσφωρικών μειώνει τις παρεμβολές που οφείλονται στο Fe (Salzman, 1952).



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 5.11 (α) δείγματα ανάλυσης Cr(VI) με την μέθοδο USEPA 7196a ((β)) δειγματοφορέας φασματοφωτομετρικού οργάνου για κυψελίδες 1cm\*1cm(γ) φασματοφωτόμετρο UV-VIS

#### **5.4.2.2 Μέθοδος μέτρησης οξειδοαναγωγικού δυναμικού και pH**

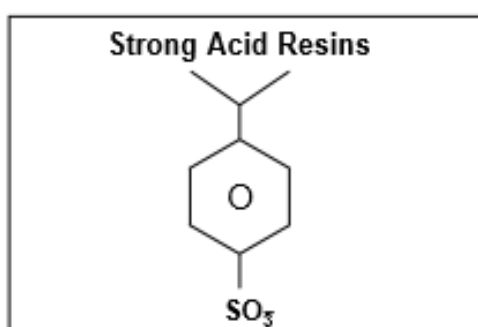
Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (ORP, oxidation reduction potential) μετρήθηκε με ηλεκτρόδιο αργύρου-χλωριούχου αργύρου (Ag-AgCl) σε διάλυμα KCl 3 M. Αυτού του είδους το ηλεκτρόδιο δίνει τιμή που είναι  $210 \text{ V} \pm 10 \text{ mV}$  (στους  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) μικρότερη από αυτή του ηλεκτροδίου του υδρογόνου, το οποίο χρησιμοποιείται σαν αναφορά. Για τις μετρήσεις pH χρησιμοποιήθηκε pH-μετρο Metrohm 827.

## 6 Παρουσίαση των αποτελεσμάτων

### 6.1 Ενσωμάτωση νανοσωματιδίων σιδήρου σε κατιονικές ρητίνες. Αρχικές δοκιμές

#### 6.1.1 Χαρακτηριστικά των δύο ρητινών

Οι δύο ρητίνες ανταλλαγής κατιόντων που εξετάστηκαν, Lewatit® Monoplus SP112 Na<sup>+</sup> και Dowex 50WX2 Na<sup>+</sup>, είναι ισχυρά όξινες, με σφαιρικά σωματίδια ομοιόμορφου μεγέθους (μονοδιασποράς) και βάση συμπολυμερούς στυρενίου-διβινυλβενζολίου. Αποτελούνται από ενεργές ομάδες σουλφονικού οξέος και καλύπτουν τιμές pH από 1-14. Τα σφαιρίδια μονοδιασποράς είναι χημικά και ωσμωτικά πολύ σταθερά. Χαρακτηρίζονται από υψηλή φυσική και χημική σταθερότητα σε υδατικά διαλύματα. Οι ρητίνες αυτές περιέχουν ανταλλάξιμα κατιόντα Na<sup>+</sup> που δίνουν την ικανότητα στο υλικό να συμπεριφέρεται ως αδιάλυτο, αλλά πολύ δραστικό οξύ. Με αυτόν τον τρόπο, δημιουργείται ένα άλας, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές καταλυτικές αντιδράσεις (Dow, 2014). Ορισμένα πλεονεκτήματα που χαρακτηρίζουν τις δύο ρητίνες είναι τα υψηλά ποσοστά ιοντοανταλλαγής κατά τη διάρκεια της αναγέννησης και της φόρτισης τους, η χαμηλή ανάγκη νερού για έκπλυση και η ομοιογενής κατανομή των αναγεννημένων σωματιδίων, του νερού και των διαλυμάτων οδηγώντας σε μια ομοιογενή ζώνη εργασίας. Η δομή των δύο αυτών ρητινών παρουσιάζεται στο σχήμα 6.1.



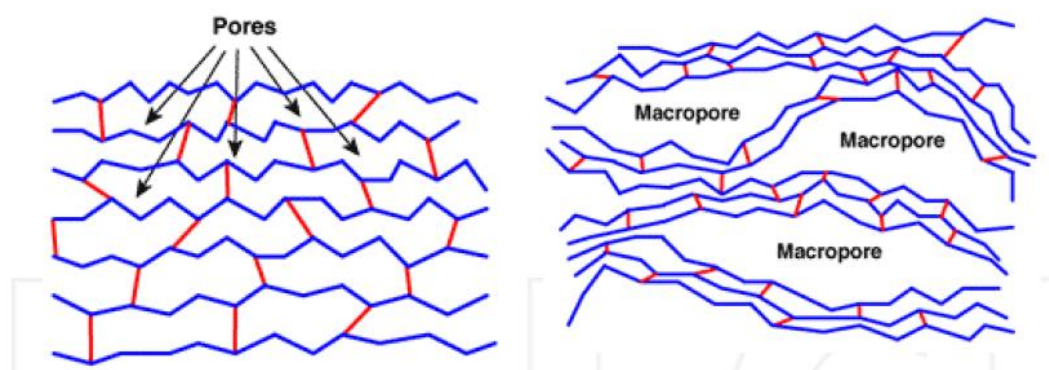
Σχήμα 6.1 Δομή ισχυρά κατιονικής ρητίνης (Dow, 2014)

Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται συγκριτικά οι ιδιότητες της ρητίνης Lewatit Monoplus SP112 και της ρητίνης Dowex 50WX2.

Πίνακας 6.1 Συγκριτικά χαρακτηριστικά ρητινών Lewatit Monoplus SP112 και της ρητίνης Dowex 50WX2

	Lewatit Monoplus SP112	Dowex 50WX2
<b>Αντοχή σε μέγιστη θερμοκρασία</b>	120 <sup>0</sup> C	100 <sup>0</sup> C
<b>Υγρασία</b>	53-55%	82%
<b>Απώλεια Υγρασίας</b>	45-55% στους 110 <sup>0</sup> C	~80% στους 110 <sup>0</sup> C
<b>Μήτρα</b>	Στυρενίου-διβινυλοβενζολίου	Στυρενίου-διβινυλοβενζολίου
<b>Δομή</b>	Μακροπορώδης	Ποσοστό σταυροδεσμών (cross-linkages) 2%
<b>Ενεργές Ομάδες, Ενεργή ομάδα μήτρας</b>	Λειτουργική ομάδα Σουλφονικού οξέος	Λειτουργική ομάδα Σουλφονικού οξέος
<b>Πυκνότητα</b>	1.2 g/cm <sup>3</sup>	1.08 g/cm <sup>3</sup>
<b>Μέγεθος σωματιδίων</b>	660μm ±70μm	149-297μm
<b>pH</b>	0-14	1-14
<b>Ιοντοανταλλακτική ικανότητα</b>	1,7 meq/mL	0,9 meq/mL

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται πως οι δύο κατιονικές ρητίνες, παρά τις παρόμοιες ιδιότητες τους, παρουσιάζουν και κάποιες διαφορές. Η αντοχή τους σε μέγιστη θερμοκρασία διαφέρει κατά 20<sup>0</sup>C. Αξιοσημείωτη είναι η διαφορά στην απώλεια υγρασίας, όπου η Lewatit έχει μόλις 45-55% στους 110<sup>0</sup>C, ενώ η Dowex ξεπερνά το ποσοστό αυτό με 80% στους 110<sup>0</sup>C. Σύμφωνα με τους Cornel and Sontheim (1986) η απώλεια υγρασίας στους 110<sup>0</sup>C αντιστοιχεί στο πορώδες των ρητινών στα υδατικά διαλύματα. Δηλαδή, η Dowex έχει μεγαλύτερο πορώδες σε σύγκριση με την Lewatit. Το υψηλό πορώδες της Dowex οφείλεται στο γεγονός ότι υπάρχει μικρό ποσοστό σταυροδεσμών (2%) μεταξύ των αλυσίδων πολυστυρενίου. Στην Lewatit δεν αναφέρεται το ποσοστό των σταυροδεσμών, χαρακτηρίζεται όμως σαν μακροπορώδης, περιέχει δηλαδή δύο μεγέθη πόρων, όπως φαίνονται χαρακτηριστικά στο σχήμα 6.2.



Σχήμα 6.2. Δομή ιοντο ανταλλακτών τύπου γέλης (gel) ή μακροπορώδους (Hubicki and Kołodzyńska, 2012)

Παρουσιάζεται επίσης διαφορά στο μέγεθος των σωματιδίων των δύο ρητινών, με τη Lewatit να έχει μέγεθος σωματιδίων 660μm και την Dowex με μέγεθος περίπου

50% μικρότερη της. Τέλος, η ιοντοαλλακτική ικανότητα της Lewatit είναι 1,7 meq/mL, ενώ της Dowex είναι 0,9 meq/mL.

### 6.1.2 Προσρόφηση τρισθενούς σιδήρου στις δύο ρητίνες

Σε όλες τις σειρές δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν η προσρόφηση του Fe(III) στις ρητίνες έλαβε χώρα αναμινύοντας 200 mL διαλύματος FeCl<sub>3</sub> 0.05 M με 20 g υγρής ρητίνης. Από την παραμένουσα συγκέντρωση στο διάλυμα υπολογίζεται η ποσότητα του προσροφημένου Fe ανά γραμμάριο υγρής ρητίνης. Στον Πίνακα 6.2 δίνονται τα αποτελέσματα των δοκιμών προσρόφησης, σε ότι αφορά τη σύσταση της υδατικής φάσης μετά την προσρόφηση και την υπολογιζόμενη συγκέντρωση του προσροφημένου Fe.

Πίνακας 6.2 Αποτελέσματα προσρόφησης τρισθενούς σιδήρου. Ιδιότητες διαλύματος μετά την προσρόφηση και υπολογιζόμενη προσρόφηση σιδήρου (III)

Μονάδες	Αρχικό διάλυμα	Μετά την προσρόφηση				
		Lewatit Monoplus SP112		Dowex 50WX2		
		Μέση Τιμή	Τυπική απόκλιση	Μέση Τιμή	Τυπική απόκλιση	
pH		1.89	1.86	0.16	1.74	0.76
Redox*	mV	600	614.1	7.5	616.4	0
Fe	mg/L	2800	28.35	6.75	641.6	53.8
Fe <sub>ads</sub>	mg/g <sub>wet resin</sub>	---	27.72	0.07	21.58	0.54
Fe <sub>ads</sub> **	meq/mL		1.85		1.44	

\* Ηλεκτρόδιο (Ag/AgCl/3M KCl)

\*\*Υπολογίζεται για φαινόμενη πυκνότητα της ρητίνης 0.8 g/mL

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι στο διάλυμα μετά την προσρόφηση η μέση τιμή του pH ήταν 1.86 όταν χρησιμοποιήθηκε η ρητίνη Lewatit και pH=1.25 όταν χρησιμοποιήθηκε η ρητίνη Dowex. Η μέτρηση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού ήταν σε πολύ κοντινά επίπεδα, με τιμές 589.5mV για την ρητίνη Lewatit και 558 mV για την Dowex. Επίσης, η προσρόφηση του τρισθενούς σιδήρου στη ρητίνη Lewatit είναι μεγαλύτερη με τιμή 26.105 mg/g<sub>wet resin</sub>. Παρατηρούμε ότι η προσρόφηση του σιδήρου και στις δύο περιπτώσεις ρητινών είναι μεγαλύτερη πειραματικά από όση περιμέναμε από τα θεωρητικά δεδομένα, καθώς η ρητίνη Lewatit φαίνεται να έχει προσροφήσει 1.85 meq/mL του τρισθενούς σιδήρου, ενώ η θεωρητική ικανότητα προσρόφησης είναι 1.7 meq/mL και η ρητίνη Dowex έχει προσροφήσει 1.44 meq/mL Fe(III), ενώ η θεωρητική ικανότητα προσρόφησης είναι 0.9 meq/mL. Μια εξήγηση αυτού του φαινομένου είναι η πιθανή προσρόφηση μέρους του σιδήρου στη μορφή υδροξοσυμπλόκων, Fe(OH)<sup>+2</sup> ή χλωροσυμπλόκων του σιδήρου FeCl<sup>+2</sup>, δηλαδή κατιόντων με χαμηλότερο σθένος. Στον Πίνακα 6.3 παρουσιάζεται η κατανομή των χημικών μορφών του Fe(III) σε διάλυμα FeCl<sub>3</sub> 0.05 M, όπως υπολογίζεται με χρήση του λογισμικού Visual Minteq 3.1. Όπως φαίνεται

στον Πίνακα στο αρχικό διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου, μόνο το 44.6% του σιδήρου βρίσκεται στη μορφή ελεύθερων τρισθενών κατιόντων  $Fe^{+3}$ , ενώ το 29.5% βρίσκεται στη μορφή  $FeCl^{+2}$ , το 9.5% στη μορφή  $FeOH^{+2}$  και το 14.3% στη μορφή  $Fe_2(OH)_2^{+4}$  (υδροξοσύμπλοκο στο οποίο αντιστοιχούν 2 θετικά φορτία ανά mol Fe).

Πίνακας 6.3 Χημικές μορφές του Fe(III) σε διάλυμα  $FeCl_3$  0.05 M (υπολογισμοί με Visual Minteq 3.1)

Χημική μορφή Fe(III)	% ολικής συγκέντρωσης
$Fe^{+3}$	44.6
$FeCl^{+2}$	29.5
$FeOH^{+2}$	9.5
$Fe(OH)_2^+$	0.1
$Fe_2(OH)_2^{+4}$	14.3
$Fe_3(OH)_4^{+5}$	2.0

### 6.1.3 Αναγωγή προσροφημένου τρισθενούς σιδήρου με φυτικά εκχυλίσματα και γαλλικό οξύ

Σε όλες τις σειρές δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν η αναγωγή του Fe(III) στις ρητίνες έλαβε χώρα αναμινύοντας 150 mL διαλύματος πολυφαινολών, 100 mL απιονισμένο νερό και 20g υγρής ρητίνης, R- $Fe_{ads}$ . Οι συγκεντρώσεις πολυφαινολών στα φυτικά εκχυλίσματα προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Folin Ciocalteu (ISO 14502-1) (Μυστριώτη, 2014) και δίνονται στον Πίνακα 6.4. Σημειώνεται ότι σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο η περιεκτικότητα των φαινολών εκφράζεται σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος (GAE, Gallic Acid Equivalents). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.4 οι τιμές κυμαίνονται από 1942 μέχρι 3394 mg GAE/L. Το διάλυμα του γαλλικού οξέος παρασκευάστηκε περίπου ίσο με το εκχύλισμα πράσινου τσαγιού, δηλαδή 2000 mg/L. Στο διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή οι συγκεντρώσεις ήταν ίσες με τα 6/10 των αρχικών.

Πίνακας 6.4 Συγκεντρώσεις πολυφαινολών στα εκχυλίσματα και στο διάλυμα αναγωγής

	Αρχικό εκχύλισμα Ισοδύναμο GAE mg/L	Διάλυμα αναγωγής Ισοδύναμο GAE mg/L
Πράσινο τσάι	1942	1165
Ρόδι	3394	2036
Κρασί	2436	1462
Γαλλικό οξύ	2000	1200

Όλες οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με χρόνο παραμονής 20 ώρες. Στον Πίνακα 6.5 δίνονται τα χαρακτηριστικά του υδατικού διαλύματος μετά το τέλος της δοκιμής με τη ρητίνη Lewatit και στον Πίνακα 6.6 τα αντίστοιχα αποτελέσματα με τη ρητίνη Dowex.

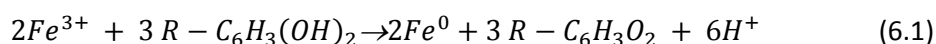
Πίνακας 6.5 Χαρακτηριστικά διαλύματος μετά την επεξεργασία αναγωγής του προσροφημένου Fe(III). Ρητίνη Lewatit. Προσροφημένος Fe(III) 27.72 mg/g wR (wet resin). S/L=80 g R /L

	Αρχικό διάλυμα φαινολών		Τελικό διάλυμα		Ρητίνη		
	pH	ORP mV	pH	ORP mV	Fe mg/L	Εκρ Fe mg/g	Παρ. Fe mg/g
Τσάι	5.45	201	3.59	320	22.4	0.28	27.44
Ρόδι	2.96	333	2.21	380	15.3	0.19	27.53
Κρασί	3.36	189	2.53	384	18.5	0.23	27.49
GAE			2.72	277	14.4	0.18	27.54

Πίνακας 6.6 Χαρακτηριστικά διαλύματος μετά την επεξεργασία αναγωγής του προσροφημένου Fe(III). Ρητίνη Dowex 50WX2. Προσροφημένος Fe(III) 21.58mg/g wR (wet resin). S/L=80 g R /L

	Αρχικό διάλυμα φαινολών		Τελικό διάλυμα		Ρητίνη		
	pH	ORP mV	pH	ORP mV	Fe mg/L	Εκρ Fe mg/g	Παρ. Fe mg/g
Τσάι	5.45	201	2.44	320	4.8	0.06	21.52
GAE			2.30	285	12.2	0.15	21.43

Όπως φαίνεται στους Πίνακες 6.5 και 6.6 το pH του τελικού διαλύματος κυμαίνεται από 2.21 μέχρι 2.72 και είναι συστηματικά πιο όξινο από το pH των αρχικών διαλυμάτων. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με την αντίδραση (6.1) που περιγράφει τη σύνθεση του στοιχειακού νανοσιδήρου. Στην αντίδραση προβλέπεται ότι για την παραγωγή 1 mole στοιχειακού σιδήρου παράγονται 3 mole κατιόντων υδρογόνου. Συνεπώς, κατά την παραγωγή νανοσιδήρου έχουμε μείωση του pH.



Στην αντίδραση η ένωση  $[R-C_6H_3(OH)_2]$  συμβολίζει μια διφαινόλη και η  $[R-C_6H_3O_2]$  την αντίστοιχη κινόνη που προκύπτει από την οξείδωση της φαινόλης.

Για την ρητίνη Lewatit σύμφωνα με τον Πίνακα 6.5, η μέτρηση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού ORP κυμαίνεται από 277 μέχρι 384 mV. Φαίνεται επίσης ότι ένα πολύ μικρό ποσοστό σιδήρου, της τάξης του 2%, εκροφάται και περνάει στο διάλυμα μετά την ανάδευση. Συνεπώς, περίπου το 98% του σιδήρου σε κάθε περίπτωση αναγωγικού μέσου, παραμένει στην ρητίνη (ο προσροφημένος Fe(III) πριν την ανάδευση είναι 27.72 mg/g wR).

Για την ρητίνη Dowex, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.5, η μέτρηση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού ORP κυμαίνεται στο εύρος 285-320 mV και μόλις ένα μικρό ποσοστό σιδήρου, της τάξης του 1%, φαίνεται να εκροφάται και να περνάει στο διάλυμα μετά την ανάδευση. Συνεπώς, περίπου το 99% του σιδήρου σε κάθε περίπτωση αναγωγικού μέσου, παραμένει στην ρητίνη (ο προσροφημένος Fe(III) πριν την ανάδευση είναι 21.58 mg/g wR).

Πρέπει όμως να αναφερθεί ότι δεν ήταν δυνατόν με τις διαθέσιμες αναλυτικές τεχνικές να διαπιστώσουμε εάν ο προσροφημένος σίδηρος έχει αναχθεί σε στοιχειακή μορφή, όπως είναι ο βασικός στόχος αυτής της επεξεργασίας. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν δοκιμές αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν σαν μέτρο εκτίμησης του ποσοστού αναγωγής του προσροφημένου Fe(III) σε Fe(0).

#### **6.1.4 Αρχικές δοκιμές αναγωγής εξασθενούς χρωμίου**

Η ενότητα αυτή των δοκιμών αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, πραγματοποιήθηκε στα δείγματα των ρητινών με προσροφημένο σίδηρο R-Fe<sub>ads</sub>, στα οποία εφαρμόστηκε επεξεργασία αναγωγής με ένα φυτικό εκχύλισμα και το γαλλικό οξύ που αντιπροσωπεύει μια καθαρή πολυφαινόλη. Από τα φυτικά εκχυλίσματα επιλέχθηκε το πράσινο τσάι. Έγιναν δύο σειρές δοκιμών.

*Πρώτη σειρά δοκιμών: 1 g ξηρής ρητίνης/L διαλύματος, 25 mg Cr(VI)/L*

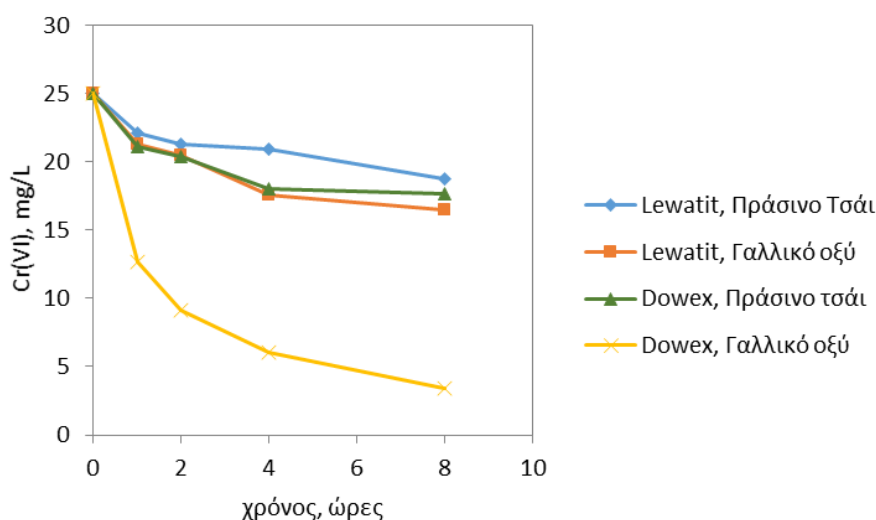
Στην πρώτη σειρά η αναλογία ανάμιξης ρητίνης-διαλύματος Cr(VI) καθορίστηκε με βάση το ξηρό βάρος της ρητίνης, δηλαδή χρησιμοποιήθηκε 1 g **ξηρής** ρητίνης ανά λίτρο διαλύματος. Πρέπει όμως να αναφερθεί ότι το ποσό του προσροφημένου σιδήρου είναι περίπου το ίδιο στις δύο ρητίνες με αναφορά το αρχικό **υγρό βάρος** τους, ενώ οι δύο ρητίνες έχουν πολύ διαφορετικό ποσοστό υγρασίας, δηλ. 50% η Lewatit και 80% στην Dowex. Στον Πίνακα 6.7 παρουσιάζονται συνοπτικά οι περιεκτικότητες προσροφημένου Fe, μετά την επεξεργασία τους με τα αναγωγικά εκχυλίσματα, με βάση αναφοράς το υγρό και το ξηρό τους βάρος αντίστοιχα.

Το γεγονός ότι η πρώτη σειρά δοκιμών έγινε με σταθερή ποσότητα *ξηρής ρητίνης* (1 g dR/L), είχε σαν αποτέλεσμα η παρουσία προσροφημένου σιδήρου σε επαφή με το διάλυμα Cr(VI) να είναι διαφορετική στις δύο ρητίνες. Δηλαδή, στα πειράματα με Lewatit, η ποσότητα προσροφημένου σιδήρου ισοδυναμούσε με 0.98 mmol Fe/L, ενώ στα πειράματα με Dowex ισοδυναμούσε με 1.92 mmol Fe/L.

Πίνακας 6.7 Περιεκτικότητα προσροφημένου Fe στις δύο ρητίνες με βάση αναφοράς το υγρό και το ξηρό τους βάρος (μετά την επεξεργασία με το διάλυμα πολυφαινολών)

		Lewatit Monoplus SP112 50% υγρασία	Dowex 50WX2 80% υγρασία
Υγρή ρητίνη	mgFe/g wR	27.5	21.5
	mmolFe/g wR	0.49	0.39
Ξηρή ρητίνη	mgFe/g dR	55.0	107.4
	mmolFe/g dR	0.98	1.92

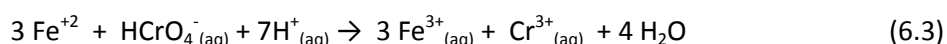
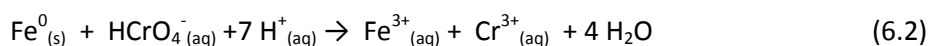
Στο σχήμα 6.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αναγωγής του Cr(VI) στην πρώτη σειρά δοκιμών. Όπως φαίνεται στο σχήμα η αποτελεσματικότερη αναγωγή του Cr(VI) επιτυγχάνεται με χρήση της Dowex μετά από την επεξεργασία με το γαλλικό οξύ. Δηλαδή μετά από 8 ώρες παρατηρείται ότι με αυτή τη ρητίνη (Dowex-γαλλικό οξύ) έχουν αναχθεί 21.6 mg/L Cr(VI) (0.415 mM Cr(VI)), ενώ με τις άλλες ρητίνες η αναγωγή του Cr(VI) δεν ξεπερνάει τα 8.5 mg/L (0.163 mM).



Σχήμα 6.3. Αναγωγή του χρωμίου με τον Fe που έχει προσροφηθεί στις δύο ρητίνες και αναχθεί με πράσινο τσάι και γαλλικό οξύ. Πειράματα με ανάμιξη 1 g ξηρής ρητίνης ανά λίτρο διαλύματος Cr(VI) (0.42 mM). Ποσότητα Fe ανά λίτρο διαλύματος: με Lewatit:0.98 mM, με Dowex 1.92 mM.

Η αναγωγή του Cr(VI) μπορεί να πραγματοποιηθεί από τον στοιχειακό σίδηρο, Fe<sup>0</sup>, σύμφωνα με την αντίδραση (6.2) ή από τον δισθενή σίδηρο, Fe<sup>+2</sup>, σύμφωνα με την αντίδραση (6.3). Στην πρώτη περίπτωση απαιτούνται 1 mol Fe/mol Cr(VI) ενώ στη δεύτερη περίπτωση 3 mol Fe/mol Cr(VI).





Με βάση την παρατηρούμενη αναγωγή Cr(VI), μπορούμε να εκτιμήσουμε ότι στην Dowex που έχουμε επεξεργαστεί με γαλλικό οξύ περιέχονται κατ' ελάχιστο είτε 0.42 mmol Fe<sup>0</sup>/g dR, είτε 1.25 mmol Fe(II)/g dR. Υπενθυμίζεται ότι η συνολική ποσότητα προσροφημένου σιδήρου στη Dowex αντιστοιχεί σε 1.92 mmol Fe/g dR.

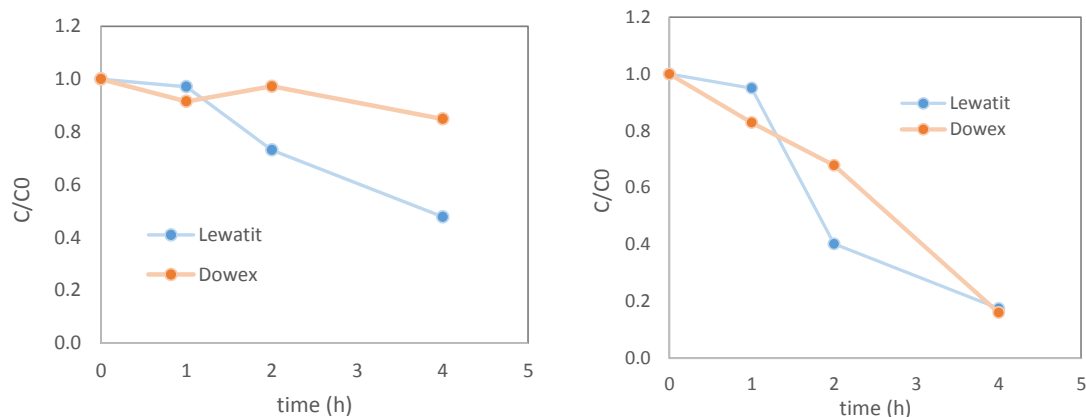
Είναι φανερό ότι οι πολυφαινόλες του πράσινου τσαγιού έχουν πολύ μικρότερη αποτελεσματικότητα σε σύγκριση με το γαλλικό οξύ. Επίσης φαίνεται ότι στη Lewatit ούτε το πράσινο τσάι ούτε το γαλλικό οξύ μπόρεσαν να ανάγουν σημαντικό ποσότητα του προσροφημένου σιδήρου.

*Δεύτερη σειρά δοκιμών: mol προσροφημένου Fe ανά mol Cr(VI)*

Η δεύτερη σειρά δοκιμών πραγματοποιήθηκε με κριτήριο την ανάμιξη των ρητινών με το διάλυμα του Cr(VI) σε ποσότητες που να εξασφαλίζουν την αναλογία 1 mol προσροφημένου Fe ανά mol Cr(VI). Τα πειράματα έγιναν αναμιγνύοντας 1 g ξηρής ρητίνης (dR) με 1 λίτρο διαλύματος Cr(VI), όπως και στην πρώτη σειρά δοκιμών, αλλά στην περίπτωση της Lewatit το διάλυμα του Cr(VI) είχε αρχική συγκέντρωση 50 mg/L (0.96 mM), ενώ στην περίπτωση της Dowex είχε συγκέντρωση 100 mg/L (1.92 mM).

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 6.4. Στη ρητίνη Dowex με το πράσινο τσάι δεν παρατηρείται αναγωγή του Cr(VI) (σχ. 6.4 α). Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι το πράσινο τσάι δεν ήταν αποτελεσματικό για την αναγωγή του προσροφημένου Fe στην Dowex. Αντίθετα με το γαλλικό οξύ επιτυγχάνεται στις 4 ώρες αναγωγή του 80% του Cr(VI). Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία των αντιδράσεων 6.2 και 6.3 για να γίνει αυτή η αναγωγή θα χρειαζόταν είτε 1 mol Fe(0) ανά mol Cr(VI) είτε 3 mol Fe(II) ανά mol Cr(VI). Δεδομένου ότι τα πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί με ισομοριακή ποσότητα Fe/Cr(VI) συμπεραίνουμε ότι ο ενσωματωμένος σίδηρος βρίσκεται μάλλον στη μηδενική οξειδωτική βαθμίδα Fe(0).

Στη Lewatit παρατηρήθηκε αναγωγή του Cr(VI) και με τα δύο αναγωγικά μέσα, πράσινο τσάι ή γαλλικό οξύ, υπήρξε όμως υστέρηση μιας ώρας στην έναρξη της αναγωγής. Στις 4 ώρες, η αναγωγή του Cr(VI) ήταν 60% στη ρητίνη που είχε αναμιχθεί με πράσινο τσάι και 80% στη ρητίνη που είχε αναμιχθεί με το γαλλικό οξύ. Διακρίνεται δηλαδή μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα του γαλλικού οξέος σε σύγκριση με το πράσινο τσάι. Πάντως και στις δύο ρητίνες φαίνεται ότι το φαινόμενο δεν έχει ολοκληρωθεί στις 4 ώρες.



(α) Πράσινο τσάι

(β) Γαλλικό οξύ

Σχήμα 6.4. Αναγωγή του χρωμίου με τον Fe που έχει προσροφηθεί στις δύο ρητίνες και αναχθεί με (α) πράσινο τσάι και (β) γαλλικό οξύ. Πειράματα με αναλογία 1 mol Fe/mol Cr(VI)

## 6.2 Κινητική αναγωγής του Cr(VI) με $n\text{Fe}_{\text{ads}}$ ενσωματωμένο σε ρητίνη DOWEX

### 6.2.1 Εισαγωγή

Η συστηματική μελέτη της κινητικής της αναγωγής του Cr(VI) πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας την ρητίνη Dowex μετά από αναγωγή του προσροφημένου σιδήρου με γαλλικό οξύ. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν το pH, η συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα, η θερμοκρασία και η ποσότητα της ρητίνης.

### 6.2.2 Επίδραση pH

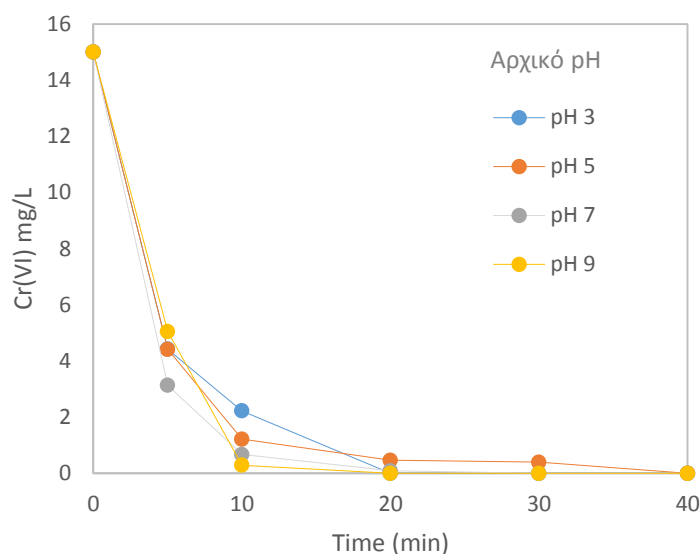
Η σειρά αυτή των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε διατηρώντας σταθερή την συγκέντρωση του Cr(VI) 15 mg/L, την ποσότητα της ρητίνης 4 g dR/L και την θερμοκρασία (25 °C) και μεταβάλλοντας το αρχικό pH, με προσθήκη  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ή NaOH. Στις συνθήκες αυτές η μοριακή αναλογία  $n\text{Fe}_{\text{ads}}$  στην ρητίνη και Cr(VI) στο διάλυμα αντιστοιχεί σε 26.6 mole Fe/ mole Cr(VI). Υπάρχει δηλαδή σημαντική περίσσεια Fe.

Η μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου παρουσιάζεται στο σχήμα 6.5. Παρατηρήθηκε ότι στα πρώτα 5', στο pH=3 και στο pH=5, η αναγωγή του Cr(VI) είναι της τάξης του 70%, ενώ στο pH=7 η αναγωγή ήταν 79%. Στο pH=9 στα πρώτα 5' παρατηρήθηκε 66% αναγωγή, όμως στα 10' είχε ήδη γίνει το 98% της αναγωγής, ενώ στα υπόλοιπα pH η κινητική φαίνεται να ολοκληρώνεται στα 20' για το pH=3 και στα 40' για το pH=5 και pH=7.

Δεν φαίνεται να υπάρχει σημαντική επίπτωση της αρχικής τιμής του pH στην κινητική της αναγωγής. Πρέπει πάντως να αναφερθεί ότι μόνον στην δοκιμή με αρχικό pH=3 η τιμή αυτή διατηρήθηκε σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του

πειράματος. Σε όλες τις άλλες δοκιμές με αρχικό pH 5, 7 και 9, παρατηρήθηκε ότι το τελικό pH είχε διολισθήσει σε τιμές που κυμαίνονταν από 3.2 μέχρι 3.9.

Η αναγωγή του Cr(VI) από τον στοιχειακό σίδηρο οδηγεί στην παραγωγή Fe(III) και Cr(III) (βλ. αντίδραση 6.2). Από την ανάλυση των τελικών διαλυμάτων με Ατομική Απορρόφηση διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση του ολικού Cr στο διάλυμα κυμαίνεται από 0.6 μέχρι 0.8 mg/L και του Fe από 0.3 μέχρι 0.8 mg/L. Φαίνεται δηλαδή ότι τόσο ο Fe όσο και το Cr έχουν απομακρυνθεί από την υδατική φάση. Θερμοδυναμικοί υπολογισμοί με το VMinteq, δείχνουν ότι σε  $\text{pH} > 3$  ο Fe(III) καταβυθίζεται ως φερρυδρίτης  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , άλλα για το Cr(III) απαιτείται  $\text{pH} > 5.5$  για να καταβυθιστεί στην μορφή  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ή μικτού υδροξειδίου  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH})_3$  (Papassiopri et al., 2012). Το πιθανότερο είναι ότι το Cr(III) συγκρατείται ως κατιόν πάνω στις ενεργές θέσεις σουλφονικές ομάδες της ρητίνης. Με την αναγωγή του προσροφημένου σιδήρου από το γαλλικό οξύ είναι πιθανό την θέση των κατιόντων σιδήρου να αντικατέστησαν τα υδρογονοκατιόντα του γαλλικού οξέος. Εξάλλου η ίδια η αντίδραση αναγωγής του Fe(III) σε Fe(0) παράγει  $6 \text{H}^+$  όπως φαίνεται στην αντίδραση 6.1. Η προσρόφηση του Cr(III) στην ρητίνη μπορεί να εξηγήσει την απομάκρυνση του Cr από την υδατική φάση.



Σχήμα 6.5 Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) σε συνάρτηση με τον χρόνο σε διαφορετικά αρχικά pH. Τα σημεία αντιστοιχούν στη μέση τιμή πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν.

Για να αντιμετωπισθεί το φαινόμενο της διολίσθησης του pH προς τις όξινες τιμές, έγιναν επαναληπτικά πειράματα με ρυθμιστικά διαλύματα. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω ρυθμιστικά μέσα:

- pH: 5 CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa
- pH: 7 TRIS\*
- pH: 9 TRIS\*

\*Trishydroxymethyl-aminomethone σε μορφή Na. Γίνεται ρύθμιση στο επιθυμητό pH με HCl

Παρά την χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων παρατηρήθηκε και πάλι μείωση του pH. Για τον λόγο αυτό οι επόμενες πραγματοποιήθηκαν όλες σε pH 3. Το αρχικό pH των διαλυμάτων Cr(VI) έχει τιμή pH=5 και ρυθμίζεται με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M στην τιμή pH=3 πριν ξεκινήσει η κινητική μελέτη.

### 6.2.3 Επίδραση συγκέντρωσης Cr(VI)

Οι δοκιμές αυτές πραγματοποιήθηκαν διατηρώντας σταθερό το pH στην τιμή 3, την ποσότητα της ρητίνης σε 4 g dR/L και την θερμοκρασία σε 25°C και μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του Cr(VI) στις τιμές 5, 10, 15, 20 και 25 mg/L.

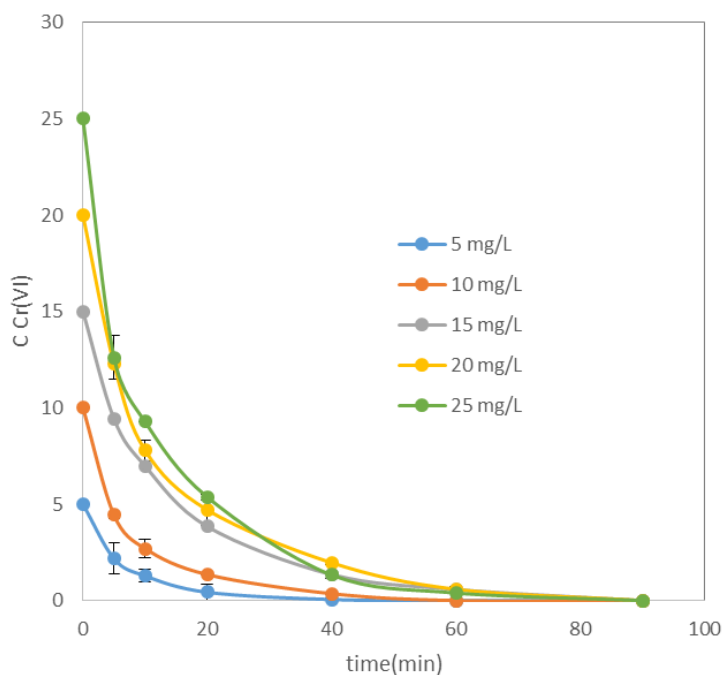
Τα αποτελέσματα των κινητικών δοκιμών παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.6. Παρατηρήθηκε ότι στα πρώτα 5', σε C<sub>0</sub>=5 mg/L και σε C<sub>0</sub>=10 mg/L, η αναγωγή του Cr(VI) είναι της τάξης του 56% και 55% αντίστοιχα, ενώ σε C<sub>0</sub>=15 mg/L και σε C<sub>0</sub>=20mg/L η αναγωγή ανέρχεται σε 37% και 39% αντίστοιχα. Σε C<sub>0</sub>=25 mg/L στα πρώτα 5' παρατηρήθηκε 49% αναγωγή. Στα 40' τα ποσοστά αναγωγής κυμαίνονται από 90% μέχρι 98%.

Μετά από την κατάλληλη μαθηματική επεξεργασία των αποτελεσμάτων διαπιστώθηκε ότι αυτά ακολουθούν με ικανοποιητική ακρίβεια κινητική 1<sup>ης</sup> τάξης ως προς το Cr(VI). Όταν ισχύει η κινητική 1<sup>ης</sup> τάξης, η μεταβολή των συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου περιγράφεται από τις εξισώσεις 6.4 και 6.5:

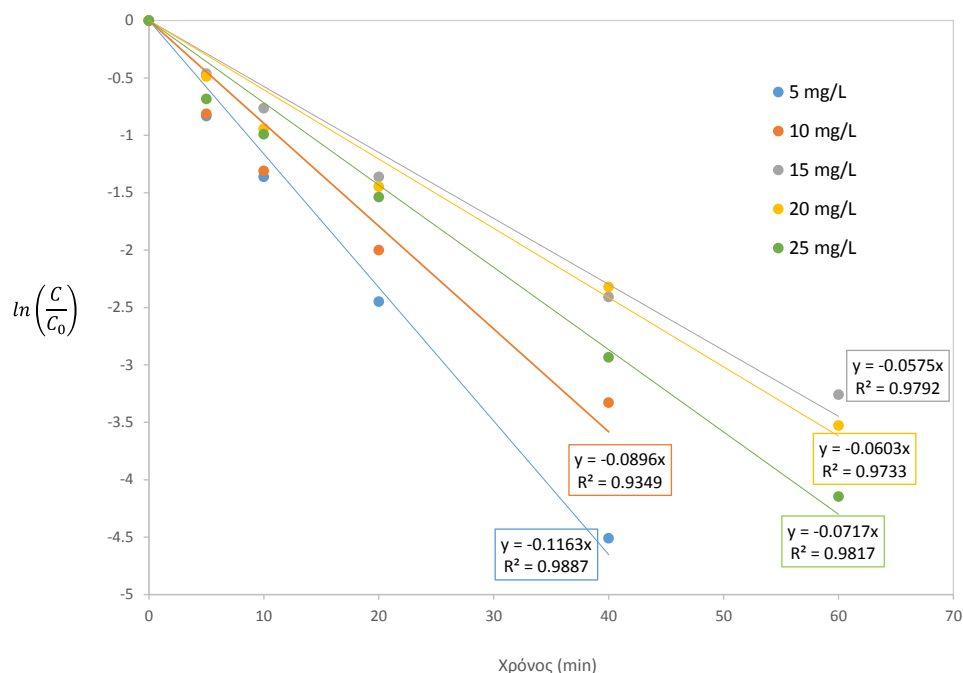
$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C \quad (6.4)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_1 t \quad (6.5)$$

Εάν χαραχθούν διαγράμματα  $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$  ως προς τον χρόνο  $t$ , τα πειραματικά σημεία πρέπει να βρίσκονται πάνω σε ευθείες γραμμές με κλίση  $k_1$  και αποτέμνουσα που να περνά από την αρχή των αξόνων. Στο σχήμα 6.7 φαίνεται ότι τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά από αυτή την λογαριθμική σχέση. Ο συντελεστής συσχέτισης R<sup>2</sup> που προκύπτει με γραμμική παλινδρόμηση κυμαίνεται από 0.935 μέχρι 0.989, δηλαδή βρίσκεται πολύ κοντά στη μονάδα.



Σχήμα 6.6 Συγκέντρωση Cr(VI) σε συνάρτηση με τον χρόνο στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετική αρχική συγκέντρωση Cr(VI)



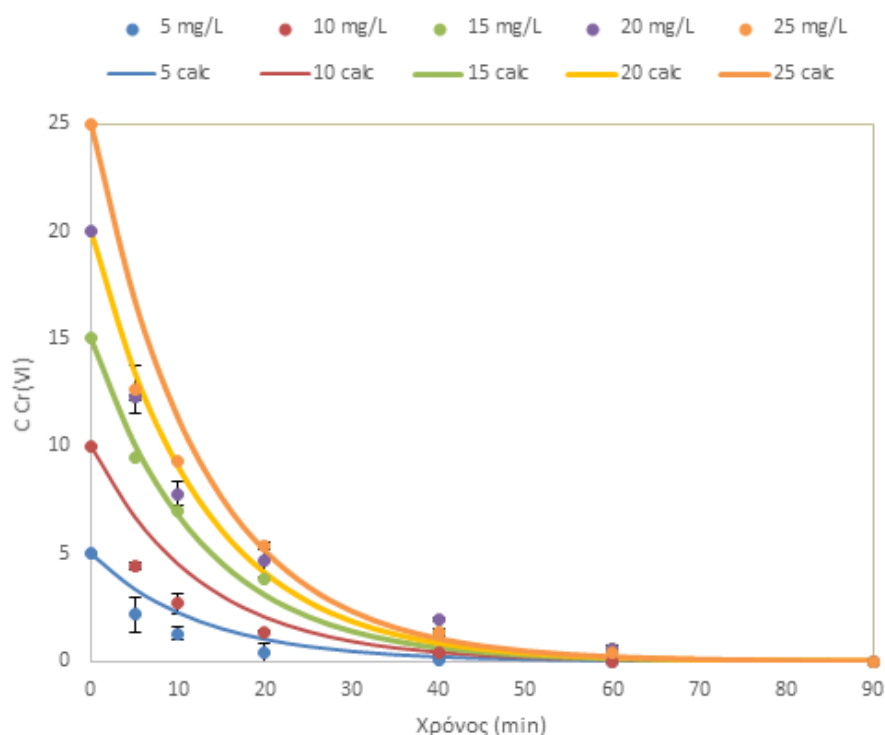
Σχήμα 6.7. Αναπαράσταση των πειραματικών δεδομένων με διαφορετική αρχική συγκέντρωση Cr(VI) σε διάγραμμα  $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$  ως προς χρόνο  $t$  για έλεγχο της ισχύος κινητικής 1<sup>ης</sup> τάξης

Οι τιμές της σταθεράς  $k_1$  που προκύπτουν από την κλίση των ευθειών συνοψίζονται στον πίνακα 6.8. Όπως φαίνεται οι τιμές κυμαίνονται από 0.0575 μέχρι 0.1163  $\text{min}^{-1}$

<sup>1</sup>. Η μέση τιμή είναι 0.0791 και η τυπική απόκλιση  $\pm 0.0243 \text{ min}^{-1}$ . Η τυπική απόκλιση είναι αρκετά μεγάλη, και οφείλεται κυρίως στις τιμές που προσδιορίστηκαν στις χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις του Cr(VI) 5 και 10 mg/L, όπου η ακρίβεια των πειραματικών μετρήσεων μπορεί να ήταν περιορισμένη. Στο σχήμα 6.8 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα σε σύγκριση με τις καμπύλες που υπολογίστηκαν για κινητική 1<sup>ης</sup> τάξης με σταθερά  $k_1 = 0.0791 \text{ min}^{-1}$ .

Πίνακας 6.8 Τιμές της κινητικής σταθεράς πρώτης τάξης  $k_1$  με βάση τα δεδομένα σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI)

$C_0$ mg/L	$k_1$ $\text{min}^{-1}$
5	0.1163
10	0.0896
15	0.0575
20	0.0603
25	0.0717
Μέση τιμή	0.0791
Τυπική απόκλιση	0.0243

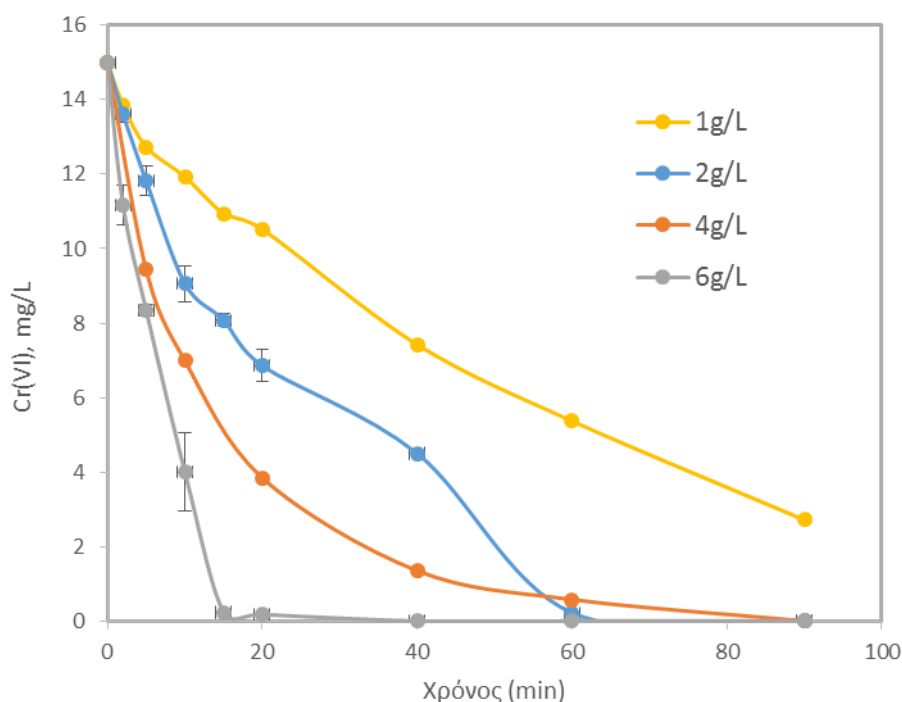


Σχήμα 6.8. Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις υπολογιζόμενες κινητικές καμπύλες 1<sup>ης</sup> τάξης με  $k_1 = 0.0791 \text{ min}^{-1}$ .

## 6.2.4 Επίδραση ποσότητας ρητίνης

Στη σειρά αυτή των δοκιμών διατηρήθηκε σταθερό το pH στην τιμή 3, η συγκέντρωση του Cr(VI) σε 15 mg/L και η θερμοκρασία σε 25°C και μεταβάλλονταν η ποσότητα της ρητίνης σε 1, 2, 4 και 6 g dR/L. Η αντίστοιχη ποσότητα του ενσωματωμένου νανοσιδήρου μεταβάλλονταν από 1.92 μέχρι 11.5 mM Fe, ποσότητα η οποία βρίσκεται σε σημαντική στοιχειομετρική περίσσεια ως προς το Cr(VI) που αντιστοιχεί σε 0.288 mM. Σε κάθε δηλαδή δοκιμή η κατανάλωση του στοιχειακού νανοσιδήρου μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.

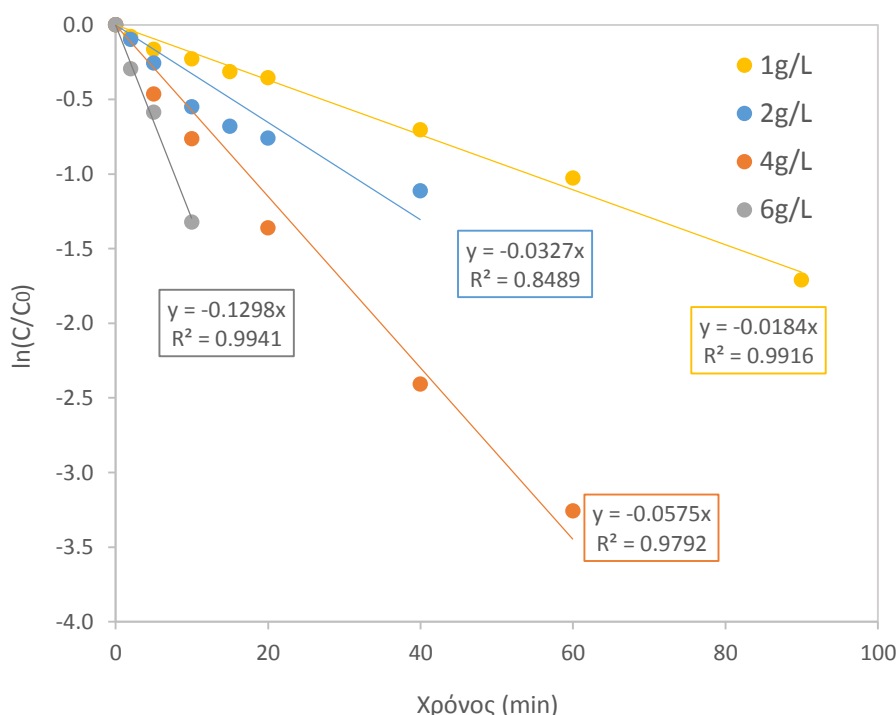
Η μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου απεικονίζεται στο Σχήμα 6.9. Παρατηρήθηκε ότι στα πρώτα 5', στην δοκιμή με ρητίνη 1 g/L και 2 g/L, η αναγωγή του Cr(VI) είναι της τάξης του 15% και 21% αντίστοιχα, ενώ σε 4 g/L και σε 6 g/L η αναγωγή ανέρχεται σε 37% και 44% αντίστοιχα. Στα 20' στη ποσότητα ρητίνης 6 g/L είχε ήδη γίνει το 99% της αναγωγής, ενώ σε ποσότητα ρητίνης 4 g/L η αντίδραση φαίνεται να ολοκληρώνεται στα 60' με αναγωγή 96%. Για την ποσότητα 1 g/L η αναγωγή στα 90' είναι 82% και για ποσότητα 2 g/L βρέθηκε στα 60' ότι είναι 98%.



Σχήμα 6.9 Συγκέντρωσης Cr(VI) σε συνάρτηση με τον χρόνο με διαφορετικές ποσότητες ρητίνης

Στο σχήμα 6.10 δίνονται τα πειραματικά δεδομένα με διαφορετική ποσότητα ρητίνης σε διάγραμμα  $\ln\left(\frac{c}{c_0}\right)$  ως προς χρόνο  $t$  για έλεγχο της ισχύος κινητικής  $1^{ns}$

τάξης. Όπως φαίνεται στο σχήμα τα δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά από την λογαριθμική σχέση. Ο συντελεστής συσχέτισης  $R^2$  κυμαίνεται από 0.849 μέχρι 0.994, δηλαδή βρίσκεται πολύ κοντά στη μονάδα.



Σχήμα 6.10 Αναπαράσταση των πειραματικών δεδομένων με διαφορετική ποσότητα ρητίνης σε διάγραμμα  $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$  ως προς χρόνο  $t$  για έλεγχο της ισχύος κινητικής 1<sup>ης</sup> τάξης

Πίνακας 6.9 Τιμές της κινητικής σταθεράς πρώτης τάξης  $k_1$  με βάση τα δεδομένα σε διαφορετικές αρχικές ποσότητες ρητίνης

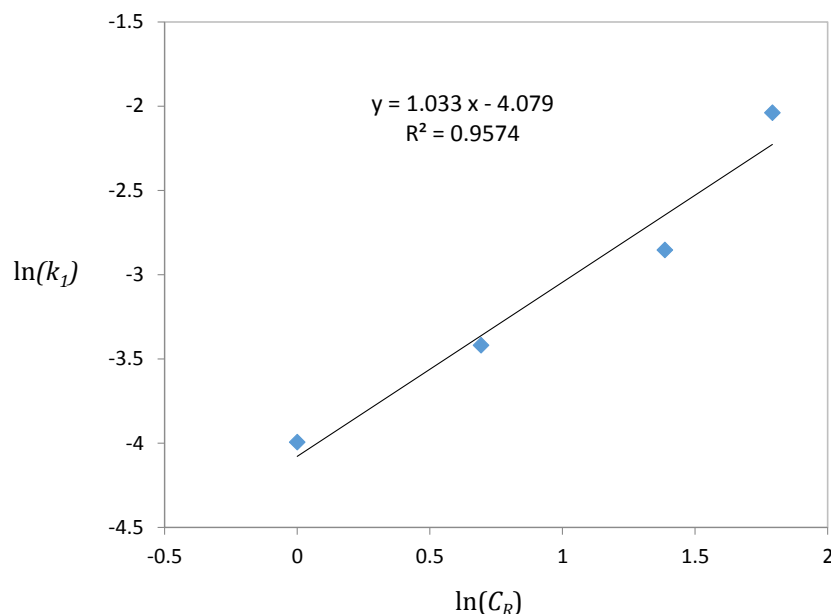
$C_R$ g dR/L	$k_1$ $\text{min}^{-1}$
1	0.0184
2	0.0327
4	0.0575
6	0.1298

Οι τιμές της κινητικής σταθεράς  $k_1$  συνοψίζονται στον Πίνακα 6.9. Παρατηρείται μια συστηματική αύξηση της τιμής της σταθεράς με την ποσότητα της ρητίνης. Στο διάγραμμα 6.11 απεικονίζεται ο λογάριθμος της  $k_1$  συναρτήσει του λογαρίθμου της συγκέντρωσης της ρητίνης  $C_R$ . Όπως φαίνεται από την εξίσωση 6.6 η κλίση της



ευθείας αντιστοιχεί στην τάξη της αντίδρασης ως προς την ρητίνη (και έμμεσα ως προς τον ενσωματωμένο νανοσίδηρο) και η αποτέμνουσα αντιστοιχεί στην κινητική σταθερά  $k_2$ .

$$k_1 = k_2 \cdot C_R^n \quad (6.6)$$



Σχήμα 6.11. Λογάριθμος της κινητικής σταθεράς πρώτης τάξης  $k_1$  συναρτήσει του λογαρίθμου της συγκέντρωσης της ρητίνης  $C_R$  (σε g dR/L)

Στο σχήμα 6.11 φαίνεται ότι υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ του λογαρίθμου της  $C_R$  και του λογαρίθμου της κινητικής σταθεράς  $k_1$ . ( $R^2=0.957$ ). Είναι δε φανερό ότι η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς την ρητίνη, δεδομένου ότι ο εκθέτης έχει την τιμή  $n=1.033$ . Η σταθερά  $k_2$  υπολογίζεται από την αποτέμνουσα και η τιμή της είναι  $k_2=0.01693 \text{ L}\cdot(\text{g dR})^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . Συνεπώς η κινητική εξίσωση που περιγράφει την αναγωγή του Cr(VI) από τον νανοσίδηρο τον ενσωματωμένο στην ρητίνη Dowex είναι η ακόλουθη:

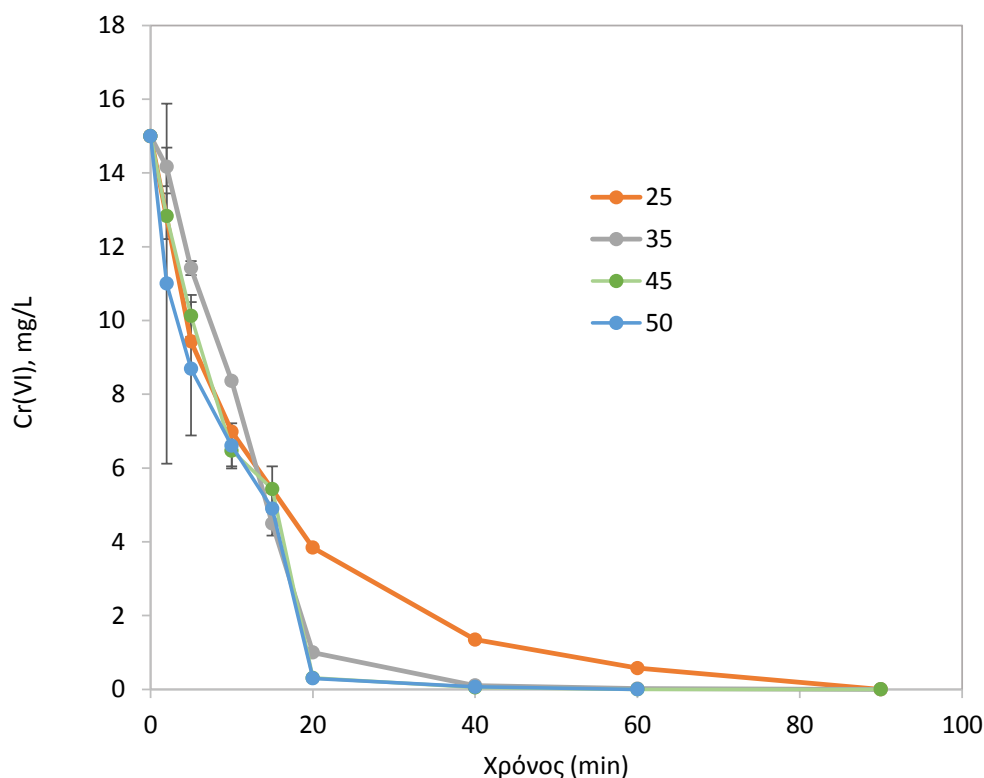
$$-\frac{dC}{dt} = k_2 \cdot C_R \cdot C \quad (6.7)$$

### 6.2.5 Επίδραση θερμοκρασίας

Στη σειρά αυτή των δοκιμών διατηρήθηκε σταθερό το pH στην τιμή 3, η συγκέντρωση του Cr(VI) σε 15 mg/L και η ποσότητα της ρητίνης σε 4 g dR/L και μεταβάλλονταν η θερμοκρασία στις τιμές 25, 35, 45 και 50 °C. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Σχήμα 6.12.

Παρατηρήθηκε ότι στα πρώτα 5', σε  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$  και σε  $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , η αναγωγή του Cr(VI) είναι της τάξης του 37% και 24% αντίστοιχα, ενώ σε  $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$  και σε  $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$  η αναγωγή παρατηρήθηκε στα 33% και 42% αντίστοιχα.

Στα 20' στη θερμοκρασία  $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$  είχε ήδη γίνει το 97% και 98% της αναγωγής, ενώ στις θερμοκρασίες  $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$  και σε  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$  η αναγωγή φτάνει ποσοστά 99% και 91% στα 40'.



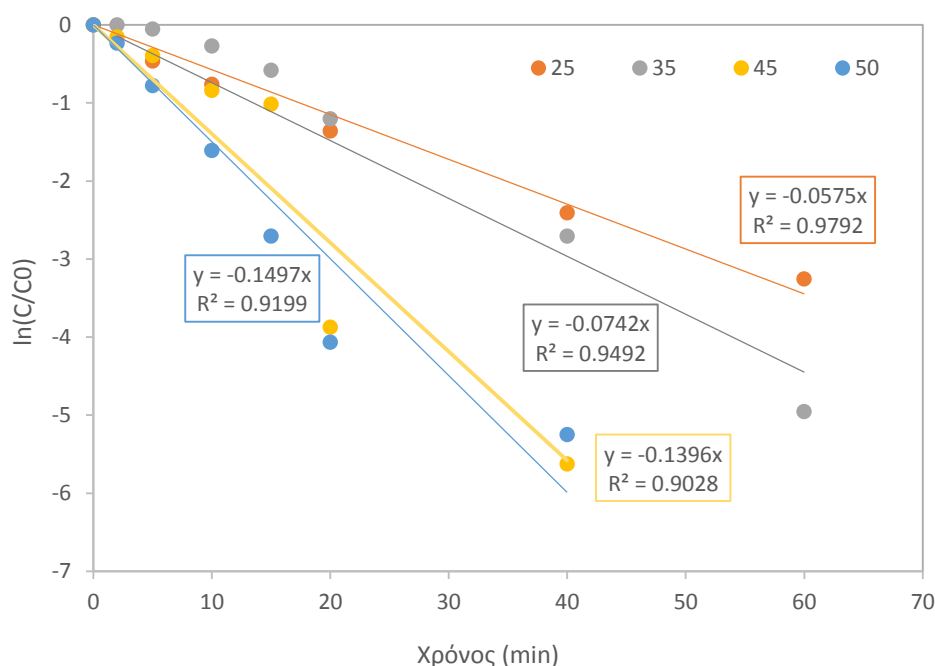
Σχήμα 6.12 Απεικόνιση της συγκέντρωσης Cr(VI) σε συνάρτηση με τον χρόνο σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Στο σχήμα 6.13 δίνονται τα δεδομένα σε διάγραμμα  $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$  ως προς χρόνο  $t$ . Όπως φαίνεται στο σχήμα τα δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά από την λογαριθμική σχέση, δεδομένου ότι ο συντελεστής συσχέτισης  $R^2$  κυμαίνεται από 0.903 μέχρι 0.979.

Στον Πίνακα 6.10 δίνονται οι τιμές τις σταθεράς  $k_1$  στις διάφορες θερμοκρασίες. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην κινητική σταθερά υπακούει στον νόμο του Arrhenius όπως φαίνεται στην εξίσωση 6.8.

Πίνακας 6.10 Τιμές της κινητικής σταθεράς πρώτης τάξης  $k_1$  στις διαφορετικές θερμοκρασίες (σε βαθμούς Kelvin)

T	$k_1$
K	min <sup>-1</sup>
298	0.1497
308	0.1396
318	0.0742
323	0.0575

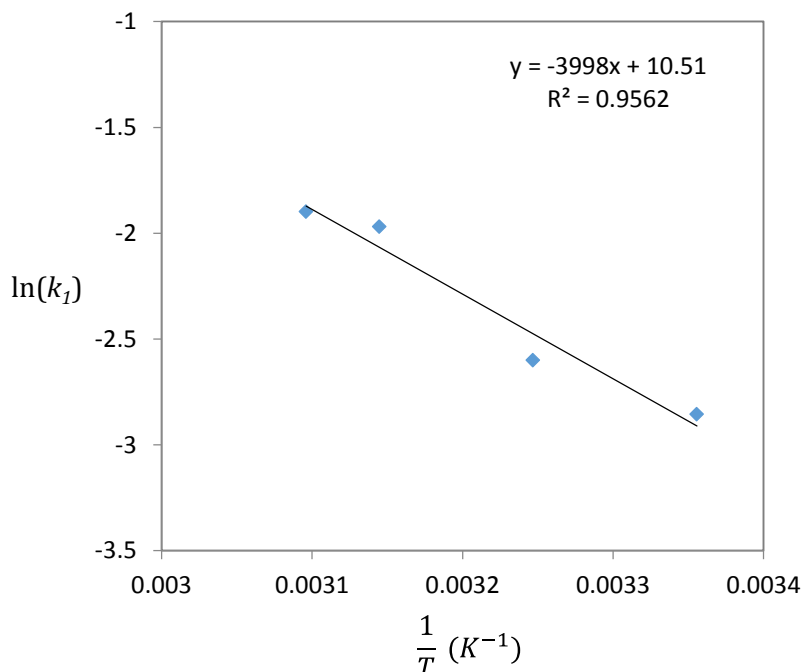


Σχήμα 6.13. Αναπαράσταση των πειραματικών δεδομένων σε διαφορετικές θερμοκρασίες σε διάγραμμα  $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$  ως προς χρόνο  $t$  για έλεγχο της ισχύος κινητικής 1<sup>ης</sup> τάξης

$$k_1 = k_{1,0} * \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (6.8)$$

όπου  $k_{1,0}$  είναι ο προεκθετικός όρος ως προς την κινητική σταθερά 1<sup>ης</sup> τάξης,  $E_A$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης,  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων και  $T$  η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin.

Στο σχήμα 6.14 δίνεται το διάγραμμα  $\ln(k_1)$  ως προς  $1/T$ . Η κλίση της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων αντιστοιχεί στην ποσότητα  $(-E_A/R)$ . Από αυτή υπολογίζεται η τιμή της  $E_A = 33.24$  kJ/mol, ενώ από την αποτέμνουσα βρίσκεται η τιμή του προεκθετικού παράγοντα  $k_{1,0} = 3.65 \times 10^4$  min<sup>-1</sup>.



Σχήμα 6.14. Διάγραμμα  $\ln(k_1)$  ως προς  $1/T$

Λαμβάνοντας υπόψη και την επίδραση της ποσότητας της ρητίνης μπορεί να υπολογιστεί ο προεκθετικός παράγοντας για την κινητική δεύτερης τάξης  $k_{2,0} = 9.13 \times 10^3 \text{ L} \cdot (\text{g dR})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . Οπότε, ο συνολικός κινητικός νόμος έχει την μορφή που παρουσιάζεται στη εξίσωση 6.9.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{2,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \cdot C_R \cdot C \quad (6.9)$$

με τιμές:  $E_A = 33.24 \text{ kJ/mol}$  και  $k_{2,0} = 9.13 \times 10^3 \text{ L} \cdot (\text{g dR})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

Η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης  $E_A = 33.24 \text{ kJ/mol}$  υποδεικνύει ότι η ταχύτητα της αντίδρασης ελέγχεται από το φαινόμενο της διάχυσης. Είναι γνωστό ότι όταν η ενέργεια ενεργοποίησης είναι χαμηλότερη από  $45 \text{ kJ/mol}$  το βραδύ στάδιο της αντίδρασης είναι συνήθως κάποιο στάδιο διάχυσης. Οι ρητίνες αποτελούν ένα πορώδες μέσον και η διέλευση του αντιδρώντος, στην περίπτωσή μας του Cr(VI), δια μέσου των πόρων μέχρι να συναντήσει τα νανοσωματίδια του σιδήρου είναι πιθανόν να αποτελούν το βραδύ στάδιο.

### 6.2.6 Επιβεβαίωση ελέγχοντος σταδίου με βάση το κριτήριο Wesz-Prater

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 4 για να ελεγχθεί εάν η εσωτερική διάχυση στο πορώδες επηρεάζει καθοριστικά το ρυθμό της αντίδρασης μπορεί να χρησιμοποιηθεί το κριτήριο Weisz-Prater, το οποίο δίνεται από την εξίσωση (4.1):

$$C_{WP} = \frac{-r'_A(obs)\rho_c R^2}{D_e C_{As}} \quad (4.1)$$

όπου η διαχυτότητα στο πορώδες συσχετίζεται με την διαχυτότητα στο ρευστό μέσω της εξίσωσης (4.2).

$$D_e = \frac{D_{AB}\phi_p\sigma_c}{\tilde{\tau}} \quad (4.2)$$

Στην εξίσωση (4.1) η παράμετρος  $-r'_A(obs)$  αντιστοιχεί στην ταχύτητα κατανάλωσης του αντιδρώντος A, όπως παρατηρείται πειραματικά, και εκφρασμένη ανά μονάδα μάζας του πορώδους στερεού (π.χ. kmol/kg στερεού/s). Στην περίπτωση μας A είναι το εξασθενές χρώμιο και το πορώδες στερεό είναι η ρητίνη. Λαμβάνοντας υπόψη την κινητική εξίσωση 6.9 η ταχύτητα  $-r'_A(obs)$  υπολογίζεται από την εξίσωση (6.10) και το κριτήριο 4.1 από την εξίσωση (6.11)

$$-r'_A(obs) = k_{2,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \cdot C_{As} \quad (6.10)$$

$$C_{WP} = \frac{k_{2,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \rho_c R^2}{D_e} \quad (6.11)$$

Το κριτήριο  $C_{WP}$  υπολογίστηκε για θερμοκρασία  $T=298$  K χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.11, και η τιμή του βρέθηκε ίση με 56.5. Η τιμή αυτή η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη της μονάδας επιβεβαιώνει ότι το βραδύ στάδιο είναι η διάχυση.

$$C_{WP} = 56.5 \gg 1$$

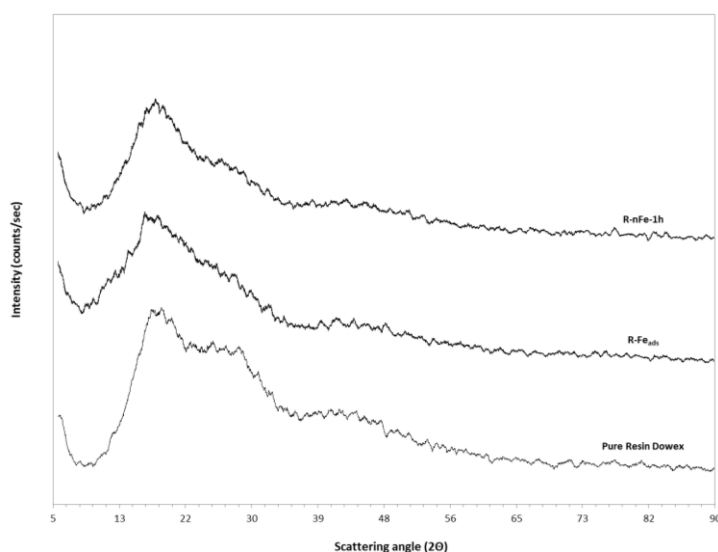
Πίνακας 6.11. Τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του κριτηρίου Weisz-Prater

Παράμετρος	Μονάδες	Τιμή	Παρατηρήσεις
Διαχυτότητα του $\text{HCrO}_4^-$ στο νερό, $D_{AB}$	$\text{m}^2/\text{s}$	$1.29 \times 10^{-9}$	Li et al., 2007
Πορώδες του σωματιδίου, $\phi_p$	--	0.8	Πιν. 6.1
Παράγοντας στένωσης, $\sigma_c$	--	0.8	Foggler, 2009
Δαιδαλώδες, $\tilde{\tau}$	--	0.3	Foggler, 2009
Ακτίνα των στερεών σωματιδίων, $R$	m	0.00025	Πιν. 6.1 & Σχ. 6.17
Πυκνότητα των σωματιδίων, $\rho_c$	$\text{kg}/\text{m}^3$	1080	Πιν. 6.1
Προεκθετικός παράγοντας, $k_{20}$	$\text{m}^3/\text{kg}/\text{s}$	152	Εξίσωση 6.9
Ενέργεια ενεργοποίησης, $E_A$	$\text{kJ}/\text{kmol}$	$3.32 \times 10^4$	Εξίσωση 6.9

## 6.3 Χαρακτηρισμός των ρητινών

### 6.3.1 Ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

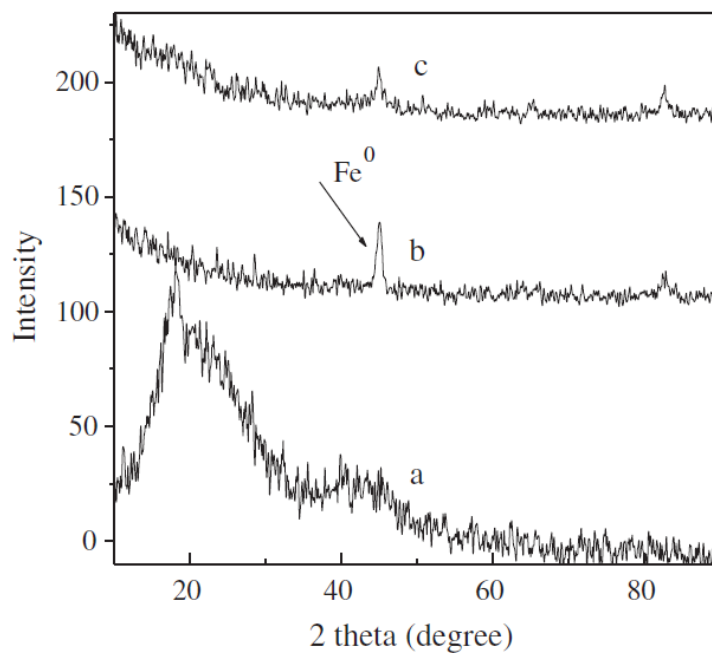
Στο Σχήμα 6.15 φαίνεται το ακτινογράφημα με περιθλασιμετρία ακτίνων X της ρητίνης Dowex, ως έχει και σε διάφορα στάδια επεξεργασίας, δηλαδή μετά την προσρόφηση του τρισθενούς σιδήρου και μετά την επεξεργασία με γαλλικό οξύ. Η αρχική ρητίνη παρουσιάζει την καμπανοειδή ανύψωση του σήματος μεταξύ των γωνιών  $2\theta$   $13^\circ$  και  $30^\circ$  που είναι χαρακτηριστική σε όλες της ρητίνες με μήτρα πολυστυρενίου. Η προσρόφηση του Fe(III) και η αναγωγή με γαλλικό οξύ δεν προκαλεί καμία αισθητή μεταβολή στην γενική μορφή του ακτινοδιαγράμματος.



Σχήμα 6.15 Ακτινογραφήματα συγκριτικά της ρητίνης ως έχει, της ρητίνης μετά την ανάδευση με το τριχλωριούχο σίδηρο και της ρητίνης μετά την ανάδευση με γαλλικό οξύ

Στο σχήμα 6.16 δίνονται ακτινοδιαγράμματα ρητίνης από την εργασία των Fu et al. (2013). Πρόκειται για ισχυρώς κατιονική ρητίνη πολυστυρενίου, στην οποία πραγματοποιήθηκε προσρόφηση Fe(II) και στην συνέχεια αναγωγή του προσροφημένου σιδήρου με βοροϋδρίδιο. Στην ρητίνη ως έχει παρατηρείται παρόμοια καμπανοειδής ανύψωση του σήματος σε  $2\theta$   $13^\circ$  - $30^\circ$ . Στην ρητίνη όμως στην οποία έγινε προσρόφηση και αναγωγή του σιδήρου, παρατηρήθηκε η χαρακτηριστική κορυφή του στοιχειακού σιδήρου σε  $2\theta=44.6^\circ$ .

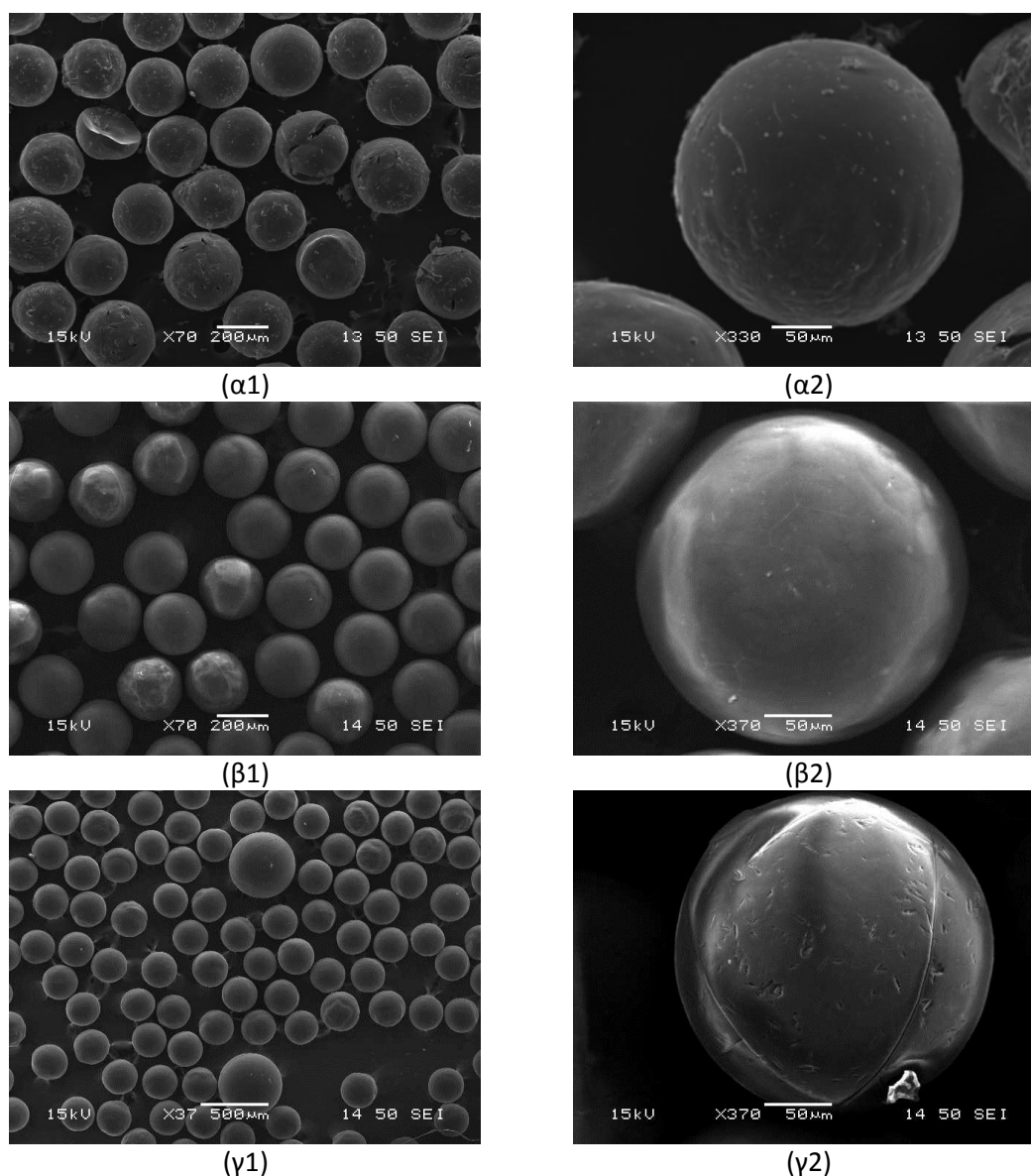
Πρέπει να αναφερθεί ότι σε πολλές μελέτες παραγωγής νανοσιδήρου, ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιούνται διαλύματα πολυφαινολών, αναφέρεται ότι ο παραγόμενος νανοσίδηρος είναι άμορφος (Hoag and Collins, 2009, Μυστριώτη 2009).



Σχήμα 6.16 Ακτινογραφήματα XRD ισχυρώς κατιονικής ρητίνης πολυστυρενίου (Hebei Resin) (α) Αρχική ρητίνη (β) ρητίνη μετά την προσρόφηση σιδήρου και την αναγωγή του προσροφημένου σιδήρου σε στοιχειακό, Fe<sup>0</sup>, με NaBH<sub>4</sub>, (γ) ρητίνη μετά την αντίδραση με Cr(VI) (Fu et al, 2013)

### 6.3.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Στο Σχήμα 6.17 παρουσιάζονται μικροφωτογραφίες της ρητίνης Dowex σε διάφορα στάδια επεξεργασίας με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), υπό συνθήκες υψηλού κενού.



Σχήμα 6.17 Μικροφωτογραφίες SEM της ρητίνης Dowex 50WX2. (α1), (α2) αρχική ρητίνη, (β1), (β2) ρητίνη με προσροφημένο τρισθενή σίδηρο ( $R-Fe_{ads}$ ), (γ1), (γ2) ρητίνη με ενσωματωμένα νανοσωματίδια σιδήρου ( $R-nFe$ )

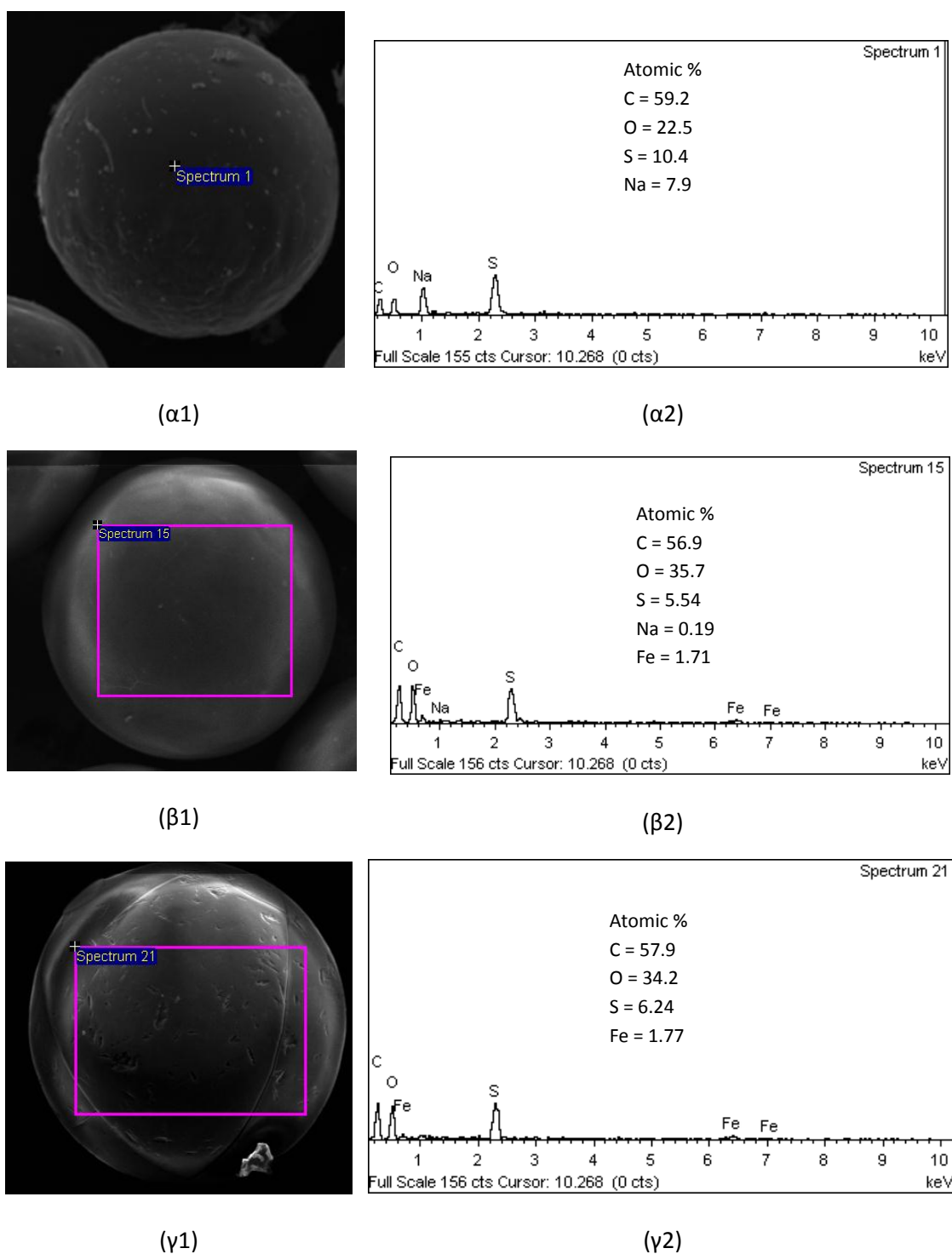


Στις διαδοχικές μικροφωτογραφίες (Σχήμα 6.17, α, β, γ) είναι εμφανής μια σταδιακή αλλαγή. Ενώ στην αρχική ρητίνη (α), δεν παρατηρείται καμία φωτεινότητα, στις (β) και (γ) που αντιστοιχούν στις ρητίνες με προσροφημένο σίδηρο ( $R-Fe_{ads}$ ) και ανηγμένο νανοσίδηρο ( $R-nFe$ ) αντίστοιχα, είναι εμφανής μια λάμψη στην επιφάνεια της σφαίρας. Η φωτεινότητα αποδίδεται συνήθως στην παρουσία στοιχείων μεγάλου μοριακού βάρους. Στην περίπτωση μας το στοιχείο αυτό είναι ο σίδηρος.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.18 (α) στοιχειακή ανάλυση με (EDS) των σωματιδίων της αρχικής ρητίνης οδήγησε στην ανίχνευση των στοιχείων C, O, S, και Na σε ατομική αναλογία 59.2%, 22.5%, 10.4% και 7.9% αντίστοιχα. Στις ρητίνες με προσροφημένο Fe(III) και ανηγμένο νανοσίδηρο ανιχνεύεται και Fe σε αναλογία περίπου 1.7-1.8% (Σχ. 6.18 (α) και (β)).

Στα δείγματα της ρητίνης που περιέχουν τον ανηγμένο νανοσίδηρο εμφανίστηκαν εκτός από τα σφαιρικά σωματίδια της Dowex και ορισμένα άλλα σωματίδια, πλούσια σε σίδηρο, όπως αυτό που φαίνεται στο κάτω αριστερό άκρο της φωτογραφίας γ1. Τα σωματίδια όμως αυτά ήταν σχετικά σπάνια. Η γενική εικόνα ήταν ότι τα σφαιρικά σωματίδια της Dowex είχαν μια ιδιαίτερα λεία εξωτερική επιφάνεια. Για να είναι διαπιστώσουμε το τι συμβαίνει στο εσωτερικό έγινε εγκιβωτισμός των σωματιδίων της Dowex σε ειδική ρητίνη και ακολούθησε κοπή του δοκιμίου και λείανση με σκοπό να επιτευχθεί θραύση και εικόνα του εσωτερικού των σωματιδίων

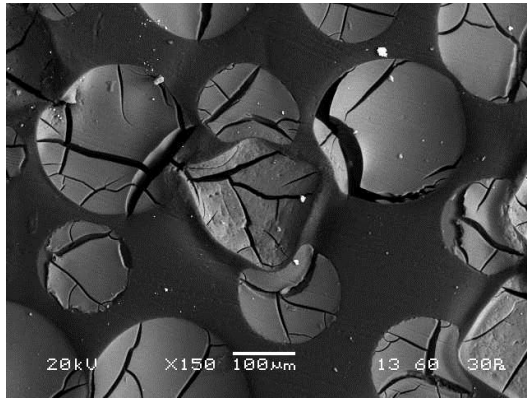
Στο Σχήμα 6.18 δίνονται μικροφωτογραφίες SEM της εγκιβωτισμένης ρητίνης Dowex  $R-nFe$  πριν και μετά την ανάδυσή της με χρώμιο. Τα φωτεινά σημεία αντιστοιχούν σε σωματίδια σιδήρου. Μικροαναλύσεις EDS των φωτεινών σημείων παρουσιάζονται στο σχήμα 6.20. Η περιεκτικότητα σε Fe είναι υψηλή (24%), δεν ανταποκρίνεται όμως στην πραγματική χημική σύσταση του σωματιδίου, δεδομένου ότι δεν μπορεί να απομονωθεί το σωματίδιο από το υπόστρωμα της οργανικής ρητίνης.



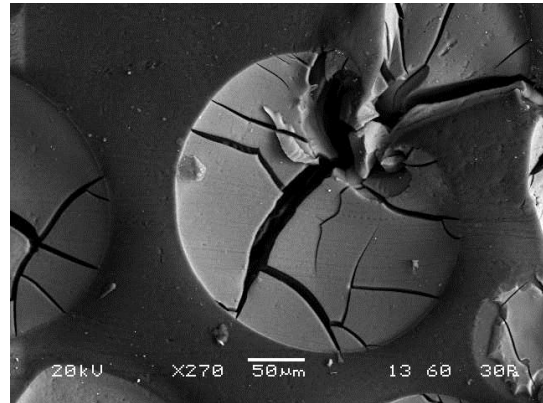
Σχήμα 6.18 Αναλύσεις EDS ρητίνης Dowex 50WX2. (α1), (α2) αρχική ρητίνη, (β1), (β2) ρητίνη με προσοδημένο τρισθενή σίδηρο (R-Fe<sub>ads</sub>), (γ1), (γ2) ρητίνη με ενσωματωμένα νανοσωματίδια σιδήρου (R-nFe)

Το υλικό που παρουσιάζεται στο σχήμα 6.20 προέρχεται από κινητική δοκιμή μετά από επαφή με διάλυμα Cr(VI). Παρόλο που αναζητήθηκε Cr αυτό πρακτικά δεν είναι ανιχνεύσιμο. Στη συγκεκριμένη βέβαια δοκιμή υπήρχε μεγάλη περίσσεια Fe ως

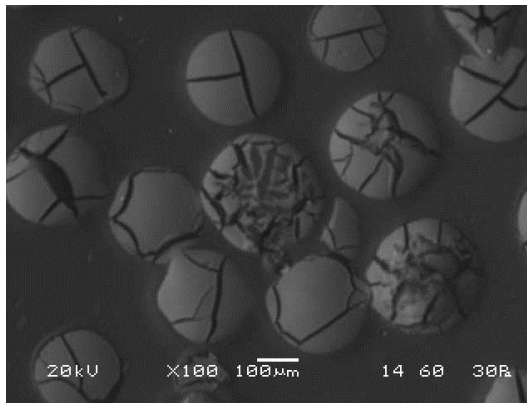
προς το Cr. Προγραμματίζεται η εξέταση δειγμάτων από δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν σε ισομοριακή αναλογία nFe/Cr(VI).



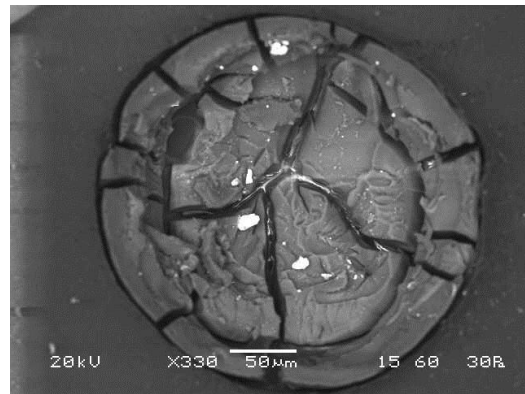
(α1)



(β1)

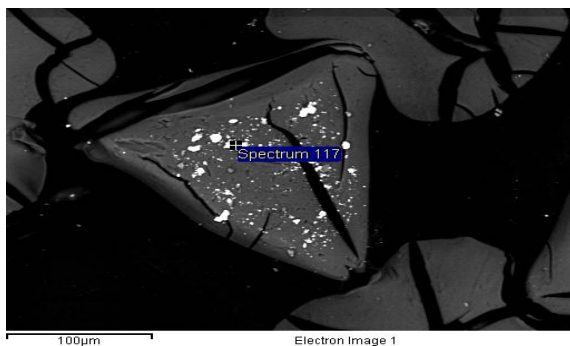


(α2)

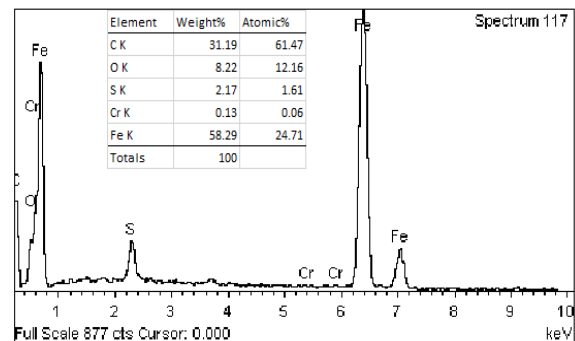


(β2)

Σχήμα 6.19 Μικροφωτογραφίες SEM της εγκιβωτισμένης ρητίνης Dowex 50WX2. (α1), (α2) ρητίνη με ενσωματωμένα νανοσωματίδια σιδήρου (R-nFe), (β1), (β2) ρητίνη με ενσωματωμένα νανοσωματίδια σιδήρου μετά από ανάδευση με χρώμιο (R-nFe-Cr)



(α)



(β)

Σχήμα 6.20. Μικροαναλύσεις EDS των φωτεινών σημείων σε δείγμα εγκιβωτισμένης Dowex με ενσωματωμένα νανοσωματίδια σιδήρου μετά από ανάδευση με χρώμιο (R-nFe-Cr)

## 7 Συμπεράσματα και προτάσεις για συνέχιση της έρευνας

### 7.1 Κύρια συμπεράσματα

Τα νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου είναι ένα υλικό ιδιαίτερα αποτελεσματικό για την αντιμετώπιση ενός μεγάλου εύρους ρύπων. Δεν μπορούν όμως να χρησιμοποιηθούν εύκολα για τον καθαρισμό ρυπασμένων υδάτων διότι είναι σχεδόν ανέφικτος ο διαχωρισμός τους από την υδατική φάση. Ένας τρόπος αντιμετώπισης αυτού του τεχνολογικού προβλήματος είναι η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων σε πορώδη υλικά, έτσι ώστε να είναι δυνατή η αξιοποίησή τους σε διάφορες διατάξεις επεξεργασίας νερών μέσω σταθερής κλίνης.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η δυνατότητα ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων σιδήρου σε κατιονικές ρητίνες. Η πειραματική εργασία περιλάμβανε δύο βασικές ενότητες. Στην πρώτη ενότητα αξιολογήθηκαν δύο διαφορετικές ρητίνες, η Dowex W50X2 και η Lewatit Monoplus SP112, και τέσσερα αναγωγικά μέσα ως προς την αποτελεσματικότητα της ενσωμάτωσης νανοσιδήρου στη δομή των ρητινών. Στη δεύτερη ενότητα μελετήθηκε η κινητική της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου με το σύστημα ρητίνης-νανοσιδήρου που επιλέχθηκε από τον πρώτο κύκλο δοκιμών.

Τα κύρια συμπεράσματα από την πρώτη ενότητα δοκιμών είναι τα ακόλουθα:

- Η προσρόφηση του Fe(III) στις δύο ρητίνες ανέρχεται σε 27.5 mg και 21.5 mg ανά g υγρής ρητίνης στην Lewatit και στην Dowex αντίστοιχα. Η ποσότητα αυτή υπερβαίνει την ονομαστική δυναμικότητα των δύο ρητινών κατά 9 % στην περίπτωση της Lewatit (1.85 έναντι 1.7 meq/mL) και κατά 60% στην περίπτωση της Dowex (1.44 έναντι 0.9 meq/mL).
- Για την αναγωγή του προσροφημένου Fe(III) χρησιμοποιήθηκαν τρία φυσικά εκχυλίσματα: πράσινο τσάι, χυμός ροδιού και κόκκινο τσάι, και μία καθαρή πολυφαινόλη: το γαλλικό οξύ. Το γαλλικό οξύ φαίνεται να είναι περισσότερο αποτελεσματικό από τις φυτικές πολυφαινόλες και στις δύο ρητίνες.
- Για να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα της αναγωγής του σιδήρου, χρησιμοποιήθηκε σαν έμμεσο κριτήριο η ικανότητα αναγωγής του Cr(VI). Διαπιστώθηκε ότι ο σίδηρος που βρίσκεται ενσωματωμένος στη ρητίνη, μετά την επεξεργασία του με τις πολυφαινόλες, μπορεί να ανάγει σχεδόν ισομοριακή ποσότητα Cr(VI), γεγονός το οποίο υποδεικνύει ότι βρίσκεται στην μηδενική οξειδωτική βαθμίδα. Εάν η αναγωγή είχε φθάσει μόνον μέχρι την μετατροπή του Fe(III) σε Fe(II) θα χρειαζόταν τριπλάσια ποσότητα σιδήρου.

Στην δεύτερη ενότητα των δοκιμών, η οποία εστιάστηκε στην κινητική μελέτη της αναγωγής του Cr(VI), επιλέχθηκε ως πορώδες υπόστρωμα η ρητίνη Dowex W50X2 και ως μέσο αναγωγής το γαλλικό οξύ. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν το pH, η συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα, η ποσότητα ρητίνης και η θερμοκρασία. Τα κύρια συμπεράσματα είναι τα ακόλουθα:

- Η αναγωγή του Cr(VI) ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση του Cr(VI) και ως προς την ποσότητα της ρητίνης (δηλαδή την ποσότητα του ενσωματωμένου νανοσιδήρου) σε επαφή με το διάλυμα.
- Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης προσδιορίστηκε ίση με 33.24 kJ/mol. Η τιμή αυτή υποδεικνύει ότι το βραδύ στάδιο της αντίδρασης είναι η διάχυση μέσα από το πορώδες των σωματιδίων της ρητίνης.
- Το κριτήριο Wenz-Prater υπολογίστηκε ίσο με 56.5, τιμή σημαντικά μεγαλύτερη της μονάδας, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει ότι η ταχύτητα της αντίδρασης καθορίζεται από τα φαινόμενα διάχυσης και όχι από την καθαυτό χημική αντίδραση.
- Από την μελέτη προσδιορίστηκε ο ακόλουθος κινητικός νόμος για την αναγωγή του Cr(VI) από νανοσίδηρο που βρίσκεται ενσωματωμένος στην ρητίνη Dowex:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{2,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \cdot C_R \cdot C$$

με τιμές:  $E_A = 33.24 \text{ kJ/mol}$  και  $k_{2,0} = 9.13 \times 10^3 \text{ L} \cdot (\text{g dR})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

## 7.2 Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας

Αναφέρονται στη συνέχεια κάποιες προτάσεις για τη συνέχιση της έρευνας στο συγκεκριμένο πεδίο.

- Είναι αναγκαίο να εξετασθεί με μεγαλύτερη λεπτομέρεια η δυνατότητα αξιοποίησης των φυτικών εκχυλισμάτων για την αναγωγή του προσροφημένου σιδήρου, με δοκιμές μεγαλύτερης διάρκειας και με ρητίνες που να μπορούν να εξασφαλίσουν την διείσδυση των σχετικά μεγάλων φυτικών πολυφαινολικών μορίων στα πορώδη σωματίδια.
- Η κινητική της αναγωγής του Cr(VI) θα πρέπει να μελετηθεί και σε συνθήκες συνεχούς ροής, με δοκιμές σε στήλες
- Για την ολοκληρωμένη ανάπτυξη της τεχνολογίας θα πρέπει να εξετασθεί η δυνατότητα αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης της ρητίνης.

## 8 Βιβλιογραφικές Αναφορές

### 8.1 Ξενόγλωσσες

Ashby MF, Jones DRH, "An introduction to microstructures, processing, and design", Oxford, Pergamon Press, 1998

Cook, S. M. "Assessing the Use and Application of Zero-Valent Iron Nanoparticle Technology for Remediation at Contaminated Sites." US-EPA report, available at: <http://clu.in.org/download/studentpapers/zero-valent-iron-cook.pdf>, 2009

Cornel, P and Sontheimer, H. "Sorption of dissolved organics from aqueous solution by polystyrene resins—I. Resin characterization and sorption equilibrium" Chemical Engineering Science, 41(7), 1791-1800, 1986.

Crane R. A. and T. B. Scott, "Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology." Journal of Hazardous Materials 211,112-125, 2012

Dizgea Nadir et al., "Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin", 2009

Dow liquid separations, "Dowex ion exchange resins, powerful chemical processing tools", 2014

DuQionget. al. "Bifunctional resin-ZVI composites for effective removal of arsenite through simultaneous adsorption and oxidation", 2013

Ellis AS, Johnson TM, Bullen TD, "Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment", Science, 295: 2060-2062, 2002

Environmental Protection Agency (EPA), Health Assessment Document for Chromium, Final Report, Washington, D.C, 1985

Fogler H. Scott, "Elements of chemical reaction engineering", Pearson Prentice Hall, 2009

Fu F., Maa, J., Xie, L., Tang B., Han W, Lin, S "Chromium removal using resin supported nanoscale zero-valent iron", Journal of Environmental Management 128, 822-827, 2013

Gheju Marius, "Hexavalent chromium reduction with zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems" Water, Air & Soil Pollution 222.1-4: 103-148, 2011

- Golden L. S., 'Ion exchange Characterization', Purolite International Ltd, Pontyclun, Mid-Glamorgan, Wales, UK 2000
- Golden L. S., "Ion exchange resin: Characterization of Purolite International Ltd, Pontyclun, Mid-Glamorgan", Wales, UK, 2000
- Harland C.E., "Ion exchange: Theory and practice" 2<sup>nd</sup> Edition, Royal Society of Chemistry, UK, 1994
- Helferich Friedrich G., "Ion exchange", Germany, 1959
- Hoag G., Collins J. "Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols", Journal of Material Chemistry, Vol 19, No 45, 2009, 8671-8677, 2009
- Hoch, Laura B., et al. "Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of hexavalent chromium." Environmental science & technology 42.7: 2600-2605, 2008
- Hubicki, Z. and Kołodziejka, D. "Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods", 2012
- IARC, Chromium and chromium compounds. In Chromium, Nickel and Welding, "IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans", vol. 49. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer. pp. 49-256, 1990
- IARC, Chromium (VI) compounds, "IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans", vol.100C, Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, Vol 100C, pp. 148-167, 2012
- Inglezakis V., "The concept of "capacity" in zeolite ion -exchange systems", Athens Greece, 2014
- Jiang Jhenmao et. al. "Nitrate reduction using nanosized zero-valent iron supported by polystyrene resins: Role of surface on functional groups", 2011
- Keenan C. R. and Sedlak D.L. "Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen. "Environmental Science & Technology" 42(4), 1262-1267, 2008
- Kocur Chris M., Denis M. O'Carroll, Brent E. Sleep, "Impact of nZVI stability on mobility in porous media", Journal of Contaminant Hydrology, 2012
- Kotas J. Â, Z. Stasicka "Chromium occurrence in the environment and methods"

- Kotas J. Â, Z. Stasicka, "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation", Department of Inorganic Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena, KrakoÂw, Poland, 1999
- Krystek P & Ritsema R, Monitoring of chromium species and 11 selected metals in emission and immission of airborne environment. *Int J Mass Spectrom*, 265:23–29, 2007
- Laumann Susanne, Vesna Micic, Thilo Hofmann, "Mobility enhancement of nanoscale zero-valent iron in carbonate porous media through coinjection of polyelectrolytes", Department of Environmental Geosciences, University of Vienna, Vienna, Austria, 2013
- Li, H, CaO, H., Li, Y. and Zhang, Y. "Mass transport model of Cr(VI) through contaminated soil under the effect of external electric field". *Proceedings of International Symposium on EcoTopia Science 2007, ISETS07*, 919-925, 2007.
- Liu Tingyiet. al., "Removal of mercury (II) and chromium (VI) from wastewater using a new and effective composite: Pumice-supported nanoscale zero-valent iron", 2014
- LiX.Q., D.W. Elliot, W.x. Zhang "Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects", *Crit Rev Solid State*, 31, pp. 111-122, 2006
- Logan B.E, Camesano T.A., DeSantis A.A., Unice K.M., Baygents J.C., Comment on "A method for calculating bacterial deposition coefficients using the fraction of bacteria recovered from laboratory columns" by Bolster et al., *Environ. Sci. Technol.* 33, 1316–1317, 1999
- Mohan D., Rittman J. C. U., "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water", *Journal of Hazardous Materials*, 2006
- Müeller N.C. Nowack, B., "Nano zero valent iron – The solution for water and soil remediation" Report of the Observatory NANO, 2010
- Müeller N.C., Nowack B., Nano zero valent iron – THE solution for water and soil remediation? Report of the Observatory NANO, 2010
- NAVFAC and Geosyntec Consultants, "Presentation in Remediation Innovation Technology Seminar Spring", 80 slides, 2009
- Noubactep C.A., "A critical review on the process of contaminant removal in Fe<sup>0</sup>–H<sub>2</sub>O systems", *Environ. Technol.* 29, 909–920, 2008



- Noubacter, Chicgoua, Sabine Caré, and Richard Crane. "Nanoscale metallic iron for environmental remediation: prospects and limitations", *Water, Air, & Soil Pollution* 223.3: 1363-1382, 2012
- Nriagu, "Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron" Department of Civil and Environmental Engineering, University of California at Berkeley, Berkeley, California, USA, 1988
- O'Carroll Denis, Brent Sleep, Magdalena Krol, Hardiljeet Boparai, Christopher Kocur. "Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation", *AdvWaterResour*, 2012
- Papassiopi N., Gaitanarou Z., Xenidis A., "Stabilization of chromium in the form of mixed Fe(III)-Cr(III) hydroxides", *Fresenius Environmental Bulletin*, Volume 21, No. 8b, pages 2399-2405, 2012
- Rowbotham AL, Levy LS, Shuker L K, "Chromium in the environment: an evaluation of exposure of the UK general population and possible adverse health effects", *J Toxicol Environ Health B Crit Rev*, 3: 145–178, 2000
- Roy Aniruddha, Ayan Das, and Nirmal Paul, "Danger of hexavalent chromium and strategy for the remediation" *Computer Science*, 2013
- Salminen R. (Ed.), *Geochemical Atlas of Europe*. Forum of European Geological Surveys (FOREGS), ISBN 951-690-913-2, 2005
- Salzmann B., 'Microdetermination of chromium with dithenylcarbazine by permanganate oxidation. *Anal. Chem.* 24, 1016-1020, 1952
- Sarkar Sudipta et al., "Use of ArsenX<sup>np</sup>, a hybrid anion exchanger, for arsenic removal in remote villages in the Indian subcontinent", 2007
- Schrack B., Hydutsky B.W., Blough J.L., Mallouk T.E., "Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater", *Chem. Mater.* 16, 2187–2193, 2004
- Scott T.B., "Inorganic nanoparticles for remediation, in: *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives*", CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 393–441, 2011
- Shackelford C, Daniel D. "Diffusion in saturated soils. I. Background." *ASCE J. Geotech. Eng.* 117(3): 467-485, 1991.
- Shu Hung-Yee et al., "Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles", 2007

- Shu Hung-Yee et. al., "Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of AcidBlue 113 azo dye solution", 2010
- Stasinakis AS, Thomaidis NS, Mamais D, Lekkas TD., "Investigation of Cr(VI) reduction in continuous-flow activated sludge systems". *Chemosphere*, 57(9): 1069-1077, 2004
- Taylor O.C., "In-situ Reduction of Hexavalent Chromium by Electroremediation with Ferrous Iron", Master of Science Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Mechanical Engineering Department, 1997
- Tratnyek P.G., Johnson R.L., "Nanotechnologies for environmental cleanup", *Nanotoday* 1:44–48, 2006
- U.S. Department of health and human services public health service - agency for toxic substances and disease registry.
- Vasilatos C., Megremi I., Economou-Eliopoulos M., Mitsis I., "Hexavalent chromium and toxic elements in natural waters in the Thiva - Tanagra - Malakasa Basin", *Greece. Hellenic Journal of Geosciences*, 43, 57-66, 2008

## **8.2 Ελληνόγλωσσες**

- Γιαννοπούλου Ιωάννα, Διδακτορική διατριβή, "Ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων", 2014
- Γιαννουλόπουλος Π., Γκιντώνη Ε., "Αναγνωριστική Υδρογεωλογική –Υδροχημική Έρευνα ποιοτικής επιβάρυνσης των υπόγειων νερών της ευρύτερης περιοχής της λεκάνης του Ασωπού Ν. Βοιωτίας", ΙΓΜΕ, Αθήνα, Φεβρουάριος 2008
- Θωμαΐδης Ν., Βαλαβανίδης Θ., Ευσταθίου Κ., "Η χημική ένωση του μήνα: Εξασθενές Χρώμιο", Τμήμα Χημείας, Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, [http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm), 2007
- Κόλλιας Κώστας, Μεταπτυχιακή εργασία, "Μελέτη της αντίδρασης όξινων νερών μεταλλείου με επιφάνειες αργιλοπυριτικών και ανθρακικών ορυκτών", 2008
- Μυστριώτη Χριστιάνα, Διδακτορική Διατριβή, "Σύνθεση και χρήση νανοϋλικών για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων", 2014
- Ξανθοπούλου Θέμις - Δήμητρα, Διπλωματική Εργασία, "Παρασκευή Νανοσιδήρου από εκχυλίσματα βοτάνων και καρπών", 2013
- Παπασιώπη Νυμφοδώρα, αναπληρώτρια καθηγήτρια, Ιωάννης Πασπαλιάρης καθηγητής, "Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών", Αθήνα 2008

Παπασιώπη Νυμφοδώρα, αναπληρώτρια καθηγήτρια, Εργαστηριακές Ασκήσεις του Μαθήματος “Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών”, Αθήνα 2008

Τσέζος Μάριος καθηγητής ΕΜΠ, Αρτίν Χατζηκιοσεγιαν Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ, M.Sc, Ph.D, “Τεχνολογία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων”, Αθήνα 2009

### **8.3 Ιστοσελίδες**

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

<http://el.wikipedia.org/wiki/Χρώμιο>(«Χρώμιο», Βικιπαιδεία)

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

<http://www.prosodol.gr> (Τεχνολογίες Αποκατάστασης και Προστασίας Εδάφους/ Μέθοδοι Αποκατάστασης Εδαφών, Αθήνα, 2011)

<http://lanxess.cn/en/china-industries-and-products/china-industries/chn-water-treatment/chn-lewatit-mono-plus-sp-112/>, Lewatit, Αθήνα 2014

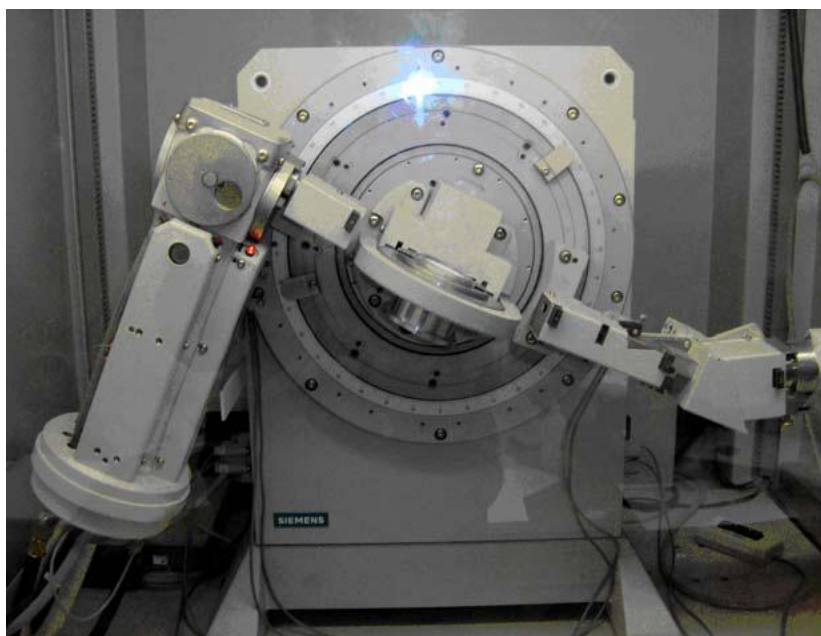
WET, Water & Energy Technologies, <http://www.watertechnologies.gr/tekhнологies-nerou/retines/>, 2012

<http://www.nanoiron.cz/>

## 9 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### Περιθλασιμετρία Ακτίνων - Χ (Powder XRD)

Η αρχική διερεύνηση των χαρακτηριστικών των ρητινών πραγματοποιήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ κόνεως (Powder X-Ray Diffraction / Powder XRD), χρησιμοποιώντας το περιθλασίμετρο D5005 της εταιρείας SIEMENS (τωρινή BRUKER AXS), αφού πρώτα ποσότητα λειοτριβιμένου υλικού απλώθηκε πάνω σε γυάλινο πλακίδιο ώστε να δημιουργηθεί ένα λεπτό λείο στρώμα. Στη συνέχεια τα δείγματα υπέστησαν σάρωση από 3ο έως 65ο γωνίας  $2\theta$  με ταχύτητα 1ο/min και υπό συνθήκες ακτινοβολίας  $\text{CuK}\alpha$  (μήκος κύματος των ακτίνων-Χ,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), τάσης 40 kV και συχνότητας 40 mH.



Σχήμα 9.1 Ο θάλαμος του περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ σκόνης D5005 της εταιρείας SIEMENS

Στην ουσία αποτελεί μία μέθοδο, η οποία δεν έχει εφαρμογή αποκλειστικά και μόνο σε ορυκτά και σε πετρώματα, αλλά και σε οποιοδήποτε φυσικό ή τεχνητό υλικό με κρυσταλλική δομή, ενώ παρουσιάζει αδυναμία με τις άμορφες φάσεις. Ωστόσο πρόκειται για μια καταστροφική μέθοδο, δεδομένου ότι απαιτεί τη κονιοποίηση του δείγματος.

Τα κυριότερα μέρη από τα οποία αποτελείται ένα περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ είναι τα ακόλουθα:

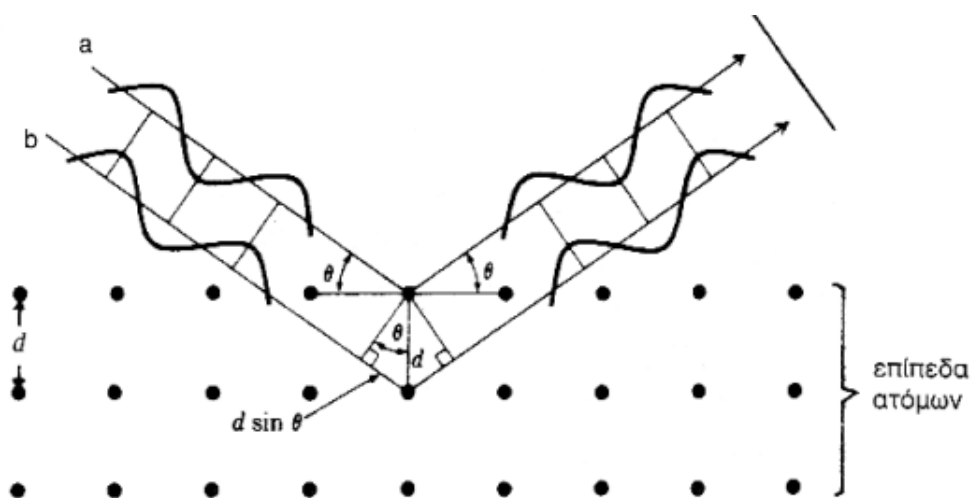
- Μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης

- Λυχνία ακτίνων-Χ
- Γωνιόμετρο
- Απαριθμητής ακτίνων-Χ
- Ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής κρούσεων και
- Μικροϋπολογιστής καθοδήγησης του συστήματος και αξιολόγησης των δεδομένων.

Οι παράγοντες που πρέπει να λάβουμε υπ'οψιν όσον αφορά το δείγμα :

- Η κοκκομετρία του υλικού
- Το πάχος του δείγματος
- Ο αυτοπροσανατολισμός των κρυστάλλων
- Η ομαλότητα της επιφάνειας

Το περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή και η όλη λειτουργία του ελέγχεται από κατάλληλο λογισμικό. Στη λυχνία παραγωγής ακτίνων-Χ, ισχυρή δέσμη ηλεκτρονίων (υψηλής ενέργειας) προσπίπτει σε μεταλλικό υλικό, συνήθως από χαλκό, με αποτέλεσμα τη μετάπτωση ηλεκτρονίων σε υψηλότερες ενεργειακά στοιβάδες και την επιστροφή τους στη συνέχεια στην αρχική τους θεμελιώδη κατάσταση. Αυτή η διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή υψηλής ενέργειας ακτινοβολίας, τις γνωστές ακτίνες-Χ.



Σχήμα 9.2 Κρυσταλλογραφικά επίπεδα και προσπίπτουσες ακτινοβολίες

Αυτές οι ακτίνες στη συνέχεια κατευθύνονται υπό μορφή δέσμης πάχους μερικών χιλιοστών πάνω στο παρασκεύασμα του προς μελέτη δείγματος. Οι ακτίνες καθώς προσπίπτουν στους κόκκους των κρυστάλλων, που απαρτίζουν το παρασκεύασμα και καθώς διαπερνούν ένα μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων με διαφορετικές γωνίες πρόσπτωσης, υπόκεινται σε περίθλαση, δηλαδή πολλές ανακλάσεις μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα.

## Σαρωτική Ηλεκτρονική Μικροσκοπία – Μικροανάλυση (SEM-EDS)

Για την παρατήρηση, την τρισδιάστατη απεικόνιση – μορφολογική μελέτη, αλλά και τη σημειακή ανάλυση των ρητινών πριν και μετά την σύνθεση του νανοσιδήρου, όπως επίσης και μετά την αναγωγή του χρωμίου, σε κλίμακα της τάξης από λίγα μm έως μερικά nm χρησιμοποιήθηκαν επιγραφισμένα παρασκευάσματα (κρύσταλλοι και σκόνη), τα οποία εξετάστηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy / SEM) JEOL JSM-5600. Το ηλεκτρονικό αυτό μικροσκόπιο είναι εφοδιασμένο με σύστημα μικροανάλυσης (Energy Dispersive Spectrometer) της εταιρείας OXFORD.

Η αρχή λειτουργίας της αναλυτικής αυτής τεχνικής υψηλής ανάλυσης βασίζεται στην ανίχνευση εκπεμπομένων δευτερογενών ηλεκτρονίων (Secondary Electrons) ή ηλεκτρονίων οπισθοσκέδασης (Backscattered Electrons) από μία επιφάνεια, τα οποία προέκυψαν ως αποτέλεσμα της σάρωσης της επιφάνειας αυτής από μία καλά εστιασμένη σημειακά προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας. Να σημειωθεί ότι πέρα από τους προαναφερθέντες τύπους ηλεκτρονίων, η πρόσπτωση δέσμης ηλεκτρονίων σημειακά επί δείγματος, επιφέρει επίσης την εκπομπή ακτίνων-Χ και ακτινοβολίας καθοδοφωταύγειας. Ωστόσο η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται και από τα ιδιαίτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά της υπό μελέτη επιφάνειας.



Σχήμα 9.3 Σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο–μικροαναλυτής με φασματόμετρο διασποράς των ενεργειών των ακτίνων-Χ (SEM-EDS)

Η αναπαραγωγή της εικόνας της υπό μελέτη επιφάνειας σε *μικροκλίμακα* στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα επιτυγχάνεται μέσα από τη συγχρονισμένη σάρωση με μία προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων ενός καθοδικού σωλήνα (CRT), του οποίου η φωτεινότητα επηρεάζεται από τη διακύμανση στην ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων.

Η χημική μικροανάλυση της επιφάνειας ενός οποιουδήποτε υλικού με ένα σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μπορεί να επιτευχθεί μετρώντας με ειδικό ανιχνευτή τη διασπορά των ενεργειών των ακτίνων-Χ (EDS / Energy Dispersive Spectrometer), όπως έγινε στην προκειμένη περίπτωση έρευνας ή των κυματαριθμών (WDS / Wavelength Dispersive Spectrometer), που δημιουργούνται από την αλληλεπίδραση της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων με την ύλη (σε περιοχή σταγονοειδούς μορφής βάθους ~2 μm). Για το λόγο αυτό τα σαρωτικά ηλεκτρονικά μικροσκόπια, που έχουν δυνατότητα μικροανάλυσης είναι γνωστά και ως μικροαναλυτές, ενώ η όλη τεχνική ονομάζεται και ηλεκτρονική μικροανάλυση (EPMA).

Η διαφορά των συστημάτων SEM-EDS και SEM-WDS συνίσταται αφενός μεν στη φασματική διακριτική ικανότητα (160 eV και 2-10 eV αντίστοιχα), αφετέρου δε στα όρια ανίχνευσης των χημικών στοιχείων (~1000-5000 ppm και <100-500 ppm αντίστοιχα). Βέβαια, πολλά συστήματα συνδυάζουν και τις δύο τεχνικές στο ίδιο όργανο SEM-EDS / WDS.

### **Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης, AAS**

Με τον όρο απορρόφηση εννοούμε την αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης που έχει ως αποτέλεσμα την μεταφορά ενέργειας απ' τη δέσμη της ακτινοβολίας στην ύλη. Με τον όρο εκπομπή εννοούμε τη διαδικασία κατά την οποία μέρος της εσωτερικής ενέργειας της ύλης μετατρέπεται σε ακτινοβολία. Σε ποσοτικές μελέτες απορρόφησης, μια δέσμη ακτινοβολίας κατευθύνεται σε δείγμα και συγκρίνεται η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας αφ' ενός, όταν το δείγμα περιέχει χημικά είδη που απορροφούν και αφετέρου, όταν δεν περιέχει. Η επιλογή του καταλληλότερου μήκους κύματος απορρόφησης γίνεται αφού ληφθέν το φάσμα της προς προσδιορισμό ένωσης και όπου αυτό παρουσιάζει την μέγιστη απορρόφηση και ταυτόχρονα η μοριακή απορροφητικότητα είναι σχεδόν σταθερή (Τζαμτζής Ν., 2005).

Ο ποσοτικός νόμος που ισχύει στις περιπτώσεις αυτές είναι «Ο Νόμος του Lambert - Beer»:

$$-\log_{10} T = A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

Όπου:

- $-\log_{10} I/I_0 = A$  : απορρόφηση ή οπτική πυκνότητα
- T: διαπερατότητα επί τοις εκατό
- b: μήκος κυψελίδας
- ε: μοριακή απορροφητικότητα
- c: η συγκέντρωση

Ο «Νόμος του Lambert - Beer» ισχύει υπό προϋποθέσεις και ανταποκρίνεται ικανοποιητικά για αραιά διαλύματα (πρακτικά για συγκεντρώσεις μικρότερες από 10- 2 M), ενώ παρουσιάζει αποκλίσεις σε πολλές περιπτώσεις. Η προετοιμασία των δειγμάτων εξαρτάται από τη φύση τους, αλλά και από τη μέθοδο ατμοποίησης όπου το δείγμα πρέπει πρώτα να διαλυθεί στον κατάλληλο διαλύτη. Η ποσοτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με τη βοήθεια καμπύλης αναφοράς. Με την AAS μπορούμε να προσδιορίσουμε 70 περίπου στοιχεία με όριο ανίχνευσης 0,01 ppm. σε περίπτωση μικρότερης συγκέντρωσης ενδείκνυται η συμπύκνωση του δείγματος. Η μέθοδος της προσθήκης επιτρέπει την ανάλυση δειγμάτων, τα οποία παρουσιάζουν παρεμβολές μητρών επηρεάζοντας την κλίση στην καμπύλη αναφοράς. Προστίθεται λοιπόν γνωστή ποσότητα του στοιχείου που πρόκειται να μετρηθεί τόσο στα πρότυπα διαλύματα όσο και στο άγνωστο δείγμα.

Πρέπει να τονίσουμε πως πρέπει να ισχύει η γραμμική περιοχή για τη συνολική συγκέντρωση του στοιχείου και μετά την προσθήκη, καθώς επίσης να μην έχει πραγματοποιηθεί η αντίδραση που μελετάμε.

## **Φασματοσκοπία XRF**

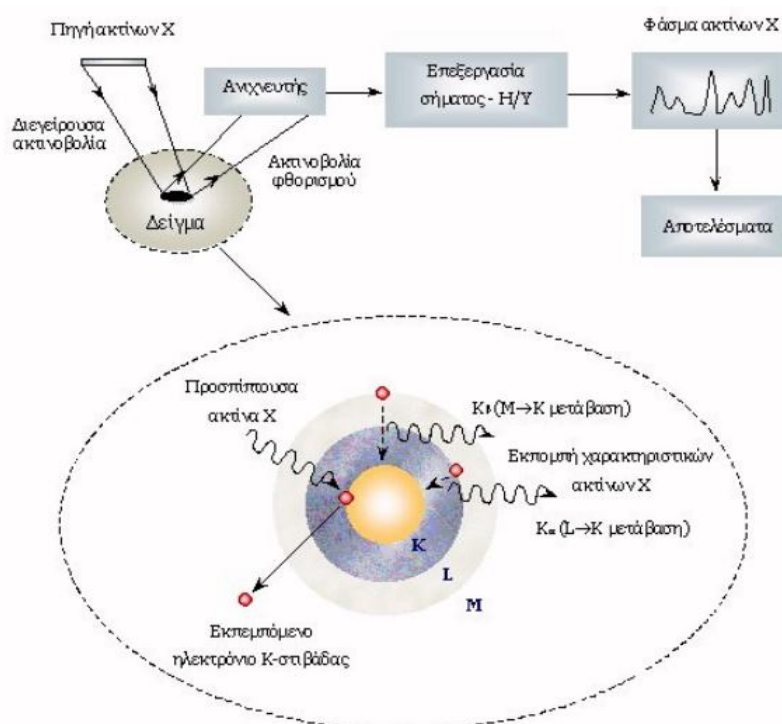
Η φασματοσκοπία XRF χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση ποικιλίας στερεών και υγρών δειγμάτων. Συγκρινόμενη με ανταγωνιστικές τεχνικές, όπως η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) και Επαγωγικός Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, ICPS), η μέθοδος XRF πλεονεκτεί κατά το ότι είναι μη καταστροφική, πολύ-στοιχειακή, ταχεία και είναι εφαρμόσιμη σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων, από 100% έως μερικά ppm. Επιπλέον, χαρακτηρίζεται από χαμηλό λειτουργικό κόστος, δεν απαιτεί πολύπλοκη προετοιμασία των προς μέτρηση δειγμάτων και η ανάλυση των φασμάτων είναι κατά κανόνα απλή. Η βασική αδυναμία της είναι ότι δεν προσφέρεται για ανάλυση στοιχείων ελαφρύτερων από το φθόριο (Τζαμτζής Ν., Πιλάλης, 2005).

### Βασική Αρχή

Η μέθοδος στηρίζεται στη διέγερση των ατόμων του δείγματος από ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και στην ανίχνευση των ακτινών X που εκπέμπονται από το δείγμα κατά τη μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στη βασική τους



κατάσταση. Στο φάσμα ακτίνων X ενός δείγματος που υποβάλλεται στην ανωτέρω διαδικασία, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών. Η ενεργειακή θέση των κορυφών οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημι-ποσοτική ή ποσοτική ανάλυση). Μια δέσμη ακτίνων X προσπίπτει σε ένα υλικό. Ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής ατομικής στιβάδας (πχ. K ή L ) απορροφά την προσπίπτουσα ακτινοβολία η οποία έχει κατάλληλη ενέργεια και εγκαταλείπει το άτομο αφήνοντας πίσω του μία κενή θέση (ιονισμός).



Σχήμα 9.4 Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF

Για κάθε στοιχείο του δείγματος εμφανίζονται στο φάσμα κορυφές με διαφορετικές εντάσεις που μπορεί να οφείλονται σε μεταβάσεις από L,M στιβάδες. Τα στοιχεία ταυτοποιούνται από τις χαρακτηριστικές ενέργειες φωτονίων που μπορούν να εκπέμψουν. Η ποσοτικοποίηση σχετίζεται με την ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.