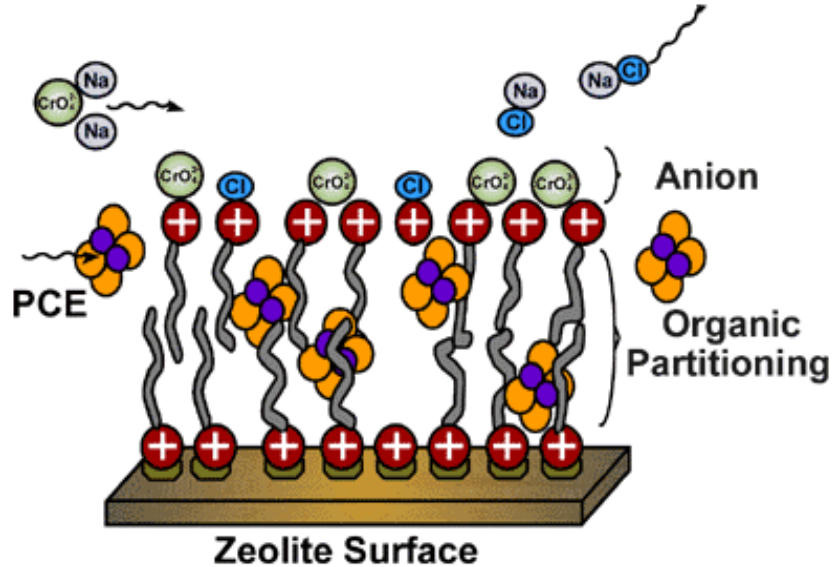




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ/ΜΟΝΑΔΑ
ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗ ΚΑΙ ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΑ
ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ
ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΩΤΗΡΟΠΟΥΛΟΣ ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Αικατερίνη Χαραλάμους

ΑΘΗΝΑ 2015

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας νοιώθω την υποχρέωση να ευχαριστήσω όλους αυτούς που συνέβαλαν στην ομαλή διεξαγωγή της.

Θα ήθελα να εκφράσω τις πιο θερμές μου ευχαριστίες στην καθηγήτρια κα. Αικατερίνη Χαραλάμπους, για την ανάθεση της παρούσας εργασίας, το ενδιαφέρον της και τις γνώσεις που μου παρείχε , κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Αναγνωρίζοντας την πολύτιμη βοήθεια και τις ουσιαστικές συμβουλές του διδάκτορα κ. Αθανάσιου Θάνου, τον ευχαριστώ από καρδιάς για την προθυμία, την ηθική υποστήριξη αλλά και την ουσιαστική του καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής της εργασίας μου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του Τομέα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. για το φιλικό κλίμα καθώς και για τη συνεργασία και τη συμπαράσταση τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την οικογένειά μου και τους φίλους μου για τη συμπαράσταση, την αγάπη και την ηθική υποστήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το εξασθενές χρώμιο είναι ένα από τα πιο τοξικά μέταλλα που απαντώνται στα υγρά απόβλητα και στους υδάτινους αποδέκτες και έχει χαρακτηριστεί ύποπτο για καρκινογεννέσεις. Η συνηθέστερη μορφή του είναι ως οξυανιόν CrO_4^{4-} ή $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Μία διαδικασία που εφαρμόζεται για την απορύπανση υδάτων ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο είναι η χρησιμοποίηση χαμηλού κόστους προσροφητικών μέσων, εφόσον πρώτα τροποποιηθούν κατάλληλα. Μια τέτοια διεργασία απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου γίνεται με ορυκτά τροποποιημένα με την επιφανειοδραστική ουσία HDTMA-Br. Σε αυτήν την εργασία, μελετάται η δυνατότητα αναγέννησης διάφορων φυσικών ορυκτών τροποποιημένων με HDTMA-Br ύστερα από την ρόφηση χρωμικών ανιόντων με στόχο την επαναχρησιμοποίησή τους. Τα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν είναι ο Ζεόλιθος, ο Βερμικουλίτης, ο Μπεντονίτης και ο Ατταπουλγίτης. Αρχικά πραγματοποιήθηκε μια προκαταρκτική μελέτη δυνατότητας εκρόφησης με διάφορα εκροφητικά μέσα. Το απιονισμένο νερό και τα διαλύματα χλωριούχου νατρίου, χλωριούχου καλίου και κυανιούχου νατρίου, σε συγκεντρώσεις 0,1M, 0,5M, 1M και 3M, είναι τα μέσα που εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα εκρόφησης των χρωμικών. Από τα συγκριτικά αποτελέσματα των προκαταρκτικών εκροφήσεων, το διάλυμα χλωριούχου νατρίου σε συγκέντρωση 1M επιλέχθηκε ως το αποδοτικότερο εκροφητικό μέσο για το σύνολο των ορυκτών και χρησιμοποιήθηκε στα επόμενα στάδια της πειραματικής διαδικασίας. Στην συνέχεια, από την μελέτη της κινητικής της εκρόφησης των χρωμικών βρέθηκε ότι το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης παρουσιάζει την καλύτερη προσαρμογή με τα πειραματικά δεδομένα και για τα τέσσερα ορυκτά. Σε επόμενο στάδιο, πραγματοποιήθηκαν διαδοχικοί κύκλοι ρόφησης/εκρόφησης με στόχο την εξέταση της αντοχής της τροποποιημένης μορφής των ορυκτών, τύπου διπλοστοιβάδας, και την δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής τους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο Μπεντονίτης εμφανίζει μεγάλη σταθερότητα, καθώς πραγματοποίησε 14 διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης, διατηρώντας το 73% της αρχικής του προσροφητικής ικανότητας και το 25% της αρχικής εκροφητικής του ικανότητας και ο Ατταπουλγίτης αντίστοιχα σε 12 κύκλους αναγέννησης διατηρεί το 69% της αρχικής του ικανότητας προσρόφησης και το 12% της εκρόφησης. Ο Ζεόλιθος παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα για 8 διαδοχικούς κύκλους, όπου και υφίσταται σχεδόν πλήρη απώλεια της προσροφητικής του ικανότητας, ενώ ο Βερμικουλίτης έχει την πιο ασταθή τροποποιημένη δομή, καθώς χάνει πλήρως την προσροφητική του ικανότητα ως προς τα χρωμικά σε μόνο 3 κύκλους. Η συνολική αξιολόγηση της απόδοσης της

αναγέννησης για τα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά με χρήση διαλύματος NaCl συγκέντρωσης 1M ακολουθεί την εξής σειρά:

Μπεντονίτης > Ατταπουλγίτης > Ζεόλιθος > Βερμικουλίτης

Η εργασία αυτή έδειξε ότι η αναγέννηση των τροποποιημένων ορυκτών με HDTMA-Br και η επαναχρησιμοποίησή για την απομάκρυνση χρωμίου είναι μία εφικτή διαδικασία, με βασικά πλεονεκτήματα το χαμηλό κόστος, την διαθεσιμότητα των ορυκτών και των αλάτων και την απλότητα της λειτουργίας της. Εντούτοις, θα πρέπει να πραγματοποιηθεί περαιτέρω έρευνα, ώστε η εν λόγω τεχνολογία να αποτελέσει μέρος ενός βιώσιμου συστήματος εξυγίανσης υδάτων.

ABSTRACT

Hexavalent chromium is one of the most toxic metals to be found in water bodies as well as wastewater and is considered a possible carcinogenic agent. It usually occurs as CrO_4^{4-} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxyanions. A feasible and widely used process for the treatment of wastewater contaminated with hexavalent chromium is the use of low-cost natural minerals, provided they have received specific pre-treatment. A most widely used mineral modifier for the removal of chromium oxyanions is the surfactant compound hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br). This work investigates the regeneration of various HDTMA-modified natural minerals saturated with chromate anions and the feasibility of their reuse. The examined minerals include HDTMA-modified zeolite (clinoptilolite), exfoliated vermiculite, and attapulgite (palygorskite). Initially, various solutions were evaluated in terms of their Cr(VI) desorption capability by performing batch tests. Deionized water and sodium chloride, potassium chloride and sodium cyanide solutions, at different concentrations (0.1-3M), were the examined desorption media. As the results suggested, the sodium chloride solution of 1M concentration achieved the highest desorption percentages and was selected to be engaged with for the rest of the experimental procedure. Next, the kinetics study revealed that the pseudo-second order equation fitted best to the experimental data. Successive regeneration cycles were executed for each specimen mineral, in order to evaluate the stability and the operating performance of their organic bilayer structure as well as the possibility of their reuse. Bentonite exhibited greater stability than the other three minerals, maintaining 73% of its initial adsorption capacity and 25% of its desorption capacity, after 14 successive cycles. Attapulgite also demonstrated significant stability, maintaining 69% of its initial adsorption capacity and 12% of its desorption capacity after 12 cycles. Zeolite displays a stable behavior for only 8 cycles, but its sorption capacity becomes negligible after that point. It was also observed that the adsorption capacity of vermiculite is dramatically decreased after only 3 cycles. The overall regeneration performance of the examined mineral follows the order:

Bentonite > Attapulgite > Zeolite > Vermiculite

From this thesis, it was deduced that the regeneration and reuse of HDTMA-modified minerals saturated with chromate is a feasible process. Main advantages of this method include low cost, the high accessibility of salt and minerals and the simplicity of the

operation. However, further research must be conducted in order for this technology to attribute to the design of a fully-functional sustainable water treatment system, for the removal and recovery of Cr(VI).

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	ii
ABSTRACT	iv
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ.....	vi
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο : Το πρόβλημα του Εξασθενούς Χρωμίου Cr(VI)	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Ιστορικά Στοιχεία.....	3
1.3 Χημεία και Ενώσεις του Χρωμίου.....	4
1.3.1 Στοιχειακό / Μεταλλικό Χρώμιο.....	4
1.3.2 Χημεία Χρωμίου: Οξειδωτικές Καταστάσεις.....	6
1.3.3 Τρισθενές Χρώμιο Cr(III).....	11
1.3.4 Εξασθενές Χρώμιο Cr(VI).....	12
1.4 Το χρώμιο στο φυσικό περιβάλλον	14
1.4.1 Παρουσία χρωμίου στα υδατικά συστήματα.....	14
1.4.2 Παρουσία χρωμίου στα εδαφικά συστήματα.....	17
1.4.3 Παρουσία χρωμίου στα ατμοσφαιρικά συστήματα.....	19
1.5 Μεταφορά και τύχη του Χρωμίου στο περιβάλλον.....	21
1.6 Χρήσεις Χρωμίου.....	23
1.7 Έκθεση και διασπορά Χρωμίου	26
1.8 Επιπτώσεις του Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία.....	28
1.8.1 Σχέση μορφών Χρωμίου και ζώντων οργανισμών.....	28
1.8.2 Τοξικές επιδράσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI).....	30
1.8.3 Εξασθενές χρώμιο στο πόσιμο νερό.....	31
1.9 Νομοθετικό πλαίσιο (Ευρωπαϊκή και Εθνική νομοθεσία).....	31
1.10 Τεχνολογίες απομάκρυνσης εξασθενούς Χρωμίου από υδατικά συστήματα.....	46
1.10.1 Εισαγωγικά.....	46
1.10.2 Χημική καταβύθιση.....	47
1.10.3 Προσρόφηση.....	48
1.10.4 Ιοντοεναλλαγή.....	50
1.10.5 Ενεργός άνθρακας.....	51
1.10.6 Διαχωρισμός με μεμβράνες	52
1.10.7 Αναγωγή.....	53
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 1 ^{ου} Κεφαλαίου.....	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο : Προσροφητικά Ορυκτά.....	56
2.1 Εισαγωγή.....	56
2.2 Ζεόλιθος	58
2.2.1 Κλινοπτιλόλιθος	62
2.3 Βερμικουλίτης.....	64
2.4 Μπεντονίτης.....	66

2.5 Ατταπουλγίτης.....	69
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 2 ^{ου} Κεφαλαίου.....	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο : Τεχνική τροποποίησης προσροφητικών ορυκτών με οργανικές ενώσεις και αναγέννηση τροποποιημένων ορυκτών.....	74
3.1 Εισαγωγή.....	74
3.2 Μηχανισμοί τροποποίησης φυσικών ορυκτών με HDTMA-Br και δέσμευσης χρωμικών ανιόντων.....	75
3.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση δέσμευσης χρωμικών με οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά και αναγέννησης αυτών.....	79
3.4 Αναγέννηση ορυκτών - Εκρόφηση Χρωμικών ανιόντων.....	83
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 3 ^{ου} Κεφαλαίου.....	87
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο : Πειραματικό Πρωτόκολο.....	90
4.1 Εισαγωγή.....	90
4.2 Υλικά και όργανα.....	91
4.3 Πειραματική διαδικασία.....	92
4.3.1 Προετοιμασία και τροποποίηση ορυκτών - Προσρόφηση χρωμικών ανιόντων.....	92
4.3.2 Πειραματικοί κύκλοι.....	95
4.3.3 Παρατηρήσεις.....	100
4.4 Όργανα μέτρησης.....	101
4.4.1 Φωτόμετρο.....	101
4.4.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR).....	102
4.4.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM).....	104
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 4 ^{ου} Κεφαλαίου.....	106
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο : Αποτελέσματα και επεξεργασία αποτελεσμάτων.....	107
5.1 Προσδιορισμός βέλτιστου διαλύματος αναγέννησης και βέλτιστης συγκέντρωσης αυτού.....	107
5.2 Μελέτη της κινητικής της εκρόφησης του Cr(VI) από τα οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά.....	119
5.3 Κύκλοι αναγέννησης ορυκτών.....	130
5.4 Ανάλυση FT-IR.....	144
5.5 Ανάλυση SEM.....	145
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 5 ^{ου} Κεφαλαίου.....	150
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ^ο : Συμπεράσματα.....	152
6.1 Συμπεράσματα.....	152
6.2 Βιομηχανική εφαρμογή.....	155
6.3 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	155

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: Το πρόβλημα του Εξασθενούς Χρωμίου Cr(VI)

1.1 Εισαγωγή

Το χρώμιο (Cr) είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα βαρέα μέταλλα στο περιβάλλον και χρησιμοποιείται σε πληθώρα χημικών και μεταλλουργικών διεργασιών. Προστίθεται σε μεταλλικά κράματα προς αύξηση της αντοχής των μετάλλων υπό συνθήκες οξειδωσης και διάβρωσης. Επίσης, χρησιμοποιείται κυρίως σε διεργασίες παραγωγής επιχρωμιωμένου και ανοξειδωτού χάλυβα, μη σιδηρούχων κραμάτων για επικαλύψεις μεταλλικών επιφανειών (ηλεκτροστατική βαφή), χρωστικών, σε διεργασίες επεξεργασίας μεταλλικών επιφανειών, στη βυρσοδεψία για την κατεργασία δερμάτων, ως καταλύτης, στη βιομηχανία του τσιμέντου και σε πυρίμαχα υλικά^[1].

Οι ιδιότητες του χρωμίου εξαρτώνται από την μοριακή δομή του και ιδίως από τις οξειδωτικές του βαθμίδες (αριθμός οξειδωσης). Οι δυο κυριότερες οξειδωτικές καταστάσεις, όπου συναντάται το χρώμιο στο περιβάλλον, είναι το Cr(III) και το Cr(VI). Οι άλλες μορφές του χρωμίου είναι ασταθείς και δεν συναντώνται, παρά σε σπάνιες περιπτώσεις, στο φυσικό περιβάλλον.

Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) έχει χαρακτηριστεί ως πιθανός καρκινογόνος παράγοντας, δυνητικός ρυπαντής του εδάφους και των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων και υψηλής τοξικότητας για τα βιολογικά συστήματα. Η οξειδωτική αυτή βαθμίδα του χρωμίου είναι η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του. Το Cr(VI) είναι σταθερό στο καθαρό νερό και στον αέρα, αλλά ανάγεται ταχύτατα σε Cr(III) όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη στο έδαφος, στο νερό και σε έμβιους οργανισμούς. Αν και η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον οφείλεται κατά ένα ποσοστό σε γεωλογικούς σχηματισμούς, η κύρια αιτία επιβάρυνσης αυτού είναι οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες και γι' αυτό έχει αποτελέσει αντικείμενο ερευνητικών μελετών, νομικών διαμαχών και ρυθμιστικών διατάξεων^[1].

Λόγω της ραγδαίας βιομηχανικής ανάπτυξης, η ρύπανση των υδάτων και των εδαφών με χρώμιο θεωρείται μείζον οικολογικό πρόβλημα παγκοσμίως. Κατά την διάρκεια του περασμένου αλλά σε πολλές περιπτώσεις ακόμα και στις μέρες μας γίνεται αλόγιστη χρήση των ενώσεων του εξασθενούς χρωμίου και πρωτίστως κακή διαχείριση των

βιομηχανικών αποβλήτων χρωμίου (εκκενώσεις δεξαμενών, απορρίψεις στο έδαφος και σε υδάτινους πόρους, διαρροές), με αποτέλεσμα την ρύπανση εδαφών και υπόγειων υδάτων.

Η κατανάλωση νερού από πηγές τροφοδοσίας (υπόγειες ή επιφανειακές) που έχουν ρυπανθεί με εξασθενές χρώμιο μπορεί να προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία, αν και υπάρχουν ασάφειες και αδυναμίες στις υπάρχουσες επιδημιολογικές μελέτες σε σχέση με τα επίπεδα χρωμίου που έχουν εντοπιστεί σε νερά. Ωστόσο, υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις ότι το εξασθενές χρώμιο μπορεί να είναι καρκινογενές με την κατάποση. Επίσης, ένας άλλος τρόπος έκθεσης του οργανισμού σε νερά ρυπασμένα σε χρώμιο είναι η δερματική επαφή. Τα χρωμικά ιόντα έχουν την ικανότητα να εισέλθουν στην κυκλοφορία από δερματικές αμυχές και να καταστρέψουν ερυθρά αιμοσφαίρια^[1].

Ο πιο επικίνδυνος και επιβλαβής τρόπος να εισαχθεί το χρώμιο στον οργανισμό είναι με την εισπνοή. Ο συγκεκριμένος τρόπος έκθεσης παρατηρείται κυρίως σε βιομηχανικές διεργασίες και πρακτικές (κοπή, συγκόλληση, θέρμανση κραμμάτων χρωμίου), όπου παράγονται ατμοί και αιωρούμενα σωματίδια εξασθενούς χρωμίου.

Η αξιολόγηση, οριοθέτηση και εξυγίανση ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο περιοχών αποτελεί ένα σύνθετο πρόβλημα με κοινωνικές και οικονομικές προεκτάσεις. Για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υδροφόρων οριζόντων έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες, οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν σε *in situ* (εφαρμόζονται απευθείας στην περιοχή) και *ex situ* (άντληση και επεξεργασία).

Με βάση τις τρέχουσες επιστημονικές έρευνες, γίνεται επιτακτική η ανάγκη αξιολόγησης όλων των δεδομένων για την παρουσία του χρωμίου στο πόσιμο νερό, ώστε να προκύψει αναθεώρηση της ισχύουσας νομοθεσίας και θέσπιση αυτόνομων ορίων για το εξασθενές χρώμιο για την προάσπιση της υγείας του πληθυσμού^[3].

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζονται τα χαρακτηριστικά και τα θέματα που αφορούν το χρώμιο. Αναλυτικότερα, εξετάζονται η χημεία του χρωμίου, η παρουσία του στο περιβάλλον (στο έδαφος, στο νερό και στην ατμόσφαιρα), η παραγωγή και οι χρήσεις του, η μεταφορά και η τύχη του στο περιβάλλον, οι επιπτώσεις του στην ανθρώπινη υγεία και η ισχύουσα νομοθεσία

1.2 Ιστορικά Στοιχεία

Στην Ευρώπη, οι πρώτες αναφορές στο χρώμιο εμφανίζονται τον 18ο αιώνα. Το 1761, ο Johann Gottlob Lehmann ανακάλυψε ένα πορτοκαλί-κόκκινο ορυκτό στα ορυχεία Beresof στα Ουράλια Όρη και του απέδωσε το όνομα «κόκκινος μόλυβδος της Σιβηρίας». Αν και αναγνωρίστηκε λανθασμένα ως ένωση μολύβδου με βασικά συστατικά το σελήνιο και το σίδηρο, τελικά επρόκειτο για μετάλλευμα κροκοΐτη, δηλαδή χρωμικού μολύβδου, με χημικό τύπο $PbCrO_4$ ^{[1][4]}.

Το 1770, ο Peter Simon Pallas ανακάλυψε πως από το εν λόγω ορυκτό μπορούσε με κονιοποίηση να παρασκευαστεί μια φωτεινή χρωστική. Η χρήση του «κόκκινου μολύβδου της Σιβηρίας» ("Siberian red-lead") ως χρωστική ουσία αναπτύχθηκε ραγδαία, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του ως βαφική ύλη.

Το 1797, ο Louis Nicolas Vauquelin έλαβε δείγματα μεταλλεύματος κροκοΐτη, από τα οποία απομόνωσε ένα οξειδίο αγνώστου μετάλλου έπειτα από ανάμειξη κροκοΐτη με υδροχλωρικό οξύ. Το 1798, ο Vauquelin κατάφερε να απομονώσει το μεταλλικό χρώμιο, με θέρμανση του οξειδίου του χρωμίου Cr_2O_3 με ξυλάνθρακα. Το νέο αυτό στοιχείο το ονόμασε chromium από την ελληνική λέξη «χρώμα», λόγω της ποικιλίας των λαμπερών χρωμάτων που απέδιδαν οι ενώσεις του. Επίσης, ο Vauquelin συνέδεσε το χρώμα διάφορων πολύτιμων λίθων με το χρώμιο και εντόπισε ίχνη χρωμίου σε πολύτιμους λίθους, όπως το ρουμπίνι και το σμαράγδι. Λίγα χρόνια αργότερα ο Γερμανός χημικός Tassaert ανακάλυψε ότι το χρώμιο υπάρχει και σε ένα άλλο μέταλλευμα, το οποίο σήμερα είναι γνωστό ως χρωμίτης, $FeCr_2O_4$.

Κατά τη διάρκεια του 1800, το χρώμιο χρησιμοποιήθηκε κυρίως ως συστατικό παρασκευής χρωμάτων. Αρχικά, ο κροκοΐτης από τη Ρωσία ήταν η κύρια πηγή. Το 1827 όμως, ένα μεγαλύτερο απόθεμα χρωμίτη ανακαλύφθηκε στην πολιτεία του Μέριλαντ, στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής. Έκτοτε, οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής αναδείχθηκαν ως ο μεγαλύτερος παραγωγός προϊόντων χρωμίου έως το 1848, όπου μεγάλα αποθέματα χρωμίου βρέθηκαν κοντά στην Προύσα της Τουρκίας. Το 1906 άρχισε η εξόρυξη $FeCr_2O_4$ στην Ινδία και στη Νότιο Αφρική. Παρ'όλο που αρχικά οι ενώσεις του χρωμίου χρησιμοποιήθηκαν ως χρωστικές, το χρώμιο βρήκε εφαρμογή στη βυρσοδεψία και στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών. Το 1865, το χρώμιο βρήκε εφαρμογή στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα, αν και η μεγάλη κλίμακας χρήση του προς αυτόν το σκοπό, έλαβε χώρα στις αρχές του 1900. Από το 1920, αναπτύχθηκαν οι διεργασίες επιμεταλλώσεων και ηλεκτροπόθεσης, στις οποίες πλέον το χρώμιο βρίσκει ευρεία εφαρμογή^[1].

1.3 Χημεία και Ενώσεις του Χρωμίου

1.3.1 Στοιχειακό / Μεταλλικό Χρώμιο

Το χρώμιο είναι χημικό στοιχείο μετάπτωσης με σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό 24. Βρίσκεται στην ομάδα VIB του περιοδικού πίνακα. Σε κανονικές συνθήκες (20°C-25°C), το μεταλλικό χρώμιο είναι ένα στοιχειακό μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης, σκληρό, άσμο, ανθεκτικό στη με χρώμα ασημί του ατσαλιού. Το χρώμιο με στίλβωση δίνει μια όμορφη μεταλλική λάμψη. Γι' αυτό το λόγο και χρησιμοποιείται στη βιομηχανία προς παρασκευή ιδιαίτερων μεταλλικών αντικειμένων. Οι ενώσεις του είναι συνήθως τοξικές. Επίσης, είναι αξιοσημείωτο για τις μαγνητικές του ιδιότητες: είναι το μόνο στερεό στοιχείο που όταν βρίσκεται σε στοιχειακή μορφή δεν έλκεται μαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου ή χαμηλότερη. Πάνω από τους 38 °C έρχεται σε παραμαγνητική κατάσταση. Οι ιδιότητες του στοιχειακού χρωμίου περιλαμβάνονται αναλυτικά στον πίνακα 1.1.



Σχήμα 1.1: Μεταλλικό Χρώμιο^[5]

Πίνακας 1.1
Ιδιότητες Στοιχειακού Χρωμίου^[1]

Γενικές Ιδιότητες		Ηλεκτρικές Ιδιότητες	
<u>Σύμβολο</u>	<u>Cr</u>	<u>Αριθμοί οξειδωσης</u>	<u>6,5,4,3,2,1,-1,-2</u>
<u>Μαζικός αριθμός</u>	<u>52</u>	<u>Ισότοπα</u>	<u>26</u>
<u>Ατομικός αριθμός</u>	<u>24</u>	<u>Ηλεκτραρνητικότητα (κλίμακα Pauling)</u>	<u>1.66</u>
<u>Ομάδα, Περίοδος, Τομέας</u>	<u>6,4,d</u>	<u>Απόλυτη Ηλεκτραρνητικότητα (ev)</u>	<u>3.72</u>
<u>Ατομικό Βάρος</u>	<u>51.996 g mol⁻¹</u>	<u>Δυναμικό (V)</u>	<u>-0,71</u>
Φυσικές Ιδιότητες		<u>Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση</u>	<u>[Ar] 3d⁵ 4s¹</u>
<u>Φάση</u>	<u>στερεή</u>	<u>Ηλεκτρόνια ανά στοιβάδα</u>	<u>2,8,13,1</u>
<u>Πυκνότητα (στους 20°C)</u>	<u>7.19 g cm⁻³</u>	<u>Ενέργειες Ιονισμού</u>	<u>1^{ου}: 652.9 kJ mol⁻¹</u> <u>2^{ου}: 1590.6 kJ mol⁻¹</u> <u>3^{ου}: 2987 kJ mol⁻¹</u>
<u>Σημείο τήξης (Σ.Τ.)</u>	<u>2180 K, 1907 °C</u>	Θερμικές Ιδιότητες	
<u>Πυκνότητα υγρού (στο Σ.Τ.)</u>	<u>6.3 g cm⁻³</u>	<u>Σημείο βρασμού</u>	<u>2944 K, 2671 °C, 4840 °F</u>
<u>Ατομική ακτίνα</u>	<u>0.185 nm</u>	<u>Θερμότητα τήξης</u>	<u>21,0 kJ mol⁻¹</u>
<u>Ομοιοπολική ακτίνα</u>	<u>0.118 nm</u>	<u>Θερμότητα εξάτμισης</u>	<u>339.5 kJ mol⁻¹</u>
<u>Ακτίνα Van der Waals</u>	<u>0.127 nm</u>	<u>Ειδική θερμοχωρητικότητα (25°C)</u>	<u>23.35 kJ mol⁻¹</u>
<u>Ακτίνα ιονισμού</u>	<u>0.0623 nm</u>		
<u>Ατομικός όγκος</u>	<u>7.23 cm³ mol⁻¹</u>		

Ισότοπα

Έως σήμερα υπάρχουν 26 γνωστά ισότοπα χρωμίου (σταθερά και ραδιενεργά). Το χρώμιο που προκύπτει φυσιολογικά αποτελείται από 3 σταθερά ισότοπα: το ⁵²Cr, το ⁵³Cr και το ⁵⁴Cr με το πρώτο από τα τρία να υπερिσχύει σε ποσοστό ισοτοπικής αναλογίας από τα άλλα δύο (83,789%). Από τα ραδιενεργά το ⁵⁰Cr έχει διάρκεια ημιζωής: παραπάνω από 1,8·10¹⁷ χρόνια και μπορεί να θεωρηθεί σχεδόν σταθερό και το ⁵¹Cr με διάρκεια ημιζωής: 27,7 μέρες. Όλα τα υπόλοιπα ισότοπα έχουν διάρκεια ημιζωής μικρότερη από 24 ώρες και η πλειοψηφία αυτών έχει διάρκεια ημιζωής μικρότερη του ενός λεπτού^{[1][E1]}.

1.3.2 Χημεία Χρωμίου: Οξειδωτικές Καταστάσεις

Το χρώμιο μπορεί να εμφανιστεί σε διάφορες χημικές ενώσεις, με βαθμό οξείδωσης από -2 έως +6. Οι 3 κύριες οξειδωτικές του καταστάσεις είναι: το στοιχειακό χρώμιο Cr(0), το τρισθενές χρώμιο Cr(III) και το εξασθενές χρώμιο Cr(VI). Ωστόσο στο περιβάλλον εμφανίζεται κυρίως ως τρισθενές χρώμιο Cr(III) και ως εξασθενές χρώμιο Cr(VI), που είναι πιο σταθερές. Το Cr(IV) και το Cr(V) είναι ασταθείς μορφές που μεσολαβούν στις αντιδράσεις και στις καταστάσεις οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου Cr(III).

Το στοιχειακό χρώμιο, Cr(0), είναι ένα ασημόχρωμο μέταλλο, που τήκεται δύσκολα (1857 °C), είναι άοσμο, μη πτητικό και συναντάται εξαιρετικά σπάνια στη φύση. Το τρισθενές χρώμιο, είναι η πλέον σταθερή μορφή του χρωμίου και συναντάται στη φύση ως ορυκτό (σιδηροχρωμίτης, FeCr_2O_4 , Εικόνα 1.2). Το τρισθενές χρώμιο είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο στη δίαιτα του ανθρώπου για την ενεργοποίηση της ινσουλίνης^[E2].



Σχήμα 1.2: Σιδηροχρωμίτης^[E2]

Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI) είναι η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου και στη φύση συναντάται στο σπάνιο ορυκτό κροκοΐτη (PbCrO_4 , Εικόνα 1.3). Γενικότερα όμως όπου συναντάται είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας^[E2].

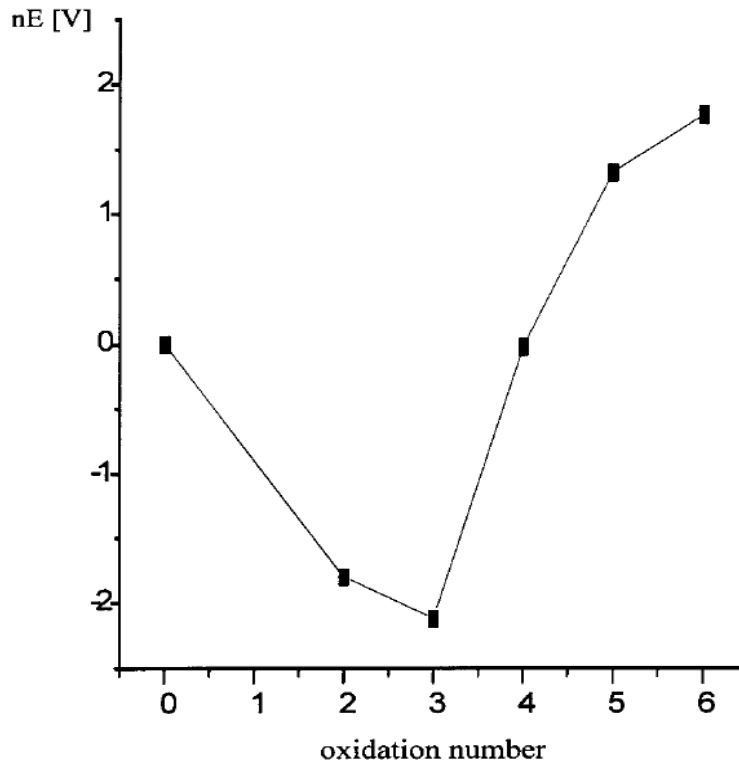


Σχήμα 1.3: Κροκοϊτης^[E2]

Από τις διάφορες μορφές οξειδωσης του χρωμίου, το Cr(III) είναι το σταθερότερο (Εικόνα 1.4) και για την μετατροπή του σε χαμηλότερες ή υψηλότερες καταστάσεις οξειδωσης απαιτείται σημαντική ενέργεια^[2].

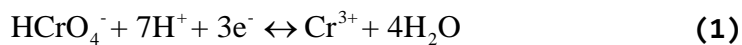
Το αρνητικό πρότυπο δυναμικό (E^\ominus) του ζεύγους των μεταλλικών ιόντων Cr(III)/(II), δηλώνει ότι το Cr(II) οξειδώνεται εύκολα σε Cr(III) και επίσης, ότι τα είδη του Cr(II) παρουσιάζουν σταθερότητα μόνο σε περίπτωση απουσίας οποιουδήποτε οξειδωτικού (αναερόβιες συνθήκες).

Σε όξινα διαλύματα, το Cr(VI) παρουσιάζει πολύ υψηλό θετικό οξειδοαναγωγικό δυναμικό (E^\ominus), το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 1.33 και 1.38 Volt (Σχήμα 1.4.). Το γεγονός αυτό, επισημαίνει ότι πρόκειται για ένα ισχυρό οξειδωτικό αλλά ασταθές παρουσία δοτών ηλεκτρονίων.

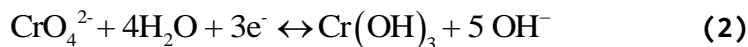


Σχήμα 1.4: Διάγραμμα Frost για τα χημικά είδη του χρωμίου (Cr) σε όξινο διάλυμα^[2]

Λόγω του ότι η αναγωγή του HCrO_4^- συνοδεύεται με κατανάλωση H^+ , σύμφωνα με την αντίδραση (1), μείωση της οξύτητας συνεπάγεται και μείωση του κανονικού δυναμικού (Σχήμα 1.5).



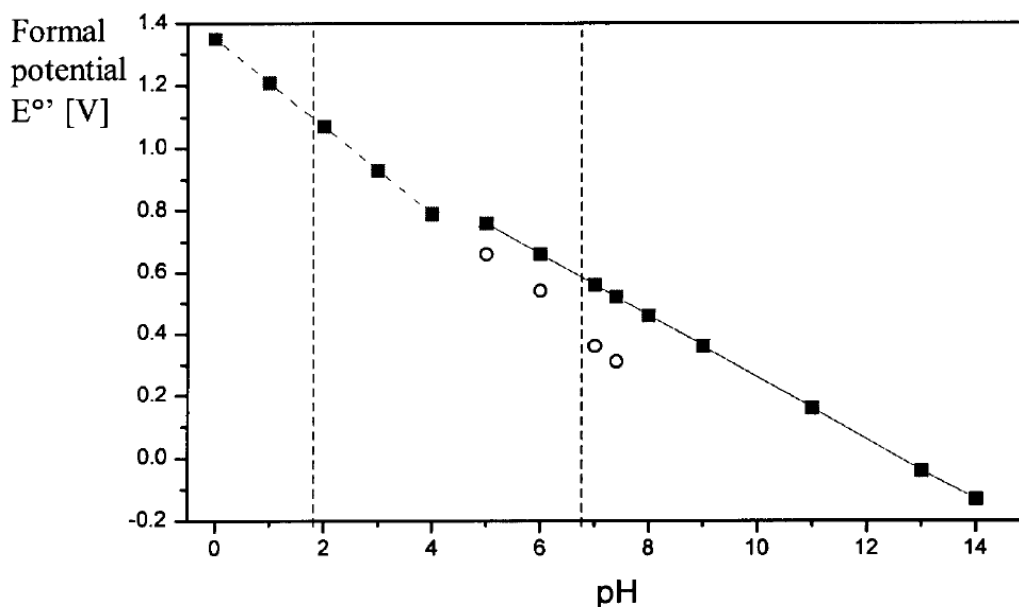
Σε πιο αλκαλικά διαλύματα, η αναγωγή των CrO_4^{2-} παράγει OH^- , σύμφωνα με την αντίδραση (2)



και οδηγεί στη μείωση του δυναμικού. Η κλίση της ευθείας του E συναρτήσεως του pH είναι ίση με -0.13 και οδηγεί σε αποσταθεροποίηση της οξειδωτικής κατάστασης του τρισθενούς χρωμίου ως προς την εξασθενή. Στην πραγματικότητα, η κλίση της ευθείας του E συναρτήσεως του pH, στις ελαφρώς όξινες και ελαφρώς αλκαλικές περιοχές, είναι εντονότερη από ότι προκύπτει από την εξίσωση (2), λόγω της παραγωγής των δι- και μόνο- υδροξυ

συμπλόκων, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ (aq) και $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (aq) αντί του σχηματισμού $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (aq) (ανοικτοί κύκλοι σχήματος 1.5)^[2].

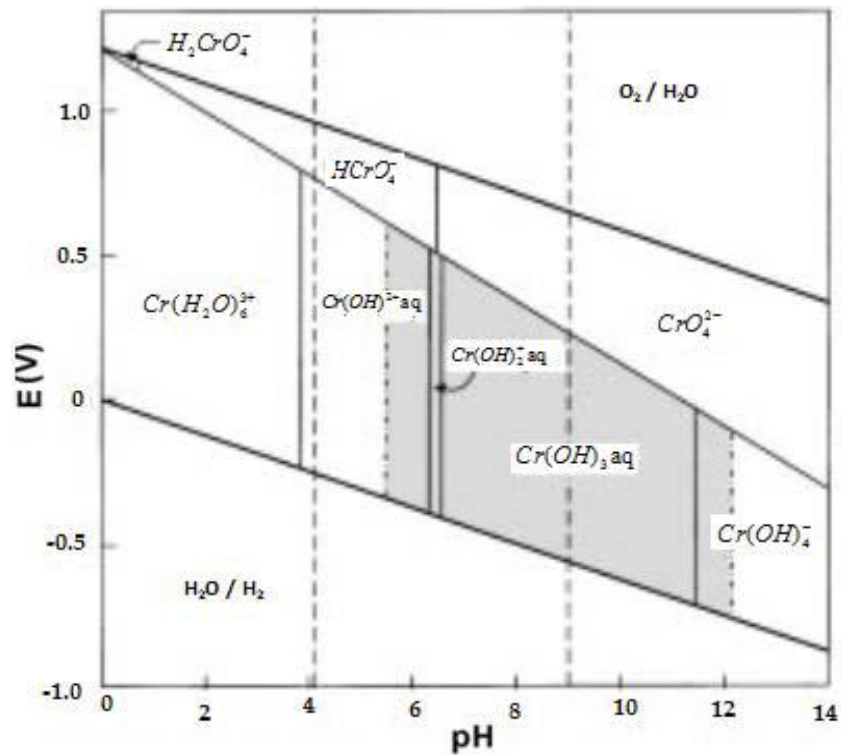
Εξετάζοντας την ισορροπία του τρισθενούς και του εξασθενούς χρωμίου σε αεριζόμενα διαλύματα, θα πρέπει να τονιστεί ο καθοριστικός ρόλος που διαδραματίζουν τόσο το pH όσο και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Η οξείδωση των ενώσεων του τρισθενούς σε ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, δεν ευνοείται σε όξινο περιβάλλον και απαιτεί ισχυρά οξειδωτικά. Αντίθετα, σε αλκαλικό περιβάλλον πραγματοποιείται εύκολα, επιτελούμενη ακόμα και από τον ατμοσφαιρικό αέρα^[8]. Ωστόσο πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η δημιουργία συμπλόκων ενώσεων τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου, καθώς και ο σχηματισμός πολυπυρηνικών συμπλόκων τόσο του Cr(III) όσο και του Cr(VI).



Σχήμα 1.5: Εξάρτηση του οξειδωτικού δυναμικού του Cr(VI) από το pH όπως υπολογίζεται από την αντίδραση 1 (διακεκομμένη γραμμή) και από την αντίδραση 2 (συνεχόμενη γραμμή). Οι ανοικτοί κύκλοι επεξηγούν την επίδραση της υδρόλυσης του $\text{Cr}(\text{OH})_3$, από την οποία παράγεται το $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ (aq) και το $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (aq). Οι κάθετες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα όρια pH στα φυσικά ύδατα^[2]

Η παρουσίαση των συνθηκών του pH και του δυναμικού οξείδωσης σύμφωνα με τις οποίες κάθε χημικό είδος είναι θερμοδυναμικά σταθερό, γίνεται με τη βοήθεια του διαγράμματος Pourbaix. Το διάγραμμα Pourbaix, για το χρώμιο σε αραιά υδατικά διαλύματα, παρουσία αέρα και απουσία οποιουδήποτε συμπλοκοποιητικού μέσου,

εκτός από το OH^- ή H_2O , φαίνεται στο Σχήμα 1.6. Στα εν λόγω διαγράμματα, δεν λαμβάνεται υπόψη η κινητική των αντιδράσεων και συνεπώς όταν το χρώμιο εισάγεται ή υπάρχει στο φυσικό περιβάλλον, η πραγματική του χημική μορφή δύναται να διαφοροποιείται από την προβλεπόμενη εκ του διαγράμματος.



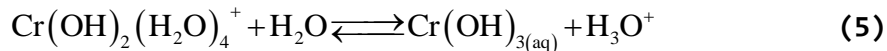
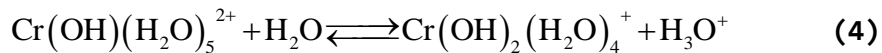
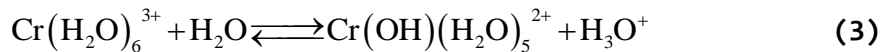
Σχήμα 1.6: Απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix αναφορικά με τα είδη Cr που κυριαρχούν σε συνθήκες αραιών υδατικών διαλυμάτων, παρουσία αέρα και απουσία οποιουδήποτε συμπλοκοποιητικού μέσου, εκτός από OH^- ή H_2O . Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα όρια pH στα φυσικά νερά. Η γκρι περιοχή απεικονίζει την περιοχή σταθερότητας του στερεού $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$, για συγκέντρωση ολικού χρωμίου 10^{-6}M ^[9]

Ιδιαίτερα στις υδατικές συνθήκες, η επικρατούσα χημική μορφή του χρωμίου εξαρτάται από το δυναμικό. Αυτές οι δυο διαφορετικές μορφές ($\text{Cr}(\text{III})$ και $\text{Cr}(\text{VI})$) εμφανίζουν διαφορετικές ιδιότητες, όπως φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, φορτίο, κινητικότητα στο περιβάλλον, χημική και βιοχημική συμπεριφορά, βιοδιαθεσιμότητα και τοξικότητα. Το μεν εξασθενές χρώμιο, είναι πιο τοξική και κινητική μορφή και επικρατεί σε οξειδωτικό περιβάλλον, σε αντίθεση με το λιγότερο τοξικό τρισθενές χρώμιο που επικρατεί σε αναγωγικό περιβάλλον^[9].

1.3.3 Τρισθενές Χρώμιο Cr(III)

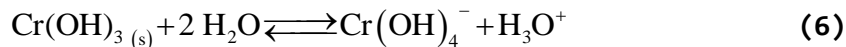
Η παρουσία του τρισθενούς χρωμίου σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον, καθώς και η συγκέντρωση και οι χημικές μορφές με τις οποίες εμφανίζεται σε αυτό, εξαρτώνται από διάφορες χημικές και φυσικές διεργασίες, όπως η υδρόλυση, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, ο σχηματισμός συμπλόκων και η προσρόφηση.

Απουσία συμπλοκοποιητικών παραγόντων, εκτός του H₂O και του OH⁻, το Cr(III) εμφανίζεται ως Cr(H₂O)₆³⁺ και ως προϊόντα της υδρόλυσης αυτού. Το Cr(H₂O)₆³⁺ είναι ένα μετρίως ισχυρό οξύ (pK≈4) και οι μη πρωτονιομένες μορφές του, οι οποίες συμβολίζονται χάριν απλότητας ως CrOH²⁺_(aq), Cr(OH)₂⁺_(aq) και Cr(OH)₃_(aq), κυριαρχούν διαδοχικά μεταξύ των τιμών pH 4 έως 10^[2].



Το Cr(OH)₃ (υδροξείδιο του Cr(III) - Trihydroxochromium) είναι ελάχιστα διαλυτό σε τιμές pH από 5.5 ως 12 (ειδικότερα ανάμεσα σε pH 6.5 και 11.5), περιοχή η οποία συμπίπτει σε σημαντικό βαθμό με την περιοχή pH των φυσικών υδάτων. Θεωρείται επίσης, ότι η ελάχιστη διαλυτότητα αυτού λαμβάνει μέρος σε pH≈8. Κατά συνέπεια, τα υδρόξυ - σύμπλοκα CrOH²⁺_(aq) και Cr(OH)₃_(aq) αναμένεται να είναι οι κυρίαρχες μορφές του Cr(III) στο περιβάλλον^{[2][9]}.

Το Cr(OH)₃_(aq) παρουσιάζει επαμφοτερίζουσα συμπεριφορά και σε υψηλότερες τιμές pH μετατρέπεται στο ευδιάλυτο σύμπλοκο Cr(OH)₄⁻ (tetra-hydroxo complex), σύμφωνα με την αντίδραση:



Στα πιο πυκνά διαλύματα Cr(III) (με συγκέντρωση, C>10⁻⁶ M), αναμένεται επίσης και η παρουσία των ακόλουθων πολυπυρηνικών προϊόντων της υδρόλυσης: Cr₂(OH)₂⁴⁺, Cr₃(OH)₄⁵⁺, Cr₄(OH)₆⁶⁺ ^[2].

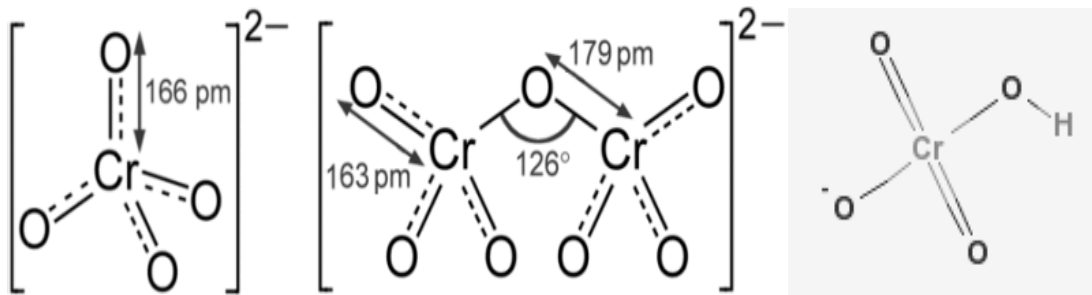
Το τρισθενές χρώμιο Cr(III) θεωρείται σκληρό οξύ κατά Lewis και έχει την τάση να σχηματίζει σύμπλοκα με έξι υποκαταστάτες και οκταεδρικής δομής, όπως νερό, αμμωνία, ουρία, αιθυλενοδιαμίνη και άλλες φυσικές ή συνθετικές οργανικές ενώσεις^[10]. Τα σύμπλοκα που σχηματίζει το τρισθενές χρώμιο με υποκαταστάτες πλην του OH⁻, όταν αυτοί βρίσκονται σε μορφή διακριτών μορίων ή ιόντων, αυξάνουν την διαλυτότητά του^[2].

Όταν τα άτομα του δότη είναι ενωμένα σε πολυμερή συστήματα όπως τα χουμικά οξέα, τότε τα σύμπλοκα του τρισθενούς χρωμίου θεωρούνται πως έχουν μικρή κινητικότητα. Στην περίπτωση όπου η συμπλοκοποίηση με τέτοιου είδους υποκαταστάτες μπορεί να αγνοηθεί, τότε, υπό οξειδοαναγωγικές συνθήκες και τιμές pH αντίστοιχες με αυτές που επικρατούν στα φυσικά συστήματα, το Cr μπορεί να απομακρυνθεί από το διάλυμα ως Cr(OH)₃, ή, παρουσία του Fe (III), με τη μορφή (Cr_xFe_{1-x})(OH)₃ (όπου x είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του Cr)^[12].

Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους Cr (VI) / Cr (III) είναι αρκετά υψηλό, έτσι ώστε δεν υπάρχουν πολλά οξειδωτικά στα φυσικά συστήματα, που μπορούν να οξειδώσουν το Cr (III) σε Cr (VI). Η οξείδωση του Cr (III) από το διαλυμένο οξυγόνο, χωρίς τη μεσολάβηση οποιονδήποτε ενδιάμεσων ειδών, έχει αναφερθεί ως αμελητέα, ενώ η διαμεσολάβηση οξειδίων του μαγγανίου, βρέθηκε να είναι αποτελεσματικός τρόπος οξείδωσης σε περιβαλλοντικά συστήματα^[11].

1.3.4 Εξασθενές Χρώμιο Cr(VI)

Στα υδατικά συστήματα, το Cr(VI) απαντάται είτε ως χρωμικό HCrO₄⁻ /CrO₄²⁻ είτε ως διχρωμικό ανιόν Cr₂O₇⁻ (Σχήμα 1.7.).



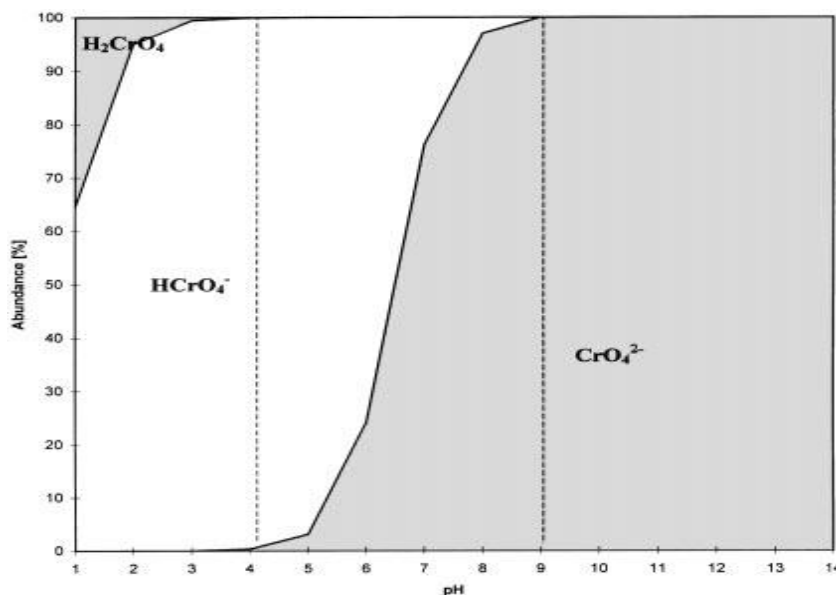
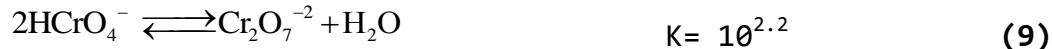
Σχήμα 1.7: χρωμικό (CrO₄²⁻), διχρωμικό (Cr₂O₇⁻) και υδροχρωμικό (HCrO₄⁻) ανιόν (από αριστερά προς δεξιά)^[E2]

Οι μορφές αυτές, είναι εξαιρετικά διαλυτές, ενώ ο σχηματισμός της κάθε μίας εξαρτάται από το pH και από τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Η εξάρτηση των μορφών αυτών από το pH φαίνεται στο Σχήμα 1.8.

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, το Cr(VI) συναντάται στο νερό ως διπρωτικό χρωμικό οξύ (H_2CrO_4 , $\text{pK}_{a1}=0.81$, $\text{pK}_{a2}=6.49$). Το H_2CrO_4 ανήκει στα ισχυρά οξέα και για $\text{pH}>1$ επικρατούν οι μη πρωτονιωμένες μορφές:



Για τιμές pH μεγαλύτερες του 7, κυρίαρχη μορφή είναι μόνο τα χρωμικά ιόντα (CrO_4^{2-}) σε όλο το εύρος της συγκέντρωσης του διαλύματος. Στην περιοχή pH μεταξύ 1 και 6, τα όξινα χρωμικά (HCrO_4^-) αποτελούν την κυρίαρχη μορφή του εξασθενούς χρωμίου, έως συγκέντρωσης 10^{-6} M. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ξεκινά η συμπύκνωση του Cr(VI), αποδίδοντας το πορτοκαλο - κόκκινο διχρωμικό ιόν του^[2].



Σχήμα 1.8: Κατανομή των χημικών μορφών του εξασθενούς χρωμίου σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-6} M σε Cr(VI) και σε τιμές pH 1-14. Οι διακεκομμένες κάθετες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα όρια του pH των φυσικών υδάτων^[2]

Εντός των φυσιολογικών τιμών pH των φυσικών υδάτων, τα ιόντα CrO_4^{2-} , HCrO_4^- και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ είναι οι μορφές που αναμένονται να υπάρχουν (βλ. Σχήμα 1.8.). Οι εν λόγω μορφές συνθέτουν πληθώρα ενώσεων του Cr(VI), οι οποίες είναι αρκετά διαλυτές και συνεπώς εμφανίζουν υψηλή κινητικότητα στο περιβάλλον. Ωστόσο, τα οξυανιόντα του εξασθενούς χρωμίου μπορούν εύκολα να αναχθούν στις αντίστοιχες τρισθενείς μορφές, παρουσία δοτών ηλεκτρονίων, όπως είναι η οργανική ύλη ή άλλες ανόργανες αναγωγικές ενώσεις, οι οποίες παρεβρίσκονται στο έδαφος, το νερό και την ατμόσφαιρα^[2].

1.4 Το χρώμιο στο φυσικό περιβάλλον

Το χρώμιο είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση με φυσική αφθονία στο φλοιό της Γης 10θppm. Τα φυσιολογικά επίπεδά του στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται στην περιοχή 110 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/m³. Η περιεκτικότητα των περισσότερων πετρωμάτων σε χρώμιο κυμαίνεται από 5 έως 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.

Σχεδόν όλο το χρώμιο στη φύση βρίσκεται ως τρισθενές χρώμιο, Cr(III). Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), που συναντάται στο περιβάλλον, είναι σχεδόν αποκλειστικά ανθρωπογενές (προέρχεται από δραστηριότητες του ανθρώπου). Διάφορες βιομηχανίες εκπέμπουν στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος πλήθος ενώσεων του Cr(VI). Το Cr(VI) είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς Cr(III), όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς^[13].

1.4.1 Παρουσία χρωμίου στα υδατικά συστήματα

Η παρουσία του χρωμίου στα ύδατα, μπορεί να οφείλεται σε ποικίλες πηγές, όπως είναι η αποσάρθρωση των πετρωμάτων, οι ατμοσφαιρικές συμπυκνώσεις, η ξηρή απόθεση από την ατμόσφαιρα καθώς και οι απορροές από τα επίγεια συστήματα. Η συγκέντρωση του χρωμίου στα ποτάμια και στις λίμνες, συνήθως περιορίζεται στα 0.5-100 nM, ενώ στα θαλάσσια ύδατα, οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 0.1 σε 16nM^[13].

Εντούτοις, η συγκέντρωση του χρωμίου σε ρυπασμένες περιοχές ενδέχεται να είναι κατά πολύ υψηλότερη. Η αύξηση του χρωμίου στα τοπικά ύδατα μίας περιοχής, προκαλείται από τη ρίψη υγρών αποβλήτων μεταλλουργικών βιομηχανιών, διεργασιών ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων, διεργασιών παραγωγής υφάνσιμων υλών, πύργων ψύξης νερού, βυρσοδεψείων, από τα στραγγίσματα χώρων υγειονομικής ταφής και άλλες χημικές βιομηχανίες. Οι χημικές μορφές του χρωμίου που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα, εξαρτώνται από τη φύση των αντίστοιχων βιομηχανικών διεργασιών.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στα φυσικά νερά, το χρώμιο εμφανίζεται στις δυο σταθερότερες οξειδωτικές του καταστάσεις, ως τρισθενές και εξασθενές χρώμιο. Η δε παρουσία και η αναλογία αυτών των δυο μορφών, εξαρτάται από διάφορες διεργασίες, όπως τη χημική και φωτοχημική οξειδοαναγωγική μετατροπή και τις αντιδράσεις καταβύθισης/ διαλυτοποίησης και προσρόφησης/ εκρόφησης^[2].

Υπό ανοξικές ή υποξικές συνθήκες, το τρισθενές χρώμιο αναμένεται να είναι η μόνη μορφή. Όπως προβλέπεται από θερμοδυναμικούς υπολογισμούς σε οξυγονωμένα υδατικά διαλύματα, σε $pH \leq 6$ κυρίαρχο είδος αποτελεί το τρισθενές χρώμιο, ενώ σε $pH \geq 7$ κυριαρχούν τα ανιόντα εξασθενούς χρωμίου CrO_4^{2-} . Σε ενδιάμεσες τιμές του pH , η αναλογία τρισθενούς χρωμίου και εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση του O_2 . Στα οξυγονωμένα επιφανειακά ύδατα, εξίσου σημαντικό ρόλο με το pH και τη συγκέντρωση του O_2 παίζουν η φύση και η συγκέντρωση των αναγωγικών ενώσεων, των οξειδωτικών μέσων και των παραγόντων συμπλοκοποίησης. Πιθανότατα, σε αυτούς τους παράγοντες οφείλεται η εμφάνιση σημαντικών ποσοτήτων $Cr(III)$ σε διάφορα οξυγονωμένα επιφανειακά ύδατα^[2].

Στα επιφανειακά νερά, ενδέχεται να λάβει μέρος η αναγωγή του $Cr(VI)$ σε $Cr(III)$ παρουσία δισθενούς σιδήρου, υπεροξειδίου του υδρογόνου, ή οργανικής ύλης. Επίσης, έχει προταθεί η μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων. Επίσης, αναφέρεται ότι στις συνήθεις συνθήκες που επικρατούν στα φυσικά ύδατα, δύναται να σημειωθεί οξείδωση του $Cr(III)$ σε $Cr(VI)$ παρουσία οξειδίων του μαγγανίου. Από την ανάλυση των χημικών μορφών του τρισθενούς χρωμίου στα επιφανειακά φυσικά ύδατα, φαίνεται ότι τα υδρο/ και υδρόξυ σύμπλοκα κυριαρχούν στις συνθήκες που επικρατούν στα φυσικά ύδατα, παρόλο που το τρισθενές χρώμιο παρουσιάζει την τάση να σχηματίζει πολλά διαφορετικά σύμπλοκα με φυσικές οργανικές ύλες, όπως τα αμινοξέα, φουλβικά, τα χουμικά και άλλα οξέα^[2].

Παρ'ότι η συμπλοκοποίηση του τρισθενούς χρωμίου μειώνει την καταβύθιση του $Cr(OH)_{3(aq)}$ σε τιμές pH που επικρατούν στα φυσικά

ύδατα, στα περισσότερα αυτών των συμπλόκων το τρισθενές χρώμιο ακινητοποιείται από τις μακρομοριακές ενώσεις και απομακρύνεται έτσι από το διάλυμα. Επιπλέον, τα ύδατο/ και υδρόξυ - σύμπλοκα του τρισθενούς χρωμίου έχουν μια ισχυρή τάση να προσροφώνται σε φυσικά σχηματιζόμενα στερεά, τα οποία συμβάλλουν στη μείωση της κινητικότητας και της βιοδιαθεσιμότητας του τρισθενούς χρωμίου στα ύδατα^[14].

Τα σύμπλοκα που σχηματίζει το τρισθενές χρώμιο με οργανικούς υποκαταστάτες δεν οξειδώνονται τόσο εύκολα, όπως τα αντίστοιχα υδρο/υδρόξυ, γεγονός που αποτελεί ένδειξη της πιο αποτελεσματικής σταθεροποίησης της τρισθενούς βαθμίδας από άλλους υποκαταστάτες, εκτός του H_2O και του OH^- . Σε αντίθεση, με τα σύμπλοκα του τρισθενούς χρωμίου, τα χημικά είδη του εξασθενούς χρωμίου προσροφώνται ασθενώς από τις ανόργανες επιφάνειες και αποτελούν τις μορφές χρωμίου με τη μεγαλύτερη κινητικότητα στο περιβάλλον.

Η φύση και η συμπεριφορά των διαφόρων μορφών χρωμίου που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα μπορεί να απέχουν κατά πολύ από την αντίστοιχη που παρουσιάζουν στα φυσικά ύδατα. Αυτό οφείλεται στη διαφοροποίηση των φυσικοχημικών συνθηκών των αποβλήτων, τα οποία προέρχονται από διαφορετικές βιομηχανικές πηγές. Η παρουσία και η συγκέντρωση των μορφών χρωμίου σε απορριπτόμενα υγρά απόβλητα, εξαρτώνται κυρίως από τις ενώσεις του χρωμίου που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογική διεργασία, τις συνθήκες pH και την οργανικά ή ανόργανη φύση των αποβλήτων της διεργασίας^[2].

Το εξασθενές χρώμιο απαντάται κυρίως σε απόβλητα μεταλλουργικών βιομηχανιών, βιομηχανιών επεξεργασίας μεταλλικών επιφανειών (επιμεταλλώσεις χρωμίου), βιομηχανιών παραγωγής πυρίμαχων υλικών και βιομηχανιών εφαρμογής και παραγωγής αντιδιαβρωτικών χρωστικών ουσιών.

Αντίστοιχα, το τρισθενές χρώμιο, Cr(III) απαντάται κυρίως σε απόβλητα βυρσοδεψείων, κλωστοϋφαντουργείων και βιομηχανιών διεργασιών διακοσμητικών επιμεταλλώσεων.

Η παρουσία διάφορων ανόργανων και οργανικών υποκαταστατών, καθώς και η τιμή του pH των βιομηχανικών εκροών, αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες της μορφής των ειδών του χρωμίου, επηρεάζοντας τη διαλυτότητα, τη ρόφηση και τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής τους. Για παράδειγμα, αν και η τρισθενής μορφή του Cr κυριαρχεί στα απόβλητα των βυρσοδεψείων, εντούτοις, οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην ιλύ, ενδέχεται να αυξήσουν τη συγκέντρωση των εξασθενών μορφών αυτού^[2].

1.4.2 Παρουσία χρωμίου στα εδαφικά συστήματα

Στα εδαφικά συστήματα, η αποσάθρωση των πρωτογενών ορυκτών αποτελεί την κύρια πηγή χρωμίου. Η μέση τιμή του στα διάφορα είδη εδαφών κυμαίνεται από $0.02 - 58 \mu\text{mol g}^{-1}$. Αυξημένες τιμές τοπικής συγκέντρωσης χρωμίου στα εδάφη οφείλονται στην απόθεση και έκπλυση ατμοσφαιρικών σωματιδίων που περιέχουν χρώμιο όπως επίσης σε απόθεση ιλύων και αποβλήτων από βιομηχανικές δραστηριότητες. Στα εδάφη, το χρώμιο απαντάται κυρίως ως αδιάλυτο $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$ ή ως $\text{Cr}(\text{III})$ προσροφημένο στα συστατικά του εδάφους, γεγονός που εμποδίζει την εκχύλιση του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα ή την πρόσληψη του από τα φυτά^[9].

Η κυρίαρχη μορφή χρωμίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH. Ειδικότερα, σε όξινα εδάφη ($\text{pH} < 4$) κυριαρχεί το $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, ενώ σε εδάφη με $\text{pH} < 5.5$ κυρίαρχη μορφή αποτελούν τα προϊόντα της υδρόλυσης και κυρίως το $\text{CrOH}^{2+}(\text{aq})$. Και οι δυο αυτές μορφές προσροφώνται εύκολα σε μακρομοριακές αργιλικές ενώσεις. Η διαδικασία αυτή ενισχύεται με την αύξηση του pH, γεγονός που αποδίδεται είτε στην αύξηση του αρνητικού φορτίου των αργιλικών ενώσεων είτε στην αποπρωτονίωση των ομάδων υποκατάστασης των αργίλων. Για παράδειγμα, τα χουμικά οξέα λειτουργούν ως δότες ομάδων στις οποίες οφείλεται ο σχηματισμός σταθερών συμπλόκων τρισθενούς χρωμίου. Η προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου στα χουμικά οξέα επιφέρει την ακινητοποίησή του και επίσης αυτό καθίσταται αδιάλυτο και αδρανές. Η παραπάνω διεργασία είναι αποτελεσματικότερη σε τιμές pH οι οποίες βρίσκονται εντός του εύρους $2.7 - 4.5$ ^[2].

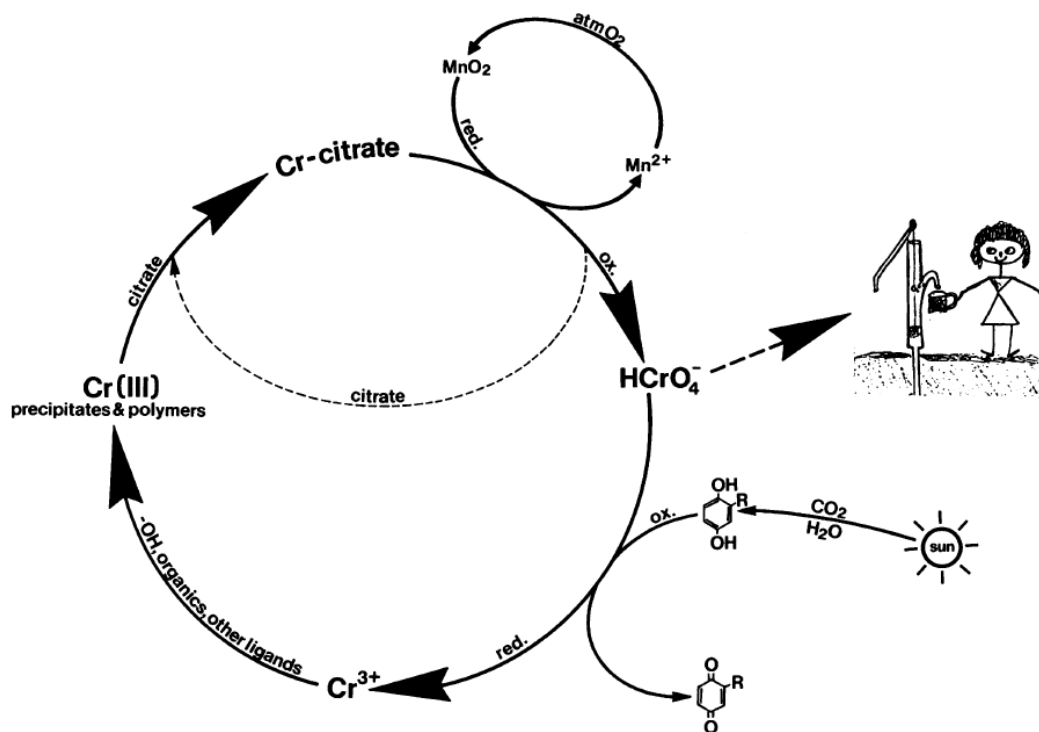
Σε αντίθεση, άλλοι μακρομοριακοί υποκαταστάτες, όπως το κιτρικό οξύ, το διαιθυλενοτριαμινοπενταοξικό οξύ (DTPA) και τα φουλβικά οξέα, σχηματίζουν με το τρισθενές χρώμιο διαλυτά σύμπλοκα που συμβάλλουν στη οξειδωσή του σε εξασθενές. Σε πιο αλκαλικά διαλύματα ($\text{pH} = 7-10$), η ιζηματοποίηση του $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$ ανταγωνίζεται αποτελεσματικά με τις αντιδράσεις συμπλοκοποίησης.

Αναφορικά με το εξασθενές χρώμιο, σε ουδέτερα έως αλκαλικά εδάφη, αυτό συναντάται κυρίως σε διαλυτές (π.χ. Na_2CrO_4) αλλά και δυσδιάλυτες χρωμικές ενώσεις (π.χ. CaCrO_4 , BaCrO_4 , PbCrO_4). Σε πιο όξινα εδάφη ($\text{pH} < 6$), η κυρίαρχη μορφή αυτού είναι το HCrO_4^- (όξινο χρωμικό ανιόν). Οι μορφές CrO_4^{2-} και HCrO_4^- , αποτελούν τις μορφές του εξασθενούς χρωμίου με τη μεγαλύτερη κινητικότητα στο έδαφος. Μπορούν εύκολα να προσλαμβάνονται από τα φυτά και να εκχυλίζονται

εύκολα στα βαθύτερα εδαφολογικά στρώματα προκαλώντας εν συνεχεία ρύπανση των επιφανειακών και υπογείων υδάτων^[6]. Μόνο μερικές ποσότητες εξασθενούς χρωμίου δεσμεύονται στο έδαφος, ανάλογα με την ορυκτολογική σύσταση και το pH του συγκεκριμένου εδάφους. Τα ιόντα CrO_4^{-2} μπορούν να προσροφηθούν από το γοεθίτη, $\text{FeO}(\text{OH})$, τα οξειδία του αργιλίου και άλλα κολλοειδή του εδάφους με θετικά φορτισμένη επιφάνεια. Η πρωτονιωμένη του μορφή, HCrO_4^- , η οποία εμφανίζεται σε πιο όξινα εδάφη, μπορεί επίσης να προσροφηθεί στο έδαφος ή να παραμείνει διαλυτή^[9].

Οι αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής μπορούν να μετατρέψουν το τρισθενές χρώμιο σε εξασθενές χρώμιο και αντίστροφα. Οι διαδικασίες αυτές εξαρτώνται από το pH, τη συγκέντρωση του οξυγόνου, την παρουσία των κατάλληλων αναγωγικών μέσων και διαμεσολαβητών που ενεργούν ως καταλύτες ή υποκαταστάτες. Οι ευκίνητες μορφές του εξασθενούς χρωμίου (CrO_4^{-2} και HCrO_4^-) μπορούν να αναχθούν με διάφορα οργανικά αναγωγικά. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι η αντίδραση αυτή μπορεί να καταλυθεί από $\text{Fe}(\text{II})$ ή S^{2-} . Η συγκεκριμένη διαδικασία ονομάζεται αποχρωμίωση (dechromification) και θεωρείται ζωτικής σημασίας, γιατί χωρίς αυτή, θεωρητικά, όλο το ατμοσφαιρικό οξυγόνο θα μπορούσε να καταναλωθεί για την οξειδωση του φυσικού τρισθενούς χρωμίου του φλοιού της γης, γεγονός το οποίο θα αποτελούσε απειλή για τη ζωή στη γη^[14].

Στον κύκλο του χρωμίου, η μεταφορά του τρισθενούς χρωμίου στην περιοχή της οξειδωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο με τη διαμεσολάβηση ενός ευκίνητου υποκαταστάτη όπως τα φουλβικά ή τα κιτρικά άλατα. Η διαδικασία της οξειδωσης εμφανίζεται κυρίως σε περιοχές που αποτελούνται από υδροξείδια και οξειδία του μαγγανίου $\text{Mn}(\text{III}, \text{IV})$. Το $\text{Mn}(\text{II})$ που προκύπτει, οξειδώνεται εύκολα από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο προκειμένου να ξανασχηματιστεί MnO_2 ^[2].



Σχήμα 1.9: Ο οξειδοαναγωγικός κύκλος του χρωμίου^[14]

Ο συνδυασμός των διεργασιών οξείδωσης, αναγωγής και συμπλοκοποίησης στον κύκλο του χρωμίου στο έδαφος, παρουσιάζεται στο σχήμα 1.9. Μια πιο λεπτομερής ανάλυση των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο κύκλος μπορεί επίσης να θεωρηθεί ως ο κύκλος της οξείδωσης των οργανικών ενώσεων από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο που καταλύεται από τα Cr(VI)/Cr(III). Δεδομένου ότι μέσω της φωτοσύνθεσης παράγονται άμεσα ή έμμεσα οργανικές ενώσεις, ο κύκλος του χρωμίου μπορεί να θεωρηθεί ως αντίθετης κατεύθυνσης διεργασία, δηλαδή ως μια από τις πιθανές πορείες της κατανάλωσης της ενέργειας που συσσωρεύεται από την φωτοσύνθεση^[2].

1.4.3 Παρουσία χρωμίου στα ατμοσφαιρικά συστήματα

Το 60–70% της συνολικής ποσότητας του χρωμίου στην ατμόσφαιρα προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές, ενώ μόνο το 30–40% οφείλεται σε φυσικές πηγές.

Οι κύριες ανθρώπινες δραστηριότητες που συμβάλλουν στην αύξηση του χρωμίου στην ατμόσφαιρα, συμπεριλαμβάνουν τις διεργασίες των μεταλλουργικών βιομηχανιών, των βιομηχανιών παραγωγής πυρίμαχων υλικών, ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων και παραγωγής χρωμικών ενώσεων, όπως χρωμικών και διχρωμικών αλάτων, χρωστικών ουσιών και τριοξειδίων του χρωμίου. Άλλες πιθανές πηγές του ατμοσφαιρικού χρωμίου οι οποίες έχουν όμως μικρότερη συμβολή, είναι οι βιομηχανίες τσιμέντου, παραγωγής του φωσφορικού οξέος με θερμικές διεργασίες και καύσης απορριμμάτων και ιλύος^[15].

Οι κύριες φυσικές πηγές χρωμίου, θεωρούνται οι ηφαιστειακές εκρήξεις και η διάβρωση του εδάφους και των πετρωμάτων. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις του χρωμίου ($5-13 \text{ pg/m}^3$) έχουν εντοπισθεί στο νότιο Πόλο. Οι μέσες τιμές των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων αυτού, είναι εντούτοις πολύ υψηλότερες και κυμαίνονται από 1 ng/m^3 σε αγροτικές περιοχές, έως 10 ng/m^3 σε ρυπασμένες αστικές περιοχές^[15]. Η συγκέντρωση του χρωμίου σε τυχαία χρονική στιγμή και περιοχή, εξαρτάται από την ένταση των βιομηχανικών διεργασιών, την εγγύτητα της περιοχής στις πηγές, την ποσότητα του χρωμίου που απελευθερώνεται και τις μετεωρολογικές συνθήκες.

Το χρώμιο σχηματίζει συνήθως ιοντικές ενώσεις με ελάχιστες τάσεις ατμών. Κατά συνέπεια, απαντά στην ατμόσφαιρα κυρίως υπό μορφή μορίων και σταγονιδίων αερολύματος. Τα παραγόμενα σωματίδια αυτού διαφέρουν σημαντικά ως προς το μέγεθος ($0.2 - 50 \mu\text{m}$). Το μέγεθος των σωματιδίων ελέγχει τη δυνατότητα μετακίνησης τους στην ατμόσφαιρα. Ειδικότερα, τα μικρότερα σωματίδια που παράγονται από την καύση του άνθρακα ή από την παραγωγή χρωμικών αλάτων και πυρίμαχων υλικών ($<1\mu\text{m}$), μπορούν να μεταφερθούν σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Τα μεγαλύτερα σωματίδια αποτίθενται τοπικά και μετακινούνται στα διάφορα περιβαλλοντικά μέσα. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι σημαντικό όταν εξετάζονται οι τοξικές επιδράσεις του χρωμίου. Διαπιστώθηκε ότι μόνο τα σωματίδια με διάμετρο από 0.2 έως $10 \mu\text{m}$ είναι εισπνεύσιμα και η κατακράτηση τους στον πνεύμονα αποτελεί κίνδυνο καρκινογένεσης^[2].

Το τρισθενές και το εξασθενές χρώμιο αποτελούν τις δύο πιο σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου και στο ατμοσφαιρικό σύστημα. Η χημεία του χρωμίου στην ατμόσφαιρα παρουσιάζει ομοιότητες με αυτή των υδάτινων συστημάτων, ενώ, οι αντιδράσεις καταβύθισης (ιζηματοποίησης), συμπλοκοποίησης και οξειδωσης επηρεάζουν την αφθονία και την αναλογία των εναλλακτικών μορφών του. Η μόνη διαφορά σε σχέση με τα φυσικά ύδατα, σχετίζεται με το pH, το οποίο είναι πιο όξινο ($\text{pH}\sim 1$) για τα χαρακτηριστικά ατμοσφαιρικά αερολύματα, ενώ είναι συγκρίσιμο ($\text{pH}\sim 5$) για τα

χαρακτηριστικά σύννεφα και τα σταγονίδια. Στις χαμηλότερες τιμές pH, οι κυρίαρχες μορφές του Cr(III) είναι οι εξής: $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ και CrOH^{2+} (Σχήμα 1.6.), ενώ το εξασθενές χρώμιο εμφανίζεται κυρίως ως HCrO_4^- και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Σχήμα 1.8.). Το $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ κυριαρχεί σε αερολύματα με αυξημένες συγκεντρώσεις Cr(VI). Το ποσό του ατμοσφαιρικού εξασθενούς χρωμίου στα σταγονίδια μπορεί να μειωθεί από το σχηματισμό δυσδιάλυτων χρωμικών αλάτων με ορισμένα ιόντα μετάλλων όπως Pb^{2+} , Cu^{2+} και Zn^{2+} . Σε σταγονίδια με υψηλότερες τιμές pH, το $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ καταβυθίζεται. Στην περίπτωση όπου επιπλέον λαμβάνουν μέρος και ενώσεις σιδήρου, σχηματίζονται μικτά υδροξείδια $(\text{Cr,Fe})(\text{OH})_3$. Παρουσία χλωρίου ή φθορίου, σχηματίζονται χλωρο- και φθορο- σύμπλοκα του χρωμίου, τα οποία αυξάνουν τη διαλυτότητα του^[13].

1.5 Μεταφορά και τύχη του Χρωμίου στο περιβάλλον

Η ατμόσφαιρα αποτελεί μια σημαντική δίοδο για τη μεταφορά του χρωμίου σε μεγάλες αποστάσεις μεταξύ διάφορων οικοσυστημάτων. Οι αποστάσεις που διανύουν τα σωματίδια, πριν την τελική του απόθεση σε χερσαίες και υδάτινες επιφάνειες, εξαρτώνται από τις μετεωρολογικές συνθήκες, την τοπογραφία και τη βλάστηση. Η υγρή και η ξηρά απόθεση χρωμίου από την ατμόσφαιρα επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος των σωματιδίων.

Αντίθετα, η μετακίνησή του μέσα στα χερσαία και υδάτινα συστήματα επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκεκριμένη χημική μορφή του χρωμίου και τη σχέση που αυτή έχει με τους χημικούς και φωτοχημικούς οξειδοαναγωγικούς μετασχηματισμούς, με τις διεργασίες καταβύθισης/ διαλυτοποίησης και ρόφησης/εκρόφησης, οι οποίες σημειώνονται στα επιμέρους συστήματα του περιβάλλοντος και καθορίζουν το βιογεωχημικό κύκλο του χρωμίου^[2].

Η αποτελεσματική προσρόφηση των μετάλλων από τα εδάφη τείνει να περιορίσει την εισαγωγή του χρωμίου από την ατμόσφαιρα. Η απόρριψη όμως των βιομηχανικών αποβλήτων αυξάνει σημαντικά τη συγκέντρωση του χρωμίου στο έδαφος και συνήθως συνοδεύεται από τη ρύπανση των υπογείων υδάτων. Όπως προαναφέρθηκε, το τρισθενές χρώμιο διαθέτει περιορισμένη κινητικότητα και χαμηλή διαλυτότητα στα χερσαία και υδάτινα συστήματα. Επίσης, έχει την τάση να προσροφάται σε συνήθεις τιμές pH των εδαφών και των υδάτων στη φύση. Σε αντίθεση, το εξασθενές χρώμιο επιδεικνύει μεγαλύτερη κινητικότητα λόγω της υψηλής διαλυτότητάς του σε υδατικές συνθήκες. Συνεπώς, η οξειδοαναγωγική μετατροπή του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές συνεισφέρει στην αύξηση της μεταφοράς και

εξάπλωσής του. Αναφέρονται δυο βασικοί τρόποι με τους οποίους το χρώμιο δύναται να μεταβεί από τα επίγεια προς τα υδάτινα συστήματα. Πρώτον, η απευθείας απορροή του σε αυτά και δεύτερον η μεταφορά του μέσω του εδάφους στα υπόγεια ύδατα. Εκτός από το εξασθενές χρώμιο, το διαλυτό συμπλοκοποιημένο με οργανικούς υποκαταστάτες τρισθενές μπορεί να μεταφερθεί στα υπόγεια ύδατα ή και μεταξύ διαφορετικών υδατικών συστημάτων^[2].

Η μεταφορά του χρωμίου στα φυσικά ύδατα (ποτάμια, λίμνες και ωκεανούς), ελέγχεται από τις συγκεκριμένες συνθήκες που επικρατούν σε αυτά (θερμοκρασία, βάθος, βαθμός της μεταξύ τους ανάμειξης, συνθήκες οξειδωσης και ποσότητα οργανικής ύλης). Ο μηχανισμός μεταφοράς των μετάλλων στο νερό των ποταμών συνδέεται κυρίως με τα αιωρούμενα σωματίδια. Αντίστοιχα, η εισαγωγή του χρωμίου στο νερό των ωκεανών πραγματοποιείται από το νερό των ποταμούς και ατμοσφαιρικά. Αν και οι δύο τρόποι εισόδου είναι ποσοτικά συγκρίσιμοι, εντούτοις, οδηγούν σε διαφορετικές κατανομές χρωμίου. Οι ατμοσφαιρικές εισροές εξελίσσονται με πιο ομοιόμορφο τρόπο, ενώ οι εισροές των ποταμών εξαρτώνται τόσο από τις διεργασίες απομάκρυνσης χρωμίου στις εκβολές όσο και από την κυκλοφορία των ωκεάνιων υδάτων^[2].

Στα νερά των ωκεανών και της θάλασσας το καταβυθισμένο και το διαλυμένο χρώμιο βρίσκονται σε ισορροπία. Το διαλυμένο χρώμιο απομακρύνεται από την ωκεάνια υδάτινη στήλη μέσω της ενσωμάτωσης του σε ύλη βιολογικής προέλευσης κυρίως στους πυριτικούς και ανθρακούχους σκελετούς, και με την προσρόφηση του σε σωματίδια του ιζήματος. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιείται σε ανοξικές λεκάνες και σε ζώνες χωρίς οξυγόνο, όπου η αυξανόμενη απομάκρυνση του χρωμίου μπορεί να οφείλεται στην προσρόφηση του Cr(III) πάνω στο ίζημα. Η επανακινητοποίηση του Cr (III) από τα ιζήματα μπορεί να προκύψει από την οξείδωση του, η οποία πραγματοποιείται κυρίως παρουσία διοξειδίου του μαγγανίου^[6].

Σε σύγκριση με τους ωκεανούς, οι λίμνες χαρακτηρίζονται από υψηλότερη βιολογική δραστηριότητα, από μεγαλύτερη αναλογία ιζήματος προς υδάτινη επιφάνεια και από πολύ διαφορετικές συνθήκες ανάμειξης. Τα εν λόγω χαρακτηριστικά οδηγούν σε αρκετά διαφορετικές συνθήκες μετακίνησης του χρωμίου στις λίμνες σε σχέση με τους ωκεανούς. Τα υψηλά επίπεδα οργανικής ύλης, αποτελούν τα αναγωγικά και συμπλοκοποιητικά μέσα που ευνοούν την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο, το οποίο στη συνέχεια καθιζάνει ή προσροφάται γρήγορα από τα ορυκτά του ιζήματος. Το χρώμιο που περιέχεται στα ιζήματα μπορεί να επανακινητοποιηθεί στο νερό των πόρων μέσω της οξείδωσης ή μέσω της διαλυτοποίησης των ιζημάτων του τρισθενούς χρωμίου. Επίσης,

οι περιοχές επικράτησης του Cr(III) και του Cr(VI), διαχωρίζονται στις επιφανειακές, όπου κυριαρχεί το Cr(VI) και τα βαθιά στρώματα, όπου κυρίαρχη μορφή είναι το Cr(III). Αυτή η συμπεριφορά είναι σύμφωνη με αυτή που αναμένεται από την εποχιακή αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία συνοδεύεται από μια σταδιακή μείωση του pH και του περιεχόμενου οξυγόνου. Σημειώνεται, ότι το οξυγονωμένο μέσο ευνοεί το Cr(VI), ενώ υπό ανοξικές συνθήκες, το Cr(III) είναι το κύριο χημικό είδος. Το φαινόμενο που παρατηρείται την καλοκαιρινή περίοδο, ερμηνεύεται από την πραγματοποίηση μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης παραγωγής Cr(III)^{[6][13]}.

Οι υδατικοί οργανισμοί μπορούν επίσης να διαδραματίσουν ρόλο στη μεταφορά των μετάλλων. Το πλαγκτόν των παράκτιων περιοχών μπορεί να έχει μια ποσοτική επίδραση στη μεταφορά του χρωμίου στους ωκεανούς. Οι μεγάλης έκτασης καλλιέργειες ζωοπλαγκτού και φυτοπλαγκτού έχουν τη δυνατότητα να απορροφήσουν ένα μέρος μετάλλου. Επιπλέον, αυτό μπορεί να αφομοιωθεί σε νεκρούς οργανισμούς ή ως συσσωμάτωμα στερεών αποκρίσεων. Η μεταφορά χρωμίου μέσω της τροφικής αλυσίδας δεν οδηγεί σε ποσοτική μετάθεση του, διότι το ποσοστό του μεταλλικού περιεχομένου σε ένα οικοσύστημα που αφαιρείται ή εισάγεται από τους οργανισμούς είναι συνήθως μικρό. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι η βιοδιαθεσιμότητα της εξασθενούς ανιονικής μορφής του χρωμίου είναι μεγαλύτερη από αυτή της τρισθενούς και διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνσή της από τα συστήματα υδάτων και εδαφών^[6].

1.6 Χρήσεις Χρωμίου

Οι υψηλότερες κατά μέσο όρο ποσότητες χρωμίου, χρησιμοποιούνται στη μεταλλουργία για την παραγωγή σιδηροχρωμίου, χρωμιοχάλυβα και διάφορων κραμάτων (Fe-Ni/Cu-Cr) (67-75%). Το χρώμιο χρησιμοποιείται επίσης στη χημική βιομηχανία (παραγωγή χρωμιούχων αλάτων, επιχρωμιώσεις, χρωματουργία, υφαντουργία) (11-15%). Επίσης, χρησιμοποιείται στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών (πυρίμαχα τούβλα μαγνησίου) (11-18%) και άμμων χυτηρίων (3%)^[E3].

Η μοναδική πηγή χρωμίου είναι τα χρωμιούχα μέλη της ομάδας των σπινελλίων. Κυριότερο από αυτά είναι ο χρωμίτης (Σχήμα 1.2). Η περιεκτικότητα των φυσικών χρωμιτών σε Cr₂O₃, κυμαίνεται σε 40 με 60%. Ως όριο εκμεταλλευσιμότητας τους, θεωρείται η περίπου 30% περιεκτικότητά τους σε χρώμιο^[E3].

Το 2009, η παγκόσμια εξόρυξη/παραγωγή χρωμίτη ανήλθε σε περίπου 18.9 εκατομμύρια τόνους. Το 95.2% αυτών χρησιμοποιήθηκε στη μεταλλουργία, το 2.2% σε χυτήρια, το 1.6% στη χημική βιομηχανία και το 0.8% σε παραγωγή πυρίμαχων υλικών. Το 2011, η εξόρυξη χρωμίτη υπολογίζεται ότι ανέρχεται παγκοσμίως σε περίπου 24 εκατομμύρια τόνους. Αν και αποτελεί μεταλλευτική δραστηριότητα περίπου 20 χωρών, το 80% της παραγωγής χρωμίτη συγκεντρώνεται σε τέσσερις χώρες, ήτοι στη Νότιο Αφρική (>45%), το Καζακστάν, την Ινδία και σε μικρότερη έκταση την Τουρκία. Σύμφωνα με πρόσφατα στοιχεία της Υπηρεσίας Γεωλογικών Ερευνών των ΗΠΑ (US Geological Survey), τα παγκόσμια αποθέματα χρωμίτη υπερβαίνουν τους 12 δισεκατομμύρια τόνους και επαρκούν να καλύψουν τη ζήτηση για αρκετούς αιώνες. Το 95% των αποθεμάτων αυτών βρίσκεται στη νότια Αφρική και στο Καζακστάν. Τα κυριότερα κοιτάσματα χρωμίτη στον κόσμο, τοποθετούνται στη Νότιο Αφρική (Bushveld), στη Ζιμπάμπουε (Great Dyke) και στη Μοντάνα των ΗΠΑ (Stillwater)^[E4]. Στην Ελλάδα, αντίστοιχα κοιτάσματα υπάρχουν στο Βούρινο και στο Ξερολίβαδο Κοζάνης και στο Βέρμιο^[11].

Το χρώμιο παράγεται ως σιδηροχρώμιο και ως μεταλλικό χρώμιο με αναγωγή του Cr_2O_3 . Το σιδηροχρώμιο παράγεται με αναγωγή του χρωμίτη (FeCr_2O_4) με κοκ, σε καμίνοους ηλεκτρικού τόξου. Με αντικατάσταση του κοκ (αναγωγικό μέσο) με σιδηροπυρίτιο, παράγεται σιδηροχρώμιο με μικρή περιεκτικότητα άνθρακα. Το κράμα αυτό (Fe-Cr), χρησιμοποιείται απευθείας ως πρόσθετο για την παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα και σκληρού χρωμιοχάλυβα^[1].

Το μεταλλικό χρώμιο δύναται να παραχθεί χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη οξειδίο του χρωμίου (III) (Cr_2O_3). Το Cr_2O_3 παρασκευάζεται με οξείδωση (με αέρα) του χρωμίτη, με σύντηξη με μίγμα Na_2CO_3 και NaNO_3 ή με υπεροξειδίο του νατρίου (Na_2O_2). Το λαμβανόμενο τήγμα διαλύεται στο νερό και παρέχει Na_2CrO_4 , το οποίο στη συνέχεια ανάγεται με άνθρακα σε Cr_2O_3 ^[8].

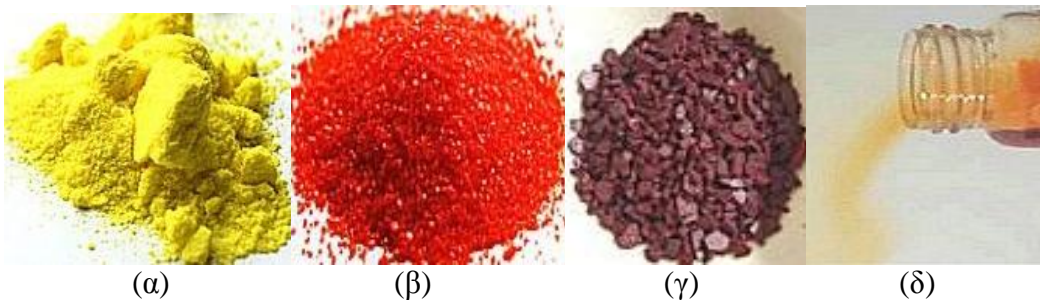
Όπως προαναφέρθηκε, η μεγαλύτερη ποσότητα του χρωμίου χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία για την παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα. Με την προσθήκη χρωμίου σε ποσοστό 13-30%, οι χρωμιοχάλυβες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με τον κοινό χάλυβα στη διάβρωση και στην οξείδωση (anti-corrosion and conversion coatings-CCC) σε φυσικό και αστικό περιβάλλον. Σημειώνεται ότι δεν υπάρχει υποκατάστατο του χρωμίου για την παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα^[11]. Ειδικότερα, το χρώμιο σχηματίζει μια αδρανή επικάλυψη Cr_2O_3 , απρόσβλητη από το νερό και τον αέρα και ταυτόχρονα εξαιρετικά λεπτή, ώστε το κράμα να μην χάνει τη λάμψη του. Επίσης, η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση (electrolytic plating/electroplating) σχετίζεται με επικαλύψεις υποστρωμάτων με

μεταλλικά ιόντα και επιτυγχάνεται με την παροχή συνεχούς ρεύματος αυτών σε ηλεκτρολυτικό λουτρό. Έτσι, επικαλύπτονται σιδηρούχα και μη υποστρώματα, με διάφορα μέταλλα, όπως χρώμιο, αλουμίνιο, χαλκό, ορείχαλκο, κάδμιο, χρυσό, άργυρο, μόλυβδο, νικέλιο, σίδηρο, κασσίτερο, ψευδάργυρος κ.ά. Στη διεργασία Cronak, η οποία είναι χαρακτηριστική για επιφάνειες ψευδαργύρου ή καδμίου, το υπόστρωμα εμβαπτίζεται για 5-10 s σε διάλυμα $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ συγκέντρωσης 182 g/L^1 και 6 mL πυκνού $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{L}$. Επιπλέον, το Cr(VI) χρησιμοποιείται στα οδοντοτεχνικά κράματα (CoCr και NiCr)^[E2].

Πολλά χρωμικά και διχρωμικά άλατα χρησιμοποιούνται ευρέως ως παρεμποδιστές διάβρωσης (corrosion inhibitors) στην παραγωγή βαφών και ανοξειδωτού χάλυβα, σε επιχρωμιώσεις, στη βυρσοδεψία και στην παραγωγή συντηρητικών ξύλου. Ειδικότερα, η χρήση ενώσεων του Cr(VI) στην παραγωγή συντηρητικών ξύλου έχει παρουσιάσει ραγδαία αύξηση από τα τέλη της δεκαετίας του '70 έως τις αρχές του 2000. Εντούτοις, αναμένεται μία μείωση της τάσης αυτής, λόγω της κατάργησης (Δεκέμβριος 2003) ειδών ξύλου τα οποία είναι επεξεργασμένα με χρωμιωμένο αρσενικό χαλκό (pressure-treated wood) [Brooks 2009]. Επίσης, ενώσεις του Cr(VI) αφομοιώνονται επίσης σε διεργασίες του κλάδου της κλωστούφαντουργίας (φινίρισμα, βαφή ενδυμάτων, απολίπανση κ.ά.), σε διαδικασίες επεξεργασίας υδάτων (χημικές αναλύσεις), στην κατασκευή μελανιών εκτύπωσης και πυροτεχνημάτων, σε διαδικασίες χρωματισμού της χαρτικής ύλης, στην τεχνική της φωτογραφίας και στην τυπογραφία^[E5].

Οι κύριες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου που χρησιμοποιούνται στις προαναφερόμενες βιομηχανικές εφαρμογές, είναι το χρωμικό ασβέστιο, το τριοξείδιο του χρωμίου, το χρωμικό και διχρωμικό κάλιο, ο χρωμικός μόλυβδος, το χρωμικό στρόντιο και ο χρωμικός ψευδάργυρος. Το χρωμικό ασβέστιο (CaCrO_4) χρησιμοποιείται κυρίως σε ηλεκτρικές στήλες και ως παρεμποδιστής διάβρωσης, το χρωμικό κάλιο (Σχήμα 1.10-α) στην παραγωγή χρωστικών και σε διεργασίες βαφής, όπως στην κλωστούφαντουργία, το διχρωμικό κάλιο (Σχήμα 1.10-β) κυρίως στην παραγωγή χρωστικών και συντηρητικών ξύλου, το τριοξείδιο του χρωμίου (ανυδρίτης χρωμικού οξέος) (Σχήμα 1.10-γ) σε επιχρωμιώσεις και σε άλλες διεργασίες επεξεργασίας μεταλλικών επιφανειών (αυτοκινητοβιομηχανίες, βιομηχανίες πολεμικών αεροσκαφών, παραγωγή συντηρητικών ξύλου και στην παραγωγή οργανικών αντιδραστηρίων και καταλυτών), ο χρωμικός μόλυβδος σε χρωστικές (χρωματισμός βινυλίου, ελαστικών και χαρτιού) και σε τυπογραφικά μελάνια, ο χρωμικός ψευδάργυρος (ZnCrO_4) ως παρεμποδιστής διάβρωσης και επίσης σε βαφές, βερνίκια και ελαιοχρώματα και τέλος το χρωμικό στρόντιο (SrCrO_4) ως παρεμποδιστής διάβρωσης, για τη βελτιστοποίηση μεταλλικών

επιφανειών, σε διεργασίες επίστρωσης επιφανειών αλουμινίου, για τον χρωματισμό χρωμιούχου πολυβινυλίου, σε πυροτεχνικά σκευάσματα και σε ηλεκτροχημικές διεργασίες για τον έλεγχο θειικών ιόντων. Την πλέον πτητική ένωση του Cr(VI) αποτελεί το χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2) (Σχήμα 1.10-δ) λόγω της πτητικότητάς του. Πρόκειται για ένα έντονα κόκκινο υγρό με πυκνότητα 1.91 g/mL και σημείο βρασμού τους 117°C. Η αντίδρασή του με το νερό είναι έντονη και παρέχει χρωμικό οξύ και αέριο HCl. Η παρασκευή του πραγματοποιείται με επίδραση πυκνού θειικού οξέος σε στερεό μίγμα NaCl και $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Η εν λόγω αντίδραση χρησιμοποιείται επίσης για την ανίχνευση χλωριούχων αλάτων σε στερεή κατάσταση μέσω των παραγόμενων κόκκινων ατμών. Σημειώνεται, ότι η επαφή με το χλωριούχο χρωμύλιο απαιτεί ιδιαίτερη πρόληψη και χρήση ειδικού εξοπλισμού, διότι μία ενδεχόμενη εισπνοή των παραγόμενων ατμών του συνεπάγεται τη μεταφορά του ισχυρά τοξικού Cr(VI) στους πνεύμονες, γεγονός που αποτελεί τον πιο επικίνδυνο για την υγεία τρόπο εισόδου του στον οργανισμό^[E2].

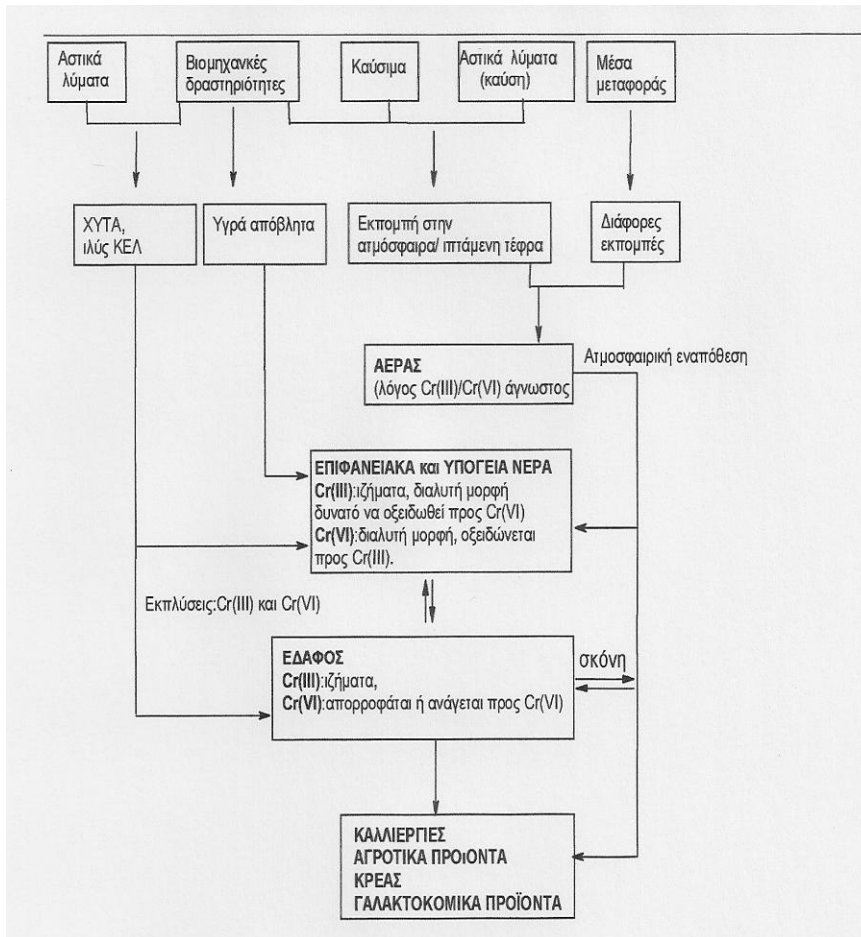


Σχήμα 1.10: (α) Χρωμικό κάλιο (K_2CrO_4), (β) Διχρωμικό κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), (γ) Τριοξείδιο του χρωμίου ή χρωμικός ανυδρίτης (CrO_3), (δ) Χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2)^[E2]

Τις τελευταίες δυο δεκαετίες, η υψηλή τοξικότητα των ενώσεων του εξασθενούς χρωμίου, έχει οδηγήσει τη βιομηχανία στη σταδιακή αντικατάστασή τους. Επίσης, η συνεχής ερευνητική δραστηριότητα προτείνει εναλλακτικές λύσεις, οι οποίες είναι πιο φιλικές στο περιβάλλον και θέτουν σε λιγότερους κινδύνους την ανθρώπινη υγεία.

1.7 Έκθεση και διασπορά Χρωμίου

Η οξειδωτική βαθμίδα του Cr έχει σημαντική εξάρτηση για τη μεταφορά και την τύχη του Cr. Στο σχήμα 1.11 παρουσιάζονται οι κυριότερες πηγές χρωμίου καθώς και διαθεσιμότητα των διάφορων μορφών αυτού στο περιβάλλον.



Σχήμα 1.11: Ανθρωπογενείς πηγές χρωμίου στο περιβάλλον^[13]

Οι περισσότεροι άνθρωποι εκτίθενται μόνο στο τρισθενές χρώμιο (η απαραίτητη μορφή) 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 ορισμένα εργοστάσια. Η χαρακτηριστική καθημερινή λήψη χρωμίου σε έναν ενήλικα κυμαίνεται από 0,03 σε 0,1 χιλιοστόγραμμα, το 90% της οποίας προέρχεται από τα τρόφιμα. Καμία επίπτωση δεν έχει αναφερθεί από τις συνηθισμένες εκθέσεις στο τρισθενές χρώμιο. Η Εθνική Ακαδημία Επιστημών στις ΗΠΑ θεωρεί ως επαρκή αλλά ασφαλής λήψη χρωμίου τα 0,05 έως 0,20 χιλιοστόγραμμα την ημέρα.

Η έκθεση των ζώντων οργανισμών στο εξασθενές χρώμιο δύναται να πραγματοποιηθεί μέσω της εισπνοής των ατμών του, μέσω της κατάποσης ρυπασμένου με Cr(VI) ύδατος και μέσω της δερματικής επαφής. Εντούτοις, η είσοδος αυτού στον οργανισμό μέσω της εισπνοής αποτελεί τον κυριότερο και τον πιο επικίνδυνο τρόπο, λόγω της άμεσης μεταφοράς του στους πνεύμονες. Οι κάτοικοι βιομηχανικών περιοχών και δη εγκαταστάσεων σχετιζομένων με

ενώσεις του Cr(VI), εμφανίζουν αυξημένο κίνδυνο έκθεσης σε αυτό και με τους τρεις προαναφερόμενους τρόπους, εφόσον καταναλώνουν τοπικά γεωργικά προϊόντα και νερό ύδρευσης. Οι εργαζόμενοι σε αντίστοιχες εγκαταστάσεις προσβάλλονται από Cr(VI) κυρίως μέσω της εισπνοής και της δερματικής επαφής. Επίσης, οι βιομηχανικές περιοχές αντιμετωπίζουν και τον κίνδυνο της ενδεχόμενης επιπρόσθετης ρύπανσης με Cr(VI) από τυχόν διαρροές των εν λόγω εγκαταστάσεων. Το μέγεθος της επικείμενης έκθεσης σε Cr(VI) σε κάθε μία από τις προαναφερόμενες περιπτώσεις, αποτελούν συνάρτηση του είδους των εγκαταστάσεων, των μέτρων ασφαλείας που παρέχονται στους εργαζόμενους, της απόστασης αυτών από τις κατοικημένες περιοχές, του ποσοστού τήρησης της ισχύουσας νομοθεσίας, της ευσυνειδησίας των βιομηχάνων κ.ά^[E2].

Ένας εναλλακτικός τρόπος έκθεσης του ευρύτερου συνόλου μίας περιοχής σε Cr(VI), δύναται να πραγματοποιηθεί έμμεσα μέσω μόλυνσης των υπόγειων κυρίως υδάτων, από ενδεχόμενες διαρροές στραγγισμάτων των ΧΥΤΑ που περιέχουν εξασθενές χρώμιο.

1.8 Επιπτώσεις του Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία

1.8.1 Σχέση μορφών Χρωμίου και ζώντων οργανισμών

Ο βαθμός τοξικότητας του χρωμίου εμφανίζει ισχυρή συσχέτιση με την οξειδωτική του βαθμίδα. Το μεταλλικό χρώμιο θεωρείται βιολογικά αδρανές, συναντάται σπανίως στη φύση και κατά συνέπεια δεν έχουν αναφερθεί σχετικές με την υγεία επιπτώσεις του. Το τρισθενές χρώμιο Cr(III), λόγω της κατιονικής του μορφής προσροφάται εύκολα από τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια του εδάφους, γεγονός που του προσδίδει μικρή κινητικότητα στο περιβάλλον. Επιπλέον, διαθέτει σχετικά μικρή διαλυτότητα και κινητικότητα σε ουδέτερα και βασικά συστήματα. Σε αντίθεση, το εξασθενές χρώμιο Cr(VI), λόγω της ανιονικής του μορφής, αναπτύσσει απωθητικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια του εδάφους, τα οποία παρουσιάζουν αδυναμία δέσμευσής του. Κατά συνέπεια, αυτό αποκτά προσβασιμότητα και υψηλή κινητικότητα τόσο στα επιφανειακά όσο και στα υπόγεια υδατικά συστήματα με άμεση συνέπεια τη ρύπανσή τους. Επιπροσθέτως, οι διάφορες μορφές του εξασθενούς χρωμίου εμφανίζουν ομοιότητες με άλλες ανιονικές ομάδες, όπως τα θειικά και τα φωσφορικά οξυανιόντα, τα οποία χρησιμοποιούνται εκτενώς από τους ζώντες οργανισμούς για την εκτέλεση ποικίλων βιοχημικών

διεργασιών τους. Για το λόγο αυτό, επιτυγχάνουν να εισχωρήσουν στο εσωτερικό των κυττάρων μέσω των ειδικών διαύλων της μεμβράνης μεταφοράς των ομοίων τους και κατά συνέπεια να παρέμβουν στο DNA και να προκαλέσουμε μόνιμες βλάβες σε αυτό κατά την πορεία αναγωγής τους από Cr(VI) σε Cr(III) εντός του κυττάρου, οι οποίες τελικά οδηγούν σε εμφάνιση διαφόρων μορφών καρκίνου. Οι δύο κύριοι προαναφερόμενοι λόγοι, καθιστούν το εξασθενές χρώμιο μία ισχυρά τοξική ουσία για τον άνθρωπο, τα ζώα ξηράς και θαλάσσης, τα φυτά, τους μικροοργανισμούς και γενικότερα για κάθε μορφή ζωής. Αντιθέτως, το τρισθενές χρώμιο και οι ενώσεις του, λόγω της μικρής διαλυτότητας και κινητικότητάς τους, σε συνδυασμό με την αδυναμία προσβολής των κυττάρων, θεωρούνται σχεδόν 1,000 φορές λιγότερο τοξικές από τις αντίστοιχες του Cr (VI) για ένα κύτταρο^[13].

Από διατροφική άποψη, το Cr(III) αποτελεί ένα ουσιώδες θρεπτικό ιχνοστοιχείο για τους οργανισμούς, το οποίο διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο μεταβολισμό των υδατανθράκων, των λιπιδίων, των πρωτεϊνών, της γλυκόζης και των μεταλλικών στοιχείων, και επίσης δρα ως ρυθμιστής της δραστηριότητας της ινσουλίνης. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, η έλλειψη του τρισθενούς χρωμίου από έναν οργανισμό ενδέχεται να σχετίζεται με την εμφάνιση τύπου II διαβήτη καρδιαγγειακών παθήσεων και διαταραχών του νευρικού συστήματος. Ως εκ τούτου, σύμφωνα με το Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας των Ηνωμένων Πολιτειών (U.S. National Research Council), η συνιστώμενη ημερήσια δόση Cr(III) για έναν ενήλικα αντιστοιχεί σε 50-200 μg. Εντούτοις, σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες, έχει αποδειχθεί ότι σε υψηλές δόσεις ακόμα και το Cr(III) μετατρέπεται σε τοξική ουσία, ενώ υπερβολική έκθεση σε αυτό για μεγάλες χρονικές περιόδους, δύναται να προκαλέσει δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων, των ζώων ή και των φυτών. Ένας επιπλέον λόγος ο οποίος δικαιολογεί την αυξημένη τοξικότητα του χρωμίου και γενικώς των βαρέων μετάλλων και ταυτόχρονα τα διαχωρίζει από τους υπόλοιπους κοινούς ρυπαντές, είναι η μη-βιοαποδομησιμότητά τους^[13].

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός υγείας (World Health Organization), λαμβάνοντας υπόψιν την τοξικότητά του, θεώρησε το χρώμιο έναν εκ των πρωταρχικής σημασίας ρυπαντών και πρότεινε ως ανώτατο επιτρεπόμενο όριο για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο ύδωρ τη συγκέντρωση των 50 μg/L (ppb). Παράλληλα, η Υπηρεσία Καταγραφής Τοξικών Ουσιών και Ασθενειών Μητρώου (Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR), κατέταξε το χρώμιο στις πρώτες θέσεις της λίστας των σημαντικότερων και πιο επικίνδυνων περιβαλλοντικών ουσιών. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι από το 1997 έως το 2007, το χρώμιο εντοπίζεται στην εν λόγω λίστα, σε θέσεις

μεταξύ της 15^{ης} και της 18^{ης}, από σύνολο 275 παρεμφερούς επικινδυνότητας ενώσεων. Επίσης, η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (US EPA), έχει κατατάξει το χρώμιο μεταξύ των 126 πιο σημαντικών ρυπαντών και μεταξύ των 25 περισσότερο επικίνδυνων ουσιών για την ανθρώπινη υγεία και την υγεία του οικοσυστήματος^[13].

1.8.2 Τοξικές επιδράσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI)

Όπως προαναφέρθηκε, η έκθεση του γενικού πληθυσμού σε εξασθενές χρώμιο δύναται να πραγματοποιηθεί μέσω της εισπνοής, μέσω κατάποσης ρυπασμένου σε αυτό πόσιμου νερού ή μέσω της δερματικής επαφής. Το εξασθενές χρώμιο έχει χαρακτηριστεί ως αποδεδειγμένο καρκινογόνο μέσω της εισπνοής. Επίσης, ο Διεθνής Οργανισμός Ερευνών για τον Καρκίνο (International Agency for Research on Cancer-IARC), έχει κατατάξει τις ενώσεις του Cr(VI) ως καρκινογόνους παράγοντες για τον άνθρωπο. Η εμφάνιση καρκίνου του πνεύμονα, αποτελεί μία από τις ευρέως γνωστές πιθανές συνέπειες της εισπνοής ενώσεων χρωμίου Cr(VI). Σύμφωνα με διάφορα καταγεγραμμένα περιστατικά σε εργαζομένους χημικών βιομηχανιών χρωμίου αποδεικνύουν ότι καταγράφεται σαφής σχέση μεταξύ της έκθεσης σε χρώμιο και του καρκίνου των πνευμόνων. Συγκεκριμένα, επιδημιολογικές μελέτες σε εργάτες παραγωγής χρωμικών, πιγμένων και μεταλλικών επιστρώσεων χρωμίου, έδειξαν ότι η εισπνοή σκόνης που περιέχει Cr(VI) προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα και της ρινικής κοιλότητας. Επίσης, ανάλογα αποτελέσματα επιδημιολογικών μελετών έχουν επιβεβαιωθεί και σε εργαστηριακά πειράματα σε ζώα^[16].

Στην περίπτωση όπου το Cr(VI) και οι ενώσεις τους εισέλθουν στον οργανισμό με τους δύο άλλους τρόπους, σύμφωνα με στοιχεία πολυάριθμων πειραματικών δεδομένων, δύναται να προκαλέσουν καταστρεπτικές βλάβες στο DNA, ακόμη και μεταλλάξεις (εμβρυϊκές δυσμορφίες). Παράλληλες μελέτες σε πειραματόζωα, παρέχουν αποδείξεις ότι η εν λόγω μορφή χρωμίου μπορεί να προκαλέσει και προβλήματα αναπαραγωγής. Συμπερασματικά, σύμφωνα με γενική ομολογία πλήθους ερευνητικών εργασιών, η υψηλή τοξικότητα που εμφανίζει το εξασθενές χρώμιο, καθιστά αυτό μία καρκινογόνο, γενετοξική και μεταλλαξιογόνο ουσία^[16].

Επιπλέον, στις δυσμενείς επιπτώσεις υγείας που ενδέχεται να επιφέρει η έκθεση των ζώντων οργανισμών σε οποιαδήποτε μορφής Cr(VI), όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, συμπεριλαμβάνονται και τα ακόλουθα: ερεθισμός και εγκαύματα του δέρματος, επιγαστρικός πόνος, ναυτία, έμετος, σοβαρά συμπτώματα διάρροιας, έλκος,

αιμορραγία, διάφορα αναπνευστικά προβλήματα, σοβαρές καταστροφικές βλάβες των νεφρών και του ήπατος, ακόμα και καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος.

1.8.3 Εξασθενές χρώμιο στο πόσιμο νερό

Η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στο υδάτινο περιβάλλον μπορεί να είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας και βιομηχανικής ρύπανσης αλλά μπορεί επίσης να οφείλεται, τουλάχιστον σε ένα βαθμό, και σε γεωλογικούς σχηματισμούς.

Σύμφωνα με τα συμπεράσματα της συνδιάσκεψης για το εξασθενές χρώμιο στο νερό που οργανώθηκε από το ΥΠΕΚΑ, μέσω της ειδικής γραμματείας Υδάτων και σε συνεργασία με το Υπουργείο Υγείας και Κοινωνικής Αλληλεγγύης στις 15 Ιανουαρίου 2011 και λαμβάνοντας υπόψιν τις πρόσφατες διεθνείς τοξικολογικές και επιδημιολογικές μελέτες, φαίνεται ότι έχουν συγκεντρωθεί αρκετές ενδείξεις που να υποδεικνύουν ότι το εξασθενές χρώμιο μπορεί να είναι καρκινογόνο και με την κατάποση, ενώ πραγματοποιείται δρομολόγηση θεώρησης του εξασθενούς χρωμίου ως καρκινογόνου ουσίας μέσω της κατανάλωσης ρυπασμένου με αυτό ύδατος. Επίσης, κρίθηκε βάσιμη και αναγκαία η αναθεώρηση της νομοθεσίας σχετικά με το πόσιμο νερό και της θέσπισης αυτόνομων ορίων για το εξασθενές χρώμιο. Υπήρξε δε συμφωνία, ότι τα υπάρχοντα διεθνή όρια για το ολικό χρώμιο, τα οποία αντιστοιχούν σε 100 µg/L στις ΗΠΑ (EPA), 50 µg/L στην ΕΕ (Οδηγία για το Πόσιμο Νερό) και 50 µg/L από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO), δεν αποτελούν εγγύηση για την προστασία της δημόσιας υγείας^[3].

Σύμφωνα με τις ενέργειες που προωθούνται από το Εθνικό Κέντρο Περιβαλλοντικής Υγείας του Υπουργείου Υγείας των Η.Π.Α, θεωρείται ότι τα σχετικά νομοθετικά όρια με το πόσιμο νερό οφείλουν να λαμβάνουν υπόψιν την ηλικία και τις ευαισθησίες διαφόρων ευπαθών ομάδων του πληθυσμού που εκτίθεται σε καρκινογόνες ουσίες. Ακολούθως, έχει υποβληθεί πρόταση της Υπηρεσίας Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA) της Καλιφόρνια σχετικά με τη θέσπιση αυτόνομων και αυστηρών ορίων για το εξασθενές χρώμιο.

1.9 Νομοθετικό πλαίσιο (Ευρωπαϊκή και Εθνική νομοθεσία)

Στην κοινοτική νομοθεσία, δίνεται ιδιαίτερη βαρύτητα σε θέματα περιβάλλοντος και παρέχονται οι κανόνες και η απαραίτητη πληροφόρηση για την εξεύρεση λύσεων και επιλογών φιλικών προς το

περιβάλλον. Η σχετική κοινοτική νομοθεσία, σχετίζεται με την σταθερή, διαρκή και συντηρητική διαχείριση των φυσικών πόρων με παράλληλη όμως θεσμοθέτηση του βασικού πλαισίου για την ολοκληρωμένη καταπολέμηση της ρύπανσης, την προληπτική δράση αναφορικά με τη διαχείριση των αποβλήτων και τη διασφάλιση της ποιότητας και υγείας του αστικού περιβάλλοντος.

Τα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης υποχρεούνται να ενσωματώνουν στην εθνική τους νομοθεσία τις σχετικές Οδηγίες τις οποίες εκδίδει το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο. Έτσι, η Ελληνική νομοθεσία περιλαμβάνει νομοθετικές διατάξεις και υπουργικές αποφάσεις οι οποίες εναρμονίζονται με το κοινοτικό νομοθετικό πλαίσιο και περιλαμβάνουν μέτρα, όρους, διαδικασίες και προϋποθέσεις που διέπουν, αναλόγως των ειδικών χαρακτηριστικών και ιδιαιτεροτήτων, τις εγχώριες πρακτικές διαχείρισης των στερεών αποβλήτων. Η ελληνική νομοθεσία, η οποία αφορά τη διαχείριση, επεξεργασία και διάθεση των στερεών αποβλήτων, περιλαμβάνεται στα αντίστοιχα τεύχη των φύλλων της Εφημερίδας της Κυβερνήσεως (ΦΕΚ).

Στη συνέχεια παρατίθεται πίνακας με συνοπτική περιγραφή των νομοθετημένων ορίων μέσω Οδηγιών και Αποφάσεων και Κανονισμών της Ε.Ε., της Ελλάδας και των Η.Π.Α, αναφορικά με το χρώμιο και ειδικότερα την εξασθενή του μορφή.

Πίνακας 1.2

Συνοπτική περιγραφή της ισχύουσας νομοθεσίας για το εξασθενές Χρώμιο ^[E6]

Οδηγία 76/464/ΕΚ	Περί ρυπάνσεως που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που εκχέονται στο υδάτινο περιβάλλον της Κοινότητας
Οδηγία 80/68/ΕΟΚ	Περί προστασίας των υπογείων υδάτων από τη ρύπανση που προέρχεται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες
Οδηγία 91/689/ΕΟΚ	Περί επικίνδυνων αποβλήτων
Οδηγία 94/62/ΕΚ	Περί συσκευασιών και απορριμμάτων από συσκευασίες
Οδηγία 96/61/ΕΚ (IPPC)	Για την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης
Οδηγία 98/83/ΕΚ	Σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης
Οδηγία 2000/53/ΕΚ	Για τα οχήματα στο τέλος του κύκλου ζωής τους
Οδηγία 2002/95/ΕΚ	Σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού
Απόφαση 2000/479/ΕΚ (EPER)	Περί υιοθέτησης ενός ευρωπαϊκού μητρώου ρυπογόνων εκπομπών
Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1907/2006	Για την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων (REACH), για την ίδρυση του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Χημικών Προϊόντων, καθώς και για την τροποποίηση διάφορων σχετικών Οδηγιών
ΚΥΑ 4859/726/2001	Περί μέτρων και περιορισμών για την προστασία του υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα περί καθορισμού οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον

	κατάλογο ΙΙ της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976
ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103	Τροποποίηση και συμπλήρωση της Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 «καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας των νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976 (Α/15)»
ΚΥΑ 20488/2010	Καθορισμός ποιοτικών περιβαλλοντικών προτύπων στον ποταμό Ασωπό και οριακών τιμών εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στη λεκάνη απορροής του Ασωπού
ΚΥΑ 145116/02-02-2011	Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις
Occupational Safety and Health Administration (OSHA)	Οργανισμός του Υπουργείου Εργασίας των ΗΠΑ σχετικά με την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία
U.S. Environmental Protection Agency (EPA)	Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ
Οργανισμός NIOSH	Εθνικό Ίδρυμα του Υπουργείου Υγείας των Ηνωμένων Πολιτειών για την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία

ΟΔΗΓΙΑ 76/464/ΕΚ του Συμβουλίου περί ρυπάνσεως που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που εκχέονται στο υδάτινο περιβάλλον της Κοινότητας^[13]

Η συγκεκριμένη Οδηγία του Συμβουλίου υιοθετήθηκε στις 4 Μαΐου 1976 και ο βασικός της στόχος είναι η απομάκρυνση των επικίνδυνων και τοξικών χημικών ενώσεων από το υδατικό περιβάλλον. Η εν λόγω Οδηγία ταξινομεί τις χημικές ενώσεις σε δύο διαφορετικές κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει χημικές ουσίες, οι οποίες βασίζονται στην τοξικότητά τους, στην εμμονή τους και στη βιοσυσσώρευσή τους. Εξαιρούνται, βέβαια, οι χημικές ενώσεις που είναι βιολογικά αβλαβείς είτε μπορούν να μετατραπούν σε χημικές ενώσεις που δεν είναι βλαβερές. Το εξασθενές χρώμιο ανήκει στη δεύτερη κατηγορία χημικών ενώσεων που έχουν επιβλαβή επίδραση στο υδάτινο περιβάλλον, η οποία δύναται εντούτοις να περιοριστεί σε μία συγκεκριμένη περιοχή και επίσης εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά και την τοποθεσία των συγκεκριμένων υδάτων. Επίσης, σύμφωνα με την παρούσα, όλα τα κράτη μέλη υποχρεούνται να μειώσουν τη ρύπανση στα ύδατα εφαρμόζοντας οικονομικές μεθόδους οι οποίες χρησιμοποιούν τις τελευταίες τεχνικές εξελίξεις. Κάθε μέλος πρέπει να γνωστοποιεί στο αρμόδιο συμβούλιο, που είναι η αρμόδια Αρχή, τη μέθοδο που θα ακολουθήσει. Επίσης, η αρμόδια

Αρχή μπορεί να προτείνει και να παρακολουθεί τη μέθοδο περιορισμού των βλαβερών ουσιών, συμπεριλαμβανομένου και του χρωμίου, του κάθε μέλους. Ανάλογα με την περίπτωση, ένα ή περισσότερα κράτη μέλη μπορούν ατομικά ή από κοινού να λάβουν αυστηρότερα μέτρα από τα προβλεπόμενα της παρούσας Οδηγίας.

Οδηγία 80/68/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 17ης Δεκεμβρίου 1979 περί προστασίας των υπογείων υδάτων από τη ρύπανση που προέρχεται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες^[13]

Η παρούσα Οδηγία έχει σκοπό την πρόληψη της ρύπανσης των υπογείων υδάτων από διάφορες επικίνδυνες ουσίες, συμπεριλαμβανομένου και του χρωμίου, οι οποίες απαριθμούνται στους καταλόγους I και II του Παραρτήματος, και τη μείωση των συνεπειών της σημερινής ρύπανσης που προκαλούν.

Ο κατάλογος II περιλαμβάνει τις ουσίες και τις κατηγορίες ουσιών που ανήκουν στις οικογένειες και ομάδες ουσιών, οι οποίες θα μπορούσαν να έχουν βλαπτικό αποτέλεσμα για τα υπόγεια ύδατα.

Για τη διασφάλιση του στόχου αυτού, τα κράτη μέλη οφείλουν να λαμβάνουν τα κατάλληλα μέτρα που κρίνουν αναγκαία έτσι ώστε να περιοριστεί η εισαγωγή των ουσιών που αναφέρονται στον κατάλογο II στα υπόγεια ύδατα και κατά συνέπεια να αποφευχθεί η επικείμενη ρύπανση. Ειδικότερα, υποχρεούνται να παρεμποδίσουν την απόρριψη των ουσιών που αναφέρονται στον κατάλογο I και να περιορίσουν την απόρριψη των ουσιών που αναφέρονται στον κατάλογο II. Επίσης, οφείλεται να πραγματοποιείται καταγραφή των αδειών απόρριψης των ουσιών του καταλόγου I και των άμεσων απορρίψεων των ουσιών του καταλόγου II που έχουν πραγματοποιηθεί στα υπόγεια ύδατα.

Το διαθέσιμο χρονικό διάστημα που δίδεται στα κράτη μέλη προς εφαρμογή των όρων της παρούσας Οδηγίας, αντιστοιχεί σε δύο έτη από την ημερομηνία έκδοσής της.

Τέλος, ειδικά για την Ελληνική Δημοκρατία, η οποία επρόκειτο να γίνει μέλος της Ευρωπαϊκής Οικονομικής Κοινότητας την 1η Ιανουαρίου 1981, κρίθηκε αναγκαία η παράταση της προθεσμίας που παραχωρείται στα κράτη μέλη για να θέσουν σε ισχύ τις νομοθετικές, κανονιστικές και διοικητικές διατάξεις που είναι αναγκαίες για να συμμορφωθούν με την παρούσα Οδηγία, από δύο σε τέσσερα χρόνια, δεδομένης της ανεπάρκειας της τεχνικής και διοικητικής υποδομής της.

Οδηγία 91/689/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 12ης Δεκεμβρίου 1991 για τα επικίνδυνα απόβλητα^[13]

Η Οδηγία 91/689 καταρτίζεται δυνάμει της παραγράφου 2 του άρθρου 2 της οδηγίας 75/442/ΕΟΚ και έχει ως αντικείμενο την προσέγγιση των νομοθεσιών των κρατών μελών σχετικά με την ελεγχόμενη διαχείριση των επικίνδυνων αποβλήτων.

Με βάση την παρούσα Οδηγία, τα κράτη μέλη οφείλουν να λαμβάνουν τα αναγκαία μέτρα προκειμένου:

- Να απαιτείται η καταγραφή και η αναγνώριση των επικίνδυνων αποβλήτων σε κάθε τοποθεσία όπου γίνεται η απόθεση (απόρριψη) τους.
- Να απαιτείται από τους φορείς και τις επιχειρήσεις που διαθέτουν, αξιοποιούν, συλλέγουν ή μεταφέρουν επικίνδυνα απόβλητα, να μην αναμειγνύουν τις διάφορες κατηγορίες επικίνδυνων αποβλήτων, ούτε να αναμειγνύουν επικίνδυνα με μη επικίνδυνα απόβλητα, στις περισσότερες των περιπτώσεων.
- κατά τη συλλογή, τη μεταφορά και την προσωρινή αποθήκευση των αποβλήτων, αυτά να είναι καταλλήλως συσκευασμένα και η επισήμανσή τους να γίνεται σύμφωνα με τους ισχύοντες διεθνείς και κοινοτικούς κανόνες.

Επίσης, η εν λόγω Οδηγία θεσπίζει μέτρα για την ασφαλή μεταφορά των επικίνδυνων αποβλήτων εφόσον αυτό απαιτείται, συμβουλεύει τα κράτη μέλη να προβούν στις κατάλληλες ενέργειες σε περίπτωση έκτακτης ανάγκης προκειμένου τα επικίνδυνα απόβλητα να μην αποτελέσουν απειλή κατά του πληθυσμού ή του περιβάλλοντος και γενικότερα στοχεύει στην ορθή διαχείριση των επικίνδυνων αποβλήτων.

Τέλος, ως επικίνδυνα απόβλητα θεωρούνται και οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου.

Οδηγία 94/62/ΕΚ Περί συσκευασιών και απορριμμάτων από συσκευασίες^[13]

Με την παρούσα οδηγία της 20^{ης} Δεκεμβρίου 1994 αποσκοπείται η εναρμόνιση των εθνικών μέτρων που αφορούν τη διαχείριση των συσκευασιών και των απορριμμάτων συσκευασίας, προκειμένου,

αφενός, να προληφθούν και να μειωθούν οι σχετικές επιπτώσεις τους επί του περιβάλλοντος όλων των χωρών της Κοινότητας καθώς και των τρίτων χωρών, επιτυγχάνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο υψηλό επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος, και, αφετέρου, να διασφαλισθεί η λειτουργία της εσωτερικής αγοράς και να αποφευχθούν εμπόδια στο εμπόριο καθώς και στρεβλώσεις και περιορισμοί του ανταγωνισμού στο χώρο της κοινότητας.

Για τον ανωτέρω σκοπό με την οδηγία θεσπίζονται μέτρα τα οποία έχουν ως πρώτη προτεραιότητα την πρόληψη δημιουργίας απορριμμάτων συσκευασιών ή στην επαναχρησιμοποίηση των συσκευασιών ή στην ανακύκλωση αυτών και τη δημιουργία άλλων μορφών ανάκτησης των απορριμμάτων συσκευασίας με τελικό σκοπό τη μείωση της συνολικής διάθεσης του είδους αυτού των απορριμμάτων.

Με την παρούσα οδηγία καλύπτονται όλες οι διατιθέμενες συσκευασίες στην αγορά της κοινότητας και όλα τα απορρίμματα συσκευασίας που προέρχονται από τη βιομηχανία, το εμπόριο, τα γραφεία, τα καταστήματα, τις υπηρεσίες, τα νοικοκυριά ή οποιαδήποτε άλλη πηγή ανεξάρτητα από τα υλικά της κατασκευής των. Η Οδηγία ισχύει με την επιφύλαξη των διατάξεων της οδηγίας 91/689/ΕΟΚ σχετικά με τα επικίνδυνα απόβλητα, καθώς και με την επιφύλαξη των υφιστάμενων ποιοτικών απαιτήσεων σχετικά με την ασφάλεια, την προστασία της υγείας και τις απαιτήσεις περί μεταφοράς.

Εκτός των ανωτέρω, στο Άρθρο 11 της παρούσας περιλαμβάνονται τα επίπεδα τιμών συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στις συσκευασίες, ήτοι μολύβδου, καδμίου, υδραργύρου, χρωμίου κλπ. Συνεπώς, τα κράτη μέλη οφείλουν να εξασφαλίσουν ότι το άθροισμα των επιπέδων συγκέντρωσης μολύβδου, καδμίου, υδραργύρου και εξασθενούς χρωμίου στις συσκευασίες ή στα στοιχεία των συσκευασιών, δεν πρέπει να υπερβαίνει τις ακόλουθες τιμές:

Τα 600 ppm κατά βάρος έως τις 30 Ιουνίου 1998, τα 250 ppm κατά βάρος έως τις 30 Ιουνίου 1999 και τα 100 ppm κατά βάρος, έως τις 30 Ιουνίου 2001.

Οδηγία 96/61/ΕΚ για την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης (IPPC)^[13]

Η νομοθετική Οδηγία 96/61/ΕΚ της Ευρωπαϊκής Ένωσης ανήκει στην υφιστάμενη κοινοτική νομοθεσία περί της ολοκληρωμένης πρόληψης και έλεγχου της ρύπανσης και υιοθετήθηκε στις 24 Σεπτεμβρίου 1996.

Η Οδηγία βρίσκεται σε εφαρμογή στην χώρα μας από τον Οκτώβριο του 1999. Στόχος της εν λόγω Οδηγίας, η οποία είναι γνωστή και ως Οδηγία IPPC (Integrated Pollution Prevention), είναι η ολοκληρωμένη πρόληψη και ο έλεγχος της ρύπανσης που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες βιομηχανικές δραστηριότητες. Με βάση την πρόγνωση και τη λήψη κατάλληλων μέτρων, επιδιώκει την επίτευξη ενός υψηλού επιπέδου προστασίας και αποκατάστασης του περιβάλλοντος από τα επικίνδυνα χημικά τοξικά προϊόντα. Επίσης, η συγκεκριμένη Οδηγία προβλέπει το συνδυασμό της οικονομικής ευημερίας των επιχειρήσεων μέσω της μείωσης της σπατάλης των φυσικών πόρων, της ενέργειας, καθώς και τον περιορισμό των εκπομπών επικίνδυνων ουσιών χημικού και τοξικού τύπου. Ειδικότερα, στους βασικούς στόχους της Οδηγίας, συμπεριλαμβάνονται τα εξής:

- Η ολοκληρωμένη πρόληψη και ο έλεγχος της ρύπανσης που προκαλείται εκ των δραστηριοτήτων του Παραρτήματος Ι.
- Η εισαγωγή του θεσμού των Βέλτιστων Διαθέσιμων Τεχνικών (ΒΔΤ) προς επίτευξη του στόχου της επίλυσης του προβλήματος της ρύπανσης του περιβάλλοντος μέσω πρόληψης στην πηγή.
- Ο καθορισμός των βασικών αρχών των θεμελιωδών υποχρεώσεων (Άρθρο 3) των βιομηχανιών οι οποίες πρέπει να ακολουθούνται για την σωστή και νόμιμη λειτουργία τους.
- Η θέσπιση συστήματος αδειοδότησης και παράθεσης των σχετικών απαιτούμενων προϋποθέσεων που οφείλεται να πληρούνται για την έκδοση της κάθε άδειας. Επίσης, ο καθορισμός των υποχρεώσεων των κρατών-μελών (Άρθρο 5), του περιεχομένου της αίτησης αδειας (Άρθρο 6), της ολοκληρωμένης προσέγγισης της έκδοσης αδειών (Άρθρο 7) και η πρόβλεψη του τρόπου πρόσβασης του κοινού στις πληροφορίες και η συμμετοχή του στη διαδικασία χορήγησης των αδειών.
- Η πρόβλεψη του τρόπου ανταλλαγής πληροφοριών μεταξύ των κρατών-μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης αλλά και των ενδιαφερόμενων βιομηχανικών κλάδων και του περιεχομένου αυτής της πληροφόρησης (διαθέσιμες οριακές τιμές εκπομπής ανά κατηγορία δραστηριοτήτων του Παραρτήματος Ι κλπ. - Άρθρο 16), καθώς επίσης και η σχετική μέριμνα των διασυννοριακών επιπτώσεων (Άρθρο 17).

Η τήρηση της δέσμευσης όλων των σχετικών βιομηχανικών μονάδων επεξεργασίας και χρήσης ενώσεων εξασθενούς χρωμίου σχετικά με την απομάκρυνση του χρωμίου, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι δυσμενείς συνέπειες στους ζώντες οργανισμούς από την έκθεσή τους σε αυτό. Η τυχόν παράβαση της εν λόγω διάταξης, δύναται να επιφέρει ακόμα

και τη διακοπή λειτουργίας της συγκεκριμένης βιομηχανικής μονάδας.

ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης^[13]

Η παρούσα Οδηγία αφορά την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης. Στόχος της αποτελεί η προστασία της ανθρώπινης υγείας από τις δυσμενείς επιπτώσεις που οφείλονται στη μόλυνση του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, εξασφαλίζοντας την υγιεινή και την καθαρότητα.

Μέσω της Οδηγίας 98/83/ΕΚ, θεσπίζεται ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό η συγκέντρωση των 50 µg/L. Στην Ελλάδα η εναρμόνιση της Οδηγίας 98/83 στο εθνικό δίκαιο πραγματοποιείται με την ΚΥΑ Υ2/2600/2001 - ΦΕΚ 892 Β'/11-7-01. Ωστόσο, δεν ορίζεται ανώτατο επιτρεπτό όριο ειδικά για το εξασθενές χρώμιο.

ΟΔΗΓΙΑ 2000/53/ΕΚ του Συμβουλίου για τα οχήματα στο τέλος του κύκλου ζωής τους (End of Life Vehicles)^[13]

Η Οδηγία (2000/53/ΕΚ - ELV) για τα οχήματα στο τέλος του κύκλου ζωής τους, καθορίζει τα μέτρα εκείνα τα οποία αποσκοπούν πρώτον, στην πρόληψη της δημιουργίας αποβλήτων από οχήματα και δεύτερον, στην επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση και άλλες μορφές ανάκτησης οχημάτων στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Άμεση συνέπεια αυτών, είναι η μείωση της ποσότητας των προς διάθεση αποβλήτων, καθώς και η βελτίωση της περιβαλλοντικής επίδοσης όλων των σχετικών, με τον κύκλο ζωής των οχημάτων και την επεξεργασία τους στο τέλος του κύκλου ζωής τους, οικονομικών φορέων. Η νομοθετική Οδηγία εστιάζεται σε τέσσερα βαρέα μέταλλα, ήτοι μόλυβδο, υδράργυρο, κάδμιο και εξασθενές χρώμιο, των οποίων η χρήση οφείλει να καταργηθεί σε όλα τα οχήματα που διατίθενται προς πώληση και κυκλοφορία στην Ευρωπαϊκή Ένωση από την 1 Ιουλίου 2003, με εξαίρεση ορισμένων περιπτώσεων. Ειδικότερα, η χρήση των εν λόγω βαρέων μετάλλων θα επιτρέπεται μόνο σε ορισμένες εφαρμογές σύμφωνα με τακτικά αναθεωρούμενο κατάλογο. Ο εν λόγω περιορισμός αποσκοπεί να εξασφαλίσει ότι τα συγκεκριμένα βαρέα μέταλλα δεν θα καταλήγουν απόβλητα τεμαχισμού και επίσης δεν θα αποτεφρώνονται αλλά ούτε θα καταλήγουν σε χωματερές.

ΟΔΗΓΙΑ 2002/95/ΕΚ σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (RoHS Restriction of Hazardous substances)^[13]

Η οδηγία RoHS (2002/95/ΕΚ), αποτελεί μία προσπάθεια μείωσης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων λόγω αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (WEEE), μέσω περιορισμού της χρήσης επικίνδυνων ουσιών κατά την κατασκευή σχετικών προϊόντων. Στόχος των μέτρων αυτών είναι η προστασία της ανθρώπινης υγείας και η περιβαλλοντικώς ορθή αξιοποίηση και διάθεση των αντίστοιχων αποβλήτων που προκύπτουν. Ειδικότερα, τα κράτη μέλη υποχρεούνται να εξασφαλίσουν ότι, από την 1η Ιουλίου 2006, ο νέος ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός που θα διατίθεται στην αγορά, δεν θα περιέχει μόλυβδο, υδράργυρο, κάδμιο, εξασθενές χρώμιο, πολυβρωμοδιφαινύλια (PBB) ή πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες (PBDE). Εξαίρεση της παρούσης αποτελεί η χρήση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) ως αντιδιαβρωτικό μέσο του ανθρακούχου χάλυβα των συστημάτων ψύξης των ψυγείων απορρόφησης.

ΑΠΟΦΑΣΗ 2000/479/ΕΚ περί υιοθέτησης ενός ευρωπαϊκού μητρώου ρυπογόνων εκπομπών (EPER)^[13]

Η νομοθετική απόφαση 2000/479/ΕΚ της Επιτροπής της 17ης Ιουλίου 2000, σχετίζεται με την υιοθέτηση ενός ευρωπαϊκού μητρώου ρυπογόνων εκπομπών σύμφωνα με το άρθρο 15 της Οδηγίας 96/61/ΕΚ του Συμβουλίου σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο ρύπανσης. Αναλυτικότερα, τα βασικά σημεία της παρούσας Απόφασης είναι τα εξής:

- Τα κράτη μέλη οφείλουν να υποβάλλουν στην Επιτροπή έκθεση σχετικά με τις εκπομπές όλων των συγκεκριμένων μονάδων παραγωγής που εκτελούν μια ή περισσότερες δραστηριότητες, όπως αναφέρονται στο παράρτημα Ι της οδηγίας 96/61/ΕΚ.
- Η εν λόγω έκθεση οφείλει να περιλαμβάνει τις εκπομπές στην ατμόσφαιρα και στα ύδατα για όλους τους ρύπους εκείνους οι οποίοι υπερβαίνουν τις οριακές τιμές κατωφλίου, συμπεριλαμβανομένου και του Cr και των παραγώγων του, οι οποίες προσδιορίζονται στο παράρτημα Α1 της παρούσας Απόφασης.

Επίσης, τα κράτη μέλη οφείλουν να παρέχουν στην Επιτροπή μια γενική έκθεση, στην οποία θα καταγράφονται τα εθνικά σύνολα όλων των αναφερομένων εκπομπών ανά κατηγορία πηγών, με την κύρια

δραστηριότητα του παραρτήματος I και τον αντίστοιχο κωδικό NOSE-P, όπως αναφέρεται στο παράρτημα A3.

ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 για την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων (REACH) και για την ίδρυση του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Χημικών Προϊόντων καθώς και για την τροποποίηση της Οδηγίας 1999/45/ΕΚ και για την κατάργηση του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθμ. 793/93 του Συμβουλίου και του κανονισμού (ΕΚ) αριθμ. 1488/94 της Επιτροπής καθώς και της Οδηγίας 76/769/ΕΟΚ του Συμβουλίου και των Οδηγιών της Επιτροπής 91/155/ΕΟΚ, 93/67/ΕΟΚ, 93/105/ΕΚ και 2000/21/ΕΚ.^[13]

Ο Κανονισμός REACH αποτελεί έναν νέο ευρωπαϊκό Κανονισμό σχετιζόμενο με τα χημικά και την ασφαλή τους χρήση, ενώ τέθηκε σε ισχύ την 1η Ιουνίου 2007. Ασχολείται με την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών ουσιών. Σκοπός του παρόντος κανονισμού είναι η εξασφάλιση ενός υψηλού επιπέδου προστασίας της υγείας του ανθρώπου και του περιβάλλοντος, συμπεριλαμβανομένης της προαγωγής εναλλακτικών μεθόδων αξιολόγησης των επικίνδυνων ουσιών, καθώς και της ελεύθερης κυκλοφορίας των ουσιών εντός της εσωτερικής αγοράς, με παράλληλη ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας και της καινοτομίας. Ο παρών κανονισμός βασίζεται στην αρχή ότι αποτελεί ευθύνη των παραγωγών, των εισαγωγέων και των μεταγενέστερων χρηστών να εξασφαλίζουν ότι οι ουσίες που παρασκευάζουν, διαθέτουν στην αγορά, ή χρησιμοποιούν, δεν είναι επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Οι δε διατάξεις του στηρίζονται στην αρχή της προφύλαξης.

Ο στόχος του νομοθετικού Κανονισμού REACH δύναται να επιτευχθεί μέσω έγκαιρης ταυτοποίησης των εγγενών ιδιοτήτων των χημικών ουσιών. Τα οφέλη του συστήματος REACH αναμένονται να αποδοθούν σταδιακά, με την εισαγωγή όλο και περισσότερων χημικών ουσιών στον εν λόγω νομοθετικό Κανονισμό.

Ο κανονισμός REACH, σχετικά με τη διαχείριση των κινδύνων που προκύπτουν από τις χημικές ουσίες, αποδίδει μεγαλύτερη ευθύνη στη βιομηχανία και παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ασφαλή χρήση των ουσιών αυτών. Οι κατασκευαστές και οι εισαγωγείς έχουν την ευθύνη της συλλογής των πληροφοριών περί των ιδιοτήτων των χημικών ουσιών, οι οποίες θα επιτρέπουν τον ασφαλή χειρισμό τους, καθώς επίσης και της καταγραφής των στοιχείων σε μια κεντρική βάση δεδομένων που θα διαχειρίζεται ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων (ECHA) στο Ελσίνκι, ο οποίος θα ενεργεί ως το

κεντρικό σημείο του συστήματος REACH. Ο ρόλος αυτού του κέντρου είναι η διαχείριση των βάσεων δεδομένων που απαιτούνται για τη λειτουργία του συστήματος, ο συντονισμός της αξιολόγησης των ύποπτων χημικών ουσιών και η διεύθυνση μίας δημόσιας και έγκυρης βάσης δεδομένων, η οποία να παρέχει στους καταναλωτές και στους επαγγελματίες τη δυνατότητα πρόσβασης σε πληροφορίες σχετικές με την επικινδυνότητα των τοξικών χημικών ουσιών τις οποίες πρόκειται να επεξεργασθούν. Ο κανονισμός απαιτεί, επίσης, την σταδιακή αντικατάσταση των επικίνδυνων χημικών, υπό την προϋπόθεση ότι έχουν αναπτυχθεί οι κατάλληλες εναλλακτικές λύσεις. Στο Παράρτημα XVII του Κανονισμού θέτονται οι περιορισμοί στην παραγωγή, τη διάθεση στην αγορά και τη χρήση ορισμένων επικίνδυνων ουσιών, παρασκευασμάτων και αντικειμένων. Στο σημείο 47, αναγράφεται ότι η κονία και τα παρασκευάσματα κονίας δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται ή να διατίθενται στην αγορά, εάν περιέχουν, όταν ενυδατωθούν, άνω του 0.0002 % διαλυτού χρωμίου VI επί του συνολικού βάρους της κονίας επί ξηρού. Επίσης, στο Προσάρτημα I του κανονισμού, Σημείο 28 (καρκινογόνες ουσίες: κατηγορία 1), όπου αναγράφονται όλες οι καρκινογόνες ουσίες, αναφέρεται και το τριοξειδίο του χρωμίου (VI), ένωση στην οποία το χρώμιο κατέχει οξειδωτική βαθμίδα +6, δηλαδή είναι εξασθενές. Στο Προσάρτημα II, σημείο 28 - κατηγορία 2, αναφέρονται ως καρκινογόνες όλες οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, εξαιρουμένων ελάχιστων περιπτώσεων εκ των οποίων και το χρωμικό βάριο. Εν συνεχεία του ιδίου Προσαρτήματος, αναφέρονται ως καρκινογόνες ουσίες το χρωμικό χρώμιο και το διχλωριούχο χρωμυλιοξυχλωριούχο χρώμιο.

ΚΥΑ 4859/726/2001 (ΦΕΚ Β' 253) περί μέτρων και περιορισμών για την προστασία του υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα περί καθορισμού οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο II της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976^[13]

Στην Ελλάδα, σύμφωνα με την Κοινή Υπουργική Απόφαση 4859/726, λαμβάνονται μέτρα και περιορισμοί σχετικά με την προστασία του υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορίζονται οι οριακές τιμές ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο 2 της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976. Η παρούσα Απόφαση εφαρμόζεται στα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα και στα εσωτερικά παράκτια ύδατα. Οι εν λόγω οριακές τιμές, οφείλουν να εφαρμόζονται από τις βιομηχανικές μονάδες της Ελλάδας, οι οποίες διαχειρίζονται επικίνδυνα απόβλητα.

Με την ΚΥΑ 4859/726, ρυθμίζονται οι εκπομπές ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών τα οποία διατίθενται σε υδάτινους αποδέκτες. Ειδικότερα, οι συγκεντρώσεις αυτών σε ολικό Cr κυμαίνονται ανάλογα με τον αποδέκτη, ήτοι λίμνη, ποτάμι και παράκτια ύδατα, από 0.6 έως 3 mg/L. Αντίστοιχα όρια εκπομπών των βιομηχανικών ρύπων δύναται να καθοριστούν και από τις Νομαρχιακές Αυτοδιοικήσεις. Ειδικά για το εξασθενές χρώμιο στα υγρά απόβλητα, το θεσπισμένο όριο κυμαίνεται από 0.3 έως 1 mg/L, ενώ δεν υπάρχει ακόμα αντίστοιχο όριο για το έδαφος.

Επίσης, στην περίπτωση της επεξεργασίας των υδάτων εκτός της βιομηχανικής μονάδας, η Απόφαση προτείνει την πραγματοποίηση δειγματοληψίας στον τόπο απόρριψης του μολυσμένου νερού. Σε περίπτωση παραβίασης της σχετικής Οδηγίας, οφείλουν λαμβάνονται μέτρα και κυρώσεις από το αρμόδιο Υπουργείο ΠΕΧΩΔΕ. Το ΥΠΕΧΩΔΕ είναι επίσης το αρμόδιο υπουργείο για τον έλεγχο, την επιτήρηση τήρησης των οριακών τιμών και τη σχετική ενημέρωση της Επιτροπής Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων.

ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103 (ΦΕΚ 1866/Β/03) - Τροποποίηση και συμπλήρωση της Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 «καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας των νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976 (Α/15)»^[13]

Με την παρούσα ΚΥΑ, καθορίζονται τα ανώτατα όρια εκπομπής (ELV) σχετικά με τη διάθεση υγρών αποβλήτων βιομηχανικών εγκαταστάσεων. Ειδικότερα για το εξασθενές χρώμιο, τα επιτρεπτά όρια αντιστοιχούν σε 1.0 mg/L μηνιαίως και 2.0 mg/L ημερησίως για ποτάμια, σε 0.6 mg/L μηνιαίως και 1.2 mg/L ημερησίως για λίμνες και σε 1.5 mg/L μηνιαίως και 3.0 mg/L ημερησίως για τα παράκτια νερά. Σημειώνεται, ότι το όριο του ποιοτικού στόχου για τα επιφανειακά ύδατα της χώρας, σχετικά με το ολικό χρώμιο, είναι τα 50 µg/L (άρθρο παρ. 4.1 πίνακας 5 της απόφασης).

ΚΥΑ 20488/2010 (ΦΕΚ Β´749 /31.5.2010) - Καθορισμός ποιοτικών περιβαλλοντικών προτύπων στον ποταμό Ασωπό και οριακών τιμών εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στη λεκάνη απορροής του Ασωπού^[13]

Με την Κοινή Υπουργική Απόφαση υπ’ αριθμόν 20488, όπως δημοσιεύτηκε στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, αριθμός φύλλου 749, 31 Μαΐου 2010, Τεύχος Β´,

θεσπίζονται οριακές τιμές εκπομπών ουσιών στα απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανικές και λοιπές δραστηριότητες που αναπτύσσονται εντός της λεκάνης απορροής του ποταμού Ασωπού. Στον Πίνακα 5 του Παραρτήματος Β, ορίζονται και ως ανώτατα όρια για το εξασθενές χρώμιο τα 30 µg/L και για το ολικό χρώμιο τα 200 µg/L. Επίσης, στον πίνακα 2 του Παραρτήματος Α, περιλαμβάνονται τα θεσπισμένα Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ) σε επίπεδο Ευρωπαϊκής Ένωσης (Οδηγία 2008/105/ΕΚ). Τα ισχύοντα για το χρώμιο περιλαμβάνονται στον Πίνακα 1.3.

Πίνακας 1.3
Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ)

Παράμετρος	Μονάδα	Ετήσια Συγκέντρωση	Μέση	Μέγιστη Επιτρεπόμενη Συγκέντρωση
Χρώμιο Ολικό	µg/L	23 (<40mgCaCO ₃ /l) 42 (40-50mgCaCO ₃ /l) 50 (>50mg CaCO ₃ /l)		110
Χρώμιο VI	µg/L	3		11

ΚΥΑ 145116/02-02-2011 (ΦΕΚ Β΄ 354/2011) Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις^[13]

Με την Κοινή Υπουργική Απόφαση υπ' αριθμόν 145116 "Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις", όπως δημοσιεύτηκε στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, αριθμός φύλλου 354, 8 Μαρτίου 2011, Τεύχος Β, ορίζεται στον Πίνακα 4 του Παραρτήματος ΙΙ, ως μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση για το χρώμιο τα 0.1 mg/L.

Occupational Safety and Health Administration^[13]

Σύμφωνα με τον οργανισμό OSHA, ο οποίος εντάσσεται στο Υπουργείο Εργασίας των Ηνωμένων Πολιτειών και σχετίζεται με την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία, εκδόθηκε επιτρεπόμενο όριο έκθεσης (PEL) για το εξασθενές χρώμιο στις 28 Φλεβάρη του 2006. Σύμφωνα με το παρόν όριο, ο οργανισμός μειώνει το ανώτατο όριο έκθεσης των εργαζομένων στο εξασθενές χρώμιο εντός εργασιακών χώρων, στα 5 µg ανά κυβικό μέτρο (m³) αέρα κατά τη διάρκεια ενός 8ώρου. Η συγκεκριμένη δραστική μείωση του ανώτατου ορίου,

επηρεάζει κάθε βιομηχανική διαδικασία η οποία θα μπορούσε να προκαλέσει εκπομπή εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) στον αέρα, όπως επιχρωμίωση, προσθήκη χρωμικών ως αντιδιαβρωτικό σε πάσης φύσεως επικαλύψεις επιφανειών, επιμετάλλωση επιφανειών με απόθεση χρωμικών χρήση χρωμικού οξέος, απελευθέρωση σωματιδίων κατά τη διάρκεια της τήξης του μεταλλεύματος χρωμικού σιδήρου, συγκόλληση, καθώς και νέες κατεργασίες των υλικών που περιέχουν χρώμιο. Το όριο αυτό ισχύει για όλες τις μορφές του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), συμπεριλαμβανομένων του τριοξειδίου του χρωμίου, του χρωμικού οξέος και των χρωμικών. Ο OSHA θέτει το αυστηρότερο αυτό όριο για το εξασθενές χρώμιο, βασισμένος στο γεγονός ότι η εισπνοή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) είναι αναμφισβήτητα καρκινογόνος για τον ανθρώπινο οργανισμό. Επίσης, απαιτεί προμήθεια κατάλληλου προσωπικού ρουχισμού και γενικότερου εξοπλισμού, σε περίπτωση επικείμενης δερματικής, αναπνευστικής ή οπτικής έκθεσης σε εξασθενές χρώμιο. Τέλος, ο οργανισμός παρέχει στους εργαζομένους ιατρικές εξετάσεις ανά τακτά χρονικά διαστήματα όπως και στο τέλος της καριέρας τους.

U.S. Environmental Protection Agency^[13]

Σύμφωνα με τους κανονισμούς της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ έχουν θεσπιστεί τα εξής:

- Για τις υδατοδιαλυτές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), όπως το CrO₃, η τιμή κατώτατου ορίου (Threshold Limit Value-TLV) είναι 50 μg/m³ (ως Cr)
- Για αδιάλυτες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) το TLV¹ είναι 10 μg/m³.
- Για τα εισπνεόμενα σωματίδια (particulates) εξασθενούς χρωμίου δίδεται το όριο RfC 0.1 μg/m³, βασισμένο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια.
- Για τα εισπνεόμενα σωματίδια (chromic acid mists and dissolved Cr(VI)), δίδεται το όριο αναφοράς RfC (inhalation reference concentration) 0.008 μg/m³, το οποίο είναι βασισμένο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ανθρώπους.
- Η αναφερόμενη δόση (RfD: Reference Dose) για το εξασθενές χρώμιο στο πόσιμο νερό είναι 0.003 mg/kg/d, βασισμένη ότι στην παρούσα συγκέντρωση δεν παρουσιάστηκε κάποια αρνητική συνέπεια σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια.

Για το πόσιμο και υπόγειο νερό, ορίζεται ως ανώτατο όριο του ολικού χρωμίου τα 100 µg/L, θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου (USEPA).

Οργανισμός NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health)^[13]

Ο Οργανισμός NIOSH (Εθνικό Ίδρυμα για την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία), ο οποίος εντάσσεται στο Υπουργείο Υγείας των Ηνωμένων Πολιτειών, συνέστησε ως χρονικώς σταθμισμένο μέσο όρο για ένα διάστημα 10 ωρών, για όλες τις ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), το 1 µg/m³.

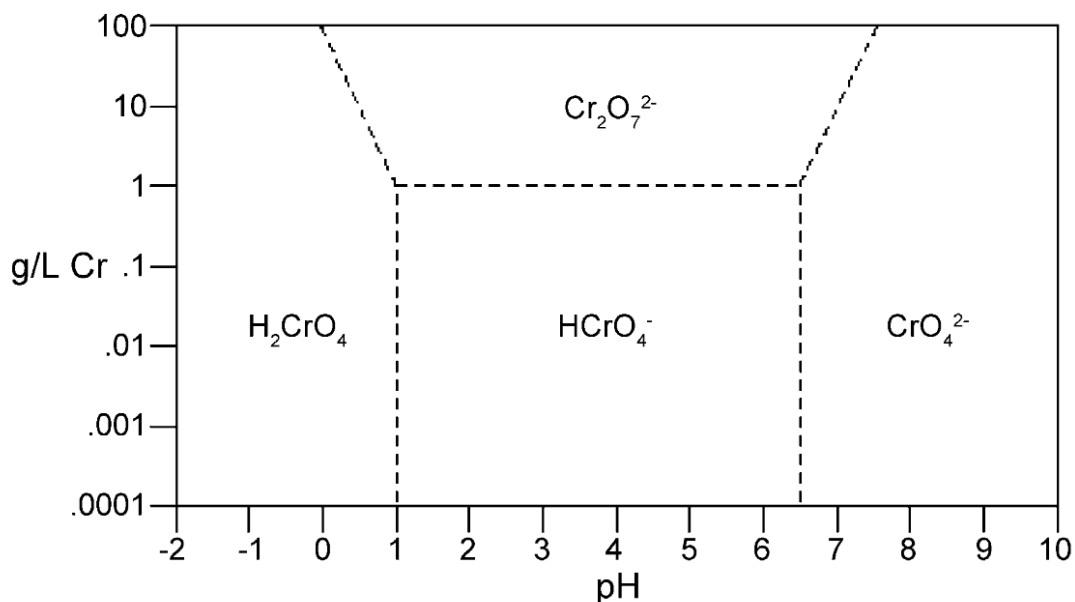
Εκτός από τη μείωση του PEL (Permissible Exposure Limits) για το Cr(VI), ο νέος κανόνας OSHA θέτει μια σειρά υποχρεώσεων στους εργοδότες, σύμφωνα με τους οποίους καλούνται να πληρούν τις εξής προϋποθέσεις:

- Συνεχή παρακολούθηση της έκθεσης των εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο Cr(VI).
- Καθιέρωση ξεχωριστής ρύθμισης στους τομείς, σε περίπτωση όπου τα επίπεδα του εξασθενούς χρωμίου (VI) αναμένονται να υπερβούν τα PEL.
- Πρόβλεψη αναπνευστήρων για τους εργαζομένους που εκτίθενται σε όρια ανώτερα από το PEL.
- Παροχή άλλων μέσων ατομικής προστασίας, ανάλογα με τις ανάγκες προστασίας των ματιών και του δέρματος, σε συνδυασμό με την αλλαγή δωματίων και τις εγκαταστάσεις του πλυσίματος.
- Καθιέρωση και καταγραφή των οικιακών δραστηριοτήτων με σκοπό τον έλεγχο των διαρροών και των απορρίψεων του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI).
- Παροχή ιατρικής παρακολούθησης στους εργαζομένους που εκτίθενται πάνω από τα όρια του PEL, που παρουσιάζουν συμπτώματα έκθεσης στο εξασθενές χρώμιο, ή σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης.
- Επιμόρφωση των εργαζομένων σχετικά με τους κινδύνους του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI).
- Χρήση σημάτων και ετικετών για την κοινοποίηση των κινδύνων.
- Καταγραφή γεγονότων έκθεσης, επίβλεψης και εκπαίδευσης των εργαζομένων αναφορικά με το εξασθενές χρώμιο.

1.10 Τεχνολογίες απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από υδατικά συστήματα

1.10.1 Εισαγωγικά

Η χημική μορφή του χρωμίου παίζει σημαντικό ρόλο στην επιλογή και την αποτελεσματικότητα της μεθόδου απομάκρυνσης του. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στα υδατικά συστήματα οι κυρίαρχες μορφές του χρωμίου είναι η τρισθενής Cr(III) και η εξασθενής Cr(VI). Το Cr(III) απαντάται ως κατιόν και το υδροξύ-σύμπλοκό του είναι ουσιαστικά αδιάλυτο ($K_{sp} \approx 10^{-30}$) για τιμές pH των φυσικών υδάτων. Το Cr(VI) απαντάται ως χρωμικό ($\text{HCrO}_4^- / \text{CrO}_4^{2-}$) και διχρωμικό ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ανιόν. Και οι δυο αυτές μορφές είναι διαλυτές στο νερό και ο σχηματισμός τις κάθε μιας εξαρτάται από το pH και την συγκέντρωση του χρωμίου^[5]. Για χαμηλές συντεντρώσεις και για pH στα όρια των φυσικών υδάτων επικρατούσα μορφή είναι η HCrO_4^- (Σχήμα 1.12).



Σχήμα 1.12: Ισορροπία των χημικών ειδών του Cr(VI) συναρτήσει του pH και της συγκέντρωσης^[4]

Η εκτενής χρήση του χρωμίου σε βιομηχανικές εφαρμογές, καθώς και οι αρνητικές επιδράσεις του στο φυσικό περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία, έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη πολυάριθμων μεθόδων για την απομάκρυνση και την ανάκτηση του χρωμίου από τα βιομηχανικά απόβλητα. Οι μέθοδοι αυτές περιλαμβάνουν χημική αναγωγή, αποσκλήρυνση με υδροξείδιο του ασβεστίου, συσσωμάτωση,

διήθηση και προσρόφηση με ενεργό άνθρακα, εδαφική έκπλυση, εξάτμιση και απογύμνωση με διαβίβαση ατμού ή αέρα. Οι τεχνολογίες αυτές είναι κατάλληλες και αποτελεσματικές για την απομάκρυνση υψηλών συγκεντρώσεων (mg ανά L) Cr(III), Cr(VI) ή και των δυο. Ωστόσο, λίγες μόνο μελέτες κυρίως σε ερευνητικό επίπεδο έχουν ασχοληθεί με την απομάκρυνση χαμηλών συντεντρώσεων χρωμίου, όπως απαντάται σε πόσιμα ύδατα^[4].

Εξεταζόμενη σε θεμελιώδες επίπεδο, η υδατική χημεία του χρωμίου παρουσιάζει χαρακτηριστικά που μπορούν να τύχουν εκμετάλλευσης για τεχνολογίες επεξεργασίας. Η ιοντική φύση του Cr(VI) το καθιστά κατάλληλο για διεργασίες που βασίζονται στην ανταλλαγή ιόντων (ιοντοεναλλαγή) ή στην ηλεκτροστατική έλξη (ρόφηση). Η μεταλλική του συμπεριφορά προσφέρεται για επεξεργασία με διεργασίες συμπλοκοποίησης που αδρανοποιούν το χρώμιο με τον σχηματισμό χηλικών. Επίσης, η μικρή διαλυτότητα του Cr(III) σε pH=8 δίνει την δυνατότητα απομάκρυνσης με καταβύθιση. Επιπροσθέτως, λόγω του σχετικά υψηλού ηλεκτροδιακού δυναμικού του χρωμικού οξέος ($E = +1,195V$) υπάρχει ικανός αριθμός αναγωγικών ενώσεων για την αποτελεσματική αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Τέλος, παρότι το Cr(VI) είναι σχετικά μικρό οξυανιόν, το δισθενές αρνητικό του φορτίο για pH>6,5 το καθιστά κατάλληλο για φυσικοχημικό διαχωρισμό με φορτισμένες μεμβράνες πολυμερών^[2].

Παρακάτω σε αυτή την παράγραφο εξετάζονται οι εξής τεχνολογίες απομάκρυνσης χρωμίου σε χαμηλές συγκεντρώσεις (μg ανά L): η χημική καταβύθιση, η προσρόφηση, η ιοντοεναλλαγή, η απομάκρυνση με ενεργό άνθρακα ο διαχωρισμός με μεμβράνες και η αναγωγή.

1.10.2 Χημική καταβύθιση

Πρόκειται για την πιο ευρέως εφαρμοζόμενη μέθοδο απομάκρυνσης χρωμίου από υδατικά λύματα και πλέον χαρακτηρίζεται ως συμβατική. Συνήθως πραγματοποιείται σε δυο στάδια, πρώτα στην όξινη αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) και έπειτα στην καταβύθιση του σε βασικές συνθήκες ως $Cr(OH)_3$, $FeCr_2O_4(s)$, $Fe_xCr_y(OH)_{3(s)}$ ή και ως θειούχου, ανθρακικού και φωσφορικού άλατος του χρωμίου. Η καθίζηση/διαλυτοποίηση του Cr(III) ελέγχεται συναρτήσει του pH, των σχηματιζόμενων συμπλόκων και την παρουσία άλλων ιόντων^[4].

Το βασικό μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι μεταθέτει το πρόβλημα από την υγρή φάση στην διαχείριση της παραγόμενης ιλύος, που έχει υψηλή περιεκτικότητα σε Cr(VI), αποτέλεσμα την αύξηση του συνολικού κόστους της μεθόδου.

Στις μεθόδους καταβύθισης συμπεριλαμβάνονται η κροκίδωση, που χρησιμοποιείται προς απομάκρυνση των κολλοειδών, και η αποσκλήρυνση με προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου (κυρίως για απομάκρυνση Cr(III))^[1].

1.10.3 Προσρόφηση

Η προσρόφηση θεωρείται η σημαντικότερη μέθοδος απομάκρυνσης του Cr(VI) λόγω των πολύ υψηλών ποσοστών που επιτυγχάνονται. Στην Χημική Μηχανική, η προσρόφηση είναι η μέθοδος διαχωρισμού κατά την οποία συγκεκριμένα συστατικά μιας φάσης ρευστού μεταφέρονται στην επιφάνεια ενός στερεού προσροφητικού μέσου. Όταν τα σωματίδια της προσροφημένης ουσίας διεισδύουν μεταξύ των ατόμων, των ιόντων ή των μορίων του προσροφητικού μέσου, τότε λαμβάνει χώρα απορρόφηση, και αυτό για να γίνει διάκριση από το κυρίως φαινόμενο της προσρόφησης που γίνεται στη διεπιφάνεια^[18]. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι κατά την πραγματοποίηση του φαινομένου της ρόφησης, όταν τα μόρια του ρευστού διεισδύουν στο στερεό, υπάρχουν δυο περιπτώσεις: ή παρατηρείται μοριακή διασπορά στερεου σε υγρό (διάλυση / dissolution), ή σχηματίζονται νέοι χημικοί δεσμοί^[17].

Το φαινόμενο της προσρόφησης ουσιών σε στερεά οφείλεται, από θερμοδυναμικής σκοπιάς, στην αυξημένη επιφανειακή ενέργεια των στερεών και στην τάση υποβάθμισής της. Η ύλη μειώνει με αργό ρυθμό αυτή την ενέργεια με τη μείωση της επιφάνειας κατά τη διαδικασία της γήρανσης (κολλοειδή / συσσωμάτωση) και γρήγορα με τη μείωση της επιφανειακής τάσης συγκρατώντας ξένα σώματα στη μάζα της (ροφητικές ικανότητες).

Η επιφάνεια μπορεί να χαρακτηριστεί ως εξωτερική όταν περιλαμβάνει εξογκώματα ή εσοχές των οποίων το πλάτος είναι μεγαλύτερο σε μέγεθος από το βάθος και ως εσωτερική όταν περιλαμβάνει πόρους και εσοχές των οποίων το βάθος είναι μεγαλύτερο σε μέγεθος από το πλάτος. Οι περισσότερες επιφάνειες έχουν ανώμαλες περιοχές, τουλάχιστον σε μικροσκοπικό επίπεδο, παρουσιάζοντας κορυφές (peaks) και κοιλάδες (valleys). Οι περιοχές αυτές είναι ευαίσθητες στα πεδία δυνάμεων, γι'αυτό τα μόρια του στερεού εκεί προσελκύουν εύκολα μόρια ή ιόντα απο κάποιο ρευστό^[17].

Το πορώδες είναι μια δομική ιδιότητα των στερεών και εκφράζεται από την ύπαρξη κενών (πόρων) μεταξύ υπερμοριακών δομών

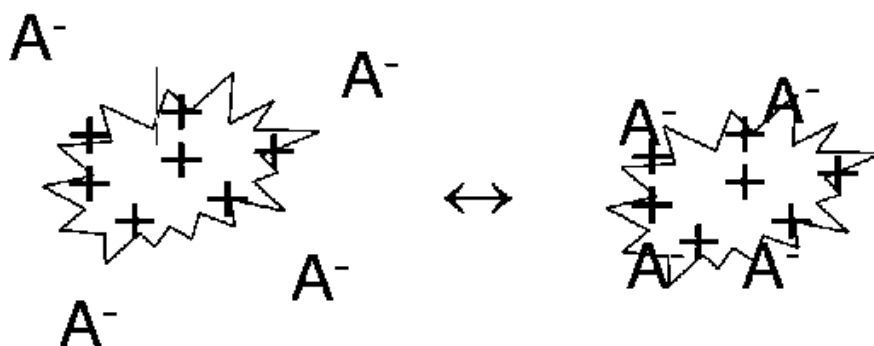
(supermolecular structures)^[17]. Πορώδες μπορεί να σχηματισθεί είτε με συγκόλληση σωματιδίων όσο και με απομάκρυνση μέρους της μάζας του στερεού ώστε να δημιουργηθούν πόροι.

Οι πόροι χαρακτηρίζονται σύμφωνα με τον Dudinin^[20] ως:

- μικρόποροι (micropores), όταν έχουν πλάτος μικρότερο από 20 Angstrom περίπου
- μακροπόροι (macropores), όταν έχουν πλάτος μεγαλύτερο από 200 Angstrom περίπου
- ενδιάμεσοι πόροι (transitional/intermediate pores), όταν το πλάτος τους είναι μεταξύ 20 και 200 Angstrom περίπου

Όσον αφορά την απομάκρυνση του Cr(VI), η μέθοδος της προσρόφησης περιλαμβάνει την δέσμευση του Cr(VI) σε ένα στερεό σε επαφή με ρυπασμένο με χρώμιο νερό. Μπορούμε να διακρίνουμε την μέθοδο σε δυο κατηγορίες: την φυσική προσρόφηση και την χημειορόφηση.

Η φυσική προσρόφηση δεν περιλαμβάνει αντιδράσεις ανταλλαγής ηλεκτρονίων σε κάποια συγκεκριμένη περιοχή. Ουσιαστικά πρόκειται για ηλεκτοστατική έλξη μιας φορτισμένης επιφάνειας και ιόντων (Σχήμα 1.13) όπως το CrO_4^{2-} ή το χρωμικό άλας. Ενδεχομένως τα ιόντα χρωμίου να μπορούν να αφαιρεθούν από την έλξη με μια θετικά φορτισμένη επιφάνεια^[19].



Σχήμα 1.13: Σχηματοποίηση της φυσικής προσρόφησης^[20]

Από την άλλη, η χημειορόφηση περιλαμβάνει αντιδράσεις ανταλλαγής ηλεκτρονίων σε συγκεκριμένη περιοχή. Τέτοιου είδους αντιδράσεις που έχουν μελετηθεί, είναι η εναλλαγή υποκαταστατών, η επιφανειακή αναγωγή, ο σχηματισμός χηλικών συμπλόκων και η ιζηματοποίηση.

Υπάρχει πληθώρα προσροφητικών υλικών, όπως αναφέρεται βιβλιογραφικά^[4], που μπορούν να απομακρύνουν το Cr(VI) σε ικανοποιητικά ποσοστά. Τέτοια υλικά είναι: ζεόλιθοι, ο ενεργός άνθρακας, ίνες χάλυβα, οργανικές ρητίνες, διάφορα γεωργικά παραπροϊόντα, ιλύες, πολυμερή βιομηχανικά παραπροϊόντα, η κόκκινη λάσπη, ο γαιτίτης, σκωρία υψικαμίνου και ποικίλλα βιοροφητικά όπως βακτήρια, μύκητες φύκια και λιπάσματα.

1.10.4 Ιοντοεναλλαγή

Η ιοντοεναλλαγή είναι άλλη μια φυσικοχημική μέθοδος που εφαρμόζεται τα τελευταία χρόνια για την απομάκρυνση χρωμίου από λύματα. Κατα βάση πρόκειται για μια διεργασία που περιλαμβάνει μεταθετικές χημικές αντιδράσεις μεταξύ ενός ηλεκτρολύτη διαλυμένου σε μια ρευστή φάση σε επαφή με έναν αδιάλυτο ηλεκτρολύτη (στερεή φάση). Λόγω των ομοιοτήτων της στους μηχανισμούς των αντιδράσεων και στις εφαρμοζόμενες τεχνικές, η ιοντοεναλλαγή μπορεί να θεωρηθεί, στην Χημική Μηχανική, ειδική περίπτωση της ρόφησης. Συχνά οι εκφράσεις για την ισορροπία ή την κινητική των δράσεων είναι κοινές στις δυο μεθόδους^[13].

Στην ιοντοεναλλαγή χρησιμοποιείται μια στερεά φάση η οποία περιέχει δεσμικές ομάδες (bound groups) που φέρουν ιοντικό φορτίο (+ ή -) συνοδευόμενο από ανταλλάξιμα ιόντα αντίθετου φορτίου. Η στερεή φάση συνήθως είναι κάποια συνθετική ρητίνη ή φυσικό προϊόν π.χ. ζεόλιθος. Έτσι δύναται να γίνει ανταλλαγή ιόντων που περιέχονται στην στερεή φάση με διαφορετικά ιόντα που περιέχονται στην υγρή. Οπότε η ιοντοεναλλαγή μπορεί να θεωρηθεί ως μια αμφίδρομη ιοντική αντίδραση^[21].

Είναι ξεκάθαρο ότι η βασικότερη διαφορά της ιοντοεναλλαγής με την ρόφηση είναι ότι πραγματοποιείται ανταλλαγή ιόντων και αποκατάσταση ιοντικής ισορροπίας και δεν πρόκειται για μια διαδικασία μεταφοράς ουσίας από μια φάση σε μια άλλη (ρόφηση). Συνήθως η ταχύτητα καθορίζεται από την διάχυση, αλλά υπάρχουν και περιπτώσεις όπου η αντίδραση είναι το ελέγχον στάδιο. Η ιοντοεναλλαγή είναι αντιστρέψιμη, στοιχειομετρική και εμφανίζει εκλεκτικότητα στην απομάκρυνση των διαλυμένων ιοντικών ειδών.

Οι σημαντικότεροι παράγοντες που παίζουν ρόλο στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι: η αναγέννηση της στήλης της ιοντοεναλλαγής, ο ρυθμός παροχής των λυμάτων, ο χρόνος παραμονής

στη στήλη, η συγκέντρωση των διαλυμάτων και η καταλληλότητα του υλικού ιοντοεναλλαγής^[7].

Η μέθοδος αυτή έχει μεγάλη χρησιμότητα στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από ύδατα, όπως το χρώμιο, και μπορεί να εφαρμοσθεί τόσο για λύματα με υψηλές συγκεντρώσεις, όσο και για τον καθαρισμό από το χρώμιο πόσιμων υδάτων.

Όσον αφορά την απομάκρυνση του Cr(VI), έχει διαπιστωθεί ότι ενώ όλες οι ανιονικές ιοντοεναλλακτικές ρητίνες παρουσιάζουν έντονη εκλεκτικότητα προς το συγκεκριμένο ανιόν, το πλέγμα των ρητινών αυτό καθαυτό είναι ο καθοριστικός παράγοντας για το ποσοστό προσβολής από το Cr(VI). Μια μελέτη που διενεργήθηκε από τους Bahowick, Dobie and Kumamoto (1996) κατέδειξε ότι με την ιοντοεναλλαγή μπορούσαν να μειωθούν οι μέσες συγκεντρώσεις Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα από 30μg/L σε επίπεδα μικρότερα των ορίων ανίχνευσης (2μg/L). Βασικό συμπέρασμα είναι ότι η ύπαρξη ανταγωνιστικών ανιόντων, ιδιαιτέρως θειικών και ανθρακικών, επηρεάζει την απόδοση της ιοντοεναλλαγής^[19].

1.10.5 Ενεργός άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας είναι μια ακατέργαστη μορφή γραφίτη με μια τυχαία ή άμορφη δομή, η οποία είναι ιδιαίτερα πορώδης, παρουσιάζοντας ένα ευρύ φάσμα πόρων, από ορατές ρωγμές έως και σχισμές μοριακών διαστάσεων. Ο κονιοποιημένος ενεργός άνθρακας παρήχθη στην Ευρώπη πρώτη φορά στις αρχές του 19^{ου} αιώνα για εμπορική χρήση από ξύλο ως πρώτη ύλη. Τα κύρια υλικά παρασκευής του ενεργού άνθρακα είναι: το ξύλο (130.000 τόνοι/έτος), ο άνθρακας (100.000 τόνοι/έτος), ο λιγνίτης (50.000 τόνοι/έτος), η τύρφη (35.000 τόνοι/έτος), και το κέλυφος καρύδας (35.000 τόνοι/έτος). Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να υποδιαιρεθεί σε δυο κατηγορίες: στους εμπορικούς ενεργούς άνθρακες και τους συνθετικούς ενεργούς άνθρακες^[4].

Η χρήση του ενεργού άνθρακα ως προσροφητικό μέσο παρουσιάζει σύμφωνα με μελέτες υψηλούς ρυθμούς προσρόφησης και μεγάλη χωρητικότητα. Η απόδοση αυτών των διεργασιών προσρόφησης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του άνθρακα και την μέθοδο ενεργοποίησης του. Μάλιστα οι συνθήκες και η θερμοκρασία ενεργοποίησης επηρεάζουν την ποιότητα αλλά και το κόστος του. Ως μειονεκτήματα της μεθόδου θεωρούνται η μικρή εκλεκτικότητα και η δυσκολίες επανεργοποίησης (αναγέννησης) του, καθώς πρόκειται για

μια διαδικασία μεγάλου κόστους κατά την οποία υπάρχει και απώλεια ποσότητας του ενεργοποιημένου άνθρακα^[22].

Παρότι ο ενεργός άνθρακας έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την απομάκρυνση υψηλών συγκεντρώσεων (mg/L) χρωμίου από ύδατα, δεν υπάρχουν αναφορές για την αποτελεσματική απομάκρυνση χαμηλών συγκεντρώσεων (μg/L) από πόσιμο ύδωρ^[4].

1.10.6 Διαχωρισμός με μεμβράνες

Μια ακόμα βασική μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, που έχει χρησιμοποιηθεί και για την απομάκρυνση του Cr(VI), είναι ο διαχωρισμός ή διήθηση με χρήση μεμβρανών. Μια μεμβράνη αποτελεί ουσιαστικά ένα φράγμα που επιτρέπει διαμέσου των πόρων της τη διέλευση μόνο ορισμένων συστατικών του ρεύματος τροφοδοσίας. Το ρεύμα που κατακρατείται από την μεμβράνη ονομάζεται συμπύκνωμα, ενώ αυτό που την διαπερνάει διήθημα^[22].

Ανάλογα με τον μηχανισμό διαχωρισμού υπάρχουν τα εξής τρία είδη μεμβρανών^[2]:

- Πορώδεις μεμβράνες, που ο διαχωρισμός γίνεται λόγω διαφοράς μεγέθους των συστατικών
- Πυκνές μεμβράνες, που διαχωρίζουν λόγω διαφοράς συγκέντρωσης, διαλυτότητας και διάχυσης
- Ιοντοεναλλακτικές μεμβράνες, που διαχωρίζουν λόγω διαφοράς ηλεκτρικού φορτίου των συστατικών.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα πυκνών μεμβρανών είναι οι μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης, με χρήση των οποίων έχει επιτευχθεί πολύ ικανοποιητική απομάκρυνση τόσο του Cr(III) όσο και του Cr(VI). Οι μεμβράνες μικροδιήθησης, υπερδιήθησης και νανοδιήθησης, που έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση χρωμίου από ύδατα, ανήκουν στην κατηγορία των πορώδων μεμβρανών. Οι μεμβράνες ηλεκτροδιάλυσης, που κατασκευάζονται από ιοντοεναλλακτικές ρητίνες, παρουσιάζουν συγκρίσιμα αποτελέσματα στην απομάκρυνση χρωμίου με την μέθοδο της αντίστροφης ώσμωσης^[22].

Περαιτέρω ταξινόμηση των μεμβρανών σε ομογενείς, μη ομογενείς (ανισότροπες) και σύνθετες γίνεται βάσει του αριθμού και της σύστασης των στρωμάτων που αποτελούνται. Επίσης, ανάλογα με το υλικό κατασκευής τους κατατάσσονται σε οργανικές (πολυμερή υλικά

όπως πολυαιθυλένιο, πολυακρυλονιτρίλιο κ.α.) και σε ανόργανες (κυρίως πορώδη κεραμικά υλικά). Τέλος, ανάλογα με την διάταξη τους οι μεμβράνες χωρίζονται σε επίπεδες και κυλινδρικές^[13].

1.10.7 Αναγωγή

Υπό τον όρο αναγωγή εμπερικλείεται μια μεγάλη κατηγορία μεθόδων που ως κοινό τους χαρακτηριστικό έχουν την μετατροπή των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου σε ιόντα τρισθενούς, που είναι λιγότερο τοξικά, με διάφορους φυσικοχημικούς και βιολογικούς μηχανισμούς^[13].

Στις φυσικοχημικές μεθόδους αναγωγής ανήκει η ηλεκτροχημική αναγωγή, η οποία εφαρμόζεται σε βιομηχανική κλίμακα. Για την αναγωγή του Cr(VI) συνήθως χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια σιδήρου ή αλουμινίου και έχουν επιτευχθεί ικανοποιητικές απομακρύνσεις Cr(VI) από απόβλητα. Το βασικότερο μειονέκτημα της μεθόδου είναι το κόστος της, καθώς απαιτείται μεγάλη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας και επίσης έχει μεγάλο κόστος εξοπλισμού.

Στην ίδια κατηγορία ανήκει και η φωτοκαταλυτική αναγωγή που βρίσκεται ακόμα όμως σε ερευνητικό επίπεδο. Η μέθοδος βασίζεται στην αναγωγική ικανότητα που αποκτούν οι φωτοκαταλύτες (συνήθως ημιαγωγοί TiO₂), αφού πρώτα ενεργοποιηθούν με πρόσπτωση υπεριώδους ακτινοβολίας^[23].

Οι βιολογικές μέθοδοι αναγωγής του Cr(VI) στηρίζονται στην χρήση διάφορων μικροοργανισμών (βακτήρια, ζύμες, μύκητες, άλγη) και είναι απαραίτητη η ύπαρξη μιας πηγής άνθρακα. Ο μηχανισμός τους αποτελείται από τρία βασικά στάδια:

- a) Προσρόφηση του Cr(VI) στην κυτταρική επιφάνεια
- b) Διάχυση του χρωμίου στο κυτταρόπλασμα
- c) Αναγωγή σε Cr(III)

Βασικό πλεονέκτημα των βιολογικών μεθόδων σε σχέση με τις φυσικοχημικές είναι ότι χρειάζονται ελάχιστα αντιδραστήρια οπότε έχουν πολύ μικρότερο κόστος^[23].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 1^{ου} Κεφαλαίου

1. Jacques Guertin, James A. Jacobs, Cynthia P. Avakian, "Chromium (VI) Handbook", Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG), 2005 CRC PRESS
2. J. Kotas, Z. Stasicka, "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation", Environmental Pollution 107 (2000), article
3. Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής > Γραφείο Τύπου > Δελτίο Τύπου > ΘΕΜΑ: Κύρια Συμπεράσματα της Συνδιάσκεψης για το εξασθενές χρώμιο στο νερό (7/2/2011).
4. Dinesh Mohan, Charles U. Pittman Jr., "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of trind hexavalent chromium from water", Journal of Hazardous Materials B137 (2006), A Review, p. 762-811
5. FrancoisC. Rand AC. M. Bourg, "Aqueous geochemistry of : A Review ", Geochemistry Department, National Geological Survey, BRGM, B.P. 6009, F45060 Orleans Cedex 2, France, 1991
6. Richmond J. Bartlett, "Chromium Cycling in Soils and Water: Links, Gaps, and Methods", Environmental Health Perspectives Vol. 92, pp. 1724, 1991
7. Π. Πασχαλάκης «Χρήση Φυσικών και Τροποποιημένων Ορυκτών για την Απομάκρυνση Χρωμικών Ανιόντων από Υδατικά Διαλύματα», Διπλωματική Εργασία Ε.Μ.Π.
8. Χατζηγιάννου, Θ.Π., Ποιοτική ανάλυση και Χημική Ισορροπία, Αθήνα, 1972.
9. Richard, F.C., Bourg, A.C.M., Aqueous geochemistry of chromium: A review, Water Res. 25(7) (1991) 807-816.
10. Saleh, F.Y., Parkerton, T.F., Lewis, R.V., Huang, J.H., Dickson, K.L., Kinetics of chromium transformations in the environment, Sci. Total Environ. 86(1-2) (1989) 25-41
11. Δρακόπουλος, Β., Διερεύνηση των τεχνικών απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από τα υδατικά διαλύματα, Διπλωματική Εργασία Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2012.
12. Sass, B.M., Rai, D., Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solutions, Inorg. Chem. 26(14) (1987) 2228-2232.
13. Α. Θάνος, «Απομάκρυνση Εξασθενούς Χρωμίου από υδατικά συστήματα με χρήση φυσικών τροποποιημένων ορυκτών», Διδακτορική διατριβή Ε.Μ.Π.
14. Bartlett, R.J., Chromium cycling in soils and water: Links, gaps and methods, Environ. Health Perspect. 92 (1991) 17-24.
15. Nriagu, J.O., Nieboer, Chromium in Natural and Human Environments. Wiley Interscience, New York, 1988.

16. ATSDR, Toxicological Profile for Chromium (Final Report). Atlanta, GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2000.
17. Frederick A. Mupton, Uses of natural zeolites in agriculture and industry, 1998
18. S.M.Rustamov, Z.Z.Bashirova, F.M.Nasiri,, A.I.Yagulov, S.A.Muradova, In: Occurrence, Properties and Utilisation of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S.Sherry (editors), Akademiai Kiado, Budapest, pag.521 (1988)
19. Brandhuber P, Frey M., McGuire M.J., Chao PengFei, Seidel C., Amy G., Yoon J., McNeill L., erjee K., "LowLevel Hexavalent Chromium Treatment Options: Bench Scale Evaluation", IWA Publishing (2005), ISBN: 184339 9245.
20. Κ. Ψαρράς «Απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα με χρήση τροποποιημένων με οργανικές ουσίες φυσικών ορυκτών» Διπλωματική Εργασία Ε.Μ.Π.
21. Mojdeh Owlad, Mohamed Kheireddine Aroua, Wan Ashri Wan Daud and Saeid Baroutian, "Removal of Hexavalent Chromium Contaminated Water and Wastewater: A Review", Water Air Soil Pollut (2009).
22. Mohan, D., Pittman Jr., C.U., Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, J. Hazard. Mater. 137(2) (2006) 762-811.
23. Barrera-Díaz, C.E., Lugo-Lugo, V., Bilyeu, B., A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction, J. Hazard. Mater. 223-224 (2012) 1-12.

Ηλεκτρονική βιβλιογραφία [Ε]

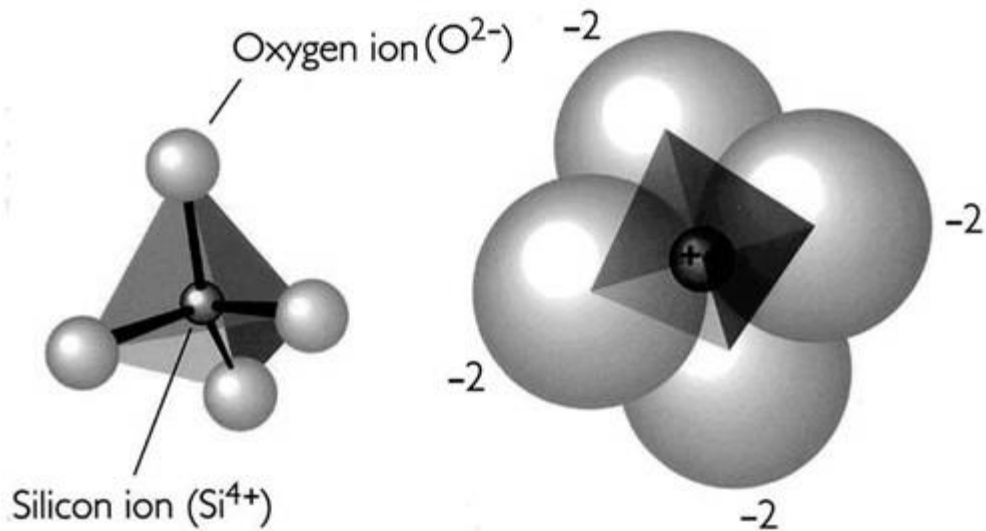
1. <http://www.ntua.gr/ntuapress/documents/xromio.pdf>
2. http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm
3. http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf_theory/chrom.pdf
4. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/chromium/myb1-2009-chrom.pdf>
5. <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>
6. <http://europa.eu>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: Προσοφητικά Ορυκτά

2.1 Εισαγωγή

Με τον όρο προσοφητικά ορυκτά αναφερόμαστε στην μεγάλη κατηγορία των πυριτικών ορυκτών (silicates), τα οποία λόγω της ικανότητας τους να δεσμεύουν διάφορα βαρέα μέταλλα, έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορες φυσικές διεργασίες προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής. Τέτοιες διεργασίες εφαρμόζονται και σε βιομηχανική κλίμακα για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων και την απομάκρυνση επικίνδυνων ρυπαντών, συμπεριλαμβανομένου και του εξασθενούς χρωμίου, πριν την τελική τους διάθεση στο περιβάλλον.

Η τυπική δομική μονάδα όλων των πυριτικών ορυκτών είναι ένα τετράεδρο, που αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο πυριτίου που περιβάλλεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου συμμετρικά τοποθετημένα γύρω από αυτό (Σχήμα 2.1). Το πολυατομικό αυτό ιόν συμβολίζεται $(\text{SiO}_4)^{4-}$ [1].



Σχήμα 2.1: Απεικόνιση της τετραεδρικής μορφής του πυριτίου^[E1].

Το ιόν του πυριτίου έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους, τα οποία τα προσφέρει στα ανιόντα οξυγόνου και σχηματίζει ένα απλό δεσμό με κάθε ένα από αυτά. Ωστόσο τα ιόντα οξυγόνου διαθέτουν δυο ηλεκτρόνια σθένους, οπότε πρέπει να εξασφαλίσουν μια μονάδα

εφαρμογών. Χωρίζεται με κριτήριο την δομή των ορυκτών στις εξής υποομάδες:

1. υποομάδα των αλυσιδωτών δομών ή Ινοπυριτικά (Inosilicates)
2. υποομάδα των σκελετικών δομών ή Τευκτοπυριτικά (Tectosilicates) (ζεόλιθοι)
3. υποομάδα των φυλλοειδών δομών ή Φυλλοπυριτικά (Phyllosilicates) (βερμικουλίτης, μπεντονίτης)
4. υποομάδα των απομονωμένων δομών ή Νησοπυριτικά (Nesosilicates)
5. υποομάδα των ομαδικά απομονωμένων δομών ή Σωροπυριτικά (Sorosilicates).

Στις επόμενες παραγράφους του κεφαλαίου θα γίνει εκτενέστερη αναφορά στα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση των πειραμάτων της παρουσας διπλωματικής εργασίας, δηλαδή στον ζεόλιθο (zeolite), στον μπεντονίτη (bentonite), στον βερμικουλίτη (vermiculite) και στον αταπουλγίτη (attapulgite).

2.2 Ζεόλιθος

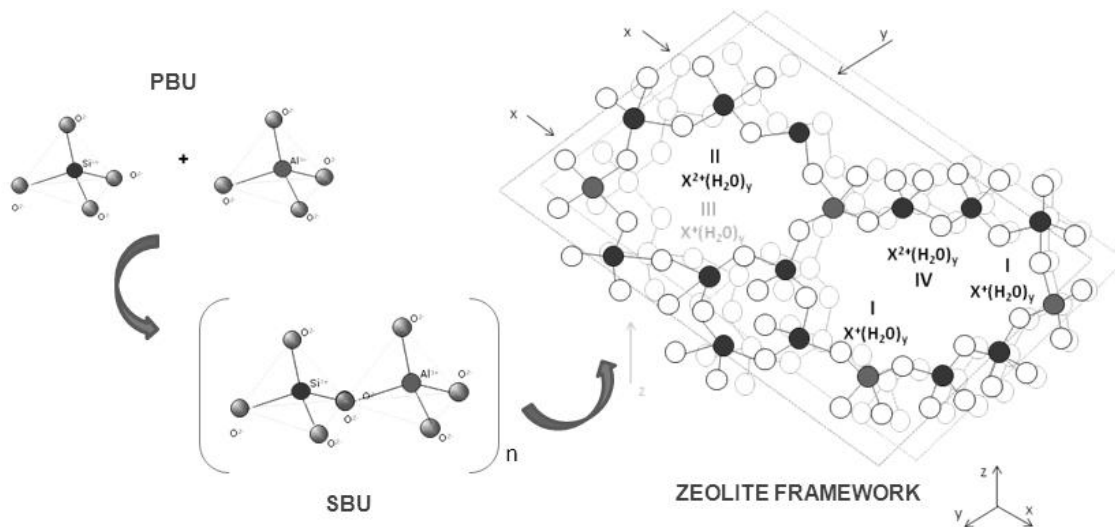
Ο όρος ζεόλιθος χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1756 για να περιγράψει ένα άγνωστο ως τότε ορυκτό που είχε την ιδιότητα να αποβάλλει το περιεχόμενο νερό του, υπό μορφή ατμών, κατά την θέρμανσή του. Έτσι, ο Σουηδός μεταλλειολόγος Alex Fredrik Cronstedt απέδωσε στο ορυκτό αυτό την ονομασία ζεόλιθος, από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» που σημαίνει βράζω και «λίθος».



Σχήμα 2.3: Ορυκτό Ζεόλιθος^[1]

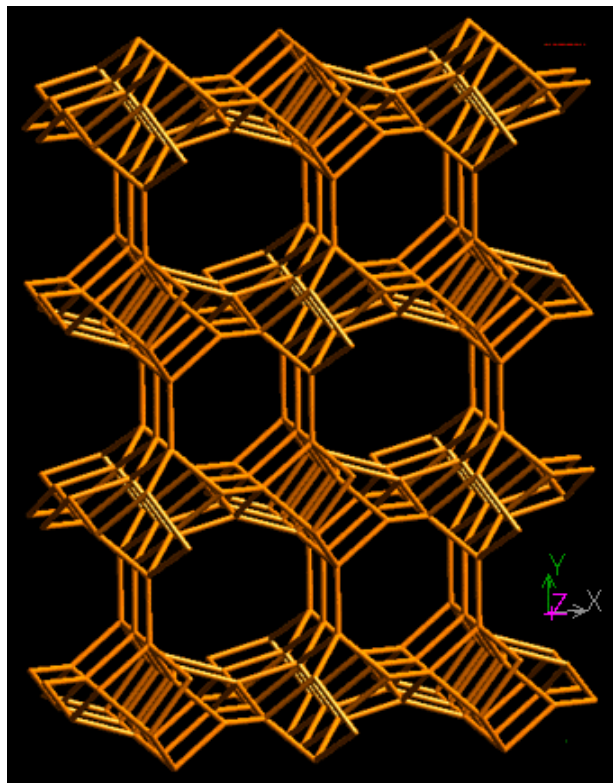
Στην ομάδα των ζεόλιθων ανήκουν περισσότερα από σαράντα φυσικά είδη και αποτελεί την εύρύτερη ομάδα πυριτικών ορυκτών. Οι ζεόλιθοι απαντώνται σε μαγματικά, μεταμορφωσιγενή και ιζηματογενή πετρώματα. Η χημική σύσταση τους (λόγος Si/Al) συσχετίζεται άμεσα με την σύσταση και το pH του πετρώματος που έχουν βρεθεί. Έτσι, υπάρχουν ζεόλιθοι που συναντώνται σε βασικά και υπερβασικά πετρώματα με υψηλό ποσοστό αργιλίου (όπως ο γισμοντίνης, ο θομσονίτης, ο σκολεσίτης) και από την άλλη ζεόλιθοι που συναντώνται σε όξινα πετρώματα και έχουν υψηλά ποσοστά πυριτίου (όπως ο μορδενίτης και ο κλινοπτιλόλιθος). Ωστόσο υπάρχουν και κάποια είδη που δύναται να βρεθούν σε διάφορα πετρώματα απο όξινα έως βασικά. Από διάφορα γεωλογικά δεδομένα, έχει βρεθεί ότι οι θερμοκρασίες σχηματισμού των ζεόλιθων κυμαίνονται απο την θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους 250-300 °C ^[3]

Πρόκειται για ένυδρα κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά ορυκτά με αναλογία O:(Al+Si) ίση με 2. Ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών ορυκτών, δηλαδή έχουν τρισδιάστατη σκελετική δομή η οποία αποτελείται απο τετράεδρα πυριτίου (SiO₄)⁴⁻ και αργιλίου (AlO₃)³⁻ ενωμένα μεταξύ τους με κοινά άτομα οξυγόνου (Σχήμα 2.4). Αυτή η δομή των ζεολίθων είναι αρνητικά φορτισμένη, οπότε για να ικανοποιηθεί η απαίτηση για ηλεκτρική ουδετερότητα προσλαμβάνουν στο εσωτερικό τους πρόσθετα κατιόντα, όπως κάλιο, νάτριο, ασβέστιο, μαγνήσιο και λίθιο που συνυπάρχουν με μόρια νερού.



Σχήμα 2.4 :Τα τετράεδρα πυριτίου και αργιλίου, δομική μονάδα του ζεόλιθου^[E5]

Βασικό χαρακτηριστικό της δομής των ζεολίθων είναι η ύπαρξη κενών, καναλιών και κοιλοτήτων με μέγεθος από 0,3nm έως 0,8nm. Υπό κανονικές συνθήκες, μόρια νερού καταλαμβάνουν πλήρως τον όγκο αυτών των κενών του ζεολιθικού πλέγματος. Από μετρήσεις φαίνεται ότι ο όγκος των πόρων αυτών φτάνει έως και το 50% του αφυδατωμένου ορυκτού^[5]. Η ικανότητα των ζεολίθων να απορροφούν και να αποβάλλουν νερό χωρίς να μεταβάλλεται η δομή τους, τους διαφοροποιεί από άλλα ορυκτά της αργίλου τα οποία συρρικνώνονται ή διογκώνονται ανάλογα με την ποσότητα του περιεχόμενου νερού. Αυτό συμβαίνει χάρη στη τρισδιάστατη κυψελοειδή μορφή των ζεολίθων (Σχήμα 2.5), που επιτρέπει την ελεύθερη διέλευση μορίων νερού, σε αντίθεση με την φυλλώδη δομή των περισσότερων αργιλικών ορυκτών^[6]. Ένα ακόμα γνώρισμα που έχουν οι ζεόλιθοι και οφείλεται στα κανάλια είναι ότι προσλαμβάνουν κατιόντα μεγάλων διαστάσεων, όπως προαναφέρθηκε, τα οποία είναι εναλλάξιμα με άλλα και τους καθιστούν ιδανικά ορυκτά για εφαρμογές ιοντοεναλλαγής^[3].



Σχήμα 2.5: Η κυψελωτή δομή του ζεόλιθου^[4]

Οι ζεόλιθοι απαντώνται σε ποικίλους χρωματισμούς ανάλογα με τις προσμίξεις, ενώ οι καθαροί ζεόλιθοι είναι στην συντριπτική πλειοψηφία τους άχρωμοι ή λευκοί. Λόγω της πορώδους δομής τους, έχουν μικρό ειδικό βάρος και η σκληρότητα τους κυμαίνεται από 3.5

εώς 5.5 της κλίμακας Mohs^[7]. Παρακάτω συνοψίζονται οι ιδιότητες των ζεολίθων που τους καταστούν ορυκτά με τόσο ευρύ πεδίο εφαρμογών:

- έχουν μεγάλη θερμική σταθερότητα (500-1000 °C)
- είναι ανθεκτικοί τόσο σε όξινα όσο και σε αλκαλικά περιβάλλοντα, ενώ κάποια είδη παρουσιάζουν αντοχή και στην ραδιενέργεια^[7]
- παρουσιάζουν το φαινόμενο της εκλεκτικής προσρόφησης στους πόρους τους ανάλογα με το είδος των διάφορων κατιόντων, χαρακτηρίζονται ως «μοριακά κόσκινα»^[7]
- έχουν μεγάλη Εναλλακτική Ικανότητα Κατιόντων (C.E.C.) μέχρι και 4000 mmol/kg^[2]
- λειτουργούν ως καταλύτες

Εκτός από τους φυσικούς ζεόλιθους έχουν παρασκευαστεί πάνω από 150 είδη συνθετικών ζεόλιθων. Μια βασική διαφορά ανάμεσα στους φυσικούς και στους συνθετικούς ζεόλιθους είναι ο λόγος Si/Al, όπου στους φυσικούς κυμαίνεται από 2/1 έως 5/1 ενώ στους συνθετικούς είναι σχεδόν πάντοτε 1/1. Επιπλέον, οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν καλύτερη ανθεκτικότητα στα όξινα περιβάλλοντα. Οι πιο διαδεδομένοι τεχνητοί ζεόλιθοι είναι οι ζεόλιθοι τύπου A, X, B, Y και SZM-5^[8].

Κοιτάσματα φυσικών ζεόλιθων απαντώνται σχεδόν σε όλο τον κόσμο, όπως στην Αριζόνα, στην Καλιφόρνια, στη Νεβάδα, στο Νέο Μεξικό, στο Τέξας, στη Ρωσία, στην Ισλανδία, στη Νέα Ζηλανδία, στην Ιαπωνία και στο Εθνικό Πάρκο Yellowstone στην Αμερική^[8]. Στον ελληνικό χώρο, κοιτάσματα ζεολίθων οικονομικής σημασίας έχουν εντοπιστεί στους νομούς Ροδόπης και Έβρου καθώς και σε νησιά του Αιγαίου, όπως στην Σαντορίνη, στη Μήλο και στην Σάμο. Οι φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν βρεθεί στην Ελλάδα είναι επί το πλείστον ο κλινοπτιλόλιθος και ο μορντενίτης σε ποσοστά καθαρότητας από 23% έως 79% και ιοντοεναλλακτική ικανότητα που κυμαίνεται στα 96-216 cmol/kg^[9].

• Χρήσεις

Οι εφαρμογές των ζεολίθων είναι ποικίλλες, τόσο των φυσικών όσο και των συνθετικών, αλλά ταξινομούνται στις εξής βασικές κατηγορίες: α) προσρόφηση, β) ιοντοεναλλαγή, γ) κατάλυση.

Ως προς τις εφαρμογές προσρόφησης, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται σε διάφορες διεργασίες για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων πολικών ενώσεων και για τον διαχωρισμό ουσιών. Χαρακτηριστικά παραδείγματα βιομηχανικής κλίμακας είναι η χρήση ζεολίθων για την δέσμευση καυσαερίων από καπνοδόχους (CO₂, θειϊκών SO_x και νιτρικών NO_x), για την δέσμευση ενώσεων του ιωδίου από ροές τροφοδοσίας οξικού οξέος, για διεργασίες ξήρανσης και γλύκανσης φυσικού αερίου^[10]. Επίσης, ευρεία χρήση των ζεολίθων γίνεται στον τομέα της γεωργίας και της κτηνοτροφίας ως υποστρώματα θρεπτικών συστατικών για τα φυτά και ως βελτιωτικά με αντιτοξινωτική δράση στις ζωοτροφές^[2]. Ακόμα, συχνή είναι η χρήση τους για την βελτίωση της ποιότητας του νερού, είτε πόσιμο είτε για άρδευση^[11]. Τα τελευταία χρόνια ζεόλιθοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών από ραδιενεργά στοιχεία.

Όσον αφορά τις εφαρμογές λόγω της ιοντοεναλλακτικής τους ικανότητας, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται κατά κόρον για την δέσμευση κατιόντων από υδατικά διαλύματα. Συνήθως βρίσκουν εφαρμογή στην απομάκρυνση κατιόντων βαρέων μετάλλων, αμμωνιακών ιόντων και διάφορων οργανικών ενώσεων. Ωστόσο, ο φυσικός ζεόλιθος παρουσιάζει αμελητέα ιοντοεναλλακτική ικανότητα ως προς τα ανιόντα^[2].

Τέλος, σε σχέση με την κατάλυση, οι ζεόλιθοι τυγχάνουν ιδιαίτερου ενδιαφέροντος σε βιομηχανικές εφαρμογές. Κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις μετασχηματισμού υδρογονανθράκων. Οι ζεόλιθοι με υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο προάγουν τη μετατροπή των πολικών οξυγονομένων υδρογονανθράκων σε παραφίνες και αρωματικές ενώσεις. Βασικά πλεονεκτήματα των ζεολίθων ως καταλύτες είναι η ετερογενοποίηση τους και η δυνατότητα αναγέννησης^[12].

2.2.1 Κλινοπτιλόλιθος

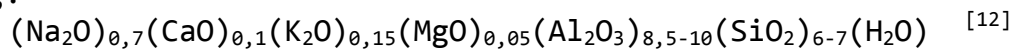
Ανάμεσα στα 50 είδη φυσικών ζεολίθων, ο κλινοπτιλόλιθος είναι ο πιο συνηθισμένος (Σχήμα 2.6). Ο κλινοπτιλόλιθος ανήκει στην οικογένεια του ευλανδίτη. Στην ουσία πρόκειται για έναν υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο ευλανδίτη. Βασική διαφορά των δυο ορυκτών είναι η σταθερότητα συναρτήσεως της θερμοκρασίας, ο κλινοπτιλόλιθος παρουσιάζει σταθερότητα στη δομή του μέχρι και τους 800 °C σε αντίθεση με τον ευλανδίτη που καταστρέφεται πλήρως

εάν παραμείνει σε θερμοκρασία 350 °C για περισσότερο από 3-4 ώρες. Η θερμική σταθερότητα του κλινοπτιλόλιθου έχει αποδοθεί, ύστερα από μελέτες, στον υψηλό λόγο Si/Al (>4) και στην αυξημένη περιεκτικότητα σε κάλιο^[12].

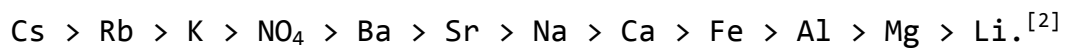


Σχήμα 2.6: ορυκτό Κλινοπτιλόλιθος^[2]

Τα είδη του κλινοπτιλόλιθου διαχωρίζονται σε δυο κατηγορίες, σε σχέση με την χημική τους σύσταση, σε χαμηλής και υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο. Οι πρώτοι είναι πλούσιοι σε ασβέστιο και συχνά περιέχουν βάριο και στρόντιο, ενώ τα είδη της δεύτερης κατηγορίας είναι πλούσια σε κάλιο, μαγνήσιο και νάτριο. Ο γενικός χημικός τύπος αναλογίας σύστασης του κλινοπτιλόλιθου είναι ο εξής:



Οι κρύσταλλοί του αποτελούνται από τετράεδρα πυριτίου και αργιλίου τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με κοινά οξυγόνα, σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο πλέγμα με το χαρακτηριστικό σύστημα καναλιών των ζεολίθων, το οποίο αποτελείται από 8-μελείς και 10-μελείς δακτυλίους. Τα κανάλια του κλινοπτιλόλιθου έχουν μέγεθος 0.44-0.72nm και η C.E.C. του είναι της τάξης των 200 cmol/kg^[3]. Η εκλεκτικότητά του στην ιοντοεναλλαγή ορισμένων ιόντων είναι η ακόλουθη:



Σημαντικά κοιτάσματα κλινοπιλόλιθου συναντώνται στη Νέα Ζηλανδία, στην Ιαπωνία, στην Ουγγαρία, στις Ηνωμένες Πολιτείες και στην Ελλάδα (Θράκη, Λαγγάδες, Ακρωτήρι, Σαντορίνη, Κίμωλος).

2.3 Βερμικουλίτης

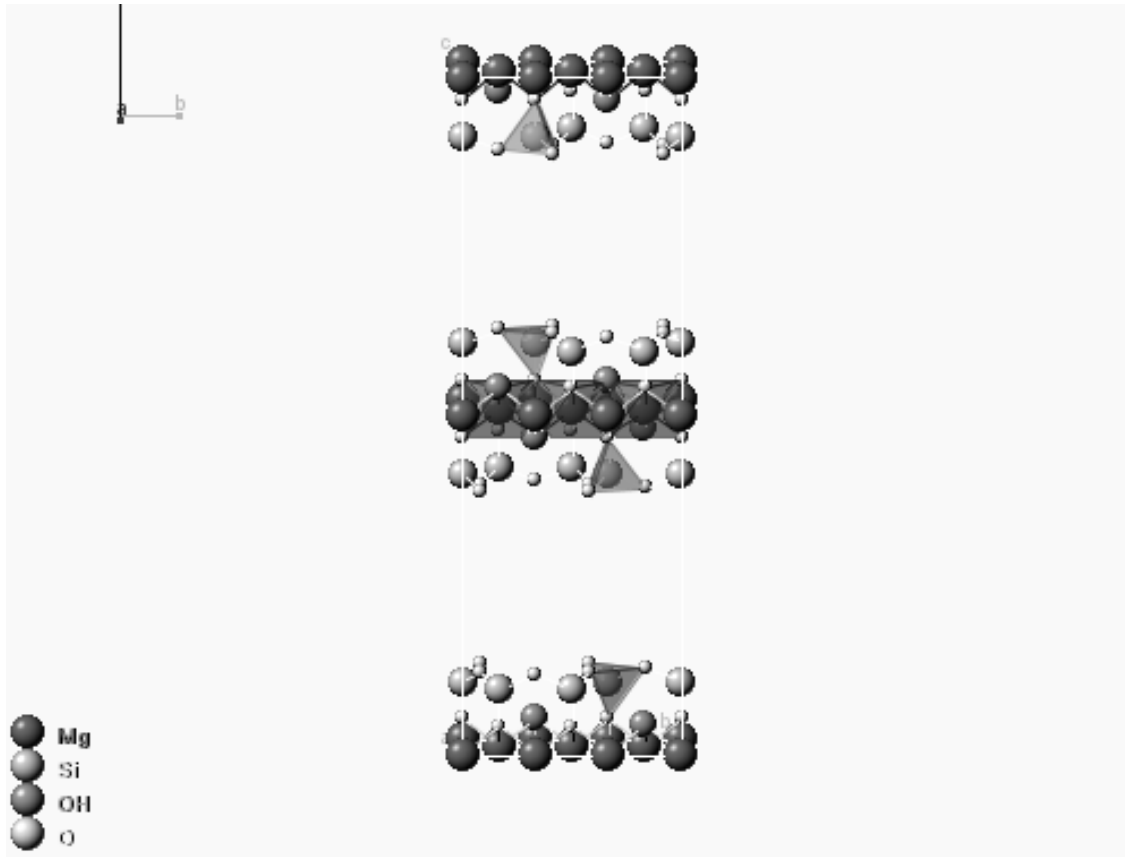
Η ονομασία «βερμικουλίτης» προέρχεται από το λατινικό “vermiculair” (“to breed worms”) και πρόκειται για ένα αργιλοπυριτικό ορυκτό που ανήκει στην υποομάδα των φυλλοπυριτικών ορυκτών. Προέρχεται από την αποσάθρωση-εξαλοίωση μαρμαρυγιών (φλογοπίτης και βιοτίτης), στις οποίες τα ιόντα K^+ ανάμεσα στα μοριακά στρώματα αναπληρώνονται από κατιόντα Mg^{2+} και Fe^{2+} . Λόγω ατελούς αποσάθρωσης, συχνά απαντάται ενσωματωμένος με τα ορυκτά από τα οποία προέρχεται, σχηματίζοντας μια μικτή (ενδοστρωματωμένη) φάση γνωστή ως υδροβιοτίτης^[E2].



Σχήμα 2.7: ορυκτό Βερμικουλίτης

Ο γενικός μοριακός τύπος του βερμικουλίτη είναι $(Mg,Ca)_{0,7}(Mg,Fe,Al)_6(Si,Al)_8O_{10}(OH)_4+8(H_2O)$. Η δομή του αποτελείται από επίπεδα πλέγματα που δημιουργούνται από τετράεδρα αργιλίου και πυριτίου. Μεταξύ δύο επίπεδων πλεγμάτων υπάρχουν οκταεδρικές θέσεις οι οποίες καταλαμβάνονται από ιόντα Mg . Το φορτίο του βερμικουλίτη είναι αρνητικό, το οποίο εξισορροπείται από διάφορα κατιόντα που είναι εναλλάξιμα. Όπως προαναφέρθηκε, το κυριότερο

από αυτά τα εναλλαξιμα κατιόντα είναι το Mg. Επιπλέον, κάθε ιόν μαγνησίου Mg^{2+} περιβάλλεται από έξι μόρια νερού τα οποία δημιουργούν μία παραμορφωμένη εξαγωνική διάταξη, η οποία συνδέεται με ένα ιόν οξυγόνου στη διάταξη των φύλλων του πυριτίου^[12] (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8: δομή Mg-βερμικουλίτη^[6]

Όσον αφορά τα φυσικά του χαρακτηριστικά, ο βερμικουλίτης βρίσκεται σε διάφορες αποχρώσεις από λευκός έως καστανός, σχηματίζει λεπτοφυλλώδεις κρυστάλλους και έχει υαλώδη λάμψη.

Η βασικότερη ιδιότητα του βερμικουλίτη είναι ότι μπορεί να διογκώνεται έως και 100 φορές σε σύγκριση με τον αρχικό του όγκο όταν θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες ($\approx 900^{\circ}C$) ή κατά την επεξεργασία του με ορισμένα οξειδωτικά μέσα. Εμφανίζει σημείο τήξης στους $1315^{\circ}C$, είναι μη τοξικός και έχει ειδικό βάρος $0,9 - 1,4 \text{ g/cm}^3$. Τέλος, έχει αρκετά υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (C.E.C), ιδιότητα που τον καθιστά ιδανικό ορυκτό για διεργασίες ιοντοεναλλαγής-κατακράτησης βαρέων μετάλλων.

Ο βερμικουλίτης συναντάται παντού στον κόσμο αλλά τα σημαντικότερα σημεία εξόρυξης του σήμερα βρίσκονται στη Νότιο Αφρική, Κίνα, Ζιμπάμπουε, Βραζιλία και Η.Π.Α.

• Χρήσεις

Ο βερμικουλίτης χρησιμοποιείται είτε στην φυσική του μορφή ή έπειτα από θερμική επεξεργασία σε διάφορους τομείς όπως η βιομηχανία, η γεωργία και το περιβάλλον. Οι πιο διαδεδομένες του εφαρμογές είναι οι εξής:

- Εδαφοβελτιωτικό σε καλλιέργιες για την ρύθμιση του αερισμού του εδάφους και την κατακράτηση υγρασίας και θρεπτικών συστατικών
- Μονωτικό υλικό
- Επίστρωση χαλύβδινων δοκών για την προστασία από την υγρασία
- Για την αύξηση του ιξώδους στα έλαια
- Για τον καθαρισμό του νερού και την προσρόφηση βαρέων μετάλλων όπως Zn, Pb, Cd
- Φίλτρο για την δέσμευση ρύπων από βιομηχανικές δραστηριότητες
- Διηλεκτρικό σε ηλεκτρικούς πίνακες
- Σε διακοσμητικά γυψομάραμα
- Πληρωτικό μέσο σε ελαστικά με λεία επιφάνεια.^[2]

2.4 Μπεντονίτης

Ο μπεντονίτης, όμοια με τον βερμικουλίτη, είναι ένα αργιλοπυριτικό ορυκτό που ανήκει στην υποομάδα των φυλλοπυριτικών ορυκτών. Ο όρος «μπεντονίτης» προτάθηκε από τον Knight το 1898, χάρη στην περιοχή του Benton Shale όπου αναγνωρίσθηκε για πρώτη φορά. Αποτελείται από αργιλοπυριτικά ορυκτά της ομάδας των

σμεκτιτών, τα οποία δημιουργούνται κυρίως λόγω εξαλλοίωσης ηφαιστειακών τόφφων.



Σχήμα 2.9: ορυκτό Μπεντονίτης

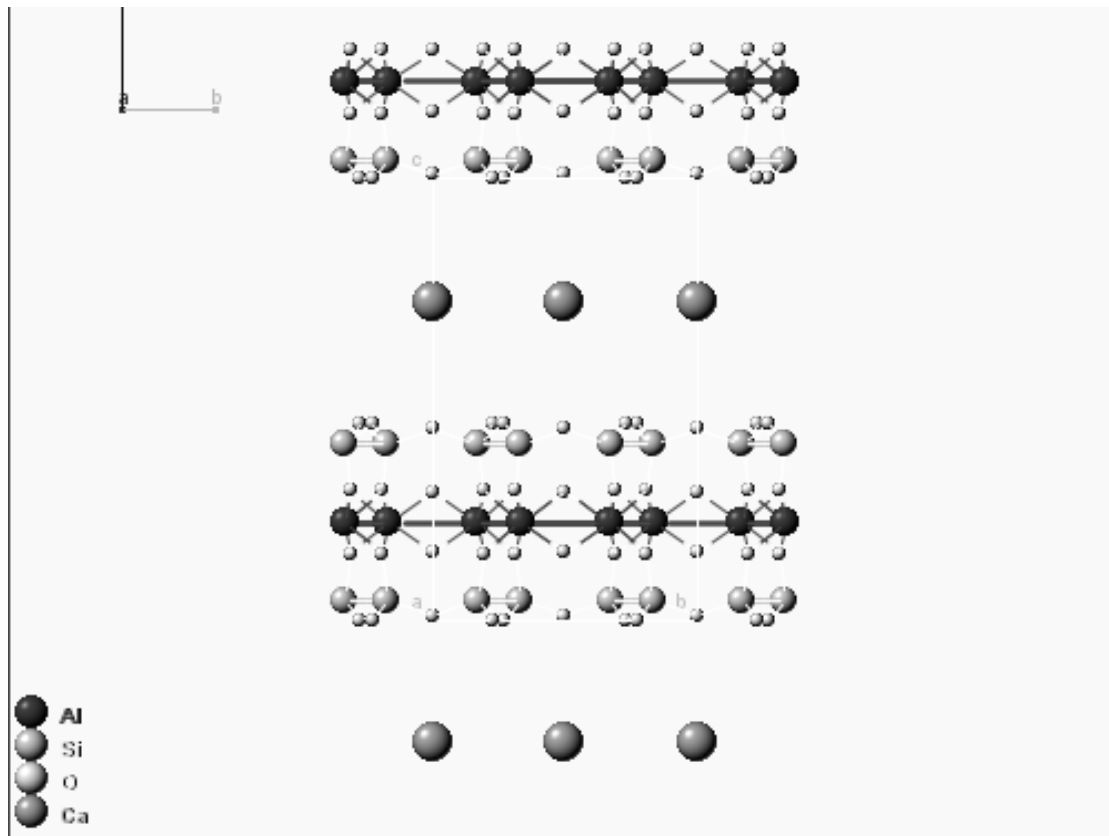
Οι μπεντονίτες χωρίζονται σε δυο κατηγορίες:

- I. Μπεντονίτες διογκούμενους, δηλαδή τέτοιους οι οποίοι προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνονται μέχρι του 20πλάσιου του αρχικού ξηρού όγκου τους ή σε περίσσιο νερό παραμένουν εν αιώρηση.
- II. Μπεντονίτες μη διογκούμενους, που προσροφούν μεν μικρή ποσότητα νερού δεν διογκώνονται όμως σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν εντός του νερού ταχέως.

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι μπεντονίτες που είναι πλούσιοι σε Na^+ (νατριούχοι), ενώ στην δεύτερη μπεντονίτες πλούσιοι σε Ca^{2+} (ασβεστούχοι). Υπάρχουν και πολλές μορφές μπεντονιτών ενδιάμεσης διόγκωσης και η διόγκωση είναι αντιστρέψιμη^[7].

Ως προς τη σύστασή του, ο μπεντονίτης αποτελείται κατά το μεγαλύτερο ποσοστό από μοντμοριλλονίτη, ο οποίος αποτελεί μέλος της ομάδας των σμεκτιτών. Δομικά, αποτελείται από δύο επίπεδα πλέγματα τετραέδρων διοξειδίου του πυριτίου τα οποία συνδέονται με ένα κεντρικό επίπεδο πλέγμα οκταέδρων αργιλίου το οποίο παρευρίσκεται ανάμεσά τους. Το συνολικό του φορτίο είναι αρνητικό, οπότε για την αποκατάσταση της ηλεκτρικής ουδετερότητας

προσροφάει στην επιφάνειά του διάφορα εναλλάξιμα κατιόντα (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+) (Σχήμα 2.10)^[6].



Σχήμα 2.10: δομή Μπεντονίτη^[6]

Ός προς τα φυσικά του χαρακτηριστικά, ο μπεντονίτης έχει χρώμα που ποικίλλει από κιτρινοπράσινο σε γκρι ανάλογα με το ποσοστό υγρασίας. Η μείωση της υγρασίας οδηγεί σε πιο ανοικτά χρώματα. Χαρακτηρίζεται από μαλακή σαπωνώδη υφή.

Σημαντική ιδιότητα του μπεντονίτη αποτελεί η διείσδυση μορίων νερού και άλλων πολικών μορίων εντός των δομικών επιπέδων του, με αποτέλεσμα τη μονοδιάσταση διόγκωση του πλέγματός του. Η ιοντοεναλλακτική του ικανότητα (C.E.C.) κυμαίνεται από 60 έως 150 meq/g^[7].

Σημαντικά κοιτάσματα εξόρυξης μπεντονίτη βρίσκονται σε πληθώρα χωρών, όπως είναι: η Ελλάδα (Μήλος, Κίμωλος, Μύκονος, Λέσβος, Χίος κ.ά.), η Κύπρος, η Ιταλία, η Αλγερία, η Ισπανία, η Ουγγαρία, η Γερμανία, η Νότιος Αφρική, το Μαρόκο, το Μεξικό, οι Η.Π.Α., η Αργεντινή, το Περού και ο Καναδάς^[12].

• Χρήσεις

Οι σημαντικότερες χρήσεις του επεξεργασμένου ή μη μπεντονίτη είναι οι παρακάτω:

- στεγανοποίηση γεωτρήσεων, φραγμάτων, δεξαμενών, στοών μεταλλείων, χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων κ.α.
- Προσοροφητικό υλικό για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών σε διάφορες διεργασίες
- Συνδετικό υλικό
- Πρόσθετο κεραμικών υλικών προς αύξηση της πλαστικότητάς τους
- Για την κατεργασία υδάτων και βιομηχανικών αποβλήτων για απορρόφηση βαρέων μετάλλων ή οργανικών ρυπαντών
- Εδαφοβελτιωτικό ως μέσο αποθήκευσης θρεπτικών συστατικών
- Για διηθητική χρήση (διαύγαση κρασιού και αποχρωματισμό ελαίων)
- πρόσθετο φαρμακευτικών προϊόντων, καλλυντικών, λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων ^[7].

2.5 Ατταπουλγίτης

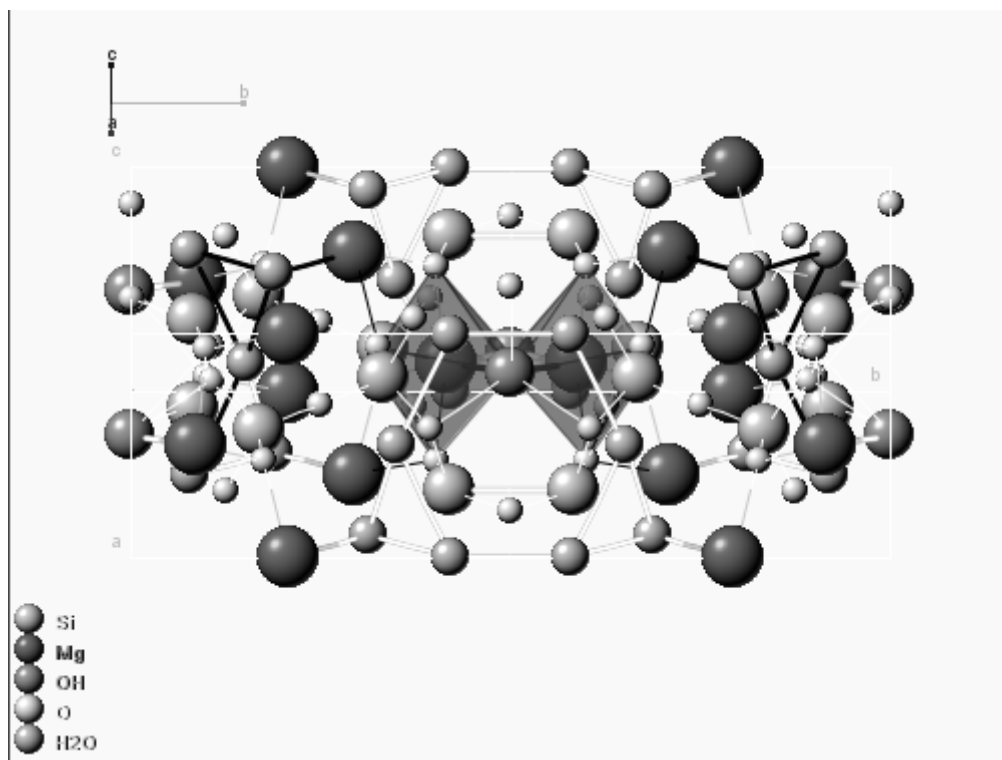
Ο ατταπουλγίτης είναι ένα ένυδρο αργιλικό ορυκτό της ομάδας των χορμιτών, πλούσιο σε πυριτικά άλατα μαγνησίου και αργιλίου. Αποτελείται από επιμήκεις κρυστάλλους και έχει ινώδη μορφή. Στην φύση εμφανίζεται συχνά μαζί με τον σεπιόλιθο και πολλές φορές χρησιμοποιείται και η εναλλακτική του ονομασία «παλιγορσκήτης»^[E3].



Σχήμα 2.11: ορυκτό Ατταπουλγίτης^[E4]

Ο σχηματισμός του ατταπουλγίτη ευνοείται παρουσία διαλυμάτων μαγνησίου και λαμβάνει μέρος κυρίως σε πυθμένες αλμυρών λιμνών ή λόγω αποσάθρωσης σερπεντινικών πετρωμάτων. Συναντάται επίσης σε θαλάσσιους πηλόλιθους οι οποίοι συνδέονται με ηφαιστειακή δραστηριότητα. Τα παγκόσμια αποθέματα του ατταπουλγίτη είναι περίπου 3 εκατομμύρια τόνοι^[E3].

Ο γενικός θεωρητικός τύπος του ατταπουλγίτη είναι ο $Mg_{1,5}Al_{0,5}Si_4O_{10}(OH)_4 \cdot 4(H_2O)$. Έχει τύπο στοιβάδας 2:1, η οποία παρουσιάζει ενδιάμεση διοκταεδρική και τριοκταεδρική δομή. Το πλέγμα του αποτελείται από συνεχείς αλυσίδες τετραέδρων SiO_4 που εκτείνονται παράλληλα στον x-άξονα (ινώδης δομή) και ενώνονται με ανεστραμμένους δεσμούς Si-O-Si, δημιουργώντας ένα συνεχές τετραεδρικό και ένα ασυνεχές οκταεδρικό φύλλο. Οι οκταεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται κυρίως από ιόντα Mg^{2+} (Σχήμα 2.12)^[12].



Σχήμα 2.12: Δομή Ατταπουλγίτη^[6]

Η ασυνεχής οκταεδρική δομή δημιουργεί ελεύθερα κανάλια που πληρώνονται με μόρια νερού και προσδίδουν στο ορυκτό πορώδη δομή. Ο συνδυασμός πορώδους και ινώδους δομής, καναλιών και χαμηλής κοκκομετρίας εξασφαλίζουν στο ορυκτό μεγάλη ειδική επιφάνεια και καθιστούν τον ατταπουλγίτη ένα ισχυρά προσροφητικό υλικό, ακόμα

και χωρίς επεξεργασία. Επιπλέον, ο ατταπουλγίτης παρουσιάζει μεγάλη θερμική σταθερότητα και δεν κροκιδώνεται από διάφορους ηλεκτρολύτες. Σε αντίθεση με τον βερμικουλίτη και τον μπεντονίτη, ο ατταπουλγίτης δεν παρουσιάζει διόγκωση όταν διασπείρεται λόγω της ιδιαίτερης κρυσταλλικής του δομής^[14].

- **Χρήσεις**

Ο ατταπουλγίτης, χάρει στην βελονοειδή-ελασματοειδή δομή των κρυστάλλων, του παρουσιάζει πυκνωτικές, θιξοτροπικές και ανασταλτικές ιδιότητες που τον καθιστούν ιδιαίτερα χρήσιμο υλικό για διάφορες εφαρμογές στον κλάδο της βιομηχανίας (καλλυντικά, χρώματα, απορρυπαντικά κ.ά.). Επίσης, είναι κατάλληλος για χρήση ως πολφοί γεώτρησης όταν το νερό είναι πλούσιο σε άλατα ή ακόμη και σε γεωτρήσεις γεωθερμικών πηγών^[12].

Λόγω των προσροφητικών ιδιοτήτων του, χρησιμοποιείται ως υλικό καθαρισμού ελαίων, προσροφητικό μέσο ακαθαρσιών ζώων, φορέας υγρών και συνεκτικό μέσο ζωοτροφών^[2].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 2^{ου} Κεφαλαίου

1. Μαργαρίτα Μπεάζη Κατσιώτη, «Ειδικά Κεφάλαια Ανόργανης Χημείας», Ε.Μ.Π. Αθήνα 2007, σελ. 53-73.
2. Κ. Ψαρράς «Απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα με χρήση τροποποιημένων με οργανικές ουσίες φυσικών ορυκτών» Διπλωματική Εργασία Ε.Μ.Π.
3. Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N., Filizova L.D., Natural zeolites, Ellis Horwood Limited, Chichester, England 1992.
4. Misaelides, P., A. Godelitsas, and A. Filippidis. 1995, "The use of zeoliferous rocks from Thrace, Greece, for the removal of caesium from aqueous solutions", Fresenius Environmental Bulletin 4: 227231.
5. Meier, W.M. and D.H. Olson, 1987. Atlas of zeolite structure types. Butterworths (ed). London.
6. Π. Πασχαλάκης «Χρήση Φυσικών και Τροποποιημένων Ορυκτών για την Απομάκρυνση Χρωμικών Ανιόντων από Υδατικά Διαλύματα», Διπλωματική Εργασία Ε.Μ.Π.
7. Κατερινόπουλος, Α., Σταματάκη, Μ., «Εφαρμοσμένη Πετρολογία: Βιομηχανικά Ορυκτά», Εκδόσεις Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα, Ελλάδα, 2005.
8. Virta, R. L., 1998. Zeolites. Zeolites-1998: 1-3.
9. Φιλίππιδης, Α. και Α. ΚασώληΦουρναράκη. 2000. «Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεόλιθων στην ανάπτυξη λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου ΠτολεμαΐδαςΑμυνταίου», σελ., 506515. Πρακτικά 1ου Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλογίας και Γεωχημείας, Ε.Γ.Ε., 1213 Φεβρουαρίου 2000, Κοζάνη.
10. Auerbach, S.M., Carrado, K.A., Dutta, P.K., Handbook of Zeolite Science and Technology, Marcel Dekker, New York, USA, 2003.
11. Μαρκόπουλος, Θ. και Γ Τριανταφύλλου, 2003. «Αξιολόγηση ζεολιθικών τόφων με στόχο την αποσκλήρυνση νερών». Πρακτικά 4ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Πάτρα 29-31 Μαΐου 2003.
12. Α. Θάνος, «Απομάκρυνση Εξασθενούς Χρωμίου από υδατικά συστήματα με χρήση φυσικών τροποποιημένων ορυκτών», Διδακτορική διατριβή Ε.Μ.Π.
13. Στυλιανού, Μ., Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2012.
14. Galan, E., Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays, Clay Miner. 31(4) (1996) 443-453.

Ηλεκτρονική βιβλιογραφία [Ε]

1. http://www.thisoldearth.net/Geology_Online-1_Subchapters
2. <http://en.wikipedia.org/wiki/Vermiculite>
3. <http://www.supmat.com/download/BASF/Attapulгите%20Final%2011.15.2007.pdf>
4. <http://www.mineralatlas.com/Theo/P/palygorskitecp.htm>
5. <http://www.intechopen.com/books/water-treatment/natural-zeolites-in-water-treatment-how-effective-is-their-use>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: Τεχνική τροποποίησης προσροφητικών ορυκτών με οργανικές ενώσεις και αναγέννηση τροποποιημένων ορυκτών

3.1 Εισαγωγή

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει για τα φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά, το πλέγμα τους, αποτελούμενο από δομικά τετράεδρα Si^{4+} και Al^{3+} , έχει συνολικά αρνητικό φορτίο. Η εξισορρόπηση του αρνητικού αυτού φορτίου γίνεται με διάφορα κατιόντα, όπως Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} και K^+ , τα οποία είναι μεν μέρος της δομής του ορυκτού αλλά συγχρόνως είναι και εύκολα εναλλάξιμα με άλλα κατιόντα που βρίσκονται στο υδατικό περιβάλλον του ορυκτού. Λόγω αυτής της ιδιότητας, τα ορυκτά αυτά επιδεικνύουν μεγάλη ιοντοεναλλακτική ικανότητα με κατιόντα διαφόρων μετάλλων, όμως η ηλεκτροστατική έλξη με ανιόντα ή ανιονικές ομάδες, όπως τα χρωμικά, είναι σχεδόν μηδενική.

Όστόσο τις τελευταίες δεκαετίες, υπάρχει αυξημένο ερευνητικό ενδιαφέρον για την κατάλληλη τροποποίηση των ορυκτών, ώστε να μπορούν να δεσμεύουν και ανιονικές ομάδες. Σε αυτή την κατεύθυνση, υπάρχουν πρόσφατες μελέτες που αποδεικνύουν την εφαρμογή χαμηλού κόστους ορυκτών, τροποποιημένα με τεταρτοταγή άλατα αλκυλαμμωνίου, για την απομάκρυνση ανιόντων εξασθενούς χρωμίου. Αυτό επιτυγχάνεται, καθώς η προαναφερθείσα τροποποίηση προσδίδει στο ορυκτό θετικό φορτίο επιφάνειας και ως εκ τούτου αποκτά ικανότητα προσρόφησης ανιονικών ομάδων, όπως χρωμικά (HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-}), ιωδιούχα (I^- , IO_3^-), αρσενικά (H_2AsO_4^-), νιτρικά (NO_3^-), ανθρακικά (CO_3^{2-}), χλωρικά (Cl^-), σεληνικά (SeO_4^{2-}) κ.α., διατηρώντας μέρος της ικανότητας δέσμευσης κατιόντων αλλά και μη πολικών οργανικών ενώσεων.

Υπεύθυνες για την τελική ρόφηση των ανιονικών ομάδων είναι οι λειτουργικές ομάδες των επιφανειοδραστικών κατιονικών οργανικών ουσιών, που χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση των ορυκτών. Μεταξύ των διάφορων λειτουργικών ομάδων, οι αμινομάδες θεωρούνται οι πλέον αποτελεσματικές για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων. Έτσι, η διαχείριση λυμάτων που περιέχουν εξασθενές χρώμιο είναι δυνατή με χρήση χαμηλού κόστους προσροφητών εφόσον πρώτα έχουν υποστεί την κατάλληλη τροποποίηση. Όπως προκύπτει βιβλιογραφικά, η πιο διαδεδομένη επιφανειοδραστική οργανική ένωση που χρησιμοποιείται για αυτό τον σκοπό είναι το δεκαεξυλοτριμεθυλοαμμώνιο (hexadecyltrimethylammonium) ή σε

συντομογραφία HDTMA. Πρόκειται για έναν αλειφατικό υδρογονάνθρακα που διαθέτει μία υδρόφοβη μακρά αλυσίδα αλκυλίων και ένα υδρόφιλο τεταρτοταγές θετικά φορτισμένο μέρος αμμωνίου. Όσον αφορά την τροποποίηση της επιφάνειας των ορυκτών χρησιμοποιούνται κυρίως άλατα βρωμίου (Br^-) ή χλωρίου (Cl^-) του HDTMA. Η τελική ονομασία της εν λόγω οργανικής ένωσης είναι η δεκαεξυλοτριμεθυλοαμμωνιο-βρωμίδιο με σύντομη γραφή HDTMA-Br και

συντακτικό τύπο $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$ ή δεκαεξυλοτριμεθυλοαμμωνιο-χλωρίδιο με σύντομη γραφή HDTMA-Cl και συντακτικό τύπο $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_3$ [1].

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναλυτική περιγραφή των μηχανισμών τροποποίησης των φυσικών ορυκτών με HDTMA-Br και δέσμευσης των χρωμικών ανιόντων, καθώς και ανασκόπηση της μεθόδου στην υπάρχουσα βιβλιογραφία. Τέλος, γίνεται λόγος για την αναγέννηση των ορυκτών και τις μεθόδους που ακολουθούνται ώστε τα ορυκτά να καταστούν επαναχρησιμοποιήσιμα.

3.2 Μηχανισμοί τροποποίησης φυσικών ορυκτών με HDTMA-Br και δέσμευσης χρωμικών ανιόντων

Η τροποποίηση του φορτίου της επιφάνειας των ορυκτών με την οργανική ένωση HDTMA μπορεί να ερμηνευθεί βάσει δυο μοντέλων. Σύμφωνα με το πρώτο, η χαρακτηριστική παράμετρος είναι η κρίσιμη συγκέντρωση μικυλίων (critical micelle concentration-CMC) του ορυκτού. Όταν η συγκέντρωση του HDTMA στο διάλυμα είναι μικρότερη της CMC του ορυκτού, τότε τα ροφημένα μόρια της ουσίας τείνουν να σχηματίσουν ένα μονοστρωματικό επικάλυμμα (monolayer coat) στην επιφάνεια του ορυκτού, το οποίο συγκρατείται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις (coulombic interactions) λόγω ιοντοεναλλαγής κατιόντων. Εφόσον όμως η συγκέντρωση του HDTMA ξεπεράσει την χαρακτηριστική κρίσιμη συγκέντρωση CMC, τα ροφημένα μόρια της ουσίας τείνουν να σχηματίζουν ένα διστρωματικό επικάλυμμα (bilayer coat) στην επιφάνεια του ορυκτού. Σε αυτήν την περίπτωση, τα δύο στρώματα της ουσίας HDTMA συνδέονται μεταξύ τους με υδρόφοβους δεσμούς (hydrophobic bonding) και δεσμούς Van der Waals^[3]. Η διστρωματική μορφή της οργανικής ουσίας είναι πιο ικανοποιητική ως προς τη δέσμευση χρωμικών από τη μονοστρωματική, καθώς οι προς απομάκρυνση ανιονικές ομάδες συνδέονται στο τροποποιημένο πλέον ορυκτό με ιοντοεναλλαγή^[2].



**Μόριο
HDTMA**

**Δεσμευμένη οργανική ένωση
μεταξύ των μορίων HDTMA**

Σχήμα 3.1: Μηχανισμός σχηματισμού μονοστρωματικής στοιβάδας HDTMA⁺ στην επιφάνεια του ζεόλιθου^[3]

Στο δεύτερο μοντέλο η παράμετρος που καθορίζει την δημιουργία μονοστρωματικής ή διστρωματικής στοιβάδας είναι η εξωτερική εναλλακτική ικανότητα του ορυκτού ως προς τα κατιόντα (External Cation Exchange Capacity-ECEC). Έτσι, όταν φορτίσουμε το ορυκτό με ποσότητα HDTMA ισοδύναμη με την ECEC αυτού (100% ECEC), τα κατιόντα της εξωτερικής του επιφάνειας ανταλλάσσονται με το υδρόφιλο θετικά φορτισμένο άκρο της οργανικής αλυσίδας, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μονομοριακού στρώματος (monolayer) οργανικών μορίων στην επιφάνειά του προσροφητή και τη μετατροπή του φορτίου του από αρνητικό σε ουδέτερο. Στην περίπτωση που η ποσότητα του οργανικού μορίου είναι διπλάσια της ECEC του ορυκτού, σχηματίζεται διμοριακή στοιβάδα οργανικών μορίων (bilayer) στην επιφάνειά του και το φορτίο του μετατρέπεται πλέον σε θετικό. Το φαινόμενο αυτό προκύπτει από τη σύνδεση των υδρόφοβων τμημάτων του μορίου με δυνάμεις Van der Waals, με αποτέλεσμα τα υδρόφιλα άκρα του δεύτερου οργανικού στρώματος, τα οποία σε υδατικό διάλυμα είναι θετικά φορτισμένα, να παραμένουν ελεύθερα. Το τελευταίο συμβαίνει διότι τα ανιόντα βρωμίου ή χλωρίου αντίστοιχα, ανάλογα με το οργανικό άλας, ελευθερώνονται σε υδατικά διαλύματα με αποτέλεσμα το άκρο του συνδεδεμένου μορίου να αποκτά θετικό φορτίο^[1]. Στην περίπτωση όμως όπου η φόρτιση του ορυκτού επιχειρηθεί με συγκέντρωση οργανικής ουσίας μεγαλύτερη από τη διπλάσια της ECEC του ορυκτού, δημιουργούνται χαλαροί δεσμοί μεταξύ αυτής και του ορυκτού, με αποτέλεσμα το σχηματισμό συσσωματωμάτων οργανικών μορίων τα οποία και απομακρύνονται εύκολα^[3].

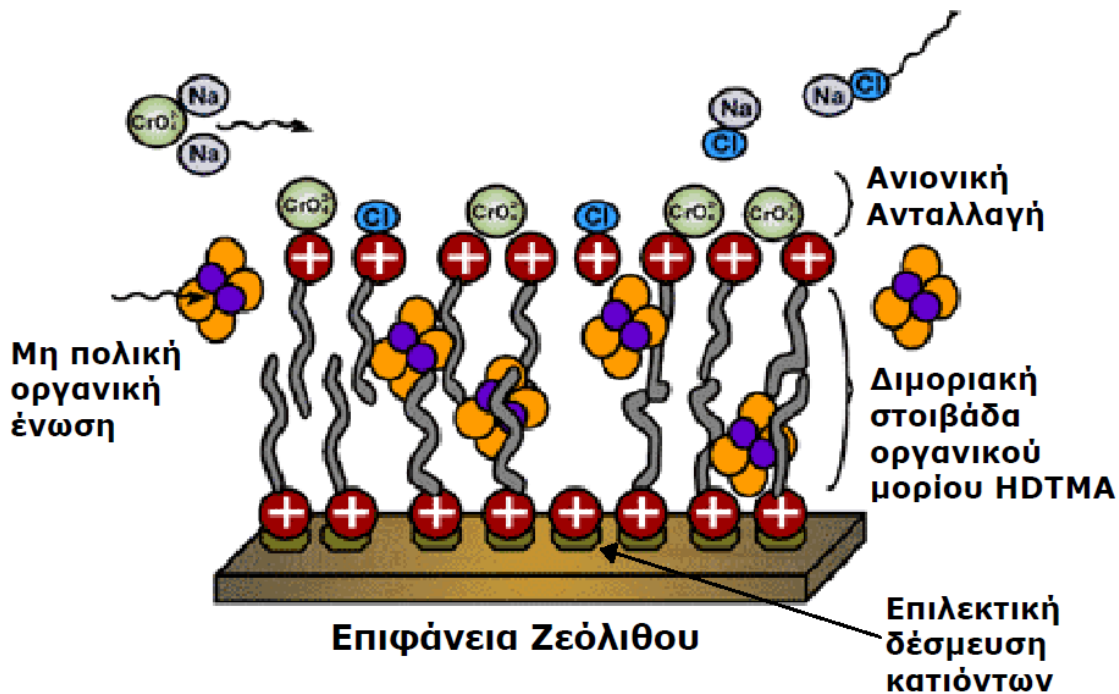


Σχήμα 3.2: Μηχανισμός σχηματισμού διστρωματικής στοιβάδας HDTMA⁺ στην επιφάνεια του ζεόλιθου^[3]

Ανεξάρτητα από το μοντέλο ερμηνείας της τροποποίησης, η μονοστρωματική στοιβάδα των οργανικών μορίων συνδέεται στην επιφάνεια του ορυκτού με ισχυρούς ιοντικούς δεσμούς (δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως) και κατά συνέπεια η σύνδεση αυτή είναι πιο ισχυρή από εκείνη μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου στρώματος που οφείλεται σε υδρόφοβους δεσμούς van der Waals. Ωστόσο, η διστρωματική στοιβάδα παρουσιάζει επίσης μεγάλη αντοχή στην έκπλυση με υδατικά και οργανικά διαλύματα, σε σημείο όπου μόνο ένα μικρό ποσοστό οργανικών μορίων αποσπάται από αυτήν^[3]. Λόγω του τελευταίου, είναι δυνατή η αναγέννηση των τροποποιημένων ορυκτών με κατάλληλα διαλύματα, στην οποία θα γίνει εκτενέστερη αναφορά σε επόμενη παράγραφο στο παρόν κεφάλαιο.

Συνοψίζοντας, έπειτα από τροποποίηση των ζεολίθων και των φυσικών ορυκτών με τασιενεργές οργανικές ενώσεις, π.χ. HDTMA-Br, ώστε να δημιουργηθεί διστρωματική στοιβάδα, το συνολικό φορτίο της επιφάνειας τους μετατρέπεται από αρνητικό σε θετικό. Η διεργασία αυτή προσδίδει στα ορυκτά την επιπλέον ικανότητα ρόφησης ανιόντων και μη πολικών οργανικών ενώσεων, οι οποίες συγκρατούνται μεταξύ των ανθρακικών αλυσίδων των δύο μονομοριακών στρωμάτων που δημιουργούν οι τεταρτοταγείς αμίνες (Σχήμα 3.3.). Επιπροσθέτως, διατηρεί και ένα μέρος της ικανότητάς του ως προς τη δέσμευση κατιόντων, στις θέσεις ανταλλαγής οι οποίες δεν υπέστησαν τροποποίηση και κατά συνέπεια το φορτίο τους παρέμεινε αρνητικό.

Στο Σχήμα 3.3 γίνεται σχηματική απεικόνιση των συνολικών αλληλεπιδράσεων από τις οποίες επέρχεται η τελική ισορροπία ρόφησης του οργανικού μορίου και των ρυπαντών στην επιφάνεια του ορυκτού.



Σχήμα 3.3: Προσρόφηση ανιόντων, κατιόντων και μη πολικών οργανικών ενώσεων από χημικά τροποποιημένο ζεόλιθο^[1]

Αναλυτικότερα στο Σχήμα 3.3 έχουμε τις εξής δυνάμεις:

- I. δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως λόγω ιοντικού δεσμού μεταξύ της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας των ορυκτών και των θετικά φορτισμένων μορίων HDTMA
- II. δυνάμεις υδρόφοβες και τύπου London-Van Der Waals μεταξύ των υδρόφοβων ανθρακικών αλυσίδων του 1^{ου} και του 2^{ου} στρώματος της οργανικής ένωσης
- III. δυνάμεις ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ των θετικά φορτισμένων μορίων του 2^{ου} μονομοριακού στρώματος και των ανιόντων του διαλύματος, όπως τα χρωμικά
- IV. δυνάμεις Van Der Waals μεταξύ των μη πολικών οργανικών με το υδρόφοβο τμήμα των οργανικών μορίων της διμοριακής στοιβάδας
- V. δυνάμεις ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ των θετικά φορτισμένων υδρόφιλων τμημάτων των οργανικών μορίων της διμοριακής στοιβάδας
- VI. δυνάμεις ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας των ορυκτών και των ανιόντων εξουδετέρωσης (π.χ. Br^-)^[4]

3.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση δέσμευσης χρωμικών με οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά και αναγέννησης αυτών

Η τροποποίηση των ζεολίθων και των άλλων αργιλοπυριτικών ορυκτών με κατιονικές επιφανειοδραστικές οργανικές ενώσεις για εφαρμογές απορύπανσης του περιβάλλοντος είναι μια μέθοδος που πρωτοεφαρμόστηκε το 1987 και αρχικά τα ορυκτά αυτά χρησιμοποιήθηκαν για την απομάκρυνση μη ιοντικών οργανικών διαλυτών ουσιών από υδατικά διαλύματα, λόγω της ικανότητάς τους να προσρόφουν ταυτόχρονα ανιόντα, κατιόντα, και μη πολικά οργανικά μόρια από το νερό^[5]. Η χρήση της μεθόδου αυτής για την απομάκρυνση χρωμικών ιόντων είναι μεταγενέστερη.

Παρακάτω γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση βάσει χρονολογικής σειράς πάνω στην απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα, με χρήση ορυκτών τροποποιημένων με οργανικές ουσίες.

- Οι G.M. Haggerty και R.S. Bowman το 1994 μελέτησαν την απομάκρυνση χρωμίου και ανόργανων οξυανιόντων από υδατικά διαλύματα με τη χρήση ζεόλιθου, τροποποιημένο με HDTMA. Διαπίστωσαν ότι τα στοιχεία προσρόφησης για κάθε ανιόν περιγράφονται καλά από την εξίσωση ισόθερμου του Langmuir και ότι η προσρόφηση ανιόντων ήταν η υψηλότερη όταν ο ζεόλιθος τροποποιήθηκε έτσι ώστε η συγκέντρωση του HDTMA να είναι ίση με το 100% της εξωτερικής εναλλακτικής ικανότητας κατιόντων του. Ο μηχανισμός της προσρόφησης ανιόντων εμφανίζεται να είναι ο σχηματισμός ενός ιζήματος HDTMA-ανιόντων στη επιφάνεια του ζεόλιθου^[3].
- Οι Zhaohui Li και R.S. Bowman (1997) εργάστηκαν πάνω στην επίδραση των διαφορετικών επιφανειοδραστικών ουσιών HDTMA-Br, HDTMA-Cl, και HDTMA-HSO₄ σε κλινοπιλόλιθο και την ρόφηση χρωμικών από τον HDTMA-ζεόλιθο. Τα αποτελέσματα της ρόφησης στο ζεόλιθο με τις παραπάνω ουσίες έδειξαν ο ζεόλιθος αποδίδει καλύτερα με HDTMA-Br, λιγότερο με HDTMA-Cl και ακόμη λιγότερο με HDTMA-HSO₄^[4].
- Οι Zhaohui και R.S. Bowman (1998) μελέτησαν την προσροφητική ικανότητα ορυκτών τροποποιημένων με HDTMA. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα μόρια HDTMA που απορροφώνται, σχηματίζουν μια διπλοστιβάδα στην επιφάνεια του ορυκτού, η οποία είναι υπεύθυνη για τη ρόφηση χρωμικών ανιόντων. Η ρόφηση των χρωμικών από τα τροποποιημένα με HDTMA αργιλικά ορυκτά, ακολουθεί την ισόθερμη Langmuir. Επίσης, έδειξαν ότι η

αναλογία του ποσού των χρωμικών που απορροφώνται σε σχέση με εκείνη του μεθυλοβρωμιδίου είναι κοντά στο 1:2, υποδεικνύοντας ότι ρόφησης χρωμίου οφείλεται κυρίως στην ανταλλαγή ανιόντων^[6].

- Οι Zhaohui Li και R.S. Bowman (2000) μελέτησαν την προσροφητική ικανότητα του τροποποιημένου φυσικού καολινίτη, ο οποίος τροποποιήθηκε με την επιφανειοδραστική ουσία HDTMA-Br έτσι ώστε το φορτίο της επιφάνειάς του να είναι διπλάσιο σε σχέση με την εξωτερική ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ECEC). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση ανιόντων, από τροποποιημένο καολινίτη, ήταν τουλάχιστον δύο φορές μεγαλύτερη από την προσρόφηση τους σε μη τροποποιημένο καολινίτη. Ακόμα τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση χρωμικών ανιόντων από τον οργανοκαολινίτη δεν επηρεάζεται από το pH όταν βρίσκεται στην περιοχή 5-9, ωστόσο μειώνεται για pH=11 λόγω του ανταγωνισμού των OH στις περιοχές ανταλλαγής ανιόντων^[7].
- Ο B.S. Krishna (2001) και οι συνεργάτες του μελέτησαν την προσρόφηση χρωμικών ανιόντων από ορυκτά. Τα αποτελέσματα της εργασίας τους έδειξαν ότι τα τροποποιημένα με επιφανειοδραστικές ουσίες ορυκτά απορροφούν σημαντικά ποσά χρωμίου. Η επιφανειοδραστική ουσία την οποία χρησιμοποίησαν, για να τροποποιήσουν την επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών όπως ο καολινίτης και ο μοντμοριλλονίτης, ήταν το HDTMA. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση του χρωμίου περιγράφεται από την ισόθερμη Langmuir και ότι η μέγιστη προσρόφηση χρωμίου γίνεται για pH<1 ενώ για pH μεταξύ 2 και 6 ήταν το μισό από ότι σε pH<1 και για pH>8 η προσρόφηση ήταν αμελητέα^[5].
- Ο M. Ghiaci (2004) και οι συνεργάτες του μελέτησαν την απομάκρυνση χρωμίου από υδατικό διάλυμα με σύνθετους και φυσικούς ζεόλιθους, τροποποιημένους με HDTMA-Br και *n*-cetylpyridinium bromide (CPB). Οι ζεόλιθοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο φυσικός κλινοπτιλόλιθος και οι σύνθετοι ZSM-5 και MCM-41. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση χρωμικών πάνω στον σύνθετο MCM-41 ήταν πολύ μεγαλύτερη από αυτή του φυσικού κλινοπτιλόλιθου και του ZSM-5 ζεόλιθου^[8].
- Ο R.Leyva Ramos(2008) και οι συνεργάτες του μελέτησαν την προσρόφηση του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα σε τροποποιημένο, με επιφανειοδραστική ουσία, ζεόλιθο. Η κατιονική επιφανειοδραστική ουσία, που χρησιμοποιήθηκε για

την τροποποίηση της εξωτερικής επιφάνειας του ζεόλιθου, ήταν το HDTMA-Br. Από την έρευνα αυτή διαπιστώθηκε ότι η επιφάνεια και ο όγκος των πόρων ήταν μειωμένη λόγω της δέσμευσης των μορίων της επιφανειοδραστικής ουσίας που προσροφήθηκε από τους πόρους του ζεόλιθου. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι, το Cr(VI) προσροφάται σημαντικά από τον τροποποιημένο ζεόλιθο, αλλά όχι από τον φυσικό. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν: η θερμοκρασία και το pH στην προσρόφηση. Ακόμα διερευνήθηκαν και οι ισόθερμες προσρόφησης^[9].

- Οι A.M. Yusof και N.A.N.N. Malek (2009) χρησιμοποίησαν τροποποιημένο, ζεόλιθο NaY, με επιφανειοδραστική ουσία σε ποσότητα ίση με το 50%, 100% και 200% της εξωτερικής ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων του (ECEC) για να αφαιρέσουν χρωμικά και αρσενικά ανιόντα από υδατικά διαλύματα. Ο μη τροποποιημένος ζεόλιθος παρουσίασε ελάχιστη έως σχεδόν καθόλου απομάκρυνση Cr(VI) και As(V), ενώ ο τροποποιημένος ζεόλιθος με την επιφανειοδραστική ουσία παρουσίασε σημαντική απομάκρυνση αυτών των ανιόντων από τα υδατικά διαλύματα. Η υψηλότερη αποδοτικότητα απορρόφησης χρωμικών και αρσενικών παρατηρήθηκε για τιμές pH 3 και 8, αντίστοιχα^[10].
- Ο Sibel Tunali Akar (2009) και οι συνεργάτες του μελέτησαν την δυνατότητα προσρόφησης Cr(VI) από υδατικά διαλύματα με την χρήση τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη από την Τουρκία. Η τροποποίηση του μοντμοριλλονίτη έγινε με HDTMA-Br. Οι παράμετροι που διερευνήθηκαν ήταν το pH, ο χρόνος επαφής, και η αρχική συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η υψηλότερη αποδοτικότητα απορρόφησης χρωμικών παρατηρήθηκε σε διάλυμα με pH=1^[11].
- Ο Y. Zeng (2010) και οι συνεργάτες του μελέτησαν την απομάκρυνση του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα, τροποποιώντας δύο είδη φυσικού ζεόλιθου, τον κορεάτικο κλινοπτιλόλιθο Pohang (PC) και τον ιαπωνικό χαμπαζίτη Haruna(HC) με HDTMA-Br. Οι παράμετροι οι οποίοι εξετάστηκαν ήταν: η επίδραση του χρόνου επαφής, η αρχική συγκέντρωση Cr(VI), το pH του διαλύματος, η ιοντική ισχύς και τα συνυπάρχοντα ιόντα στην προσρόφηση των χρωμικών αλάτων^[12].
- Ο P.K. Pandey (2010) και οι συνεργάτες του, μελέτησαν την προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε τροποποιημένο ζεόλιθο NaX. Οι παράμετροι που διερευνήθηκαν ήταν το pH, η αρχική συγκέντρωση, η θερμοκρασία και ο χρόνος επαφής. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αφαίρεση του Cr(VI) γίνεται σε

όξινα διαλύματα με $\text{pH} \approx 4$. Ενώ η απόδοση της προσρόφησης του Cr(VI) μειώνεται όταν το pH αυξάνεται πάνω από 4 ^[13].

- Ο A. Gladysz-Plaska (2010) και οι συνεργάτες του μελέτησαν την προσρόφηση του Cr(VI) στο κόκκινο ορυκτό το οποίο τροποποιήθηκε με HDTMA-Br. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι ισόθερμες προσρόφησης του Cr(VI) καθορίζονται με βάση το μοντέλο Langmuir-Freundlich και η μελέτη της επίδρασης του pH για τη μέγιστη προσρόφηση Cr(VI) κατέδειξε ότι το βέλτιστο pH αντιστοιχεί στο εύρος 2-6.5 ^[14].

Παράλληλα με την μελέτη των τεχνολογιών δέσμησης διαφόρων κατιονικών ή ανιονικών ομάδων και μη πολικών οργανικών ενώσεων σε τροποποιημένα ορυκτά, αναπτύσσεται, σε μικρότερη κλίμακα, η τεχνολογία αναγέννησης των χρησιμοποιούμενων ορυκτών, με κυριοσκοπό την διερεύνηση της δυνατότητας επαναχρησιμοποίησής τους ώστε η συνολική διεργασία να καταστεί βιώσιμη. Παρακάτω παρουσιάζεται μια αντίστοιχη ανασκόπηση, βάσει χρονολογικής σειράς, σχετικά με τις μελέτες αναγέννησης των ορυκτών που έχουν χρησιμοποιηθεί για απομάκρυνση ουσιών από υδατικά διαλύματα.

- Οι Zhaohui Li και R.S. Bowman (2001) μελέτησαν την αναγέννηση ζεολίθων τροποποιημένων με επιφανειοδραστικές ενώσεις έπειτα από ρόφηση χρωμικών ανιόντων και υπερχλωροαιθυλενίου. Για την αναγέννηση των ορυκτών χρησιμοποιήθηκαν μίγμα ανθρακικού νατρίου και υδροξειδίου του νατρίου και διάλυμα διθειονώδους νατρίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα ορυκτά μετά την αναγέννηση διατήρησαν σε ικανοποιητικό βαθμό την ικανότητα προσρόφησης ως προς το υπερχλωροαιθυλένιο, αλλά παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της ικανότητας προσρόφησης χρωμικών, λόγω του υψηλού pH του διαλύματος αναγέννησης ^[21].
- Οι Zhaohui Li και R.S. Bowman και οι συνεργάτες τους (2003) μελέτησαν σε τροποποιημένα ορυκτά (καολινίτης, ιλλίτης και κλινοπτιλόλιθος) με HDTMA την σταθερότητα της τροποποίησης, εξετάζοντας την εκρόφηση του HDTMA, με στόχο να αξιολογήσουν την αντοχή της εν λόγω τροποποίησης σε πιθανές διεργασίες απορρύπανσης υδάτων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι συμβαίνει μια αργή εκρόφηση του HDTMA, ειδικά σε διαλύματα υψηλών συγκεντρώσεων, όμως δεν θεωρήθηκε ανασταλτικός παράγοντας σε διεργασίες απομάκρυνσης ανιονικών ομάδων ^[23].
- Οι Liuyan Yang, Zhi Zhou και οι συνεργάτες τους (2003) μελέτησαν την αναγέννηση τροποποιημένου με HDTMA μοντομοριλλονίτη έπειτα από προσρόφηση φαινόλης. Η αναγέννηση

πραγματοποιήθηκε με δυο μεθόδους, μια χημική με χρήση διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου και μία βιολογική με χρήση ζυμών *Pityrosporum* sp. Πραγματοποιήθηκαν κύκλοι ρόφησης/εκρόφησης και για της δυο μεθόδους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στην περίπτωση της χημικής αναγέννησης υπήρξε απώλεια της προσροφητικής ικανότητας σε τέσσερις κύκλους, ενώ στην περίπτωση της βιολογικής αναγέννησης του ορυκτού η προσροφητική ικανότητα διατηρήθηκε για πολλούς κύκλους^[22].

- Οι Craig R. Altare, R.S. Bowman και οι συνεργάτες τους (2007) μελέτησαν την αναγέννηση και την μακροπρόθεσμη σταθερότητα τροποποιημένων ζεολίθων με επιφανειοδραστικές ουσίες για την απομάκρυνση πτητικών οργανικών ενώσεων από ρυπασμένα βιομηχανικά ρεύματα νερού. Η αναγέννηση των ορυκτών γινόταν σε κλίνη με ρεύμα αέρα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι έπειτα από κύκλους αναγέννησης ο τροποποιημένος ζεόλιθος διατηρεί σε μεγάλο ποσοστό της προσροφητική του ικανότητα ως προς τις πτητικές οργανικές ουσίες^[24].

3.4 Αναγέννηση ορυκτών - Εκρόφηση Χρωμικών ανιόντων

Καθώς η τεχνολογία απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων, όπως το εξασθενές χρώμιο, από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών, τροποποιημένων ή μη, αναπτύσσεται και βελτιστοποιείται σε ολοένα και μεγαλύτερο βαθμό, προκύπτουν μελέτες για ολοκληρωμένα συστήματα εξυγίανσης ρυπασμένων υδάτων. Ειδικότερα, την τελευταία δεκαετία, υπάρχει αυξανόμενο ερευνητικό ενδιαφέρον για την αναγέννηση των χρησιμοποιούμενων ορυκτών με στόχο να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για πολλούς κύκλους ρόφησης. Η ολοκληρωμένη επεξεργασία των υγρών αποβλήτων που περιλαμβάνει απομάκρυνση των μετάλλων, αναγέννηση του προσροφητή, ανάκτηση των μετάλλων και επαναχρησιμοποίηση τόσο των μετάλλων όσο και του προσροφητή κινείται στο πλαίσιο της βιώσιμης ανάπτυξης, καθώς παρέχει οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη^[15].

Σε πρώτο στάδιο, πραγματοποιείται μελέτη της δυνατότητας εκρόφησης των εκάστοτε προσροφημένων μετάλλων. Ανάλογα με τη φύση των προσροφημένων ουσιών, έχουν εφαρμοσθεί διάφορες μέθοδοι εκρόφησης, εκ των οποίων συνηθέστερες είναι η έκπλυση με απιονισμένο ύδωρ, η έκθεση σε ρεύμα αέρα, θερμική επεξεργασία και η χρήση κατάλληλων διαλυμάτων αναγέννησης.

Η επιλογή της μεθόδου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του προσροφητή και από τη φύση των δεσμών που συγκρατούν τα βαρέα

μέταλλα στον προσροφητή (μηχανισμός προσρόφησης). Η χρήση κατάλληλων χημικών κρίνεται απαραίτητη για την εκρόφηση μετάλλων που έχουν δεσμευτεί με ισχυρούς δεσμούς στο προσροφητικό υλικό. Το χημικό μέσο που εφαρμόζεται ως διάλυμα αναγέννησης παρέχει ιόντα στα οποία ο προσροφητής εμφανίζει μεγαλύτερη συγγένεια με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται η αντικατάσταση των βαρέων μετάλλων με αυτά. Συνεπώς, η εύρεση του κατάλληλου διαλύματος εκρόφησης που θα παρέχει στον προσροφητή ανταγωνιστικότερα ιόντα ως προς αυτά που έχει ήδη προσροφήσει αποτελεί κρίσιμη παράμετρο της όλης διεργασίας. Διάφορα χημικά έχουν εξεταστεί για την εκρόφηση των μετάλλων από ορυκτά και ιλύ τα οποία περιλαμβάνουν NaOH, HCl, HNO₃, NH₄Cl, CaCl₂, KNO₃, KClO₃, NH₃. Εν κατακλείδι, τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του διαλύματος αναγέννησης είναι να μην καταστρέφει τη δομή του προσροφητή, να έχει χαμηλό κόστος, να μην επιβαρύνει το περιβάλλον και να είναι αποτελεσματικό ^[15].

Η απόδοση της εκρόφησης υποδηλώνει το βαθμό αναστρεψιμότητας της διεργασίας και παρέχει πληροφορίες για το μηχανισμό δέσμευσης των μετάλλων στο μέσο προσρόφησης. Η επίτευξη σημαντικής ποσοστιαίας αποδέσμευσης μετάλλου με εφαρμογή συγκεκριμένου χημικού δείχνει ότι η προσρόφηση του μετάλλου είναι αναστρέψιμη και λιγότερο ειδική. Αντίθετα, η χαμηλή απόδοση εκρόφησης σημαίνει ότι ορισμένες διεργασίες που εμπλέκονται στην προσρόφηση είναι μη αναστρέψιμες ή πολύ αργά αναστρέψιμες.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της εκρόφησης είναι η συγκέντρωση και το pH του διαλύματος αναγέννησης. Σε αρκετές μελέτες παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του χημικού ευνοεί την αναγέννηση του προσροφητή, καθώς οδηγεί σε αύξηση της ποσοστιαίας εκρόφησης του μετάλλου. Αυτό συμβαίνει γιατί αυξάνεται στο σύστημα η συγκέντρωση των ανταγωνιστικών ιόντων ως προς τις θέσεις προσρόφησης, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η δυνατότητα αποδέσμευσης των ήδη προσροφημένων μετάλλων από τη στερεή στην υγρή φάση, ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται και η συγκέντρωση των συνοδευτικών ιόντων, με αποτέλεσμα να ευνοείται ο σχηματισμός συμπλόκων μεταξύ αυτών και των εκροφούμενων μετάλλων. Όσον αφορά το pH, έχει βρεθεί ότι η μείωση του σε χαμηλές τιμές ευνοεί την εκρόφηση κατιόντων μετάλλων από φυσικά ορυκτά, καθώς η παρουσία πρωτονίων σε υψηλές συγκεντρώσεις συμβάλλει στον αυξημένο ανταγωνισμό τους με τα προσροφημένα μεταλλικά κατιόντα με αποτέλεσμα να ευνοείται η εκρόφηση των τελευταίων, ενώ ταυτόχρονα το ισχυρά όξινο περιβάλλον ευνοεί τη διάλυση των μετάλλων που έχουν καταβυθιστεί στην επιφάνεια του προσροφητή ^{[16][17]}. Ωστόσο, δεν υπάρχουν επαρκή δεδομένα για τον ρόλο του pH στην εκρόφηση ανιόντων μετάλλων, όπως τα χρωμικά, από τροποποιημένα ορυκτά.

Ένας ακόμα παράγοντας που επηρεάζει τη διεργασία της εκρόφησης είναι ο όγκος του διαλύματος αναγέννησης, ο οποίος πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος, ώστε να επιτευχθεί μέγιστη συγκέντρωση μετάλλου στον ελάχιστο δυνατό όγκο και ταυτόχρονα να είναι επαρκής, ώστε να παρέχει τη μέγιστη διαλυτότητα του εκροφούμενου μετάλλου προς αποφυγή του φαινομένου κατακρήμνισης. Η αναγέννηση του προσροφητή οδηγεί στην παραγωγή μικρότερου όγκου απορριπτόμενου ρεύματος που περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Στο συμπυκνωμένο διάλυμα αναμένονται συγκεντρώσεις μετάλλου έως και δέκα φορές μεγαλύτερες από τις αρχικές συγκεντρώσεις που περιέχονται στο ανεπεξέργαστο διάλυμα ^[18]. Η ανάκτηση των μετάλλων από το συμπυκνωμένο διάλυμα μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους ανάλογα με την περίπτωση, όπως είναι διαχωρισμός με χρήση υπερήχων, ηλεκτρολυτική ανάκτηση κ.α.

Το βασικότερο από τα ζητούμενα κατά την μελέτη διεργασιών αναγέννησης είναι ο προσροφητής να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση μετάλλων. Για να είναι εφικτό αυτό, πρέπει μετά την αναγέννηση ο προσροφητής να επανέρχεται κοντά στην αρχική του κατάσταση, αναφορικά με τη μορφολογία και την αποτελεσματικότητά του. Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις όπου κατά την αναγέννηση επέρχεται περιορισμός ή ακόμα και πλήρης απώλεια της προσροφητικής ικανότητας. Συνήθως αυτό συμβαίνει λόγω καταστροφής της δομής του προσροφητή από την χρήση ισχυρών οξέων ή βάσεων ως μέσα εκρόφησης. Έτσι, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι η χρήση ισχυρών οξέων, όπως το HCl, για την εκρόφηση ιόντων βαρέων μετάλλων πετυχαίνει πολύ υψηλά ποσοστά εκρόφησης (85-100%), ταυτόχρονα καταστέλλει σχεδόν εξ'ολοκλήρου την προσροφητική ικανότητα των ορυκτών και τα καθιστά ακατάλληλα για χρήση σε διαδοχικούς κύκλους ρόφησης/εκρόφησης. Για αυτό τον λόγο, επι το πλείστον προτιμώνται ηπιότερα διαλύματα αναγέννησης, όπως αραιά διαλύματα αλάτων, τα οποία πετυχαίνουν ικανοποιητικά ποσοστά εκρόφησης και δεν είναι καταστροφικά προς την δομή του προσροφητή ^[19].

Σε επόμενο στάδιο, μελετάται η δυνατότητα των ορυκτών ή της ιλύος να χρησιμοποιηθούν σε διαδοχικούς κύκλους ρόφησης εκρόφησης. Ως τέλος των κύκλων αυτών θεωρείται όταν η προσροφητική ικανότητα του υλικού φτάσει σε ποσοστά κάτω του 5-10% σε σχέση με τα αρχικά ποσοστά. Γενικά, Όσο μικρότερη είναι η ποσοστιαία αναγέννηση του προσροφητή σε ένα κύκλο προσρόφησης/εκρόφησης, τόσο μικρότερη είναι η δέσμευση του μετάλλου στον επόμενο κύκλο προσρόφησης ^[15]. Ο βαθμός αναγέννησης μειώνεται σταδιακά με το πέρας των διαδοχικών κύκλων και το προσροφητικό υλικό που αφαιρείται στο τέλος είναι συνήθως επιβαρυνμένο με σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.

Σε τελευταίο επίπεδο, ακόμα και όταν ο προσροφητής μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί σε ικανοποιητικό αριθμό διαδοχικών κύκλων προσρόφησης/εκρόφησης, η τελική του διάθεση πρέπει να διευθετηθεί. Η συνήθης οδός που ακολουθείται για τη διαχείριση του κορεσμένου προσροφητή περιλαμβάνει ταφή σε ειδικούς χώρους επικίνδυνων αποβλήτων ή καύση^[15]. Όμως, οι αυξημένοι φόροι που τίθενται για την ταφή και ο κίνδυνος ρύπανσης του υπόγειου υδροφορέα καθιστούν την επιλογή αυτή λιγότερο ελκυστική. Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις στη βιβλιογραφία στις οποίες ο προσροφητής που έχει επιβαρυνθεί με συγκεκριμένο μέταλλο επαναχρησιμοποιείται για την προσρόφηση κάποιας άλλης ουσίας, με στόχο την αύξηση της οικονομικής βιωσιμότητας της διεργασίας^[20].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 3^{ου} Κεφαλαίου

1. Bowman R.S., E.J. Sullivan, Z. Li, 2000. "Uptake of cations, anions and nonpolar organic molecules by surfactant modified clinoptilolite rich tuff". p. 287297 In C. Collela and A. Mumpton (ed.) "Natural zeolites for the third millennium". Napoli, Italy.
2. Li Z., Anghel I. and R. Bowman, 1998. "Sorption of oxyanions by surfactant modified zeolite". Dispersion science and technology, 19: 843-857.
3. Haggerty G. M. and R.S. Bowman, 1994. "Sorption of chromate and other inorganic anions by organozeolite", Environ. Sci. Technol., 28: 452-458
4. Zhaohui Li and Robert S. Bowman, "Counterion Effects on the Sorption of Cationic Surfactant and Chromate on Natural Clinoptilolite", Environ. Sci. Technol. 1997, 31, p.2407-2412
5. B.S. Krishna, D.S.R. Murty, B.S. Jai Prakash, "Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate", Applied Clay Science 20, 2001, p.65-71
6. Zhaohui Li and Robert S. Bowman, "Sorption of Chromate and PCE by Surfactant Modified Clay Minerals", Environmental Engineering Science Volume 15, Number 3, 1998 Mary Ann Liebert, Inc.
7. Zhaohui Li and Robert S. Bowman, "Retention of Inorganic Oxyanions by Organokaolinite", Wat. Res. Vol.35, No.16, p.3771-3776, 2001
8. M. Ghiaci, R.Kia, A.Abbaspur, F.Seyedeyn-Azad, "Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve", Separation and Purification Technology 40 (2004), p. 285-295
9. R. Leyva-Ramos, A. Jacobo-Azuara, P.E. Diaz-Flores, R.M. Guerrero-Coronado, J. Mendoza-Barron, M.S. Berber-Mendoza, "Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a modified zeolite", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 330 (2008), p. 35-41
10. Alias Mohd Yusof, Nik Ahmad Nizam, Nik Malek, "Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y", Journal of Hazardous Materials 162 (2009), p.1019-1024

11. Sibel Tunali Akar, Yasemin Yetimoglu, Tefvik Gedikbey, "Removal of chromium(VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: effect of activation and modification", *Desalination* 244 (2009), p. 97-108
12. Yubin Zeng, Heesoo Woo, Gwanghun Lee, Junbom Park, "Removal of chromate from water using surfactant modified Pohang clinoptilolite and Haruna chabazite", *Desalination* 257 (2010), p.102-109
13. P.K. Pandey, S.K. Sharma, S.S. Sambi, "Kinetics and equilibrium study of chromium adsorption on zeolite-NaX", *Int.J. Environ. Sci. Tech.*, 7(2), p. 395-404
14. A. Gladysz-Plaska, M. Majdan, D. Sternik, S. Pikus, E. Zieba, "Sorptive and thermal properties of red clay in relation to Cr(VI)", *Therm Anal Calorim* (2010), p.775-778
15. Ε.Κάτσου, «Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων με Χρήση Μεμβρανών», Διδακτορική Διατριβή Ε.Μ.Π., Αθήνα 2011
16. Zaman, M. I., Mustafa, S., Khan, S. and Xing, B. (2009). "Heavy metal desorption kinetic as affected by of anions complexation onto manganese dioxide surfaces", *Chemosphere* 77, p.747-75
17. Zhou, Y.-F. and Haynes, R. J. (2010). "Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: Significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 40, p.909-977
18. Gedik, K. and Imamoglu, I. (2008). "Removal of cadmium from aqueous solutions using clinoptilolite: Influence of pretreatment and regeneration", *J. Hazard. Mater.* 155, p.385-392
19. Hammaini, A., González, F., Ballester, A., Blázquez, M. L. and Muñoz, J. A., "Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics", *J. Environ. Manage.* 84, (2007). p.419-426
20. Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.-S., "Bacterial biosorbents and biosorption", *Biotechnol. Advances* 26, (2008). p.266-291
21. Li Z., Bowman R.S., "Regeneration of surfactant-modified Zeolite after saturation with chromate and perchloroethylene", *Elsevier*, vol.35, issue 1 (2001) p.322-326
22. Yang L., Zhou Z., Xiao L., Wang X., "Chemical and Biological Regeneration of HDTMA-modified Montmorillonite after Sorption with Phenol", *Environ. Sci. Technol.*, 37, (2003), p.5057-5061
23. Li Z., Willms C., Roy S., Bowman R.S., "Desorption of hexadecyltrimethylammonium from charged mineral surfaces", *Environmental Geosciences*, V.10, No. 1, (2003), p.37-45

24. Altare C.R., Bowman R.S., Katz L.E., Kinney K.A., Sullivan E.J., "Regeneration and long-term stability of surfactant-modified zeolite for removal of volatile organic compounds from produced water", *Microporous and Mesoporous Materials* 105, (2007), p.305-316

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: Πειραματικό Πρωτόκολο

4.1 Εισαγωγή

Τα πειράματα για την παρούσα διπλωματική εργασία διεξήχθησαν στο εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος, διήρκεσαν έξι μήνες και χωρίζονται σε πέντε πειραματικούς κύκλους.

Αρχικά, πριν την έναρξη των πειραματικών κύκλων, πραγματοποιήθηκε η τροποποίηση των φυσικών ορυκτών σύμφωνα με τις βέλτιστες συνθήκες όπως αυτές είχαν προσδιοριστεί κατά την διπλωματική εργασία του Κ. Ψαρρά «Απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα με χρήση τροποποιημένων με οργανικές ουσίες φυσικών ορυκτών». Στην συνέχεια, τα τροποποιημένα πλέον φυσικά ορυκτά χρησιμοποιήθηκαν για την προσρόφηση χρωμικών ανιόντων από διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης, στα οποία προσδιορίστηκε το ποσοστό προσρόφησης χρωμικών ανιόντων.

Στον πρώτο πειραματικό κύκλο, εξετάστηκε η ικανότητα εκρόφησης των ορυκτών με χρήση τριών διαφορετικών διαλυμάτων, ως μέσα αναγέννησης. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα εκρόφησης με διαλύματα χλωριούχου νατρίου (NaCl), κυανιούχου νατρίου (NaCN) και χλωριούχου καλίου (KCl) σε τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις για το κάθε διάλυμα και μετρήθηκαν τα ποσοστά εκρόφησης.

Στον δεύτερο πειραματικό κύκλο, έγινε συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του προηγούμενου κύκλου και επιλέχθηκε το βέλτιστο διάλυμα αναγέννησης και η βέλτιστη συγκέντρωση. Στην συνέχεια, διεξήχθησαν πειράματα για την εξαγωγή του μοντέλου της κινητικής εκρόφησης για κάθε ένα από τα ορυκτά.

Στον τρίτο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε η συμπεριφορά των τροποποιημένων ορυκτών σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ρόφησης/εκρόφησης, ήτοι διαδοχικής αναγέννησης, με στόχο να εξαχθούν συμπεράσματα για την απόδοση της προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών και την αντοχή της τροποποιημένης δομής αυτών.

Επίσης, κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των ορυκτών με την μέθοδο FT-IR και SEM (Scanning Electron Microscope).

Σε αυτό το κεφάλαιο, θα γίνει αναφορά των οργάνων και των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων, καθώς και αναλυτική περιγραφή των σταδίων που ακολουθήθηκαν καθ'όλη την πειραματική διαδικασία.

4.2 Υλικά και όργανα

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω υλικά και όργανα:

– Υλικά

Κατα την διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα εξής υλικά:

Ορυκτά: ζεόλιθος, βερμικουλίτης, μπεντονίτης και ατταπουλγίτης.

Αντιδραστήρια:

- HDTMA-Br ($C_{19}H_{42}BrN$) της εταιρίας ACROS,
- Κυανιούχο νάτριο ($NaCN$) της Merck,
- Χλωριούχο νάτριο ($NaCl$) της Merck,
- Χλωριούχο κάλιο (KCl) της Merck,
- Πυκνό νιτρικό οξύ (HNO_3) 46% της Sigma,
- Υδροξειδίο του νατρίου ($NaOH$) της Carlo Erba,
- διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$) της Merck,
- Test kit φωτομετρικής ανάλυσης χρωμικών της Merck.

Λοιπά υλικά:

- διηθητικές μεμβράνες Whatman διαμέτρου 47mm και διαμέτρου πόρων 0.45 μm
- διηθητικοί ηθμοί

– Όργανα

Κατα την διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα εξής εργαστηριακά σκεύη και συσκευές:

Εργαστηριακά σκεύη:

- Αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch) (100, 200, 500 και 1000 ml)
- Ογκομετρικές φιάλες (500 και 1000ml)
- Σιφώνια (5, 10, 20, 50 και 100ml)
- Πιπέτες
- Ποτήρια ζέσεως (50, 100, και 500ml)

- Κωνικές φιάλες (250 και 500ml)
- Χωνιά
- Υαλοι ωρολογίου και κάψες
- Δοκιμαστικοί σωλήνες
- Μαγνητικοί αναδευτήρες
- Βάσεις ανάδευσης-θερμαντήρες
- Ξηραντήρες

Εργαστηριακές συσκευές:

- **Φούρνος Carbolite** της Hellamco για την απομάκρυνση της υγρασίας από τα ορυκτά στις διάφορες μορφές τους και τα αντιδραστήρια
- **pH-μέτρο Mettler Toledo MPC227** της Hellamco για τη μέτρηση των τιμών του pH των διαλυμάτων της πειραματικής διαδικασίας
- **Εργαστηριακός ζυγός Kern Als 120-4** τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων για την ακριβή ζύγιση των ορυκτών και των αντιδραστηρίων
- **Συσκευή κοσκίνισης μοντέλου Retsch** προς επίτευξη της επιθυμητής κοκκομετρίας των ορυκτών.
- **Φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60** της Merck για τη μέτρηση χρωμικών ανιόντων (εξασθενούς χρωμίου) σε υδατικά διαλύματα.
- **FT-IR (Fourier Transform Infrared spectroscopy)** για ποιοτικές μετρήσεις των ορυκτών πριν και μετά τη φόρτιση με το HDTMA.
- **SEM (Scanning Electron Microscope)** επίσης για ποιοτικές μετρήσεις (φωτογραφίες και ED) των ορυκτών πριν και μετά τη φόρτιση με το HDTMA και μετά την δέσμευση χρωμικών ανιόντων.

4.3 Πειραματική διαδικασία

4.3.1 Προετοιμασία και τροποποίηση ορυκτών - Προσρόφηση χρωμικών ανιόντων

Τα χονδρόκοκκα ορυκτά ήταν απαραίτητο να λειοτριβηθούν με την χρήση της συσκευής RETSCH για την λήψη της αναγκαίας κοκκομετρίας. Επίσης, τα ορυκτά εκπλύθηκαν, πριν τη χρήση τους, προς απομάκρυνση της σκόνης, στην συνέχεια αεροξηράθηκαν σε φούρνο στους 105°C και τελικώς τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα με silica gel.

Η τροποποίηση των ορυκτών έγινε σύμφωνα με τις βέλτιστες συνθήκες (περιεκτικότητα και pH) για το κάθε ορυκτό, όπως αυτές

υποδεικνύονται από τα αποτελέσματα των πειραμάτων της Διπλωματικής εργασίας του Κ. Ψαρρα. Αρχικά, παρασκευάζονται διαλύματα HDTMA-Br στις παρακάτω περιεκτικότητες:

- 1000 ppm (1g/L) για την τροποποίηση του Ζεόλιθου
- 2000 ppm (2g/L) για την τροποποίηση του Μπεντονίτη
- 6000 ppm (6g/L) για την τροποποίηση του Βερμικουλίτη
- 7000 ppm (7g/L) για την τροποποίηση του Ατταπουλγίτη.

Ειδικότερα, ζυγίζονται οι κατάλληλες ποσότητες HDTMA-Br μοριακού βάρους $M_r=364,55$ και διαλύονται σε 1000mL απιονισμένου νερού εντός ογκομετρικών φιαλών 1L. Η διάλυση γίνεται υπό ανάδευση και σε θερμοκρασία 50°C, καθώς το HDTMA-Br σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι δυσδιάλυτο και δημιουργεί κρυστάλλους.

Στην συνέχεια, σε batch των 1000mL τοποθετήθηκαν 5g από το κάθε ορυκτό με 1000mL από το διάλυμα HDTMA-Br που τους αντιστοιχεί. Στα μίγματα αυτά ρυθμίστηκε το pH, με χρήση υδατικών διαλυμάτων HNO_3 0,1N και NaOH 0,1N, για το κάθε ορυκτό στις εξής τιμές:

- pH=6 για τον Ζεόλιθο
- pH=3 για τον Μπεντονίτη
- pH=3 για τον Βερμικουλίτη
- pH=8 για τον Ατταπουλγίτη.

Τα μίγματα παρέμειναν υπό ανάδευση σε 700-800rpm με μαγνητικό αναδευτήρα για μια ημέρα (24h) για την ολοκλήρωση της επιφανειακής τροποποίησης των ορυκτών. Μετά την παρέλευση του απαιτούμενου χρόνου ανάδευσης, τα μίγματα διηθήθηκαν και έγινε έκπλυση του υλικού με απιονισμένο νερό (2 φορές) και το τροποποιημένο ορυκτό αεροξηράνθηκε στους 105°C για την απομάκρυνση υγρασίας και κατόπιν τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα μέχρι να χρησιμοποιηθούν για την προσρόφηση ανιόντων εξασθενούς χρωμίου.

Για το στάδιο της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου, χρησιμοποιήθηκε ενδεικτικά διάλυμα χρωμίου (Cr^{6+}) περιεκτικότητας 50ppm. Πιο συγκεκριμένα, ζυγίστηκαν 141,4mg διχρωμικού καλίου ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) μοριακού βάρους $M_r=294,185$, που διαλύθηκαν σε 1000mL απιονισμένου νερού εντός ογκομετρικής φιάλης 1L.

Η ποσότητα του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ που απαιτείται για την δημιουργία του διαλύματος προκύπτει με απλούς στοιχειομετρικούς υπολογισμούς.

Σε 294,185g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ υπάρχουν 104g Cr.

Οπότε για να υπάρχουν στο διάλυμα $50 \cdot 10^{-3}$ g Cr απαιτούνται:

$$X = [(294,185 \cdot 50 \cdot 10^{-3}) / 104] = 0,1414\text{g} = 141,4 \text{ mg } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7.$$

Έπειτα, τα τροποποιημένα ορυκτά τοποθετήθηκαν σε batch μαζί με το διάλυμα χρωμίου πάντα σε αναλογία 10g ορυκτού/L. Το pH της προσρόφησης ρυθμίστηκε στο 4 για όλα τα ορυκτά και τα μίγματα παρέμειναν στην ανάδευση (700-800rpm) μέχρι το πέρας του χρόνου ισορροπίας για το κάθε ορυκτό. Οι χρόνοι ισορροπίας είναι:

- για το Ζεόλιθο $t_{eq} = 150\text{min}$
- για το Μπεντονίτη $t_{eq} = 150\text{min}$
- για το Βερμικουλίτη $t_{eq} = 180$
- για το Ατταπουλγίτη $t_{eq} = 210\text{min}$.

Μετά το πέρας του εκάστοτε χρόνου ισορροπίας τα μίγματα διηθήθηκαν και κατόπιν ελήφθησαν δείγματα 1ml από το υπερκείμενο διάλυμα, από κάθε μίγμα και αραιώθηκαν σε 19ml απιονισμένου νερού (αραίωση 1 προς 20) ώστε να βρίσκονται στην περιοχή ανίχνευσης του φωτομέτρου.

Εξ' αυτών των αραιωμένων διαλυμάτων ελήφθησαν 5ml τα οποία και τοποθετήθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες μαζί με τα standards του kit χρωμίου και αναδεύτηκαν και για να αναμειχθούν. Και τέλος μετρήθηκαν στο φωτόμετρο.

Κατόπιν, υπολογίστηκε το ποσοστό προσρόφησης του χρωμίου από το κάθε ορυκτό. Οι υπολογισμοί έγιναν με την ακόλουθη σχέση:

$$\text{Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου (\%)} = \frac{C_{\text{τυφλό}} - C_{\text{τελικό}}}{C_{\text{τυφλό}}} \cdot 100$$

όπου

$C_{\text{τυφλού}}$: η συγκέντρωση του χρωμίου στο αρχικό διάλυμα πριν την απομάκρυνση, σε mg/L ή ppm

$C_{\text{τελικό}}$: η συγκέντρωση του χρωμίου στο τελικό διάλυμα μετά την απομάκρυνση του χρωμίου, σε mg/L ή ppm

Σε τελικό στάδιο, τα ορυκτά που είχαν προσροφήσει τα χρωμικά ανιόντα συλλέχθηκαν από τους διηθητικούς ηθμούς, τοποθετήθηκαν σε κάψες και αφέθηκαν να ξηραθούν, λειοτριβήθηκαν και τελικώς τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρες με silica gel για την απομάκρυνση της υγρασίας εξολοκλήρου. Τα ορυκτά φυλάχθηκαν στους ξηραντήρες εως ότου να χρησιμοποιηθούν στους πειραματικούς κύκλους.

4.3.2 Πειραματικοί κύκλοι

• 1^{ος} πειραματικός κύκλος

Σε αυτό τον κύκλο, εξετάστηκε η ικανότητα εκρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τα ορυκτά με χρήση διάφορων διαλυμάτων εκρόφησης. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα εκρόφησης με διάλυμα χλωριούχου νατρίου, χλωριούχου καλίου και κυανιούχου νατρίου, καθώς και με απιονισμένο νερό.

Σε πρώτο στάδιο, παρασκευάστηκαν τα διαλύματα των προαναφερθέντων αλάτων σε τεσσέρις συγκεντρώσεις, 0,1M, 0,5M, 1M, 3M, για το κάθε άλας.

Ειδικότερα, το διάλυμα χλωριούχου νατρίου παρασκευάστηκε με διάλυση άνυδρου στερεού NaCl μοριακού βάρους $M_r=58,4424$ με απιονισμένο νερό σε ογκομετρικές φιάλες των 500ml. Οι ποσότητες του άνυδρου στερεού NaCl που απαιτούνται για τις διάφορες συγκεντρώσεις υπολογίζονται με απλούς στοιχειομετρικούς υπολογισμούς και φαίνονται παρακάτω. Οι ποσότητες ζυγίστηκαν στον ζυγό του εργαστηρίου.

Συγκέντρωση NaCl (M)	$g_{NaCl} / 500ml$ νερού
0,1M	2,9221
0,5M	14,610
1M	29,221
3M	87,663

Κατ' αντιστοιχία παρασκευάστηκε το διάλυμα χλωριούχου καλίου στις συγκεντρώσεις 0,1M, 0,5M, 1M, 3M με διάλυση άνυδρου στερεού KCl μοριακού βάρους $M_r=74,551$ με απιονισμένο νερό σε ογκομετρικές φιάλες των 500ml. Οι ποσότητες του άλατος, όπως υπολογίστηκαν φαίνονται παρακάτω:

Συγκέντρωση KCl (M)	g_{KCl} / 500ml νερού
0,1M	3,7275
0,5M	18,637
1M	37,275
3M	111,825

Όσο για το διάλυμα κυανιούχου νατρίου, παρασκευάστηκε στις ίδιες συγκεντρώσεις με τα προαναφερθέντα διαλύματα με διάλυση άνυδρου στερεού NaCN μοριακού βάρους $M_r=49,01$ με απιονισμένο ύδωρ σε ογκομετρικές φιάλες των 500ml στις παρακάτω ποσότητες:

Συγκέντρωση NaCN (M)	g_{NaCN} / 500ml νερού
0,1M	2,4505
0,5M	12,252
1M	24,505
3M	73.515

Όλες οι εκροφήσεις πραγματοποιήθηκαν σε αναλογία 10g ορυκτού ανά 1L διαλύματος εκρόφησης. Συγκεκριμένα, στον παρόντα κύκλο πειραμάτων τα τελικά μίγματα αποτελούνται από 50ml από κάθε ένα από τα παραπάνω διαλύματα με 0,5g από κάθε ένα από τα ορυκτά που περιγράφηκαν κατά την πειραματική προετοιμασία (παράγραφος 4.3.1).

Αναλυτικότερα, σε τέσσερα batch των 50ml ζυγίζονται 0,5g από το ορυκτό, που έχει προσροφήσει γνωστή ποσότητα χρωμικών ανιόντων, όπως αυτή μετρήθηκε κατά την πειραματική προετοιμασία και τοποθετούνται σε αυτά. Στην συνέχεια, με την χρήση σιφωνίου αναμειγνύονται με τα διαλύματα NaCl στις τέσσερις παραπάνω συγκεντρώσεις. Τα τελικά αυτά μίγματα τοποθετούνται προς ανάδευση με μαγνητικούς αναδευτήρες στις 600rpm όπου και παραμένουν για χρονικό διάστημα 24 ωρών. Έπειτα ακολουθεί διήθηση με χρήση

διηθητικών ηθμών προς λήψη ορισμένης διαυγούς ποσότητας διηθήματος.

Σε τελικό στάδιο η ληφθείσες ποσότητες διηθήματος αραιώνονται κατάλληλα (συνήθως αραιώση 1:20), ώστε να βρίσκονται μέσα στα όρια ανίχνευσης του φωτομέτρου. Εξ' αυτών των αραιωμένων διαλυμάτων ελήφθησαν 5ml τα οποία και τοποθετήθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες μαζί με τα standards του kit χρωμίου και αναδεύτηκαν και για να αναμειχθούν. Τα πυκνά διαλύματα στους δοκιμαστικούς σωλήνες αποκτούν ένα έντονο ιώδες χρώμα που γίνεται πιο διάφανο στα αραιότερα. Και τέλος μετρήθηκαν στο φωτόμετρο.

Η παραπάνω πειραματική διαδικασία πραγματοποιείται και για τα τέσσερα ορυκτά (Ζεόλιθος, Μπεντονίτης, Βερμικουλίτης και Ατταπουλγίτης). Ομοίως, πραγματοποιούνται εκκρόψεις και με τα άλλα δυο διαλύματα εκκρόφησης, ήτοι το χλωριούχο κάλιο και το κυανιούχο νάτριο, καθώς και με απιονισμένο νερό ως εκροφητικό μέσο για τα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά.

Η εν λόγω πειραματική διαδικασία πραγματοποιείται 2 φορές έτσι ώστε να υπάρχει επαναληψιμότητα. Σε όλες τις προαναφερόμενες περιπτώσεις υπολογίζονται τα ποσοστά εκκρόφησης, τα οποία προκύπτουν άμεσα από την ένδειξη του φωτόμετρου, για το κάθε ορυκτό στην εκάστοτε συγκέντρωση, καθώς και ο μέσος όρος αυτών. Οι υπολογισμοί γίνονται σύμφωνα με την σχέση:

$$\text{Ποσοστό εκκρόφησης χρωμίου (\%)} = \frac{C_{\text{διαλυμ.}}}{C_{\text{ορυκτου}}} \cdot 100$$

Όπου:

$C_{\text{διαλυμ.}}$: η συγκέντρωση του χρωμίου στο τελικό διάλυμα άλατος μετά την εκκρόφηση, σε mg/L ή ppm

$C_{\text{ορυκτου}}$: η συγκέντρωση του ροφημένου χρωμίου στο ορυκτό, σε mg/L ή ppm

• 2^{ος} πειραματικός κύκλος

Από τα αποτελέσματα του πρώτου πειραματικού κύκλου επιλέχθηκε ως βέλτιστο εκροφητικό μέσο το χλωριούχο νάτριο και σε συγκέντρωση 1M, λαμβάνοντας υπόψιν πληθώρα συγκριτικών, με τα υπόλοιπα εξεταζόμενα άλατα, παραγόντων που συνδέονται με την εκροφητική ικανότητα, το κόστος, τη διαθεσιμότητα και την περιβαλλοντική

επιβάρυνση αυτών. Έτσι στον δεύτερο πειραματικό κύκλο, πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την εξαγωγή μοντέλων της κινητικής εκρόφησης των ανιόντων του Cr(VI) από τα τροποποιημένα ορυκτά με HDTMA-Br.

Αναλυτικότερα, τοποθετήθηκαν σε batch των 500ml, 5g απο το εκάστοτε εξεταζόμενο ορυκτό, του οποίου είχε προσδιοριστεί η ποσότητα του προσροφημένου Cr(VI) με την διαδικασία που περιγράφηκε κατά την πειραματική προετοιμασία (παράγραφος 4.3.1), μαζί με 500ml διαλύματος NaCl συγκέντρωσης 1M. Το μίγμα τοποθετήθηκε προς ανάδευση (600rpm) για 24 ώρες. Κατά τη διάρκεια αυτού του χρονικού διαστήματος λαμβάνονταν δείγματα των 5ml, με χρήση πιπέτας, από το αρχικό μίγμα ανά τακτά καθορισμένα χρονικά διαστήματα, ήτοι 0, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 240 min και 24h.

Εν συνεχεία, τα δείγματα αυτά φυγοκεντρήθηκαν για την απομάκρυνση τυχόν ποσότητας στερεού που παραλήφθηκε μαζί με την υγρή φάση και ακολούθησε κατάλληλη αραίωση (1:20). Εξ' αυτών των αραιωμένων διαλυμάτων ελήφθησαν 5ml τα οποία και τοποθετήθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες μαζί με τα standards του kit χρωμίου και αναδεύτηκαν και για να αναμειχθούν. Τελικώς μετρήθηκαν στο φωτόμετρο.

Η ανωτέρω διαδικασία πραγματοποιήθηκε και για τα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά (Ζεόλιθος, Μπεντονίτης, Βερμικουλίτης και Ατταπουλίτης). Οι μετρήσεις του φωτόμετρου χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή του μοντέλου της κινητικής εκρόφησης.

● 3^{ος} πειραματικός κύκλος

Στον τρίτο πειραματικό κύκλο πραγματοποιήθηκε διερεύνηση της συμπεριφοράς των τεσσάρων εξεταζόμενων ορυκτών σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ρόφησης και εκρόφησης, δηλαδή διαδοχικής αναγέννησης, ώστε να αξιολογηθεί η απόδοση και η αντοχή της τροποποιημένης οργανικής μορφής αυτών.

Αρχικά, τα μίγματα των ορυκτών που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα των κινητικών εκρόφησης διηθήθηκαν για την παραλαβή των ορυκτών. Η διήθηση έγινε με διηθητικούς ηθμούς τοποθετημένους σε χωνιά. Τα ορυκτά που παρελήφθησαν, εκπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρες με silica gel προς απομάκρυνση της περιεχόμενης υγρασίας. Τα ξηρά υλικά ζυγίστηκαν στον

εργαστηριακό ζυγό, αφού πρώτα λειοτριβήθηκαν όπου ήταν απαραίτητο.

Στην συνέχεια, τα προαναφερθέντα ορυκτά χρησιμοποιήθηκαν για τον δεύτερο κύκλο ρόφησης/εκρόφησης. Η περιεκτικότητα του ορυκτού, τόσο στα μίγματα ρόφησης όσο και στα μίγματα εκρόφησης, είναι 10g/L.

Για την φάση της ρόφησης ανιόντων Cr(VI) χρησιμοποιήθηκε διάλυμα Cr⁶⁺ περιεκτικότητας 50 mg/L. Το διάλυμα χρωμίου παρασκευάστηκε με διάλυση 141,4mg στερεού K₂Cr₂O₇ μοριακού βάρους M_r=294,185 σε 1000ml απιονισμένου νερού, εντός ογκομετρικής φιάλης 1L. Έπειτα, ζυγίζεται η ποσότητα του εκάστοτε ορυκτού και τοποθετείται σε batch αναμεμειγμένο με την κατάλληλη ποσότητα διαλύματος Cr⁶⁺ (περιεκτικότητα μίγματος 10g ορυκτού ανά L). Το μίγμα τοποθετείται προς ανάδευση (600rpm) για 24 ώρες, αφού πρώτα ρυθμιστεί η τιμή του pH στο 4. Η ρύθμιση του pH γίνεται με χρήση υδατικών διαλυμάτων HNO₃ 0,1N και NaOH 0,1N.

Μετά το πέρας της ανάδευσης τα μίγματα των ορυκτών διηθούνται με ειδικούς διηθητικούς ηθμούς. Λαμβάνεται ποσότητα από το διαυγές διήθημα με χρήση πιπέτας και αφού πρώτα αραιωθεί κατάλληλα για τα όρια ανιχνευσιμότητας του φωτόμετρου, μετριέται σε αυτό. Το αντίστοιχο ποσοστό ρόφησης υπολογίζεται κάθε φορά από τη διαφορά της αρχικής συγκέντρωσης των χρωμικών και της τελικής του διαλύματος.

Τα ορυκτά που παραλαμβάνονται από τους διηθητικούς ηθμούς εκπλένονται με απιονισμένο νερό. Η έκπλυση γίνεται 2 φορές. Ακολουθεί τοποθέτηση των ορυκτών σε ξηραντήρα προς απομάκρυνση της περιεχόμενης υγρασίας τους. Μετά την ξήρανση τα ορυκτά λειοτριβούνται, εφόσον χρειάζεται και ζυγίζονται για να χρησιμοποιηθούν για την εκρόφηση.

Για την φάση της εκρόφησης των ανιόντων Cr(VI) χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 1M. Το εν λόγω διάλυμα παρασκευάζεται από άνυδρο στερεό NaCl, όπως περιγράφηκε στον 1^ο πειραματικό κύκλο. Στην συνέχεια, ζυγίζεται το κάθε ένα ορυκτό και τοποθετείται σε batch αναμεμειγμένο με την κατάλληλη ποσότητα διαλύματος NaCl 1M (10g ορυκτού ανά L). Τα μίγματα που προκύπτουν οδηγούνται προς ανάδευση (600rpm) για το χρονικό διάστημα 24 ωρών.

Στην συνέχεια, τα μίγματα διηθούνται σε ειδικούς διηθητικούς ηθμούς. Λαμβάνεται δείγμα από το διαυγές διήθημα, αραιώνεται κατάλληλα και ακολουθεί μέτρηση των χρωμικών ανιόντων στο

φωτόμετρο. Σε αυτή την περίπτωση, ο υπολογισμός του ποσοστού εκρόφησης του Cr(VI) από το κάθε ορυκτό προκύπτει άμεσα από την ένδειξη του οργάνου.

Τελικώς, συλλέγονται τα ορυκτά από τους διηθητικούς ηθμούς, αφού πρώτα γίνει έκπλυση με απιονισμένο νερό 2 φορές. Τα ορυκτά τοπθετούνται και πάλι στον ξηραντήρα για την απομάκρυνση της υγρασίας. Ακολουθεί λειοτρίβηση των ορυκτών και ζυγισή τους.

Ο παραπάνω πειραματικός αλγόριθμος αποτελεί έναν κύκλο ρόφησης / αναγέννησης. Πραγματοποιήθηκαν κύκλοι διαδοχικής αναγέννησης και για τα τέσσερα εξεταζόμενα υλικά. Ως λήξη των κύκλων αναγέννησης θεωρήθηκε η απώλεια προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών. Απώλεια προσροφητικής ικανότητας ανιόντων Cr⁶⁺ θεωρήθηκε όταν τα ποσά προσρόφησης βρέθηκαν μικρότερα από 8%.

4.3.3 Παρατηρήσεις

Για την παρασκευή των διαλυμάτων HDTMA-Br απαιτείται προθέρμανση του νερού (περίπου 50-60°C) και ανάδευση, καθώς είναι δυσδιάλυτο σε θερμοκρασία δωματίου και δημιουργεί κρυστάλλους.

Κατά την ανάδευση και την διήθηση ο Μπεντονίτης παρουσίασε το φαινόμενο της διόγκωσης που οφείλεται στην προσρόφηση ύδατος στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι κατά την παρασκευή των μιγμάτων Μπεντονίτη με τα διαλύματα ρόφησης και εκρόφησης υπήρχε μερική συσσωμάτωση του ορυκτού αν η προσθήκη ολόκληρης της ποσότητας του ορυκτού γινόταν μαζί. Αυτή η μερική συσσωμάτωση είναι πιθανό να είχε επίπτωση στην ικανότητα ρόφησης και εκρόφησης των ανιόντων Cr⁶⁺, καθώς περιοριζόταν η διάχυση των διαλυμάτων στην επιφάνεια του Μπεντονίτη. Αυτό το σημαντικό λειτουργικό εμπόδιο άρθηκε με σταδιακή ανάμειξη του ορυκτού και του εκάστοτε διαλύματος.

Κάτα την διάρκεια της ξήρανσης του Μπεντονίτη, του Βερμικουλίτη και του Ατταπουλγίτη παρατηρήθηκε ισχυρή συσσωμάτωση των ορυκτών. Για αυτό τον λόγο κρίθηκε απαραίτητη η κονιορτοποίηση των ορυκτών, τόσο μετά την ξήρανση όσο και σε κάποιες περιπτώσεις κατά την διάρκεια της ξήρανσης. Η κονιορτοποίηση γινόταν πάντα με χειροκίνητα μέσα, καθώς ήταν απαραίτητη η διαφύλαξη της ποσότητας των ορυκτών όσο το δυνατόν περισσότερο. Ο Ζεόλιθος δεν παρουσίαζε

φαινόμενα συσσωμάτωσης σε κανένα στάδιο της πειραματικής διαδικασίας και παρέμενε πάντοτε σε μορφή κονίας.

Η διήθηση των μιγμάτων γινόταν τοποθετώντας τους διηθητικούς ηθμούς σε χωνιά, διότι ήταν αδύνατο να πραγματοποιηθεί διήθηση υπό κενό. Αυτό αποτέλεσε έναν παράγοντα που επιβράδυνε την διεξαγωγή των πειραμάτων, αλλά ήταν αναγκαίο καθώς χρειαζόταν να παραλειφθεί το εκάστοτε ορυκτό για να χρησιμοποιηθεί σε επόμενο πείραμα.

Στους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης ήταν αδύνατη η παραλαβή ολόκληρης της ποσότητας των ορυκτών από την κάθε διαδοχική ρόφηση και εκρόφηση. Ως εκ τούτου, παρατηρείται σε κάθε κύκλο αναγέννησης μια σταθερή μείωση στην ποσότητα του ορυκτού. Η απώλεια της ποσότητας των ορυκτών οφείλεται στο στάδιο της διήθησης, καθώς μια μικρή ποσότητα ορυκτού προσκολλάται στον διηθητικό ηθμό.

Οι μετρήσεις του των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκαν με pH-μετρο (pH-μέτρο Mettler Toledo MPC227 της Hellamco) ακολουθώντας τις οδηγίες χρήσης του οργάνου. Η ρύθμιση του έγινε με υδατικό διάλυμα HNO_3 0,1N και NaOH 0,1N, ρίχνοντας τα σταγόνα σταγόνα στο διάλυμα και μετρώντας ταυτόχρονα το pH μέχρι να σταθεροποιηθεί στην επιθυμητή τιμή.

4.4 Όργανα μέτρησης

Σε αυτή την παράγραφο θα γίνει αναλυτική περιγραφή των αρχών και του τρόπου λειτουργίας των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις των πειραμάτων και τον προσδιορισμό των ορυκτών. Τα εν λόγω όργανα είναι το φωτόμετρο, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) και η φασματοσκοπία υπερούθρου (FT-IR).

4.4.1 Φωτόμετρο

Στην παρούσα διπλωματική εργασία όλες οι μετρήσεις των ανιόντων εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκαν φωτομετρικά με την χρήση του φωτόμετρου μοντέλου Spectroquant NOVA 60 της Merck.

Ο προσδιορισμός των ιόντων Cr^{6+} πραγματοποιείται με κατάλληλη προσθήκη των αντιδραστηρίων kit (diphenylcarbazine,

diphenylcarbazone) που παρέχονται από την εταιρεία (Spectroquant chromate test), με αντίστοιχους κωδικούς 1.14552.0001 και 1.14758.0001 (έξι σταγόνες από το υγρό αντιδραστήριο και μία δόση σκόνης με τον ειδικό φορέα).

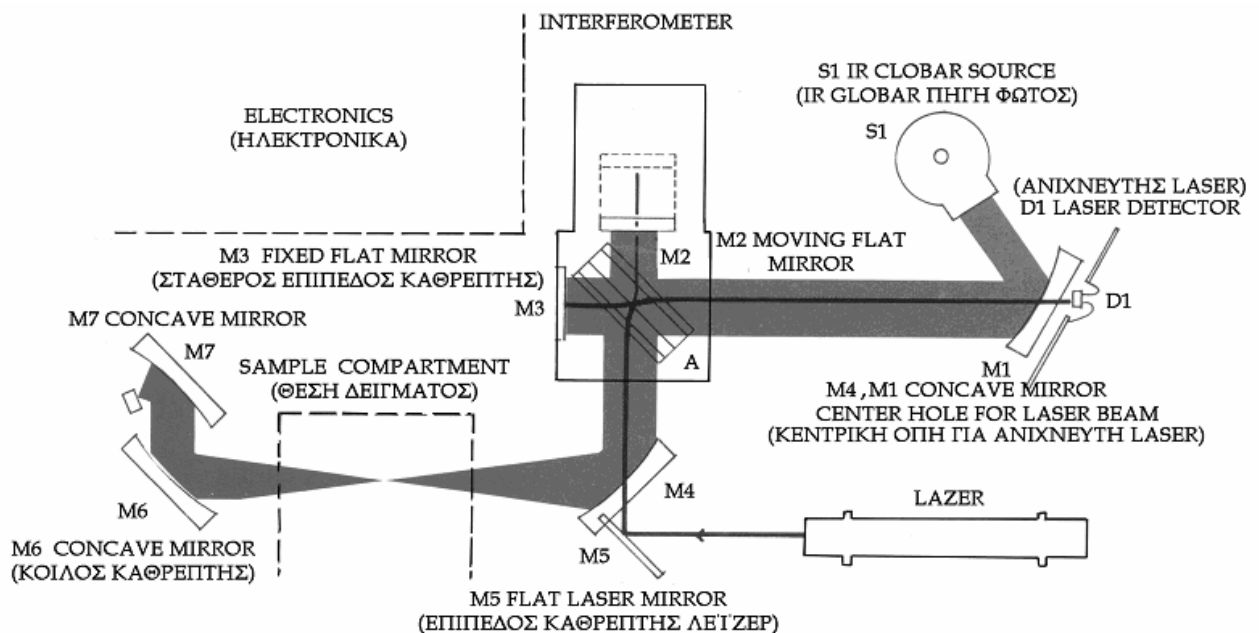
Η συγκεκριμένη ανάλυση βασίζεται στην αντίδραση των αντιδραστηρίων με το Cr(VI). Η διαδικασία μέτρησης ενός δείγματος είναι η παρακάτω: τα δυο αντιδραστήρια τοποθετούνται σε έναν δοκιμαστικό σωλήνα και ανακινούνται ελαφρώς για χρόνο 1 min ώσπου να διαλυτοποιηθεί πλήρως η σκόνη. Έπειτα προστίθενται 5 ml του διαλύματος (αραιωμένου καταλλήλως ή μη ανάλογα με την αναμενόμενη τελική συγκέντρωση των χρωμικών) στον ίδιο δοκιμαστικό σωλήνα και ανακινούνται επίσης για ένα ακόμη λεπτό. Τέλος, κατάλληλη ποσότητα εκ των 5 ml που προετοιμάστηκαν μεταφέρεται στην κυψελίδα του οργάνου, η οποία και τοποθετείται στην ειδική υποδοχή του οργάνου προς πραγματοποίηση της μέτρησης.

4.4.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμούς Fourier (Fourier Transform InfraRed spectroscopy - FTIR) βασίζεται στην απορρόφηση υπερύθρου ακτινοβολίας ($\lambda=1-100\mu\text{m}$) από τα μόρια του υπό εξέταση υλικού, με επακόλουθη διέγερση αυτών σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Έτσι, προσδιορίζονται οι λειτουργικές ομάδες της υπό εξέταση ενεργής υπέρυθρης ένωσης. Ως ενεργά υπέρυθρες ενώσεις θεωρούνται αυτές που τα άτομά τους υπόκεινται σε διαδικασία δονήσεων και περιστροφών με συνεχόμενη διπολική ροπή (CO, HCl, NO) ή με διπολική ροπή που αλλάζει κατά την εξέλιξη της ίδιας διαδικασίας (ομοιοπολικές ενώσεις με απλούς ή πολλαπλούς δεσμούς). Αντίθετα, μόρια τα οποία δεν έχουν διπολική ροπή (H_2 , Cl_2 , N_2) είναι αδρανή στην υπέρυθρη φασματομετρία^[2].

Η ανάλυση FTIR χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση, δηλαδή για την ταυτοποίηση ενώσεων και της διαλεύκανσης της δομής τους, παρέχοντας και πληροφορίες της συγκέντρωσής τους σε ένα δείγμα. Το τελευταίο πραγματοποιείται με σύγκριση του βάθους μιας χαρακτηριστικής ταινίας απορρόφησης με το βάθος της ίδιας ταινίας ενός φάσματος το οποίο περιέχει την προς εξέταση ουσία σε γνωστή συγκέντρωση^[1]. Στο Σχήμα 4.1 απεικονίζεται ένα τυπικό φασματόμετρο FT-IR και φαίνονται τα κύρια μέρη της οργανολογίας του.

Η ακτινοβολία που παράγεται από την πηγή του οργάνου προσπίπτει σε έναν διαχωριστή δέσμης από γερμάνιο. Έπειτα, δημιουργούνται δύο δέσμες, εκ των οποίων η μία προσκρούει στο σταθερό κάτοπτρο και η άλλη ανακλάται στο κινητό κάτοπτρο. Στη συνέχεια οι δύο δέσμες ενώνονται, προσπίπτουν στο δείγμα και τελικά καταλήγουν στον ανιχνευτή. Με τη βοήθεια του σήματος που εξέρχεται από το συμβολόμετρο, λαμβάνεται το συμβολόγραμμα το οποίο παρέχει πληροφορίες για τις συχνότητες IR. Τέλος, με αποδικοποίηση του συμβολογράμματος μέσω του μετασχηματισμού Fourier προκύπτει η τελική υψηλής ποιότητας εικόνα του FTIR φάσματος. Η μέθοδος παρέχει και τη δυνατότητα της αφαίρεσης φασμάτων (difference spectroscopy) με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η ακριβής ανίχνευση μικρών μεταβολών που πιθανόν να προκύψουν λόγω της μεταβαλλόμενης σύστασης του δείγματος^[2].



Σχήμα 4.1: Σχηματική απεικόνιση ενός φασματομέτρου FT-IR^[2]

Στη παρούσα διπλωματική εργασία, τόσο για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό των φυσικών και τροποποιημένων ορυκτών όσο και της οργανικής ένωσης HDTMA-Br, χρησιμοποιήθηκε όργανο FT-IR μοντέλου Jasco 4200. Η προετοιμασία των ορυκτών πριν την ανάλυση περιλαμβάνει έκπλυση ξήρανση και κονιορτοποίηση τους στη κατάλληλη κοκκομετρία.

4.4.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM)

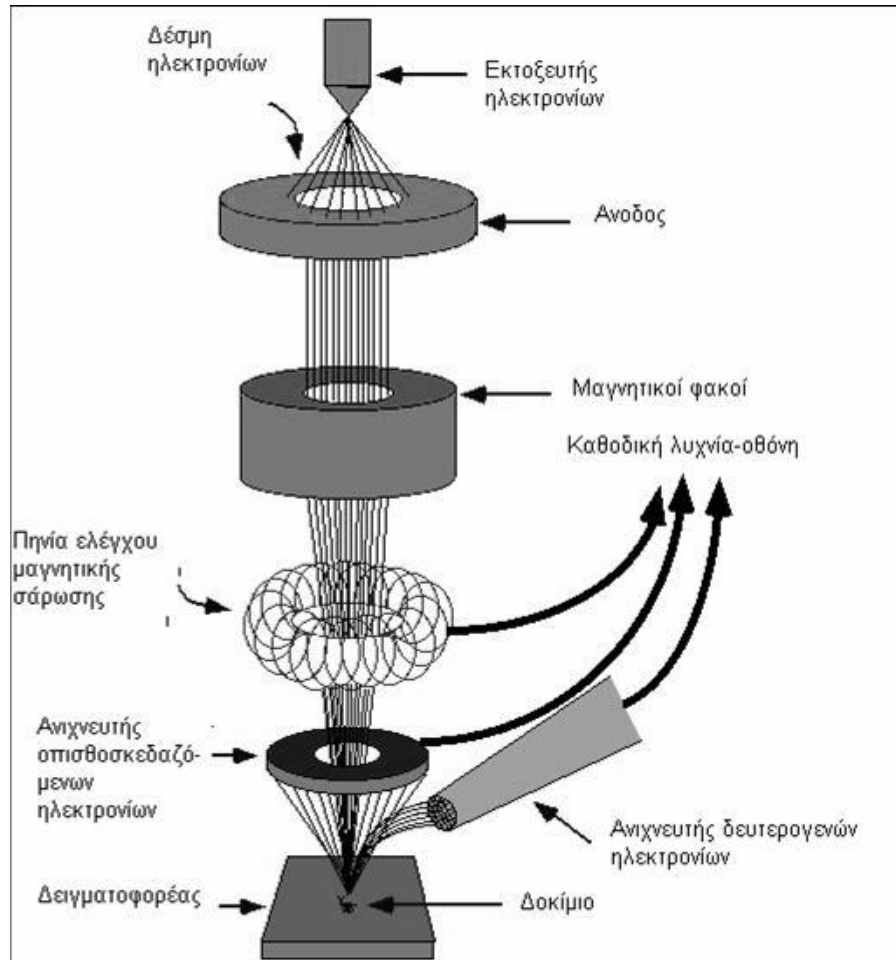
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι μια τεχνική προσδιορισμού των δομικών χαρακτηριστικών των υλικών, μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειάς τους και της μικροδομής τους, εξάγοντας εικόνες υψηλού βαθμού διεισδυσσης. Επιπλέον, παρέχει και ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων, μέσω ενός συστήματος ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη. Λόγω αυτού προσδίδεται στην τεχνική διακριτική ικανότητα των ατόμων του μεταλλικού κρυσταλλικού πλέγματος και μελέτη αυτών σε λεπτομερή κλίμακα. Οι μεγεθύνσεις που επιτυγχάνονται με την τεχνική SEM (scanning electron microscopy) φθάνουν υπό προϋποθέσεις έως την τάξη του 150.000x. Επίσης, πρέπει τα υπό εξέταση δείγματα να είναι αγώγιμα, γεγονός που επιτυγχάνεται με επιχρύσωσή τους και έπειτα τοποθέτησή τους σε ειδικό δειγματοφορέα με αυτοκόλλητη ταινία άνθρακα.

Η λειτουργία του SEM βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με την προσπίπτουσα σε αυτή ανκινολογία ακτίνων Χ. Συγκεκριμένα, η δέσμη ηλεκτρονίων πραγματοποιεί εστίαση σε μία συγκεκριμένη περιοχή του υλικού και σάρωση αυτής, με απώτερο σκοπό την ανίχνευση και καταγραφή των στοιχείων που την απαρτίζουν. Επίσης, οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος μετατρέπονται σε εικόνα έπειτα από καταγραφή τους από ανιχνευτές. Με αυτόν τον τρόπο δίνεται η δυνατότητα της διαπίστωσης και της επικύρωσης της δέσμευσης διάφορων στοιχείων στο εξεταζόμενο υλικό. Άλλη μία δυνατότητα που παρέχει το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM, είναι η χαρτογράφηση της κατανομής των στοιχείων στο εξεταζόμενο ορυκτό^[3].

Στο σχήμα 4.2 απεικονίζεται το διάγραμμα λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Η βασική οργανολογία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, απαρτίζεται από το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και το σύστημα κενού^[3].

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, η ανάλυση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο χρησιμοποιήθηκε για τον ποιοτικό προσδιορισμό των ορυκτών πριν και μετά τη φόρτιση με το HDTMA-Br και μετά την δέσμευση χρωμικών ανιόντων. Ο ποιοτικός προσδιορισμός έγινε κάνοντας ανάλυση EDX και λαμβάνοντας

φωτογραφίες των ορυκτών πριν και μετά την τροποποίηση με HDTMA-Br αλλά και μετά την δέσμευση χρωμικών ανιόντων.



Σχήμα 4.2: Διάγραμμα λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου^[2]

Η προετοιμασία των δειγμάτων πριν την ανάλυσή τους, συμπεριλαμβάνει την έκπλυση αυτών με απιονισμένο ύδωρ προς απομάκρυνση προσμίξεων και ακαθαρσιών, ξήρανσή τους γύρω στους 100°C σε ειδικούς φούρνους, κοσκίνιση και κονιοποίησή τους έως την επιθυμητή κοκκομετρία που κυμαίνεται γύρω στα 180μm, επιχρύσωσή τους και τέλος τοποθέτησή τους στον ειδικό δειγματοφορέα πάνω σε ειδική ταινία άνθρακα. χρησιμοποιήθηκε όργανο SEM, μοντέλου FEI Quanta 200, εφοδιασμένο με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDX), μοντέλου EDX-Genesis 4000^[2].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 4^{ου} Κεφαλαίου

1. Όξενκιουν-Πετροπούλου Μ., Φασματομετρικές Μέθοδοι, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2006.
2. Α. Θάνος, «Απομάκρυνση Εξασθενούς Χρωμίου από υδατικά συστήματα με χρήση φυσικών τροποποιημένων ορυκτών», Διδακτορική διατριβή Ε.Μ.Π.
3. <http://ecourses.dbnet.ntua.gr/fsr/10544/SEM.doc>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: Αποτελέσματα και επεξεργασία αποτελεσμάτων

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα, όπως αυτά προέκυψαν από την εκτέλεση των πειραμάτων, καθώς και η επεξεργασία και ο σχολιασμός τους.

5.1 Προσδιορισμός βέλτιστου διαλύματος αναγέννησης και βέλτιστης συγκέντρωσης αυτού

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων της προκαταρκτικής μελέτης εκρόφησης χρωμικών ανιόντων από οργανικά τροποποιημένα ορυκτά. Η παρούσα μελέτη διεξήχθη με σκοπό την επιλογή του βέλτιστου εκροφητικού μέσου για τους επόμενους πειραματικούς κύκλους. Η αξιολόγηση γίνεται βάσει των ποσοστών εκρόφησης των ιόντων Cr⁶⁺ στις διάφορες συγκεντρώσεις των διαλυμάτων.

Από τις δοκιμές εκρόφησης με απιονισμένο νερό, παρατηρήθηκε ότι αυτό διαθέτει μικρή έως μηδενική, για ορισμένα ορυκτά, εκροφητική ικανότητα. Αναλυτικότερα, μικρά ποσοστά εκρόφησης υπολογίστηκαν από τον Βερμικουλίτη και τον Ατταπουλγίτη, ενώ αντίστοιχα για τον Ζεόλιθο και τον Μπεντονίτη η εκροφούμενη ποσότητα ήταν μηδενική (μικρότερη του ορίου ανίχνευσης του φωτομέτρου). Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων εκρόφησης με απιονισμένο νερό για όλα τα ορυκτά, όπως αυτά μετρήθηκαν στο φωτόμετρο του εργαστηρίου.

Πίνακας 5.1.1: Αποτελέσματα εκρόφησης χρωμικών ανιόντων από τροποποιημένα ορυκτά με HDTMA-Br με απιονισμένο ύδωρ

Ορυκτό	Συγκέντρωση Cr(VI) στο ορυκτό (ppm)	Συγκέντρωση εκροφούμενου Cr(VI) (ppm)	Ποσοστό εκροφούμενου Cr(VI) (%)
Ζεόλιθος	43	-	-
Μπεντονίτης	43.6	-	-
Βερμικουλίτης	39.4	2.4	6.1
Ατταπουλγίτης	22	2.4	10.9

Συμπεραίνεται ότι το απιονισμένο νερό δεν αποτελεί ένα ικανοποιητικό μέσο εκρόφησης για τα χρωμικά ανιόντα από την τροποποιημένη με HDTMA-Br μορφή των εξεταζόμενων ορυκτών. Το συμπέρασμα αυτό επαληθεύεται και βιβλιογραφικά από μελέτη του Li για εκρόφηση χρωμικών ανιόντων από οργανικά τροποποιημένο ζεόλιθο, καθώς επίσης με την αύξηση της θερμοκρασίας του απιονισμένου ύδατος δεν συνεπάγεται και αύξηση του ποσοστού εκρόφησης^[1].

Στην συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων εκρόφησης του Cr(VI) με χρήση διαλυμάτων αλάτων, ως εκροφητικά μέσα, σε τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις, 0,1M, 0,5M, 1M και 3M έκαστο.

– Διάλυμα NaCl

Το πρώτο άλας που χρησιμοποιήθηκε είναι το χλώριούχο νάτριο. Σημειώνεται ότι η επιλογή του NaCl για την εξέταση της εκροφητικής του ικανότητας για το Cr(VI) έγινε με τα παρακάτω κριτήρια. Πρώτον, είναι ιδιαίτερα φιλικό για το περιβάλλον και τον άνθρωπο και βρίσκεται σε αφθονία στη φύση. Δεύτερον, η εν λόγω μελέτη μπορεί να εξάγει συμπεράσματα για την αναγέννηση τροποποιημένων ορυκτών επιβαρυμένων με χρώμιο με χρήση θαλασσινού νερού ως διάλυμα αναγέννησης, καθώς οι προαναφερόμενες συγκεντρώσεις καλύπτουν όλο το φάσμα των θαλάσσιων υδάτων (η μέση συγκέντρωση των θαλάσσιων υδάτων σε NaCl είναι 0.6M). Τέλος, το NaCl ως εκροφητικό μέσο του Cr(VI) από οργανοϋλικά δεν αναφέρεται στην βιβλιογραφία. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων εκρόφησης του Cr(VI) με διάλυμα NaCl για τα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά.

Πίνακας 5.1.2: Εκρόφηση του Cr(VI) από τροποποιημένο ζεόλιθο με διάλυμα NaCl

Ορυκτό: Ζεόλιθος **Συγκέντρωση ροφημένου χρωμίου (ppm):** 45.2

Συγκέντρωση άλατος (M)	Συγκέντρωση εκροφούμενου χρωμίου (ppm)	Ποσοστό εκροφούμενου χρωμίου (%)
0,1M	12.7	28
0,5M	23.5	52
1M	28.5	63
3M	28.9	64

Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα, με κόκκινο σημειώνεται το υψηλότερο ποσοστό εκρόφησης, που για τον Ζεόλιθο επιτεύχθηκε για την συγκέντρωση 3M NaCl. Ωστόσο, ως αποδοτικότερη συγκέντρωση θεωρούμε την συγκέντρωση 1M NaCl, καθώς η διαφορά των ποσοστών με την συγκέντρωση 3M είναι αμελητέα ενώ απαιτείται η τριπλάσια ποσότητα αντιδραστηρίων για την παρασκευή διαλύματος 3M NaCl.

Πίνακας 5.1.3: Εκρόφηση του Cr(VI) από τροποποιημένο μπεντονίτη με διάλυμα NaCl

Ορυκτό: Μπεντονίτης		Συγκέντρωση ροφημένου χρωμίου (ppm): 47
Συγκέντρωση άλατος (M)	Συγκέντρωση εκροφούμενου χρώμιου (ppm)	Ποσοστό εκροφούμενου χρωμίου (%)
0,1M	43.7	93
0,5M	44.7	95
1M	45.1	96
3M	45.1	96

Για τον Μπεντονίτη, παρατηρείται ότι το υψηλότερο ποσοστό εκρόφησης επιτυγχάνεται στην συγκέντρωση 1M NaCl. Ωστόσο, τα ποσοστά εκρόφησης σε όλες τις συγκεντρώσεις είναι πάνω από 90%, που υποδηλώνει υψηλή εκλεκτικότητα του τροποποιημένου Μπεντονίτη ως προς το ιόντα του διαλύματος NaCl.

Πίνακας 5.1.4: Εκρόφηση του Cr(VI) από τροποποιημένο βερμικουλίτη με διάλυμα NaCl

Ορυκτό: Βερμικουλίτης		Συγκέντρωση ροφημένου χρωμίου (ppm): 36.6
Συγκέντρωση άλατος (M)	Συγκέντρωση εκροφούμενου χρώμιου (ppm)	Ποσοστό εκροφούμενου χρωμίου (%)
0,1M	4.8	13
0,5M	15.7	43
1M	33.3	91
3M	27.5	75

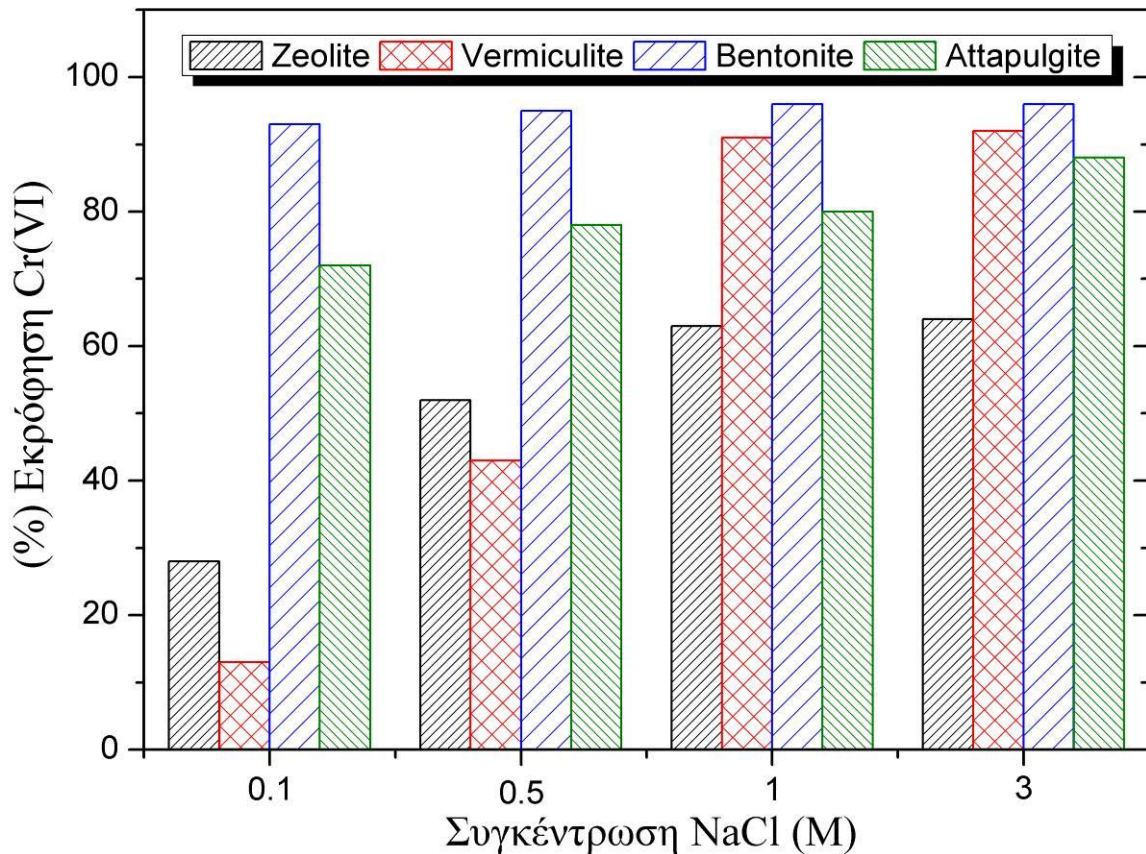
Για τον Βερμικουλίτη, το υψηλότερο ποσοστό εκρόφησης σημειώνεται για την συγκέντρωση 1M NaCl και μάλιστα η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε μείωση της ποσότητας του εκροφούμενου χρωμίου.

Πίνακας 5.1.5: Εκρόφηση του Cr(VI) από τροποποιημένο ατταπουλγίτη με διάλυμα NaCl

Ορυκτό: Ατταπουλγίτης		Συγκέντρωση ροφημένου χρωμίου (ppm): 30.4
Συγκέντρωση άλατος (M)	Συγκέντρωση εκροφούμενου χρωμίου (ppm)	Ποσοστό εκροφούμενου χρωμίου (%)
0,1M	21.9	72
0,5M	23.7	78
1M	24.3	80
3M	26.8	88

Τέλος, η εκρόφηση χρωμικών ανιόντων με διάλυμα NaCl από τροποποιημένο ατταπουλγίτη επιτυγχάνει ικανοποιητικά ποσοστά με υψηλότερο εκείνο της συγκέντρωσης 3M.

Παρακάτω, στο διάγραμμα 5.1.1. γίνεται συγκεντρωτική παρουσίαση των ποσοστών εκρόφησης του Cr(VI) με χρήση διαλύματος NaCl, για τα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά, συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος εκρόφησης. Όπως φαίνεται οι συγκεντρώσεις όπου επιτυγχάνονται τα υψηλότερα ποσοστά εκρόφησης είναι οι 1M και 3M NaCl. Παρατηρείται μάλιστα ότι τα ποσοστά για τις δυο αυτές συγκεντρώσεις παρουσιάζουν μικρές αποκλίσεις για όλα τα ορυκτα. Επομένως, λαμβάνοντας υπ'όψιν την βιωσιμότητα μιας διεργασίας εκρόφησης, η συγκέντρωση 1M NaCl θεωρείται αποδοτικότερη, καθώς απαιτείται μικρότερη ποσότητα αντιδραστηρίων (άνυδρο στερεό NaCl).



Διάγραμμα 5.1.1: Ποσοστό εκρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τις τροποποιημένες μορφές των φυσικών ορυκτών, ζεόλιθου, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη, συναρτήσεως της συγκέντρωσης του διαλύματος NaCl

– Διάλυμα KCl

Το επόμενο άλας, που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την προκαταρκτική μελέτη εκρόφησης χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα ορυκτά, είναι το χλωριούχο κάλιο. Το προς εξέταση άλας για την εκροφητικότητα του ικανότητα χρησιμοποιήθηκε σε τέσσερις συγκεντρώσεις, 0,1M, 0,5M, 1M και 3M. Τα αποτελέσματα της εκρόφησης του Cr(VI) με χρήση KCl, με τα εξεταζόμενα ορυκτά, παρουσιάζονται, όπως αυτά μετρήθηκαν στο φωτόμετρο του εργαστηρίου στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 5.1.6: Εκρόφηση του Cr(VI) από τροποποιημένο ζεόλιθο με διάλυμα KCl

Ορυκτό: Ζεόλιθος

**Συγκέντρωση ροφημένου
χρωμίου (ppm):** 46

Συγκέντρωση άλατος (M)	Συγκέντρωση εκροφούμενου χρωμίου (ppm)	Ποσοστό εκροφούμενου χρωμίου (%)
0,1M	12,0	26
0,5M	24,6	53
1M	28,2	61
3M	35,2	77

Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα, το υψηλότερο ποσοστό εκρόφησης από τον τροποποιημένο Ζεόλιθο είναι για την συγκέντρωση 3M KCl και μάλιστα είναι ελαφρώς καλύτερο από την αντίστοιχη συγκέντρωση για το χλωριούχο νάτριο.

Πίνακας 5.1.6: Εκρόφηση του Cr(VI) από τροποποιημένο μπεντονίτη με διάλυμα KCl

Ορυκτό: Μπεντονίτης

**Συγκέντρωση ροφημένου
χρωμίου (ppm):** 47,2

Συγκέντρωση άλατος (M)	Συγκέντρωση εκροφούμενου χρωμίου (ppm)	Ποσοστό εκροφούμενου χρωμίου (%)
0,1M	16,0	34
0,5M	20,8	44
1M	24,0	51
3M	31,0	66

Για τον Μπεντονίτη, η αποδοτικότερη συγκέντρωση είναι η 3M KCl. Όμως τα ποσοστά εκρόφησης που επιτυγχάνονται σε όλες τις συγκεντρώσεις KCl είναι σαφώς μικρότερα από τα αντίστοιχα με το διάλυμα NaCl.

Πίνακας 5.1.7: Εκρόφηση του Cr(VI) από τροποποιημένο βερμικουλίτη με διάλυμα KCl

Ορυκτό: Βερμικουλίτης		Συγκέντρωση ροφημένου χρωμίου (ppm): 36
Συγκέντρωση άλατος (M)	Συγκέντρωση εκροφούμενου χρωμίου (ppm)	Ποσοστό εκροφούμενου χρωμίου (%)
0,1M	4,4	12
0,5M	14,4	40
1M	23,4	65
3M	24,2	67

Παρατηρείται ότι για τις χαμηλές συγκεντρώσεις KCl τα ποσοστά εκρόφησης του Cr(VI) είναι χαμηλά, ειδικά στην συγκέντρωση 0,1M είναι ελαφρώς υψηλότερο από εκείνο με χρήση απιονισμένου ύδατος. Ωστόσο, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρουσιάζουν ικανοποιητικά αποτελέσματα με υψηλότερο ποσοστό εκρόφησης για την συγκέντρωση 3M KCl. Όμως τα αποτελέσματα είναι σαφώς λιγότερο ικανοποιητικά σε σύγκριση με την χρήση διαλύματος NaCl ως εκροφητικό μέσο.

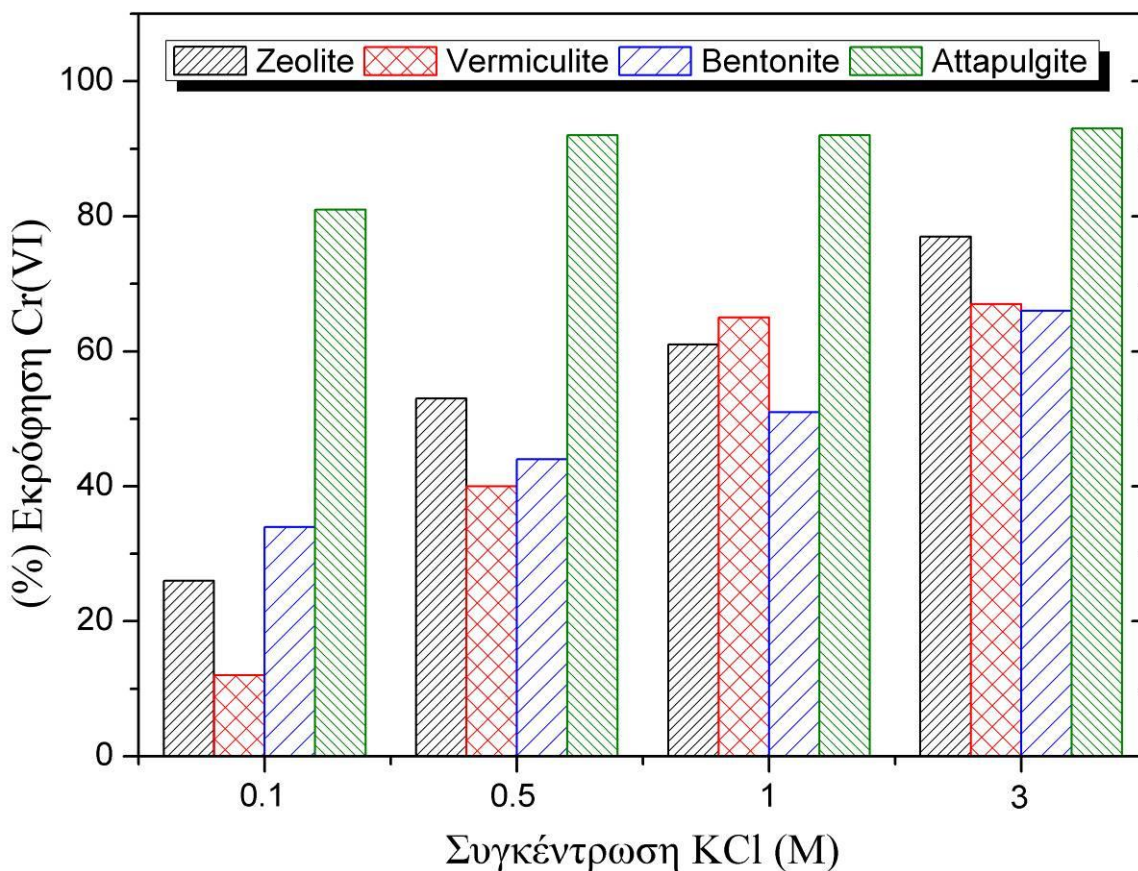
Πίνακας 5.1.8: Εκρόφηση του Cr(VI) από τροποποιημένο ατταπουλγίτη με διάλυμα KCl

Ορυκτό: Ατταπουλγίτης		Συγκέντρωση ροφημένου χρωμίου (ppm): 31
Συγκέντρωση άλατος (M)	Συγκέντρωση εκροφούμενου χρωμίου (ppm)	Ποσοστό εκροφούμενου χρωμίου (%)
0,1M	25,2	81
0,5M	28,4	92
1M	28,4	92
3M	28,8	93

Όπως φαίνεται, το διάλυμα KCl πετυχαίνει εξαιρετικά ποσοστά εκρόφησης του Cr(VI) από τον τροποποιημένο Ατταπουλγίτη με υψηλότερο εκείνο στην συγκέντρωση 3M. Μάλιστα τα ποσοστά σε όλες

τις συγκεντρώσεις βρίσκονται 5-10% αυξημένα σε σχέση με τα αντιστοιχα με το διάλυμα NaCl.

Παρακάτω, στο διάγραμμα 5.1.2, γίνεται συγκεντρωτική παρουσίαση των ποσοστών εκρόφησης του Cr(VI) με χρήση διαλύματος KCl, για όλα τα εξεταζόμενα ορυκτά, συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος εκρόφησης. Είναι φανερό ότι η συγκέντρωση με τα υψηλότερα ποσοστά εκρόφησης του Cr(VI) με το διάλυμα KCl, συνολικά για όλα τα ορυκτά, είναι η 3M.



Διάγραμμα 5.1.2: Ποσοστό εκρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τις τροποποιημένες μορφές των φυσικών ορυκτών, ζεόλιθου, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη, συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος KCl

– Διάλυμα NaCN

Το τρίτο διάλυμα άλατος που χρησιμοποιήθηκε για την εκρόφηση χρωμικών ανιόντων από τροποποιημένα φυσικά ορυκτά είναι το κυανιούχο νάτριο. Εξετάστηκε η εκροφητική ικανότητα του

διαλύματος NaCN σε τέσσερις αυξανόμενες συγκεντρώσεις, 0,1M, 0,5M, 1M και 3M, σε κάθε ένα από τα ορυκτά.

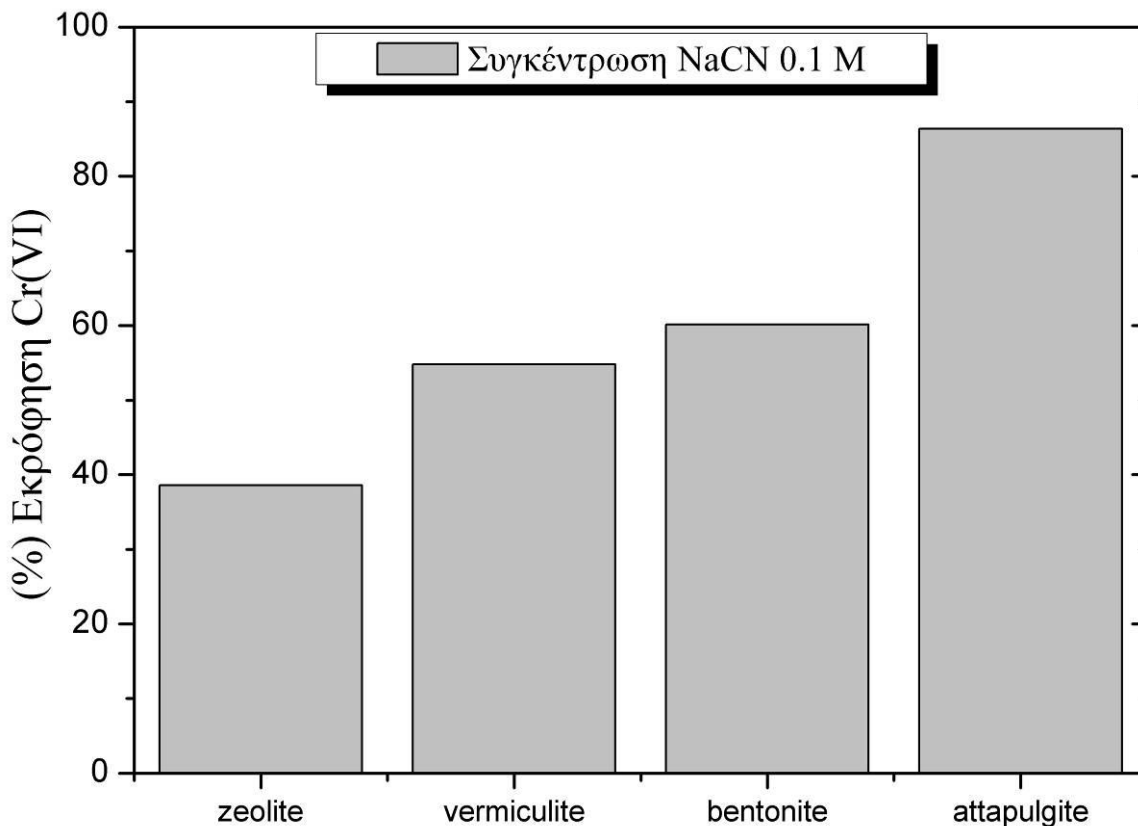
Τα αποτελέσματα της προκαταρκτικής μελέτης εκρόφησης του Cr(VI) με χρήση διαλύματος NaCN έδειξαν ότι, ενώ στην συγκέντρωση 0,1M NaCN τα ποσοστά εκρόφησης είναι πολύ ικανοποιητικά (Πίνακας 5.1.9), περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του NaCN οδηγεί πρακτικά σε μηδενισμό της εκροφητικής ικανότητας του εν λόγω άλατος (μη ανιχνεύσιμη ποσότητα εκροφούμενου χρωμίου). Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να οφείλεται σε μη ομαλή και αποδοτική εναλλαγή μεταξύ των κυανιούχων του διαλύματος και των ανιόντων χρωμίου του ορυκτού σε υψηλότερες συγκεντρώσεις του 0,1M, λόγω πιθανής καταβύθισης του σχηματιζόμενου διχρωμικού νατρίου, με τη μορφή συμπλόκων, στην επιφάνεια, τα κανάλια και τις κοιλότητες του ορυκτού, δυσχεραίνοντας και ίσως διακόπτοντας με αυτόν τον τρόπο τη διεργασία^[2]. Οι μετρήσεις για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις δεν παρουσιάζονται σε μορφή πίνακα, καθώς βρίσκονταν κάτω από τα όρια ανιχνευσης του φωτομέτρου.

Πίνακας 5.1.9: Εκρόφηση του Cr(VI) από τροποποιημένα ορυκτά με HDTMA-Br με χρήση διαλύματος NaCN 0,1M

Ορυκτό	Συγκέντρωση Cr(VI) στο ορυκτό (ppm)	Συγκέντρωση εκροφούμενου Cr(VI) (ppm)	Ποσοστό εκροφούμενου Cr(VI) (%)
Ζεόλιθος	43	16.6	39
Μπεντονίτης	43.6	26.2	60
Βερμικουλίτης	39.4	21.6	55
Ατταπουλγίτης	22	19.0	86

Όπως φαίνεται, τα ποσοστά εκρόφησης του Cr(VI) με διάλυμα NaCN 0,1M είναι αρκετά υψηλότερα σε σύγκριση με τα ποσοστά εκρόφησης των αντίστοιχων συγκεντρώσεων των διαλυμάτων NaCl και KCl, με εξαίρεση την εκρόφηση του Μπεντονίτη με το διάλυμα NaCl.

Στο διάγραμμα 5.1.3 παρουσιάζονται τα ποσοστά εκρόφησης με το διάλυμα NaCN 0,1M για τα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά.

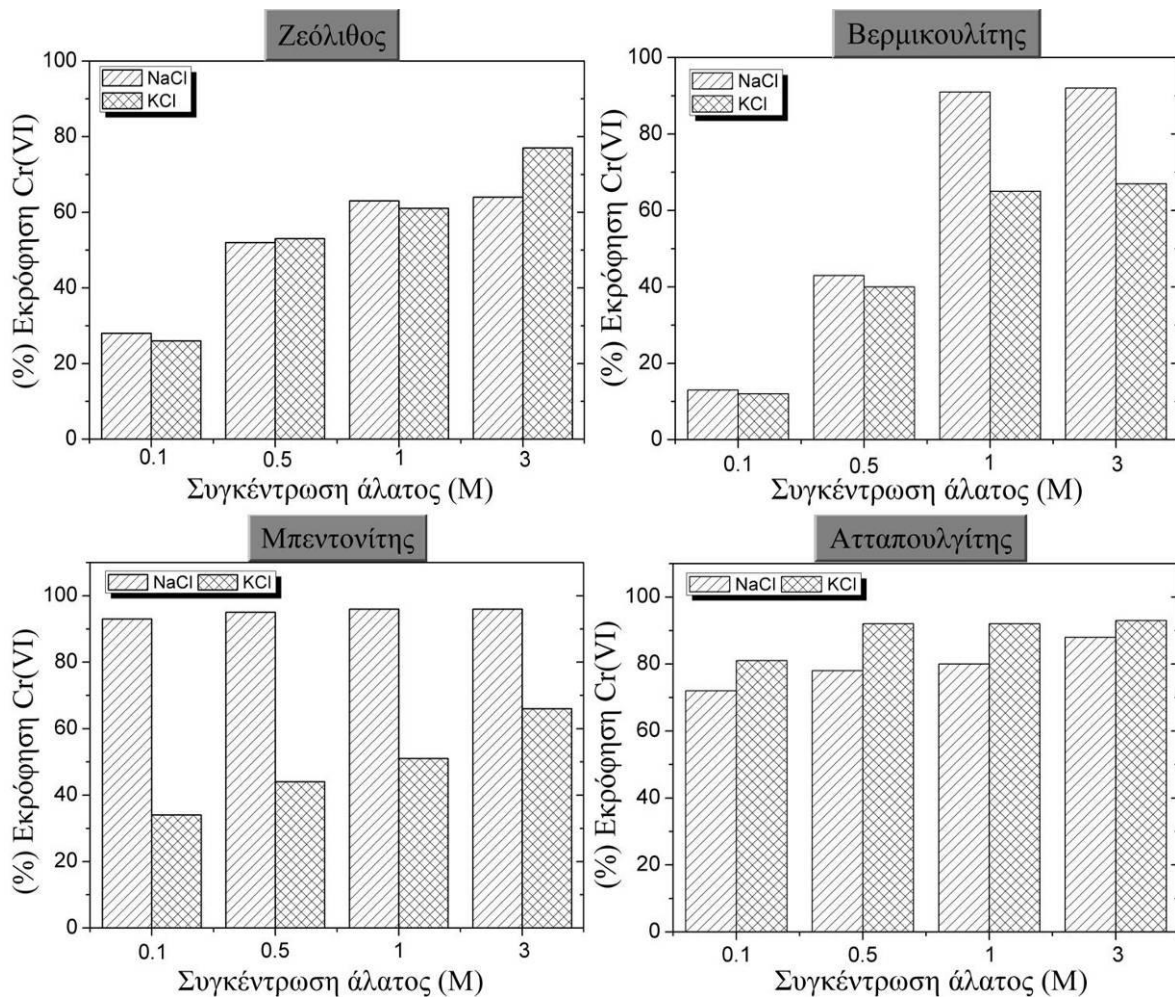


Διάγραμμα 5.1.3: Ποσοστό εκρόφισης των χρωμικών ανιόντων από τις τροποποιημένες μορφές των φυσικών ορυκτών, ζεόλιθου, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη, με χρήση διαλύματος NaCN συγκέντρωσης 0.1M

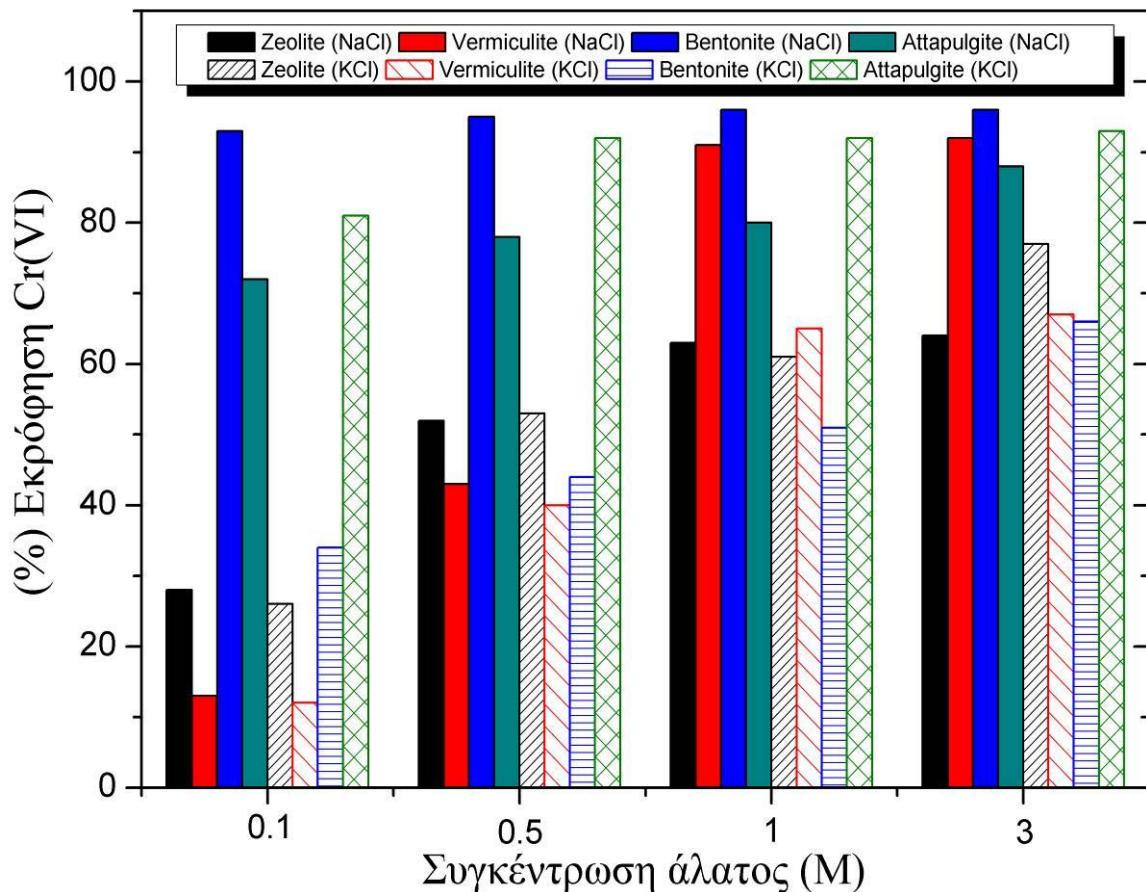
Με το πέρας του παρόντος πειραματικού κύκλου και αξιολογώντας προσεκτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα προκαταρκτικά πειράματα εκρόφισης χρωμικών ανιόντων με τα τρία διαλύματα αλάτων και το απιονισμένο νερό, κρίθηκε ως καλύτερο εκροφητικό μέσο το διάλυμα χλωριούχου νατρίου NaCl σε συγκέντρωση 1M.

Αναλυτικότερα, το διάλυμα NaCN απορρίφθηκε γιατί η εκροφητική του ικανότητα σχεδόν μηδενιζόταν όταν η συγκέντρωσή του ανέβαινε πάνω από το 0,1M. Ουσιαστικά, η επιλογή του βέλτιστου διαλύματος εκρόφισης έγινε ανάμεσα στο NaCl και στο KCl. Όπως έχει αναφερθεί στην παράγραφο 3.2, η ρόφιση του Cr(VI) στην οργανικά τροποποιημένη φάση των ορυκτών αποδίδεται στην εναλλαγή ανιόντων μεταξύ των χρωμικών της υγρής φάσης και των ανιόντων βρωμίου που βρίσκονται στο υδρόφιλο άκρο της αλυσίδας των οργανικών μορίων της ένωσης HDTMA. Έτσι, η εκρόφιση του Cr(VI) κατά την εφαρμογή των διαλυμάτων των εν λόγω αλάτων (NaCl και KCl), αποτελεί αντίστροφη διεργασία και πιθανότατα οφείλεται στην εκ νέου αντικατάσταση των χρωμικών από τα ανιόντα χλωρίου.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων εκρόφησης σε συγκριτική μορφή για τα δυο χλωριούχα άλατα, ήτοι το NaCl και το KCl.



Διάγραμμα 5.1.4: Συγκριτικά διαγράμματα παρουσίασης του ποσοστού εκρόφησης του Cr(VI) ανά εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, συναρτήσει της συγκέντρωσης των διαλυμάτων NaCl και KCl



Διάγραμμα 5.1.5: Συγκεντρωτικό διάγραμμα του ποσοστού εκρόφησης του Cr(VI) από τα τέσσερα εξεταζόμενα τροποποιημένα ορυκτά, συναρτήσει της συγκέντρωσης των διαλυμάτων NaCl και KCl

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι το NaCl είναι εμφανώς πιο αποδοτικό για τον Μπεντονίτη με ποσοστά εκρόφησης 93-96% για όλο το εύρος των συγκεντρώσεων ενώ το KCl παρουσιάζει σαφώς καλύτερα αποτελέσματα για τον Ατταπουλγίτη με ποσοστά εκρόφησης που κυμαίνονται αντίστοιχα στο 81-93%. Για τον Βερμικουλίτη το NaCl είναι αποδοτικότερο σε όλες τις συγκεντρώσεις, ένω για τον Ζεόλιθο τα δυο εξεταζόμενα άλατα πετυχαίνουν παρόμοια ποσοστά εκρόφησης, με εξαίρεση την συγκέντρωση 3M όπου το KCl γίνεται ελαφρώς αποδοτικότερο. Επίσης, το υψηλότερο ποσοστό εκρόφησης καταγράφεται για το Μπεντονίτη με το NaCl σε συγκέντρωση 1M.

Εν κατακλείδη, επιλέχθηκε το διάλυμα NaCl 1M ως βέλτιστο διάλυμα εκρόφησης, ώστε να χρησιμοποιηθεί για τους επόμενους πειραματικούς κύκλους.

5.2 Μελέτη της κινητικής της εκρόφησης του Cr(VI) από τα οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά

Στην παρούσα παράγραφο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν για την κινητική της εκρόφησης του Cr(VI) και η διερεύνηση του μηχανισμού της εκρόφησης για τα εξεταζόμενα ορυκτά (Ζεόλιθος, Μπεντονίτης, Βερμικουλίτης και Ατταπουλγίτης) με χρήση διαλύματος NaCl συγκέντρωσης 1M.

Αρχικά, παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των εκροφούμενων χρωμικών ανιόντων (C_d) για τα τέσσερα ορυκτά, όπως αυτά μετρήθηκαν στο φωτόμετρο του εργαστηρίου για κάθε χρόνο δειγματοληψίας.

Πίνακας 5.2.1: Συγκέντρωση του εκροφούμενου Cr(VI) από τα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά για κάθε χρόνο δειγματοληψίας των πειραμάτων κινητικής ($C_{\theta,NaCl}=1M$, δόση ορυκτού=10 g/L)

χρόνος t(min)	Ζεόλιθος C_d (mg/L)	Μπεντονίτης C_d (mg/L)	Βερμικουλίτης C_d (mg/L)	Ατταπουλγίτης C_d (mg/L)
0	0	0	0	0
0.5	3.4	3.4	3.2	5
2	18.4	10.2	9.6	14.2
5	20.6	12.8	13.2	16
10	21.2	15.6	15.2	16.8
15	21.6	16.8	17.4	17
20	22.2	18.2	18	17.4
30	22.4	19	19.2	18
40	23.2	19.6	19.8	18.4
50	23.8	19.8	20.8	18.4
60	24.6	20.4	21	18.6
75	24.8	20.2	22	19
90	25	20.4	22	19
120	25.2	20.4	22	19
150	25.4	20.3	22.2	19
180	26	20.4	22.4	19.2
240	26.2	20.4	23	19.3
24h	26.6	21.2	24.1	20

Από τον πίνακα 5.2.1 υπολογίζεται η ποσότητα του Cr(VI) που εκροφάται σε κάθε χρόνο, ανά μονάδα μάζας του αντίστοιχου ορυκτού (q_{td} σε $mg\ g^{-1}$). Οι υπολογισμοί γίνονται βάσει της σχέσης:

$$q_{td} = \frac{C_d V}{m} \quad (5.2.1)$$

όπου

q_{td} : η ποσότητα του Cr(VI) που εκροφάται σε χρόνο επαφής t , ανά μονάδα μάζας ορυκτού σε $mg\ g^{-1}$

C_d : η συγκέντρωση του Cr(VI) που εκροφάται σε χρόνο επαφής t στο διάλυμα NaCl 1M σε mg/L

V : ο όγκος του διαλύματος εκρόφησης σε L

m : η μάζα του ορυκτού σε g

Έτσι, προκύπτει ο Πίνακας 5.2.2, ο οποίος αποτελεί την βάση για τους μετέπειτα υπολογισμούς και την διερεύνηση του μηχανισμού της κινητικής της εκρόφησης του Cr(VI).

Πίνακας 5.2.2: Ποσότητα του εκροφούμενου Cr(VI) από τα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά, ανά μονάδα μάζας ορυκτού σε κάθε χρόνο επαφής ($C_{\theta,NaCl}=1M$, δόση ορυκτού= $10\ g/L$)

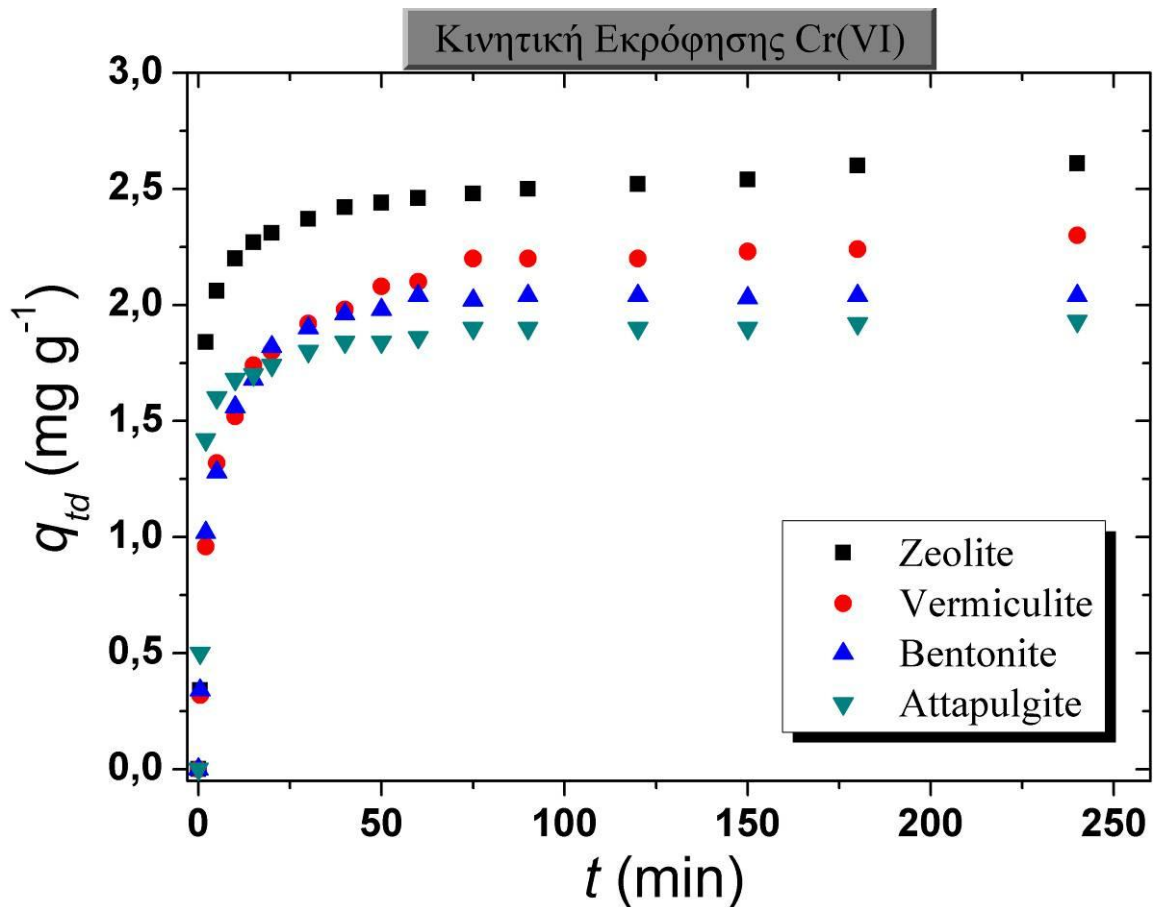
χρόνος t (min)	Ζεόλιθος q_{td} ($mg\ g^{-1}$)	Μπεντονίτης q_{td} ($mg\ g^{-1}$)	Βερμικουλίτης q_{td} ($mg\ g^{-1}$)	Ατταπουλίτης q_{td} ($mg\ g^{-1}$)
0	0	0	0	0
0.5	0.34	0.34	0.32	0.5
2	1.84	1.02	0.96	1.42
5	2.06	1.28	1.32	1.60
10	2.12	1.56	1.52	1.68
15	2.16	1.68	1.74	1.70
20	2.22	1.82	1.80	1.74
30	2.24	1.90	1.92	1.80
40	2.32	1.96	1.98	1.84
50	2.38	1.98	2.08	1.84
60	2.46	2.04	2.10	1.86
75	2.48	2.02	2.20	1.90
90	2.50	2.04	2.20	1.90
120	2.52	2.04	2.20	1.90
150	2.54	2.03	2.22	1.90
180	2.60	2.04	2.24	1.92
240	2.62	2.04	2.30	1.93
24h	2.66	2.12	2.41	2.00

Σημειώνεται ότι μια σημαντική παραδοχή που έγινε για τον υπολογισμό του q_{td} είναι η τέλεια ανάδευση κατά την διάρκεια των

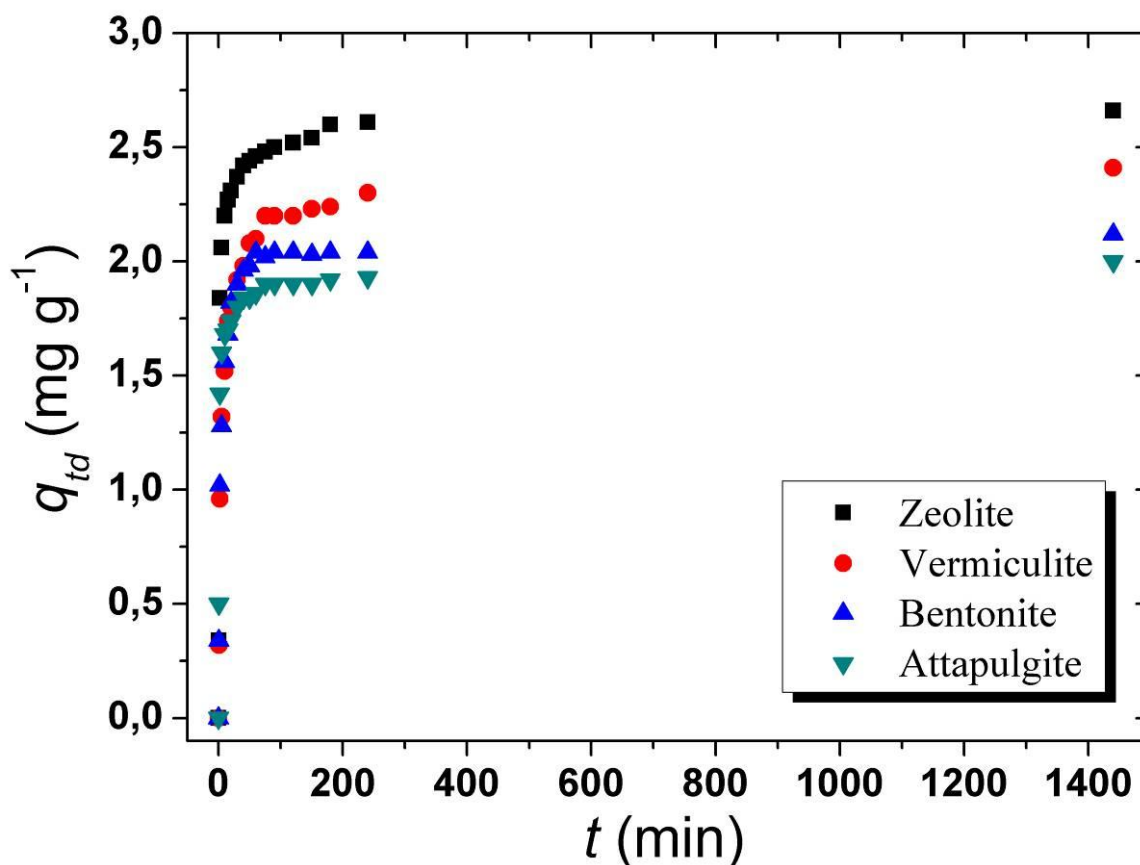
πειραμάτων της κινητικής της εκρόφησης, καθώς θεωρείται ότι με κάθε δειγματοληψία από το batch η αναλογία ορυκτού παρέμενε πάντοτε 10 g/L.

Η μέγιστη ικανότητα εκρόφησης Cr(VI) q_{ed} (mg g⁻¹) για το κάθε ορυκτό, σε συνθήκες ισορροπίας, προκύπτει από την μέτρηση που σημειώθηκε μετά το πέρας των 24 ωρών από την έναρξη των πειραμάτων.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η ποσοτητα του εκροφούμενου Cr(VI), ανά μονάδα μάζας του εκάστοτε ορυκτού (q_{td}), συναρτήσει του χρόνου t . Η αρχική διαθέσιμη προς εκρόφηση συγκέντρωση Cr(VI), αντιστοιχεί στην αρχικά προσροφούμενη συγκέντρωση αυτού στο κάθε ορυκτό από αρχικό διάλυμα συγκέντρωσης 50 mg g⁻¹



Διάγραμμα 5.2.1: Επίδραση του χρόνου επαφής στην εκρόφηση των χρωμικών ανιόντων από τα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά. Απεικόνιση στα 240 λεπτά ($C_{0,NaCl}=1M$, δόση ορυκτού=10 g/L)



Διάγραμμα 5.2.2: Επίδραση του χρόνου επαφής στην εκρόφηση των χρωμικών ανιόντων από τα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά. Απεικόνιση στα 1440 λεπτά ($C_{0,NaCl}=1M$, δόση ορυκτού=10 g/L)

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρείται ότι η εκρόφηση των χρωμικών αυξάνει με την πάροδο του χρόνου επαφής. Ειδικότερα, κατά τα αρχικά στάδια της διεργασίας ($t=0-15$ min), φαίνεται ότι το φαινόμενο εξελίσσεται με εξαιρετικά γρήγορο ρυθμό για όλα τα εξεταζόμενα ορυκτά, ενώ στη συνέχεια ακολουθεί ένα στάδιο ηπιότερου ρυθμού ($t=10-75$ min) και τέλος διακρίνεται το τελικό στάδιο, κατά το οποίο προσεγγίζεται η ισορροπία ($t>75$ min). Τα ποαναφερθέντα αποτελέσματα αποτελούν μέσο όρο για τα τέσσερα ορυκτά και σημειώνεται ότι συνάδουν με παρεμφερή αποτελέσματα ερευνητικής εργασίας, σχετικά με την εκρόφηση του καδμίου από φυσικό άστριο νατρίου^[3].

Ειδικότερα, οι χρόνοι προσέγγισης της ισορροπίας εκρόφησης για τα τέσσερα ορυκτά είναι οι εξής:

- $t_{eq} = 60\text{min}$ για τον Ζεόλιθο
- $t_{eq} = 60\text{min}$ για τον Μπεντονίτη
- $t_{eq} = 75\text{min}$ για τον Βερμικουλίτη
- $t_{eq} = 40\text{min}$ για τον Ατταπουλγίτη

Η διερεύνηση της κινητικής του συστήματος γίνεται βάσει των ακόλουθων γνωστών μοντέλων:

- Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης
- Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης
- Μοντέλο Elovich

Η πρόβλεψη του ρυθμού εκρόφησης του μετάλλου από ένα στερεό είναι απαραίτητη στο σχεδιασμό συστημάτων εκρόφησης. Από το μοντέλο της κινητικής εξαρτώνται τόσο ο χρόνος επαφής μεταξύ του στερεού και του διαλύματος, όσο και οι διαστάσεις του αντιδραστήρα της διεργασίας^[4]. Επομένως, η εξέταση της κινητικής είναι απαραίτητη για την επιλογή των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας του συστήματος και υποδικνύει τον μηχανισμό της εκρόφησης. Οι προαναφερθέντες εξισώσεις χρησιμοποιούνται ευρέως για την περιγραφή της κινητικής της προσρόφησης μετάλλων, όπως θα αναλυθεί παρακάτω και μπορούν εύκολα να προσαρμοστούν για την εξέταση της κινητικής της εκρόφησης μετάλλων.

– Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης

Η εξίσωση κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης ή εξίσωση Lagergren πρώτης τάξης αποτελεί την παλαιότερη εξίσωση που χρησιμοποιείται για να περιγράψει το ρυθμό προσρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης της προσροφώμενης ουσίας στο στερεό. Η διαφορική μορφή της δίνεται από την ακόλουθη σχέση^[5]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad 5.2.2$$

όπου q_e (mg g^{-1}) είναι η ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται στη στερεά φάση στην ισορροπία, q_t (mg g^{-1}) είναι η ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται στο στερεό σε χρόνο t , k_1 (min^{-1}) είναι η σταθερά του ρυθμού της προσρόφησης της εξίσωσης πρώτης τάξης.

Με ολοκλήρωση της εξίσωσης (5.2.2) για οριακές συνθήκες $t=0$ μέχρι $t=t$ και $q_t=0$ μέχρι $q_t=q_t$ προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad 5.2.3$$

Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτει η εξίσωση πρώτης τάξης για την εκρόφιση των μετάλλων από το στερεό^[2]:

$$q_{td} = (q_{0d} - q_{ed})e^{-k_{1d}t} + q_{ed} \quad 5.2.4$$

όπου q_{0d} (mg g^{-1}) είναι η ποσότητα του μετάλλου στο στερεό κατά την έναρξη του πειράματος της εκρόφισης ($t=0\text{min}$), q_{td} (mg g^{-1}) είναι η ποσότητα του μετάλλου στη στερεή φάση στην ισορροπία μετά την ολοκλήρωση της εκρόφισης, k_{1d} (min^{-1}) είναι ο ρυθμός της εκρόφισης. Σημειώνεται ότι κατά τη μελέτη της προσρόφησης/εκρόφισης η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στο στερεό στην ισορροπία και σε χρόνο t εκφράζεται με το σύμβολο q_{ea} (αντί του q_e) και q_{ta} (αντί του q_t) αντίστοιχα, για την αποφυγή σύγχυσης μεταξύ των διεργασιών.

Η σταθερά k_1 δείχνει πόσο γρήγορα φθάνει το σύστημα εκρόφισης σε ισορροπία, καθώς αυξημένες τιμές του k_1 συνδέονται με την ταχύτερη επίτευξη ισορροπίας. Στις περισσότερες περιπτώσεις που χρησιμοποιείται η εξίσωση πρώτης τάξης αυτή δεν φαίνεται να περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα για όλη τη χρονική διάρκεια του φαινομένου. Αρκετοί ερευνητές που έχουν βρει πολύ υψηλή συσχέτιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της εξίσωσης πρώτης τάξης λαμβάνουν υπόψη τους μόνο τα πρώτα στάδια της διεργασίας κατά τα οποία έχει ολοκληρωθεί μόλις το 20-40% της προσρόφησης/εκρόφισης^{[6][7]}.

– Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης

Η διαφορική μορφή της εξίσωσης της κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης είναι η ακόλουθη^[6]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad 5.2.5$$

όπου k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) είναι η σταθερά του ρυθμού της προσρόφησης της εξίσωσης δεύτερης τάξης.

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση (5.2.5) για οριακές συνθήκες $t=0$ μέχρι $t=t$ και $q_t=0$ μέχρι $q_t=q_t$ προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad 5.2.6$$

Η εξίσωση δεύτερης τάξης περιγράφει τη χημική ρόφηση (chemisorption) και επομένως θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα κάποιας μορφής χημική αντίδραση η οποία περιλαμβάνει δυνάμεις σθένους με την ανταλλαγή ιόντων και τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών^[8]. Όμως πρέπει να σημειωθεί ότι η πολύ καλή προσαρμογή του μοντέλου δεύτερης τάξης με τα πειραματικά δεδομένα δεν αποκαλύπτει απαραίτητα την πραγματική φύση της διεργασίας που λαμβάνει χώρα. Πολλές ερευνητικές εργασίες έχουν καταλήξει ότι η παράμετρος k_2 εξαρτάται από τις λειτουργικές συνθήκες του συστήματος, όπως είναι η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, το pH, η θερμοκρασία του διαλύματος και η ταχύτητα ανάδευσης^{[8][9]}.

Η εξίσωση δεύτερης τάξης που περιγράφει την εκρόφηση των μετάλλων από το προσροφητικό μέσο, που προκύπτει με κατάλληλη τροποποίηση της εξίσωσης 5.2.6, είναι η παρακάτω^[2]:

$$q_{td} = q_d + \frac{q_{0d} - q_{ed}}{1 + (q_{0d} - q_{ed})k_{2d}t} \quad 5.2.7$$

όπου k_{2d} ($\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1}$) είναι ο ρυθμός της εκρόφησης.

– Μοντέλο Elovich

Η εξίσωση Elovich χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη χημική ρόφηση. Μπορεί να εφαρμοστεί για ένα ευρύ φάσμα προσροφητών και προσροφούμενων ουσιών. Η εξίσωση εφαρμόζεται συνήθως σε ετερογενή συστήματα προσρόφησης τα οποία χαρακτηρίζονται από διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης για χημική ρόφηση^[10]. Η διαφορική μορφή της είναι η ακόλουθη:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta' q_t) \quad 5.2.8$$

Με ολοκλήρωση της εξίσωσης 5.2.8 για οριακές συνθήκες $t=0$ μέχρι $t=t$ και $q_t=0$ μέχρι $q_t=q_t$ προκύπτει η εξίσωση:

$$q_t = \frac{1}{\beta'} \ln(1 + \alpha\beta't) \quad 5.2.9$$

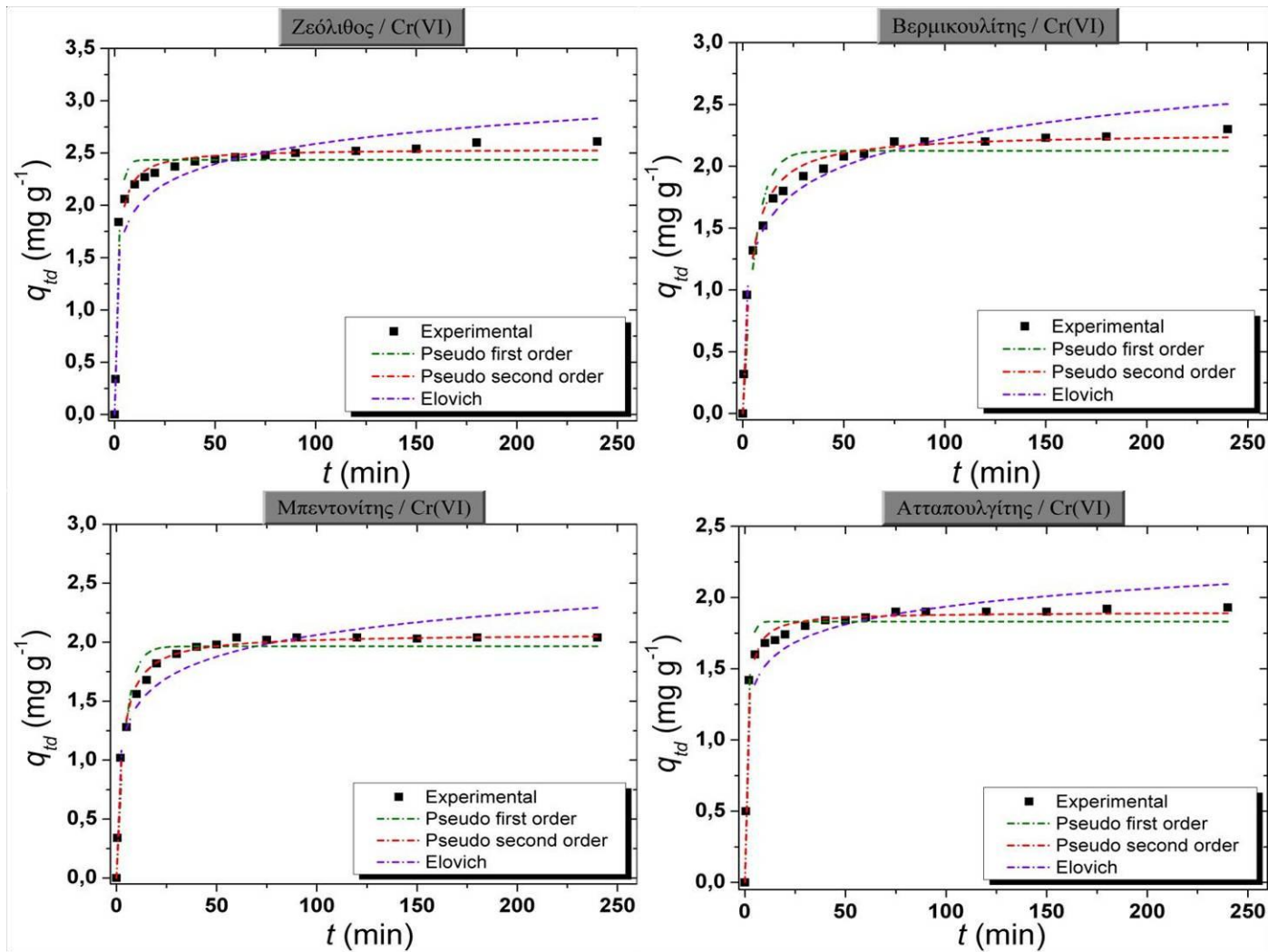
όπου η σταθερά α εκφράζει το ρυθμό προσρόφησης, ενώ η σταθερά β' το ρυθμό εκρόφησης.

Ορισμένες μελέτες έχουν δείξει ότι η εξίσωση δεύτερης τάξης και Elovich παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με την προϋπόθεση ότι το σύστημα δεν βρίσκεται κοντά στην ισορροπία^[9]. Η ανωτέρω μορφή της εξίσωσης Elovich χρησιμοποιείται και για την εξέταση της εκρόφησης των μετάλλων από το προσροφητικό υλικό. Σε αυτή την περίπτωση το q_t αντικαθίσταται από το q_{td} (mg g^{-1}) με το τελευταίο να αναφέρεται στην ποσότητα μετάλλου που απελευθερώνεται στο διάλυμα κατά την εκρόφηση σε χρόνο t ανά μονάδα μάζας του ορυκτού.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν (Διάγραμμα 5.2.3) παρουσιάζεται η προσαρμογή των προαναφερθέντων μοντέλων πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich, στα πειραματικά δεδομένα της κινητικής εκρόφησης του Cr(VI) από τα εξεταζόμενα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά, στην υγρή φάση.

Στον Πίνακα 5.2.3 δίνονται οι τιμές της ποσότητας του Cr(VI) που έχει εκροφηθεί στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας, ανά μονάδα μάζας ορυκτού q_{ed} (mg g^{-1}) και ο χρόνος ισορροπίας t_{eq} (min) για το κάθε ορυκτό, όπως προκύπτουν από τα πειραματικά δεδομένα, οι θεωρητικές μη γραμμικές κινητικές παράμετροι για το κάθε μοντέλο και οι συντελεστές συσχέτισής τους R^2 .

Η προσαρμογή των καμπυλών των πειραματικών αποτελεσμάτων στα μοντέλα της κινητικής εκρόφησης, καθώς και ο προσδιορισμός των μη γραμμικών παραμέτρων για το κάθε μοντέλο έγιναν με χρήση του προγράμματος επεξεργασίας διαγραμμάτων OriginPro 8, που παρέχει στον χρήστη την δυνατότητα υπολογισμού του συντελεστή συσχέτισης R^2 ακόμα και για μη γραμμικές εξισώσεις.



Διάγραμμα 5.2.3: Συγκριτική παρουσίαση της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων της κινητικής εκρόφησης του Cr(VI) στα τροποποιημένα ορυκτά (ζεόλιθο, μπεντονίτη, βερμικουλίτη και ατταπουλγίτη), στην υγρή φάση, με τα μοντέλα πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich ($C_{\theta, NaCl}=1M$, δόση ορυκτού=10 g/L)

Πίνακας 5.2.3: Παράμετροι μη γραμμικών εξισώσεων κινητικής της εκρόφησης Cr(VI) στα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη και μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), σε διάλυμα NaCl ($C_{0(NaCl)}=1M$, δόση ορυκτού=10 g/L)

Μοντέλο Κινητικής/ Παράμετροι	Ορυκτό			
	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης	Ατταπουλγίτης
Πειραματικά στοιχεία				
t_{eq} (min)	60	75	60	40
q_{ed} (mg g ⁻¹)	2.66	2.41	2.12	2.0
Πρώτης τάξης				
q_{1d} (mg g ⁻¹)	2.43	2.11	1.96	1.83
k_{1d} (min ⁻¹)	0.5311	0.1712	0.2282	0.6660
R^2	0.9615	0.9386	0.9569	0.9725
Δεύτερης τάξης				
q_{2d} (mg g ⁻¹)	2.54	2.24	2.07	1.90
k_{2d} (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.2932	0.1206	0.1806	0.5180
R^2	0.9701	0.9875	0.9933	0.9859
Elovich				
α_d (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	31.737	3.247	6.430	83.093
β' (g mg ⁻¹)	3.611	3.112	3.782	5.546
R^2	0.8743	0.9729	0.9385	0.9018

Σύμφωνα με τα παραπάνω στοιχεία, οι πειραματικές τιμές q_{ed} παρουσιάζουν μεγαλύτερη συσχέτιση με τις προβλεπόμενες q_{2d} του μοντέλου δεύτερης τάξης σε σύγκριση με τις αντίστοιχες προβλεπόμενες τιμές από το μοντέλο πρώτης τάξης. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι το μοντέλο εκρόφησης δεύτερης τάξης δύναται να ερμηνεύσει πιο ικανοποιητικά το εν λόγω φαινόμενο κατ'αντιστοιχία με το φαινόμενο της ρόφησης. Σε περαιτέρω ανάλυση, θέτει την υπόθεση ότι συμμετέχουν ταυτόχρονα φυσικές και χημικές διεργασίες κατά τα φαινόμενα της ρόφησης και της εκρόφησης^[11].

Οι αποκλίσεις που παρατηρούνται ανάμεσα στις πειραματικές και τις θεωρητικές τιμές του q_e , οφείλονται πιθανότατα στην παρουσία χρονικής υστέρησης, λόγω της αντίστασης του υγρού οριακού στρώματος ή του εξωτερικού διαλύματος στη μεταφορά των ιόντων του μετάλλου από τη στερεά στην υγρή φάση^[3].

Εντούτοις, η πιο αξιόπιστη παράμετρος για την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με τα θεωρητικά μοντέλα κινητικής και την βέλτιστη ταύτιση αυτών, είναι ο συντελεστής συσχέτισης R^2 . Έτσι, παρατηρώντας τους συντελεστές R^2 για τα τρία εξεταζόμενα μοντέλα, συμπεραίνεται ότι το μοντέλο της δεύτερης τάξης περιγράφει πιο ικανοποιητικά το φαινόμενο της κινητικής της εκρόφησης του Cr(VI) για το σύνολο των εξεταζόμενων ορυκτών.

Η σταθερά του ρυθμού εκρόφησης του μοντέλου της δεύτερης τάξης k_{2d} ακολουθεί την εξής σειρά:

– k_{2d} ατταπουλγίτη > k_{2d} ζεόλιθου > k_{2d} μπεντονίτη > k_{2d} βερμικουλίτη.

Η σταθερά του ρυθμού αποτελεί ένδειξη της ταχύτητας εξέλιξης του φαινομένου, οπότε, σύμφωνα με το παραπάνω, η εκρόφηση των χρωμικών εξελίσσεται ταχύτερα από τον τροποποιημένο ατταπουλγίτη σε σχέση με τα υπόλοιπα τρία ορυκτά.

Ανεξαρτήτως της καλύτερης προσαρμογής του μοντέλου της δεύτερης τάξης, παρατηρείται ότι και το μοντέλο πρώτης τάξης παρουσιάζει ικανοποιητική προσαρμογή για τον Ζεόλιθο, τον Μπεντονίτη και τον Ατταπουλγίτη, ενώ το μοντέλο Elovich παρέχει μία αξιόλογη περιγραφή της κινητικής εκρόφησης του Cr(VI) στην περίπτωση του Βερμικουλίτη.

Τα συμπεράσματα της μελέτης της κινητικής εκρόφησης των χρωμικών ανιόντων από οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά που διεξήχθη βρίσκονται σε εναρμόνιση με σχετική βιβλιογραφία. Το μοντέλο εκρόφησης της δεύτερης τάξης αποδίδει την βέλτιστη προσαρμογή σε πολλές περιπτώσεις, όπως στην εκρόφηση του καδμίου Cd(II) από τον παλυγκορσκήτη (ατταπουλγίτη) και τον σεπιολίτη^[12], καθώς και του μολύβδου από vermicompost, περιττώματα αγελάδων και από απόβλητα του καφέ, σε αλκαλικά και όξινα εδάφη, χρησιμοποιώντας ως εκροφητικό μέσο νιτρικό ασβέστιο $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ^[13].

5.3 Κύκλοι αναγέννησης ορυκτών

Σε αυτή την παράγραφο παρουσιάζεται η μελέτη της συμπεριφοράς του κάθε τροποποιημένου ορυκτού σε διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης και εκρόφησης. Όπως έχει αναλυθεί και στην παράγραφο 4.3.2, η ρόφηση γινόταν από διάλυμα Cr(VI) συγκέντρωσης 50 mg/L και για την εκρόφηση χρησιμοποιούταν διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 1M.

Η μελέτη των διαδοχικών κύκλων αναγέννησης των ορυκτών γίνεται ώστε να αξιολογηθεί η απόδοση και η αντοχή ολόκληρης της προτεινόμενης διεργασίας. Για τον σκοπό αυτό σε κάθε κύκλο ρόφησης και εκρόφησης υπολογίζονται οι ποσότητες ροφημένου και εκροφημένου Cr(VI) ανά μονάδα μάζας ορυκτού, q_{ta} και q_{td} (mg g^{-1}) αντίστοιχα, καθώς και τα ποσοστά ρόφησης και εκρόφησης. Σημειώνεται ότι ο δείκτης «a» υποδηλώνει μέγεθος για τη διεργασία της ρόφησης (absorption), ενώ ο δείκτης «d» της διεργασίας της εκρόφησης (desorption).

Οι υπολογισμοί των ποσοτήτων q_{ta} και q_{td} γίνονται με τις ακόλουθες σχέσεις:

$$q_{td} = \frac{C_d V}{M} \quad \text{και} \quad q_{ta} = \frac{C_{\text{τυφλού}} - C_{\text{τελικό}}}{M} \cdot V \quad 5.3.1$$

και των ποσοστών:

$$\text{ποσοστό προσροφημένου Cr(VI) (\%)} = \frac{C_{\text{τυφλό}} - C_{\text{τελικό}}}{C_{\text{τυφλό}}} \cdot 100$$

$$\text{ποσοστό εκροφημένου Cr(VI) (\%)} = \frac{C_d}{C_{\text{ορυκτού}}} \cdot 100$$

όπου:

C_d : η συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα εκρόφησης σε mg/L

$C_{\text{τυφλού}}$: η συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα ρόφησης σε mg/L

$C_{\text{τελικό}}$: η συγκέντρωση του Cr(VI) στο τελικό διάλυμα μετά την ρόφηση σε mg/L

$C_{\text{ορυκτού}}$: η συγκέντρωση του ροφημένου χρωμίου στο ορυκτό συνολικά σε mg/L

M: η μάζα του ορυκτού σε g

V: ο όγκος του διαλύματος της διεργασίας σε L

Σημειώνεται ότι στον υπολογισμό του ποσοστού εκρόφησης, για τις εκροφές έπειτα από τον πρώτο κύκλο, η συγκέντρωση $C_{\text{ορυκτού}}$ αναφέρεται στη διαφορά της συνολικής ροφημένης ποσότητας Cr(VI) από την συνολική εκροφημένη ποσότητα έως στον τρέχοντα κύκλο.

Στους παρακάτω πίνακες παραθέτονται τα παραπάνω δεδομένα για κάθε ορυκτό σε όλους τους κύκλους αναγέννησης, όπως υπολογίστηκαν με βάση τις πειραματικές μετρήσεις. Στα σκιασμένα πεδία των πινάκων αναγράφονται οι ποσότητες $q_{\text{τα}}$ και q_{td} που αντιστοιχούν σε κάθε κύκλο.

Πίνακας 5.3.1: Ποσοστά ρόφησης/εκρόφησης και ποσότητα ροφημένου/εκροφημένου Cr(VI) ανά μονάδα μάζας για τον ζεόλιθο σε όλους τους κύκλους αναγέννησης

Ζεόλιθος	ποσοστό ρόφησης(%) / $q_{\text{τα}}(\text{mg g}^{-1})$	ποσοστό έκροφησης(%) / $q_{\text{td}}(\text{mg g}^{-1})$
1ος Κύκλος	91.6	61.2
	4.58	2.66
2ος Κύκλος	87.8	32.4
	4.39	1.9
3ος Κύκλος	55.7	20.3
	2.79	1.32
4ος Κύκλος	42.1	9.1
	2.1	0.66
5ος Κύκλος	26.5	8.9
	1.33	0.7
6ος Κύκλος	20.1	6.1
	1.01	0.5
7ος Κύκλος	23	5.9
	1.15	0.52
8ος Κύκλος	1.9	-
	0.08	-

Πίνακας 5.3.2: Ποσοστά ρόφησης/έκροφησης και ποσότητα ροφημένου/εκροφημένου Cr(VI) ανά μονάδα μάζας για τον μπεντονίτη σε όλους τους κύκλους αναγέννησης

Μπεντονίτης	ποσοστό ρόφησης(%) / $q_{ta}(mg\ g^{-1})$	ποσοστό έκροφησης(%) / $q_{td}(mg\ g^{-1})$
1ος Κύκλος	93.9	48.6
	4.69	2.12
2ος Κύκλος	99.9	39.4
	4.94	2.68
3ος Κύκλος	99.9	37.3
	4.96	3.34
4ος Κύκλος	94.8	34.2
	4.74	3.54
5ος Κύκλος	93	32.3
	4.65	3.66
6ος Κύκλος	88.7	29.2
	4.43	3.62
7ος Κύκλος	87.5	24.9
	4.38	3.12
8ος Κύκλος	86.2	23.4
	4.31	3.2
9ος Κύκλος	80.6	22.9
	4.03	3.3
10ος Κύκλος	80.2	20
	4.01	2.98
11ος Κύκλος	78.9	17.4
	3.95	2.72
12ος Κύκλος	75.9	15.4
	3.79	2.56

13ος Κύκλος	69.7	14.6
	3.49	2.54
14ος Κύκλος	69	12
	3.34	2.2

Πίνακας 5.3.3: Ποσοστά ρόφησης/εκρόφησης και ποσότητα ροφημένου/εκροφημένου Cr(VI) ανά μονάδα μάζας για τον βερμικουλίτη σε όλους τους κύκλους αναγέννησης

Βερμικουλίτης	ποσοστό ρόφησης(%) / $q_{ta}(mg\ g^{-1})$	ποσοστό έκροφησης(%) / $q_{td}(mg\ g^{-1})$
1ος Κύκλος	88.6	76.8
	4.43	3.12
2ος Κύκλος	83.8	22
	4.19	1.1
3ος Κύκλος	6.74	9.4
	0.34	0.4
4ος Κύκλος	8.3	-
	0.4	-

Σημειώνεται ότι για την περίπτωση του βερμικουλίτη, λόγω της εξαιρετικά μικρής απόδοσης, η διαδικασία αναγέννησης πραγματοποιήθηκε και δεύτερη φορά με σκοπό την επανεξέταση και διόρθωση τυχόν πειραματικών σφαλμάτων. Όμως και στις δύο περιπτώσεις υπήρξε απόλυτη συμφωνία μεταξύ των πειραματικών δεδομένων. Οι μετρήσεις του παραπάνω πίνακα αποτελούν μέσο όρο των δυο επαναλήψεων.

Πίνακας 5.3.4: Ποσοστά ρόφησης/εκρόφησης και ποσότητα ροφημένου/εκροφημένου Cr(VI) ανά μονάδα μάζας για τον ατταπουλγίτη σε όλους τους κύκλους αναγέννησης

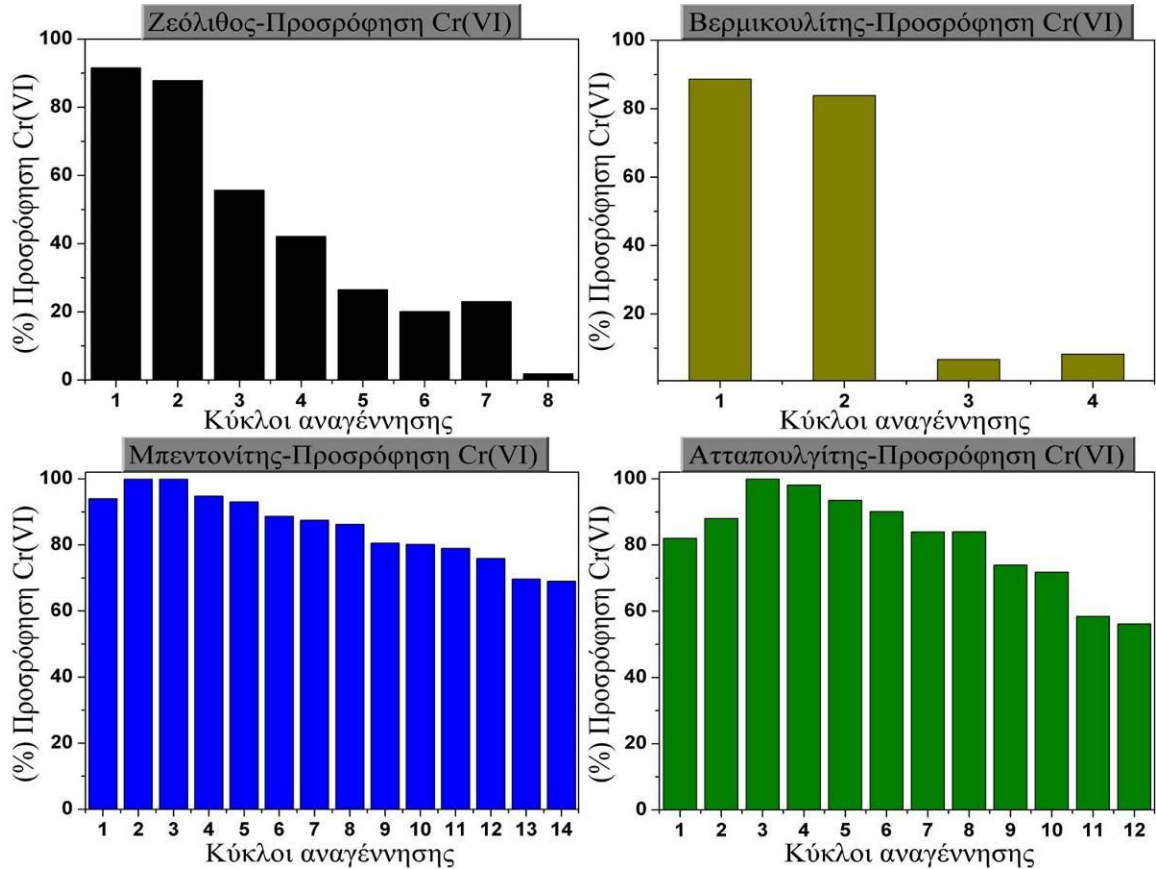
Ατταπουλγίτης	ποσοστό ρόφησης(%) / $q_{ta}(mg\ g^{-1})$	ποσοστό έκροφησης(%) / $q_{td}(mg\ g^{-1})$
1ος Κύκλος	65.1	67.8
	3.26	2
2ος Κύκλος	68.3	76.8
	3.41	3.34
3ος Κύκλος	99.9	67.6
	4.96	3.98
4ος Κύκλος	98.1	53.2
	4.9	3.78
5ος Κύκλος	93.5	54
	4.68	3.98
6ος Κύκλος	90.1	40.8
	4.5	3.16
7ος Κύκλος	83.9	32.2
	4.19	2.76
8ος Κύκλος	84	22.5
	4.21	2.24
9ος Κύκλος	73.9	19.6
	3.69	2.2
10ος Κύκλος	71.8	11.2
	3.59	1.4
11ος Κύκλος	58.5	9.3
	2.93	1.3
12ος Κύκλος	56.2	7.8
	2.72	1.2

Εκ των άνωθεν δεδομένων, παρατηρείται, πως με την προοδευτική ολοκλήρωση των κύκλων, η ικανότητα προσρόφησης και εκρόφησης των ορυκτών μειώνεται. Στην περίπτωση του Ζεόλιθου βρέθηκε ότι το ποσοστό προσρόφησης του σχεδόν μηδενίζεται (<5%) με το πέρας οκτώ κύκλων. Αντίστοιχα, ο Βερμικουλίτης διατηρεί την ικανότητα αναγέννησης μόνο στους πρώτους δυο κύκλους, ενώ ύστερα το ποσοστό προσρόφησης του μειώνεται ραγδαία σε επίπεδα μικρότερα του 10%. Το φαινόμενο αυτό δικαιολογείται πιθανώς από την προοδευτική καταστροφή της οργανικά τροποποιημένης δομής, τύπου διπλοστοιβάδας, με αποτελέσματα την απώλεια της ικανότητας προσρόφησης ανιονικών ομάδων, όπως τα χρωμικά ανιόντα, από τα δυο αυτά ορυκτά. Ωστόσο, για τον Ζεόλιθο η απενεργοποίηση της τροποποιημένης μορφής γίνεται σταδιακά, ενώ για τον Βερμικουλίτη απότομα.

Στον αντίποδα έχουμε την περίπτωση του Μπεντονίτη και του Ατταπουλγίτη, των οποίων η απόδοση τόσο ως προς την προσρόφηση όσο και την εκρόφηση του Cr(VI) διατηρείται για αρκετά περισσότερους κύκλους. Ειδικότερα, με τον Μπεντονίτη πραγματοποιούνται 14 κύκλοι αναγέννησης και με τον Ατταπουλγίτη 12 κύκλοι. Μάλιστα, ο Μπεντονίτης με την ολοκλήρωση του 14^{ου} κύκλου επιτυγχάνει ποσοστό προσρόφησης της τάξεως του 69% και εκρόφησης 12%, ενώ ο Ατταπουλγίτης στον 12^ο κύκλο πετυχαίνει ποσοστά 56% και 8% αντίστοιχα.

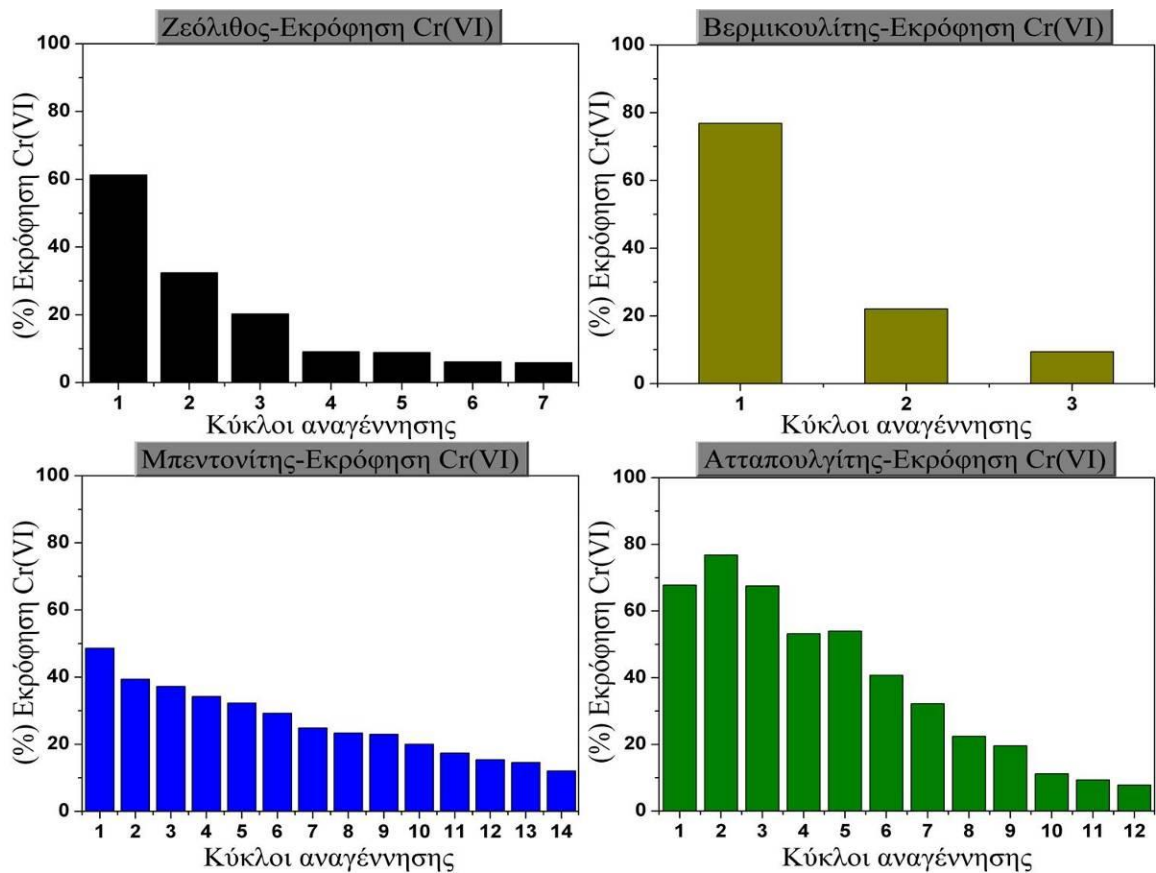
Σε αυτό το σημείο, σημειώνεται ότι στις περιπτώσεις του Μπεντονίτη και του Ατταπουλγίτη ο τερματισμός της πειραματικής διαδικασίας των κύκλων αναγέννησης δεν επιβλήθηκε λόγω της πλήρους απώλειας της προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών, όπως στον Ζεόλιθο και τον Βερμικουλίτη, αλλά συνέβη για τους εξής λόγους. Πρώτον, τα ποσοστά εκρόφησης είχαν φτάσει σε χαμηλά επίπεδα (<15%) και ο ρυθμός τους είχε σταθεροποιηθεί για τους τελευταίους κύκλους. Για τον Μπεντονίτη πραγματοποιήθηκαν δύο περισσότεροι κύκλοι σε σχέση με τον Ατταπουλγίτη, λόγω του μικρότερου ρυθμού μείωσης των ποσοστών του πρώτου. Δεύτερον, λόγω του σχεδιασμού της διεργασίας, υπήρχε απώλεια μάζας των ορυκτών σε κάθε κύκλο, γεγονός που οδήγησε στους τελευταίους κύκλους να υπάρχει λιγότερο από το ένα τρίτο της αρχικής μάζας των ορυκτών. Ωστόσο, η αναλογία 10 g/L για τα ορυκτά παρέμεινε σταθερή με αντίστοιχη μείωση του όγκου των διαλυμάτων ρόφησης και εκρόφησης.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα υπό μορφή διαγραμμάτων για τα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά.



Διάγραμμα 5.3.1: Συγκριτική παρουσίαση του ποσοστού προσρόφησης του Cr(VI) ανά εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης

Σημειώνεται ότι τα ποσοστά προσρόφησης και εκρόφησης φαίνεται ότι δεν κυμαίνονται σε όμοιες τιμές, όπως φαίνεται και από τα αντίστοιχα διαγράμματα. Αυτό συμβαίνει, διότι τα ποσοστά προσρόφησης υπολογίζονται με βάση την ποσότητα του Cr(VI) που ροφάται στο ορυκτό από την υδατική φάση, όπου η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου αντιστοιχεί σε 50 mg/L, ενώ τα ποσοστά εκρόφησης υπολογίζονται με βάση την ποσότητα του Cr(VI) που εκροφάται από το ορυκτό, εκ της συνολικής ροφημένης ποσότητας έως τη στιγμή αυτή. Γι'αυτό τα ποσοστά εκρόφησης που καταγράφονται είναι αισθητά μικρότερα από τα τρέχοντα ποσοστά εκρόφησης για τον κάθε κύκλο.

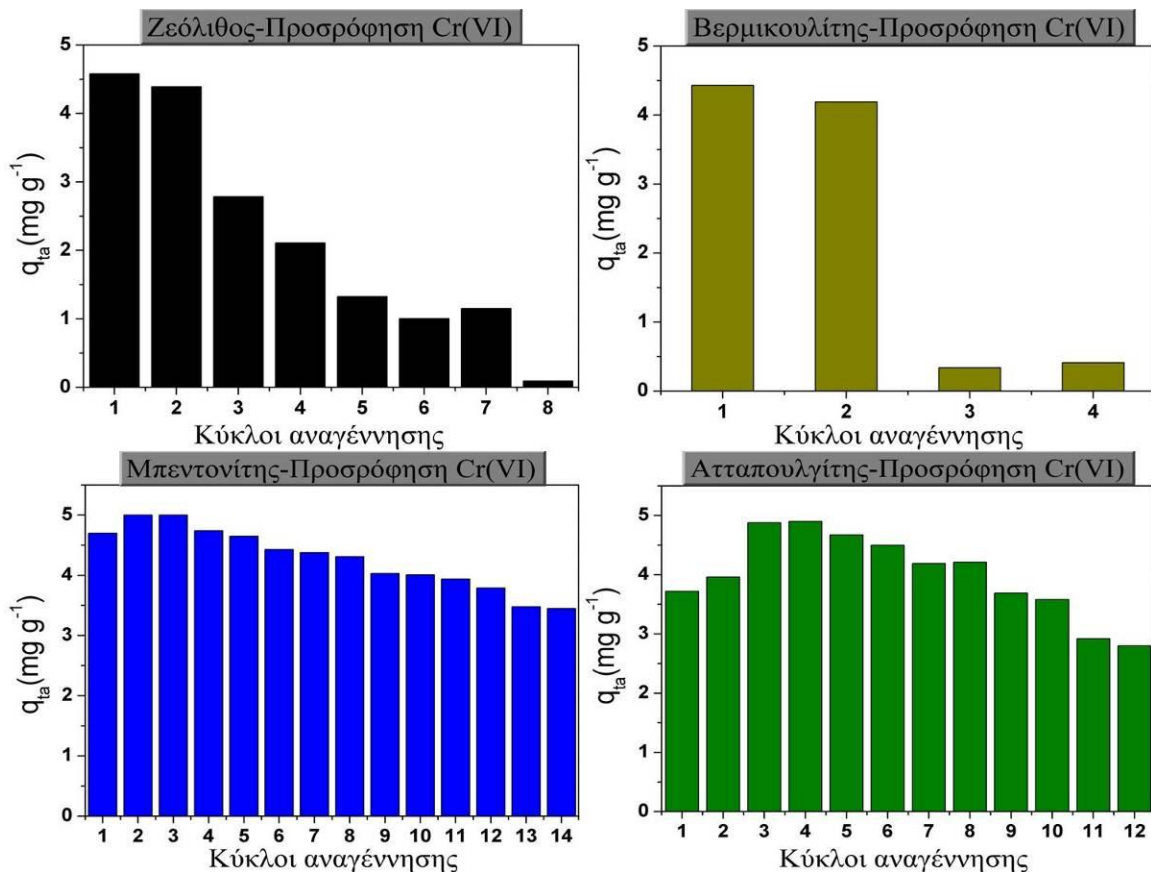


Διάγραμμα 5.3.2: Συγκριτική παρουσίαση του ποσοστού εκρόφησης του Cr(VI) ανά εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης

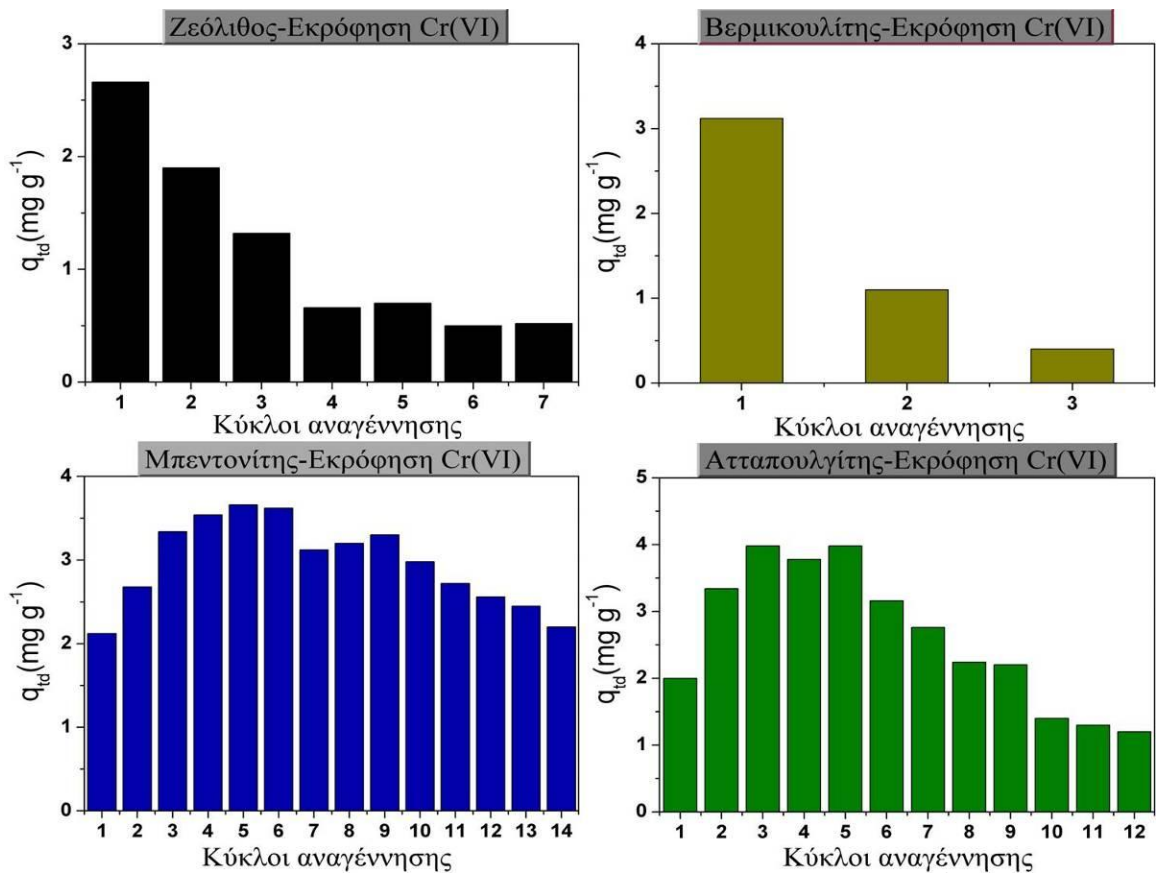
Όπως παρατηρείται για τον Μπεντονίτη και τον Ατταπουλγίτη, κατά τους αρχικούς κύκλους αναγέννησης, υπάρχει μια αύξηση της απόδοσης αυτών των ορυκτών ως προς την ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ανιόντων. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται για τον Ατταπουλγίτη και ως προς την εκρόφηση. Ειδικότερα, ο Μπεντονίτης πτυχαίνει το υψηλότερο ποσοστό προσρόφησης στον 2^ο και 3^ο κύκλο αναγέννησης ($\approx 99,9\%$) και ο Ατταπουλγίτης στον 3^ο κύκλο ($\approx 99,9\%$). Η βελτίωση αυτή της προσροφητικής ικανότητας των εν λόγω ορυκτών κατά τους πρώτους κύκλους πιθανότατα οφείλεται στους ακόλουθους λόγους: πρώτον, στην απομάκρυνση διάφορων ανταγωνιστικών ανιόνικών ομάδων κατά τις εκροφήσεις των πρώτων κύκλων, όπως τα ανθρακικά και τα θειικά. Οι ανιονικές αυτές ομάδες προϋπήρχαν στις κοιλότητες και τα κανάλια των ορυκτών και κατά την τροποποίηση των ορυκτών δεσμεύτηκαν στα θετικά φορτισμένα υδρόφιλα άκρα των οργανικών μορίων, μειώνοντας την ικανότητα προσρόφησης ως προς τα χρωμικά. Κατά συνέπεια, η απομάκρυνση των ομάδων αυτών κατά την διεργασία της εκρόφησης είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των διαθέσιμων θέσεων για τα χρωμικά ανιόντα. Δεύτερον, κατά την εξέλιξη της εκρόφησης με το διάλυμα χλωριούχου

νατρίου, ενδέχεται ένα μέρος από τα κατιόντα νατρίου να δεσμεύεται στις μη τροποποιημένες θέσεις της επιφάνειας των ορυκτών και ύστερα στην επόμενη προσρόφηση να σχηματίζονται σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας με τα χρωμικά ανιόντα. Στην τελευταία περίπτωση, ένα μικρό ποσοστό απο την απομάκρυνση του Cr(VI) πιθανώς να μην οφείλεται στον μηχανισμό της διερευνούμενης τεχνολογίας. Ανάλογες παρατηρήσεις έχουν καταγραφεί σε μελέτη αναγέννησης φυσικών ορυκτών με χρήση διαλύματος KCl, ύστερα από προσρόφηση μολύβδου και υδραργύρου^[2].

Στην συνέχεια ακολουθεί αντίστοιχη παρουσίαση υπό μορφή διαγραμμάτων για την ποσότητα χρωμικών ανιόντων που προσροφάται και εκροφάται ανά μονάδα μάζας ορυκτού σε κάθε κύκλο για τα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά.



Διάγραμμα 5.3.3: Συγκριτική παρουσίαση της ποσότητας q_{ta} (mg g^{-1}) του Cr(VI) που προσροφάται ανά μονάδα μάζας ορυκτού, ανά εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης



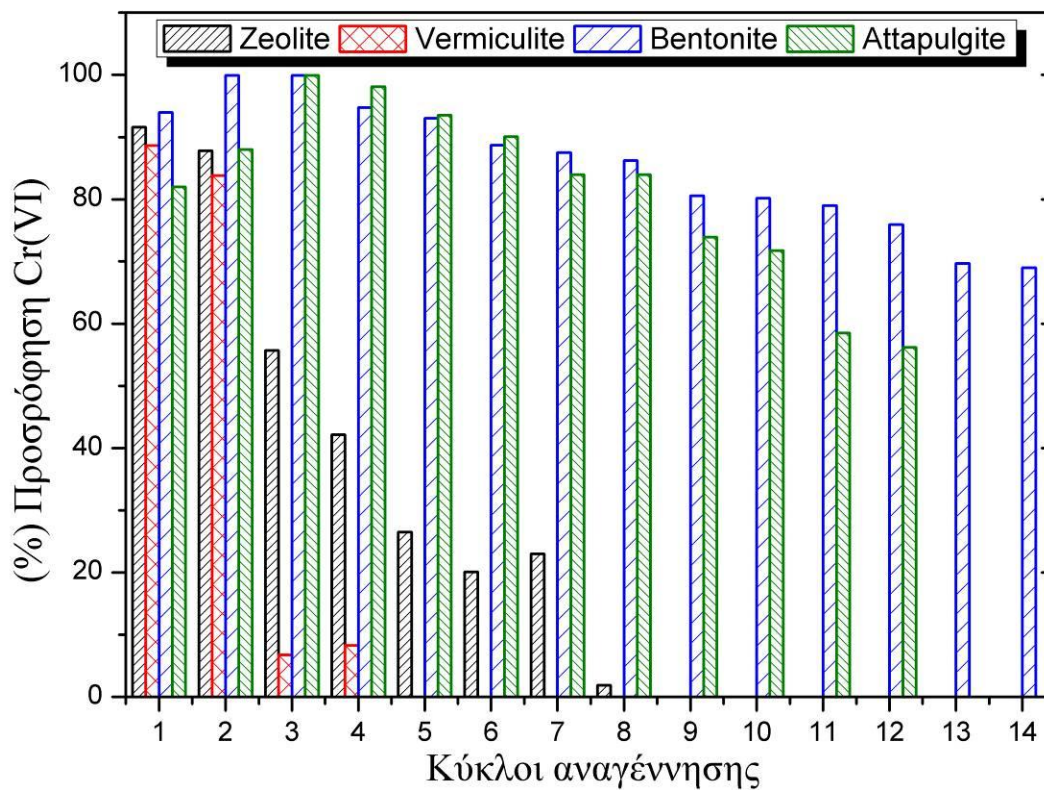
Διάγραμμα 5.3.4: Συγκριτική παρουσίαση της ποσότητας q_{td} (mg g⁻¹) του Cr(VI) που εκροφάται ανά μονάδα μάζας ορυκτού, ανά εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης

Εξετάζοντας τα διαγράμματα των ποσοτήτων q_{ta} και q_{td} του Cr(VI) στα ορυκτά, προκύπτουν τα ίδια συμπεράσματα, καθώς και αυτές ακολουθούν όμοια πτωτική τάση με τα ποσοστά προσρόφησης και εκρόφησης. Επίσης, παρατηρείται όμοια βελτίωση στην προσροφητική ικανότητα, κατά τους αρχικούς κύκλους στις περιπτώσεις του Μπεντονίτη και του Ατταπουλγίτη. Ενδεικτικά, οι ποσότητες q_{ta} και q_{td} για τους τελευταίους κύκλους αναγέννησης αντιστοιχούν σε 3,34 και 2,2 mg g⁻¹ για τον 14^ο κύκλο του Μπεντονίτη και σε 2,72 και 1,2 mg g⁻¹ για τον 12^ο κύκλο του Ατταπουλγίτη.

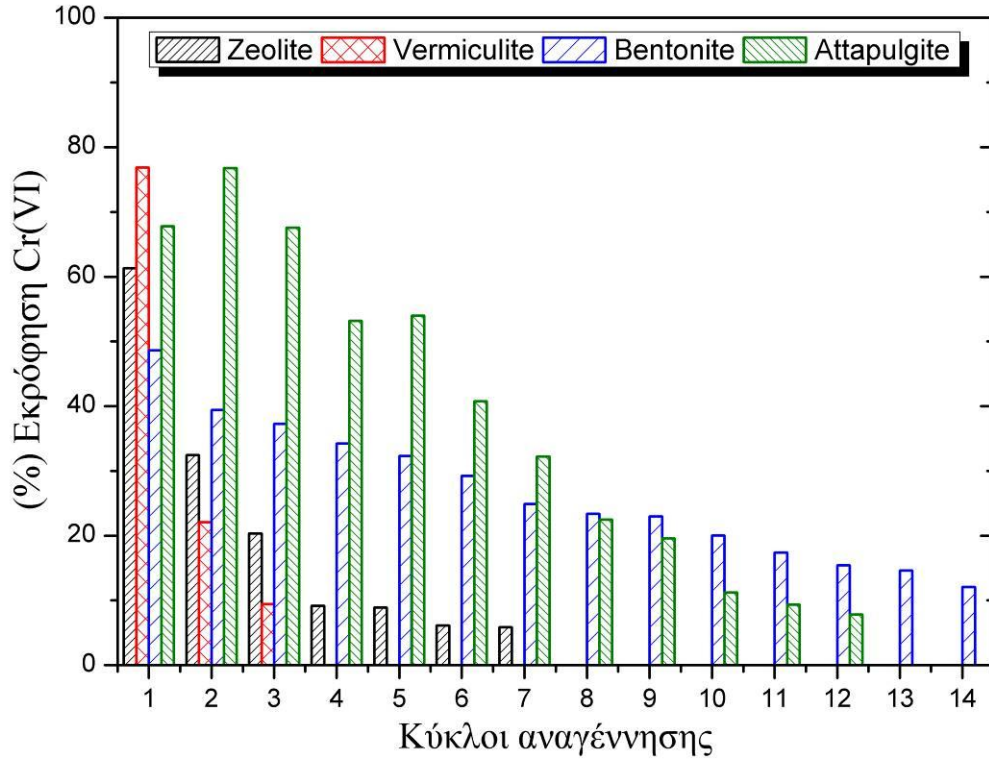
Η διαφορά που καταγράφεται ανάμεσα στις τιμές των μεγεθών της προσρόφησης και της εκρόφησης οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ποσότητα χρωμικών ανιόντων που εκροφάται είναι σε κάθε περίπτωση μικρότερη από την ποσότητα που προσροφάται. Αυτό το γεγονός οδηγεί ασφαλώς στο συμπέρασμα ότι ορισμένη ποσότητα Cr(VI) παραμένει ροφημένη στο ορυκτό μετά την ολοκλήρωση κάθε κύκλου. Το παραπάνω έχει ως αποτέλεσμα τα ορυκτά να επιβαρύνονται με πολύ

μεγάλες ποσότητες χρωμίου σε βάθος αρκετών διαδοχικών κύκλων. Απαραίτητη παραδοχή στον παραπάνω ισχυρισμό είναι το γεγονός ότι τα ορυκτά δεν εκροφούν ποσότητες Cr(VI) κατά τις εκπλύσεις με απιονισμένο νερό ανάμεσα σε κάθε διεργασία ρόφησης και εκρόφησης.

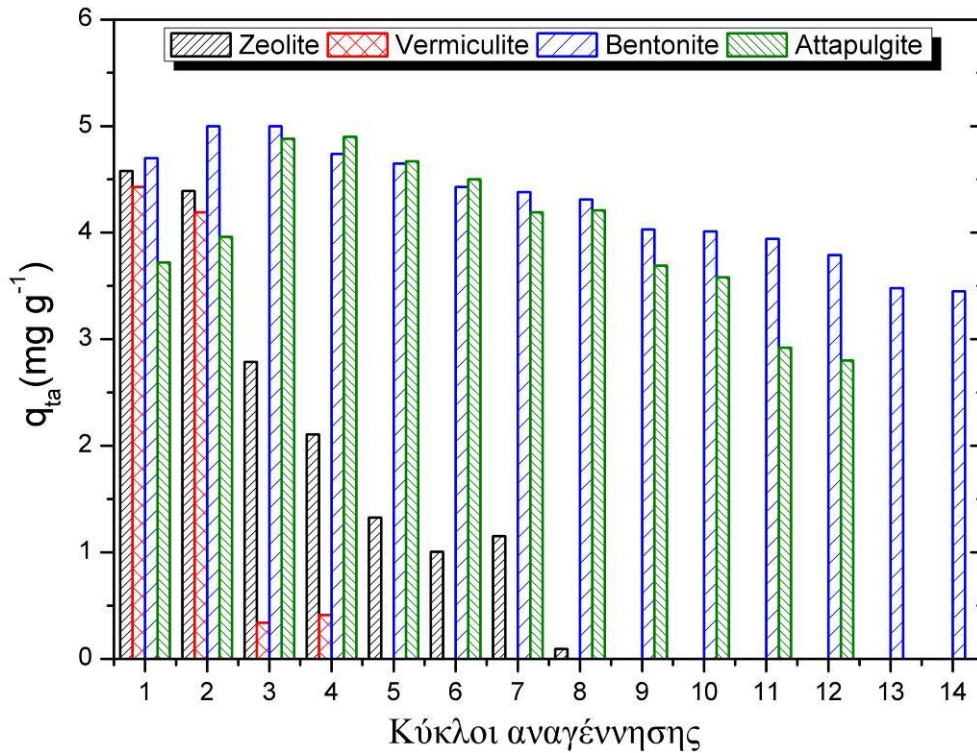
Ακολουθεί η παρουσίαση των ποσοστών προσρόφησης και εκρόφησης, αλλά και των ποσοτήτων q_{ta} και q_{td} του Cr(VI) ανά μονάδα μάζας ορυκτού για τους κύκλους αναγέννησης σε συγκεντρωτικά διαγράμματα των τεσσάρων ορυκτών.



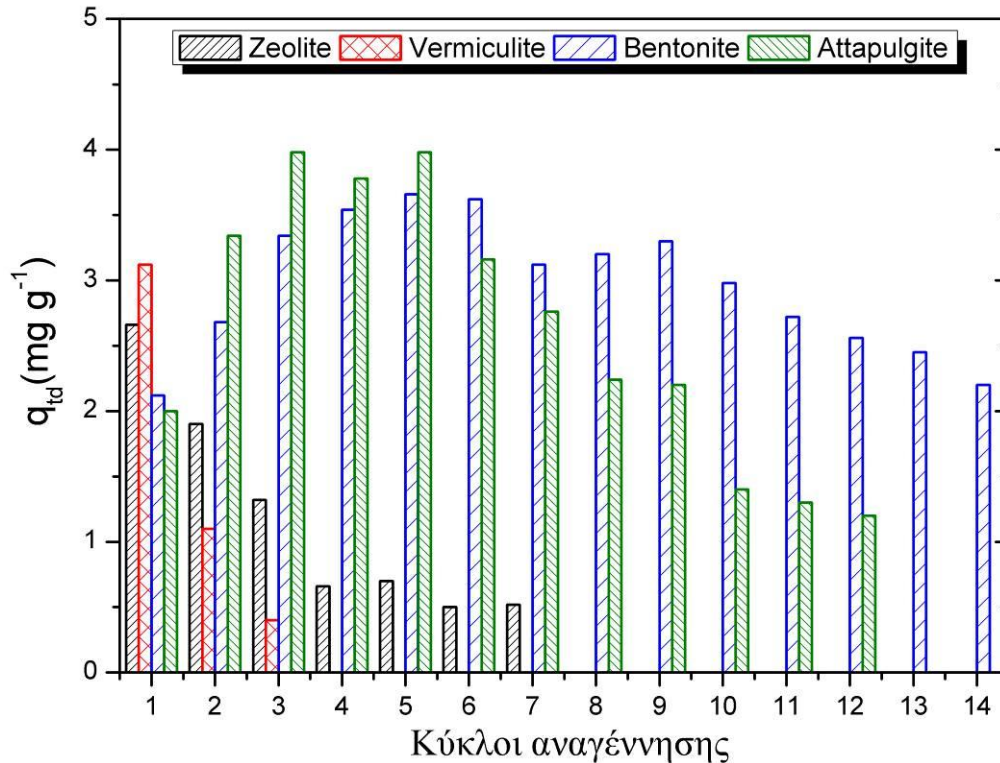
Διάγραμμα 5.3.5: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για τα τέσσερα ορυκτά του ποσοστού προσρόφησης κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης



Διάγραμμα 5.3.6: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για τα τέσσερα ορυκτά του ποσοστού εκρόφισης κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης



Διάγραμμα 5.3.7: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για τα τέσσερα ορυκτά της ποσότητας q_{ta} (mg g⁻¹) κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης



Διάγραμμα 5.3.8: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για τα τέσσερα ορυκτά της ποσότητας q_{td} (mg g⁻¹) κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης

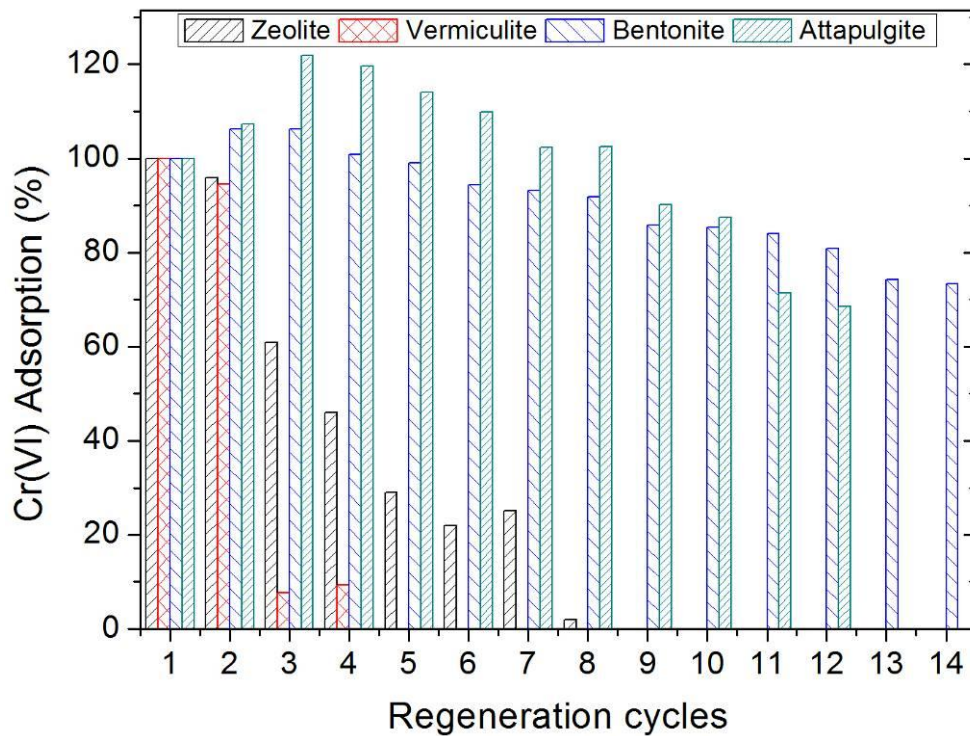
Σε τελευταίο στάδιο, υπολογίζονται τα ποσοστά προσρόφησης και εκρόφησης για κάθε εξεταζόμενο ορυκτό σε σχέση με τα αντίστοιχα ποσοστά του πρώτου κύκλου προσρόφησης/εκρόφησης. Έτσι, θεωρώντας τα αρχικά ποσοστά ίσα με 100%, προκύπτουν τα ποσοστά που παρατίθενται στα παρακάτω διαγράμματα (Διαγράμματα 5.3.8 και 5.3.9) και επί της ουσίας αποτελούν δείκτη της εξέλιξης της προσροφητικής και εκροφητικής ικανότητας των ορυκτών σε σχέση με την αρχική τους ικανότητα.

Αξιολογώντας συνολικά την απόδοση των τεσσάρων ορυκτών που εξετάστηκαν κατά την διαδικασία των διαδοχικών κύκλων αναγέννησης, συμπεραίνεται ότι ο Μπεντονίτης εμφάνισε την μεγαλύτερη σταθερότητα ως προς την οργανικά τροποποιημένη δομή του, καθώς ύστερα από 14 κύκλους αναγέννησης διατηρεί το 73% της αρχικής του προσροφητικής ικανότητας και το 25% της εκροφητικής. Έπειτα, ο Ατταπουλγίτης βρίσκεται δεύτερος στην κατάταξη ως προς την αντοχή της τροποποιημένης με οργανικά μόρια δομής του, εφόσον στο 12^ο κύκλο αναγέννησης διατηρεί το 69% της αρχικής του ικανότητας προσρόφησης και το 12% της ικανότητας εκρόφησης αντίστοιχα. Ο Ζεόλιθος επέδειξε μετρίως ικανοποιητική σταθερότητα δομής κατά τους διαδοχικούς κύκλους, αφού η προσροφητική του

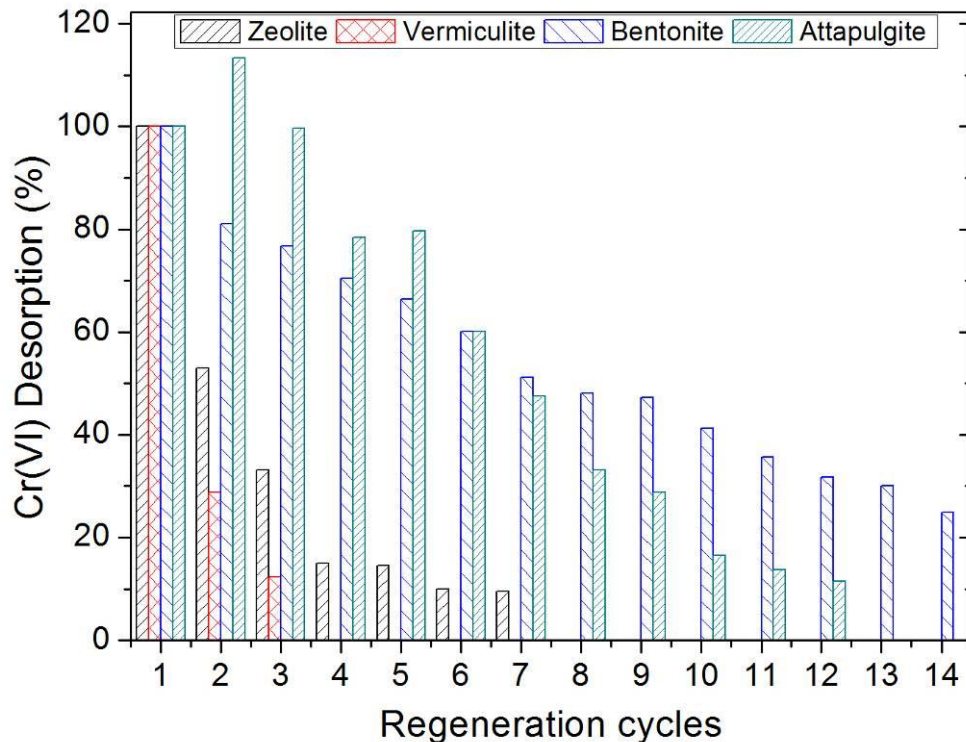
ικανότητα ως προς τα χρωμικά μηδενίστηκε με το πέρας του 8^{ου} κύκλου αναγέννησης. Τέλος, ο Βερμικουλίτης εμφανίζει την χειρότερη απόδοση συγκριτικά με τα υπόλοιπα ορυκτά, καθώς η προσροφητική του ικανότητα ως προς το Cr(VI) σχεδόν μηδενίζεται στον 4^ο κύκλο αναγέννησης.

Η σειρά κατάταξης των εξεταζόμενων ορυκτών, όπως προκύπτει βάσει της απόδοσής τους, είναι η εξής:

Μπεντονίτης > Ατταπουλγίτης > Ζεόλιθος > Βερμικουλίτης



Διάγραμμα 5.3.9: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για τα τέσσερα ορυκτά του ποσοστού προσροφητικής ικανότητας σε σχέση με τον πρώτο κύκλο κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης



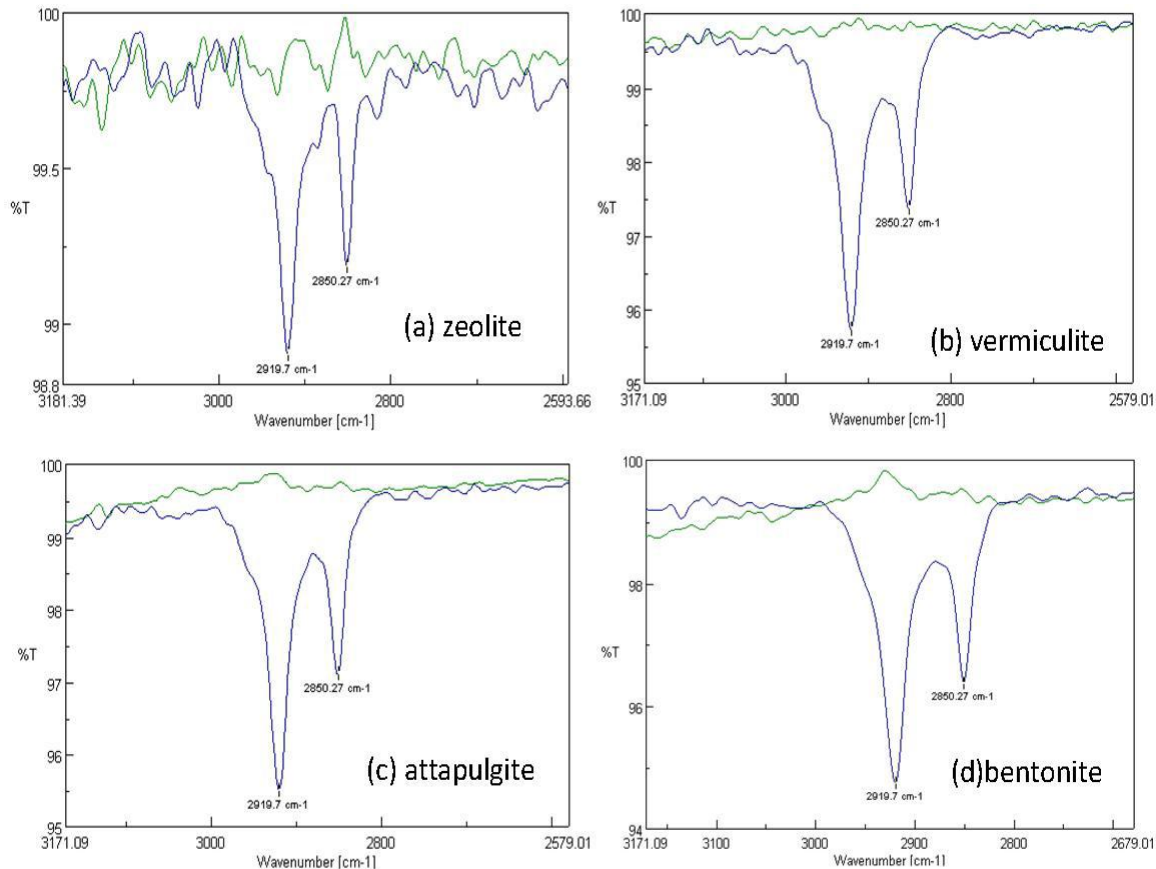
Διάγραμμα 5.3.10: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για τα τέσσερα ορυκτά του ποσοστού εκροφητικής ικανότητας σε σχέση με τον πρώτο κύκλο κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης

5.4 Ανάλυση FT-IR

Η ανάλυση φασματομετρίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) είναι μία από της πιο διαδεδομένες μεθόδους για τον χαρακτηρισμό ορυκτών, που έχουν τροποποιηθεί με οργανικές ενώσεις. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η παρούσα μέθοδος επιβεβαιώνει την διαδικασία της τροποποίησης, λόγω εμφάνισης στα φάσματα FT-IR χαρακτηριστικών κορυφών, που αποδίδονται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας που αντιστοιχεί σε δεσμούς μεθυλενίου CH_2 ^{[14][15]}.

Παρακάτω στο διάγραμμα 5.4 παρουσιάζονται τα φάσματα από την ανάλυση FT-IR για τα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά, πριν και μετά την διεργασία τροποποίησής τους με HDTMA-Br, σε βέλτιστες συνθήκες. Τα φάσματα των φυσικών ορυκτών απεικονίζονται με πράσινο χρώμα, ενώ τα φάσματα των τροποποιημένων ορυκτών με μπλε. Παρατηρείται ότι στα φάσματα των τροποποιημένων ορυκτών εμφανίζονται δυο ευκρινείς κορυφές, που αντιστοιχούν στους

κυματαριθμούς 2917,9 και 2850,27 cm^{-1} , οι οποίες σχετίζονται, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, με τους συμμετρικούς και ασύμμετρους τρόπους δόνησης του δεσμού C-H της ομάδας CH_2 των αλυσιδών των αμινών^[16].

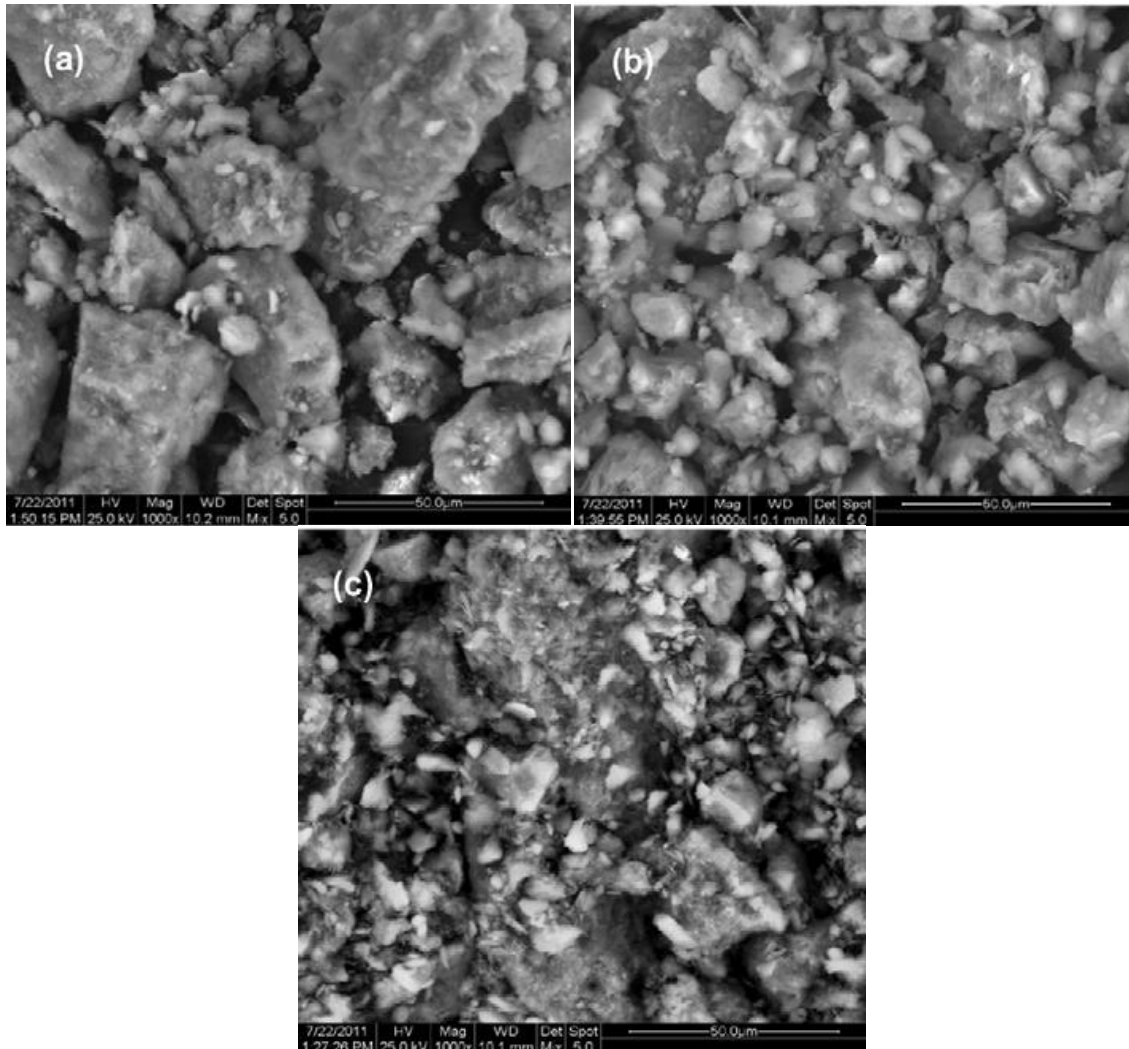


Διάγραμμα 5.4: Απεικόνιση φασμάτων FT-IR, για τα φυσικά (πράσινο φάσμα) και τα τροποποιημένα ορυκτά (μπλε φάσμα). (a) ζεόλιθος, (b) βερμικουλίτης, (c) αταπουλγίτης και (d) μπεντονίτης

5.5 Ανάλυση SEM

Η ανάλυση SEM, που πραγματοποιήθηκε με χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, δίνει την δυνατότητα διερεύνησης της μορφολογίας των εξεταζόμενων ορυκτών σε τρία διαφορετικά στάδιά τους, κατά την εξέλιξη της μελέτης της τεχνολογίας τροποποίησης με οργανοϋλικά και της απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων. Το πρώτο στάδιο αποτελεί την φυσική μορφή των ορυκτών, το δεύτερο αφορά την τροποποιημένη τους μορφή με HDTMA-Br και το τρίτο την φάση των ορυκτών μετά την διέλευση του ρεύματος χρωμίου.

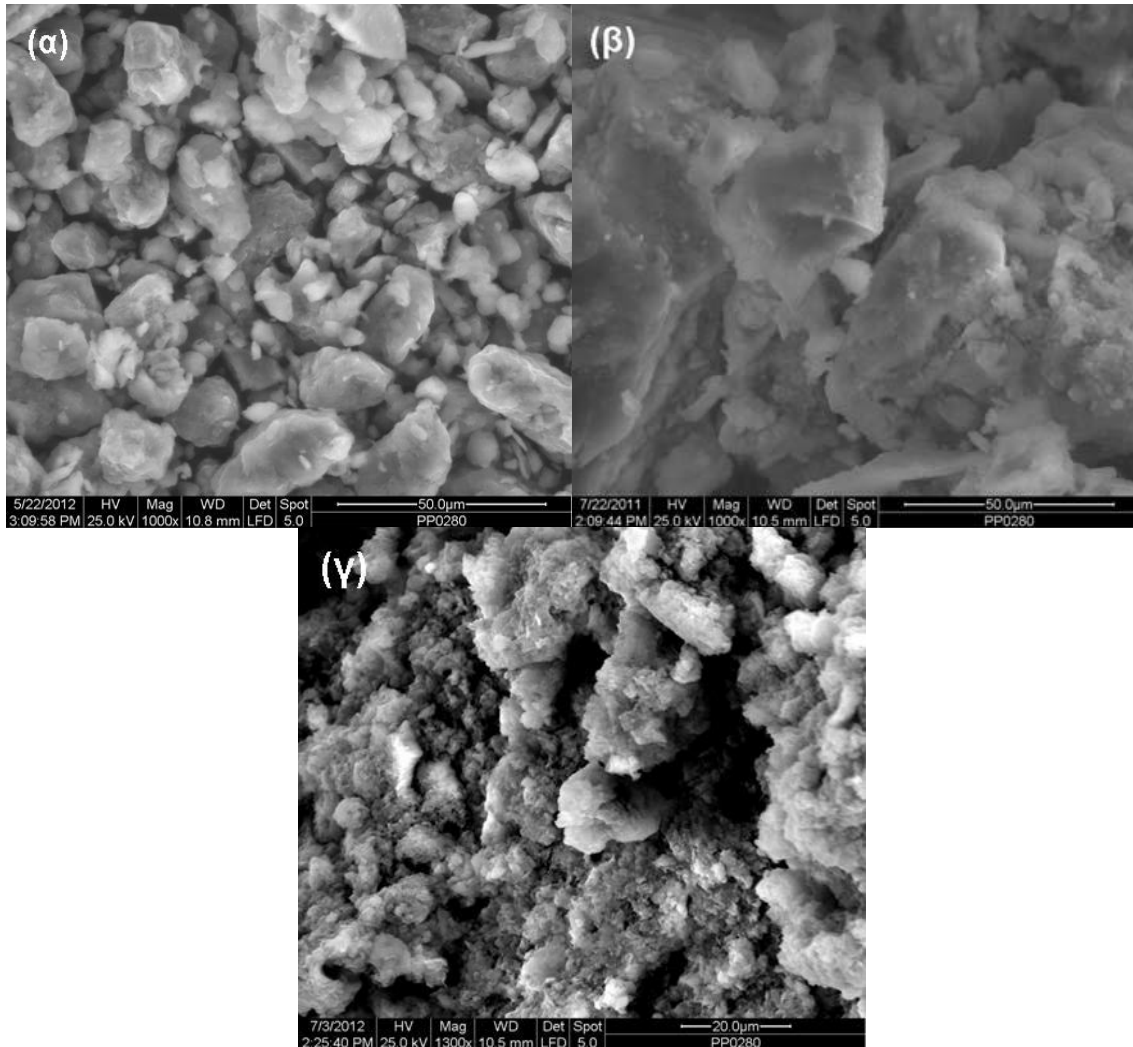
Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικές φωτογραφίες που ελήφθησαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο για τα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά στα τρία στάδια που περιγράφηκαν παραπάνω.



Σχήμα 5.5.1: Ενδεικτικές φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) για τα τρία στάδια του ζεόλιθου. (α) φυσικός προ τροποποίησης, (β) οργανικά τροποποιημένος με HDTMA-Br, (γ) οργανικά τροποποιημένος με HDTMA-Br έπειτα από την προσρόφηση χρωμικών ανιόντων

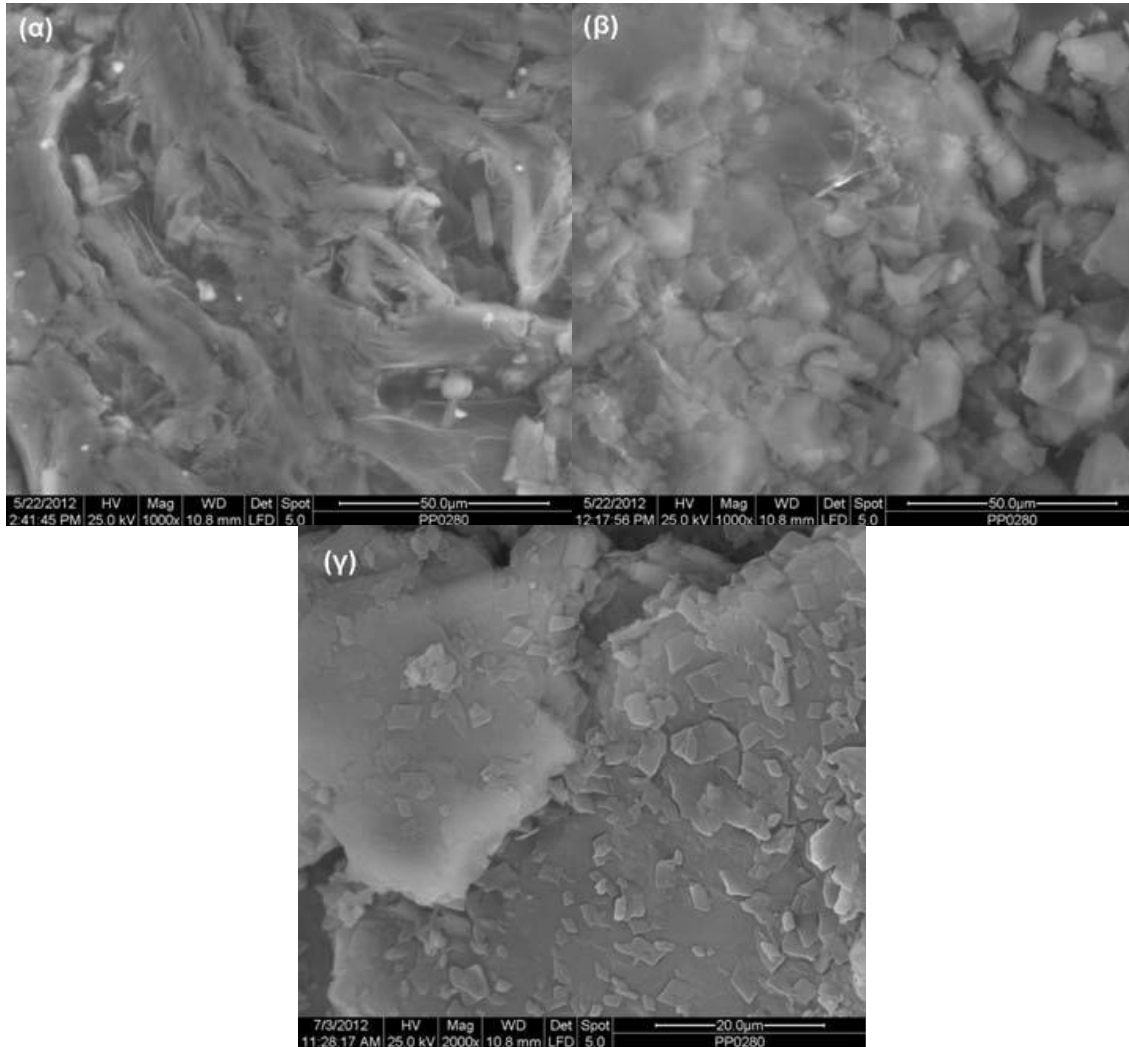
Για τον Ζεόλιθο, απεικονίζεται το ανάγλυφο της επιφάνειας του δείγματος της φυσικής του μορφής, όπου παρατηρείται μεγάλη ετερογένεια, καθώς κρύσταλλοι διαφόρων μεγεθών συνυπάρχουν μαζί με άμορφες μάζες ενσωματωμένοι στους εύθραυστους κόκκους. Στο τροποποιημένο δείγμα, ενώ η κρυσταλλική δομή παραμένει, παρουσιάζεται μια μείωση στο μέγεθος των κρυστάλλων. Συγκρίνοντας

τις φωτογραφίες πριν και μετά την προσρόφηση χρωμικών, παρατηρούνται αλλαγές στην μορφολογία της επιφάνειας του Ζεόλιθου για ορισμένες περιοχές των κόκκων, που αποδίδονται σε επιφανειακές επικαλύψεις^[17].



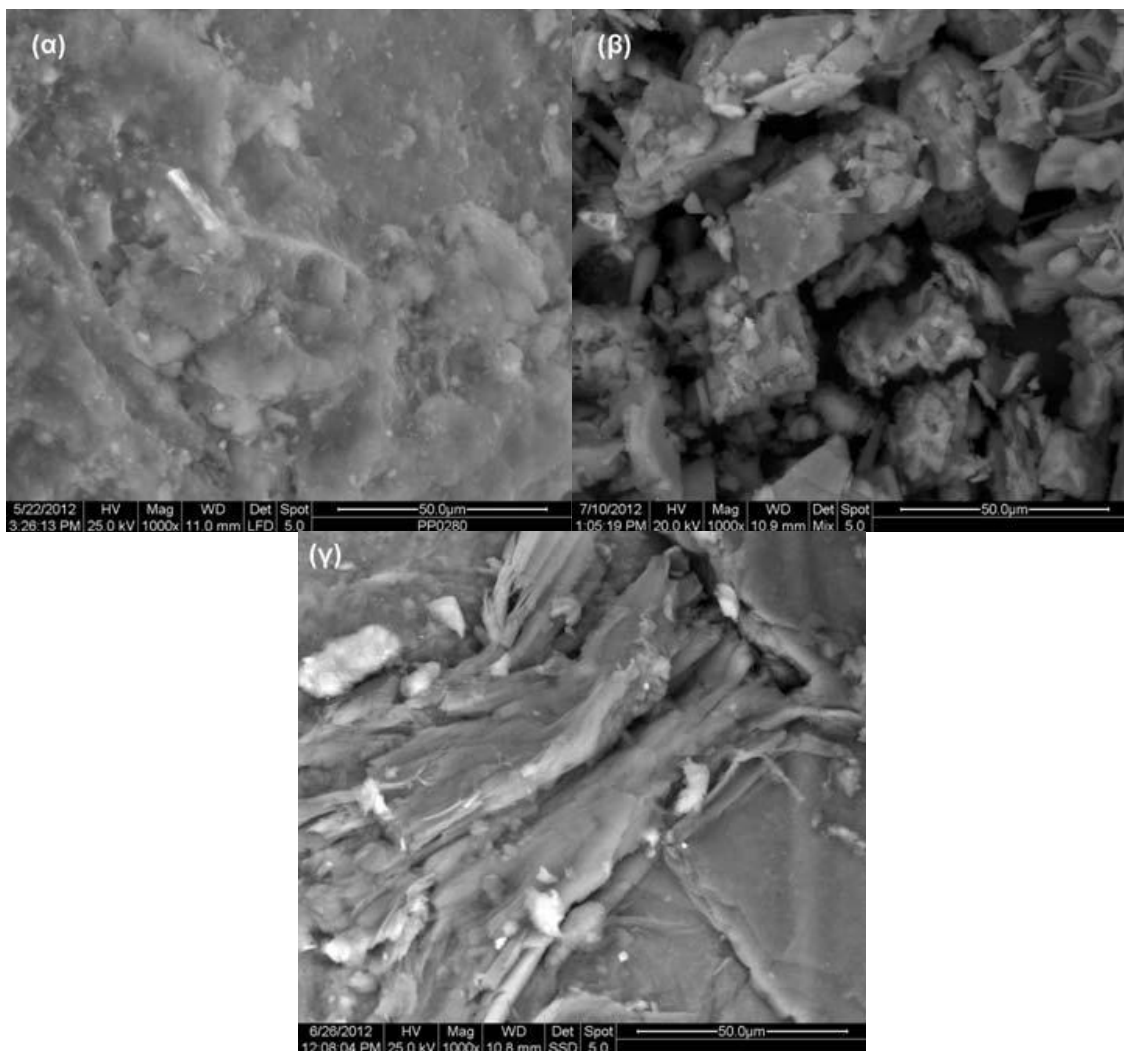
Σχήμα 5.5.2: Ενδεικτικές φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) για τα τρία στάδια του μπεντονίτη. (α) φυσικός προ τροποποίησης, (β) οργανικά τροποποιημένος με HDTMA-Br, (γ) οργανικά τροποποιημένος με HDTMA-Br έπειτα από την προσρόφηση χρωμικών ανιόντων

Στην φωτογραφία του φυσικού Μπεντονίτη, διακρίνονται καθαρά οι συμπαγείς και σχετικά ομοιογενείς κόκκοι του. Στο τροποποιημένο δείγμα παρατηρούνται αρκετές μορφολογικές αλλαγές. Εμφανίζονται εκτενή συσσωματώματα και οι κόκκοι του αποκτούν μία πιο επίπεδη δομή. Στην τελευταία φωτογραφία, μετά την προσρόφηση των χρωμικών, η δομή του Μπεντονίτη γίνεται τραχεία και πορώδης και αποκτά μορφολογία κοραλιού^[18].



Σχήμα 5.5.3: Ενδεικτικές φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) για τα τρία στάδια του βερμικουλίτη. (α) φυσικός προ τροποποίησης, (β) οργανικά τροποποιημένος με HDTMA-Br, (γ) οργανικά τροποποιημένος με HDTMA-Br έπειτα από την προσρόφηση χρωμικών ανιόντων

Στην φυσική μορφή του Βερμικουλίτη απεικονίζεται η τυπική διάταξη ενός κρυσταλλικού πυριτικού ουκτού και διαφαίνονται οι πεταλοειδείς του μικροκρύσταλλοι. Στην τροποποιημένη μορφή του, παραμένει η κρυσταλλική δομή, όμως με μειωμένη ευκρίνεια σε κάποια σημεία. Μετά την προσρόφηση χρωμίου δεν παρατηρούνται ουσιώδεις μεταβολές.



Σχήμα 5.5.4: Ενδεικτικές φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) για τα τρία στάδια του ατταπουλγίτη. (α) φυσικός προ τροποποίησης, (β) οργανικά τροποποιημένος με HDTMA-Br, (γ) οργανικά τροποποιημένος με HDTMA-Br έπειτα από την προσρόφηση χρωμικών ανιόντων

Στην απεικόνιση του φυσικού Ατταπουλγίτη παρατηρείται συμπαγής και ομοιογενής δομή, όπου οι κρυσταλλικές ίνες δεν είναι ευδιάκριτες. Εντούτοις, στην απεικόνιση του τροποποιημένου δείγματος, η δομή γίνεται λιγότερο συμπαγής και αποκαλύπτονται οι ραβδωτοί κρύσταλλοι του ορυκτού. Βιβλιογραφικά, αναφέρεται ότι ότι η τροποποίηση με οργανικά μόρια δύναται να επιφέρει χαλαρότητα στη δομή του Ατταπουλγίτη με συνέπεια η κρυσταλλική του δομή να γίνεται πιο ευκρινής^[19]. Τέλος, ύστερα από την προσρόφηση χρωμικών σημειώνεται ότι σε ορισμένα σημεία του δείγματος η ινώδης δομή γίνεται πιο εμφανής.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 5^{ου} Κεφαλαίου

1. Li Z., "Chromate extraction from surfactant-modified zeolite surfaces", *J. Environ. Qual.* 27 (1998) p.240-242.
2. Ε.Κάτσου, «Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων με Χρήση Μεμβρανών», Διδακτορική Διατριβή Ε.Μ.Π., Αθήνα 2010
3. Aşci Y., Açıkel U., Açıkel Y.S., "Equilibrium, hysteresis and kinetics of cadmium desorption from sodium-feldspar using rhamnolipid biosurfactant", *Environ. Technol.(US)* 33(16) (2012) p.1857-1868
4. Ho, Y.-S. "Review of second-order models for adsorption systems", *J. Hazard. Mater.* 136, (2006). p.681-689.
5. Lagergren, S. "About the theory of so-called adsorption of soluble substances", *Kungl. Sv. Vetenskapsakad. Handlingar.* (1898).24, p.1-39.
6. Ho, Y. S. and McKay, G. "Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood", *J. Environ. Sci. Health B: Process Saf. Environ. Protect.* 76, (1998). p.183-191.
7. Gerente, C., Lee, V. K. C., Cloirec, P. L. and McKay, G. "Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption - Mechanisms and models review", *Critical Reviews Environ. Sci. Technol.* 37, (2007). p.41-127.
8. Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N. and Ismadji, S. "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies", *J. Hazard. Mater.* 162, (2009). p.616-645.
9. Plazinski, W., Rudzinski, W. and Plazinska, A. "Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review", *Advances in Colloid and Interface Sci.* 152, (2009). p.2-13.
10. Cheung, C. W., Porter, J. F. and McKay, G. "Elovich equation and modified second-order equation for adsorption of cadmium ions onto bone char", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75, (2000). p.963-970.
11. Α. Θάνος, «Απομάκρυνση Εξασθενούς Χρωμίου από υδατικά συστήματα με χρήση φυσικών τροποποιημένων ορυκτών», Διδακτορική διατριβή Ε.Μ.Π.
12. Shirvani, M., Shariatmadari, H., Kalbasi, M., "Kinetics of cadmium desorption from fibrous silicate clay minerals: Influence of organic ligands and aging", *Appl. Clay Sci.* 37(1-2) (2007) p.175-184.

13. Duarte Zaragoza, V.M., Carrillo, R., Gutierrez Castorena, C.M., "Lead sorption-desorption from organic residues", *Environ. Technol.* 32(4) (2011) p.353-361.
14. Warchoł, J., Misaelides, P., Petrus, R., Zamboulis, D., "Preparation and application of organomodified zeolitic material in the removal of chromates and iodides", *J.Hazard. Mater.* B137 (2006) p.1410-1416.
15. Erdem, B., Ozcan, A.S., Ozcan, A., "Preparation of HDTMA-bentonite: Characterization studies and its adsorption behavior toward dibenzofuran", *Surf. Interface Anal.* 42 (2010) p.1351-1356.
16. Majdan, M., Maryuk, O., Pikus, S., Olszewska, E., Kwiatkowski, R., Skrzypek, H., "Equilibrium, FTIR, scanning electron microscopy and small wide angle X-ray scattering studies of chromates adsorption on modified bentonite", *J. Mol. Struct.* 791 (2005) p.203-211.
17. Zeng, Y., Woo, H., Lee, G., Park, J., "Adsorption of Cr(VI) on hexadecylpyridinium bromide (HDPB) modified natural zeolites", *Microporous Mesoporous Mater.* 130 (2010) p.83-91.
18. He H., Frost R.L., Bostrom T., Yuan P., Duong L., Yang D., Xi Y., Kloprogge, J.T., "Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading", *Appl. Clay Sci.* 31 (3-4) (2006) p.262-271.
19. Yuan X., Li C., Guan G., Liu X., Xiao Y., Zhang D., "Synthesis and characterization of poly(ethylene terephthalate)/attapulgitite nanocomposites", *J. Appl. Polymer Sci.* 103(2) (2007) p.1279-1286.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: Συμπεράσματα

6.1 Συμπεράσματα

Σε αυτή την παράγραφο παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα συμπεράσματα που εξάγονται βάσει των αποτελεσμάτων της παρούσας Διπλωματικής εργασίας.

Η εργασία αυτή έδειξε ότι είναι δυνατή η αναγέννηση φυσικών ορυκτών τροποποιημένων με οργανικές ουσίες έπειτα από την δέσμευση χρωμικών ανιόντων με χρήση διαλυμάτων αλάτων, ως μέσα αναγέννησης. Μάλιστα, αποδεικνύεται ότι η τροποποίηση των ορυκτών με HDTMA-Br είναι σταθερή και μπορεί, υπό συνθήκες, να χρησιμοποιηθεί σε διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης χρωμικών ανιόντων. Η μελέτη της τεχνολογίας αυτής παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, καθώς δεν υπάρχει αντίστοιχη βιβλιογραφία, αφού οι υπάρχουσες μελέτες αναγέννησης τροποποιημένων ορυκτών ύστερα από προσρόφηση χρωμικών ανιόντων περιορίζονται στην μελέτη μόνο ενός κύκλου αναγέννησης.

Τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνολογίας είναι το χαμηλό κόστος, η διαθεσιμότητα των ορυκτών και των διαλυμάτων αναγέννησης και η απλότητα της λειτουργίας της.

Ειδικότερα, η προκαταρκτική μελέτη που διεξήχθη για την επιλογή του βέλτιστου διαλύματος αναγέννησης αναδεικνύει τα ακόλουθα:

- ♦ Το απιονισμένο ύδωρ δεν διαθέτει ουσιαστική εκροφητική ικανότητα ως προς τα προσροφημένα χρωμικά ανιόντα στα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά, γεγονός που επιτρέπει τον χειρισμό των τελευταίων σε διεργασίες με ροές απιονισμένου νερού, χωρίς ουσιαστικό κίνδυνο ρυπανσης του από την εκρόφηση χρωμικών ανιόντων.
- ♦ Το διάλυμα χλωριούχου νατρίου είναι το πιο αποδοτικό εκροφητικό μέσο και μάλιστα σε συγκέντρωση 1M, συγκέντρωση παραπλήσια του θαλάσσιου ύδατος. Συνεπώς, το κόστος της διεργασίας αναγέννησης σε μεγάλη κλίμακα μπορεί να μειωθεί πραγματοποιώντας τις εκροφήσεις σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, πληρωμένους με θαλασσινό νερό.
- ♦ Στον αντίποδα, η απόρριψη των ορυκτών που έχουν προσροφήσει χρώμιο σε αποδέκτες με θαλασσινό νερό κρίνεται σαφώς

επικίνδυνο για το σύνολο του περιβάλλοντος και των παρακείμενων οικοσυστημάτων.

- ♦ Στην περίπτωση αναγέννησης του τροποποιημένου Ατταπουλγίτη, το διάλυμα χλωριούχου καλίου μπορεί να αποτελέσει εναλλακτική επιλογή, ως διάλυμα αναγέννησης, καθώς καταγράφηκαν πολύ υψηλά ποσοστά εκρόφησης.
- ♦ Το κυανιούχο νάτριο χάνει πλήρως την ικανότητα αναγέννησης των ορυκτών σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 0,1M. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην πιθανή καταβύθιση σχηματιζόμενου συμπλόκου στις κοιλότητες και στα κανάλια της επιφάνειας των ορυκτών.

Η μελέτη της κινητικής της εκρόφησης χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα ορυκτά έδειξε τα ακόλουθα:

- ♦ Στα πρώτα στάδια της εκρόφησης (0-15 min) ο ρυθμός της διεργασίας είναι υψηλός και πραγματοποιείται γρήγορη εκρόφηση των χρωμικών ανιόντων. Σε δεύτερο στάδιο (15-70min), παρατηρείται ένας ηπιότερος ρυθμός και στην συνέχεια (>75min) προσεγγίζεται η ισορροπία. Οι παραπάνω χρόνοι αποτελούν μέσο όρο για τα εξεταζόμενα ορυκτά.
- ♦ Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα υφιστάμενα μοντέλα κινητικής, ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης και Elovich, δείχνει ότι το μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης περιγράφει καλύτερα την διεργασία της εκρόφησης για το σύνολο των εξεταζόμενων ορυκτών. Άμεση απόρροια αυτού είναι η υπόθεση ότι στην εκρόφηση των χρωμικών ανιόντων συμμετέχουν ταυτόχρονα φυσικές και χημικές διεργασίες εκρόφησης. Πάραυτα η προσαρμογή του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης δεν αποκαλύπτει πλήρως την φύση του φαινομένου της εκρόφησης.
- ♦ Η σταθερά του ρυθμού εκρόφησης για το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης, k_{2d} , για τα εξεταζόμενα ορυκτά ακολουθεί την παρακάτω σειρά:

k_{2d} ατταπουλγίτη > k_{2d} ζεόλιθου > k_{2d} μπεντονίτη > k_{2d} βερμικουλίτη.

Από αυτό συμπεραίνεται ότι η εκρόφηση από τον τροποποιημένο Ατταπουλγίτη εξελίσσεται γρηγορότερα συγκριτικά με τα υπόλοιπα ορυκτά

Τέλος, από την μελέτη των διαδοχικών κύκλων αναγέννησης των ορυκτών αναδεικνύονται τα ακόλουθα:

- ◆ Ο οργανικά τροποποιημένος Βερμικουλίτης φαίνεται ακατάλληλος για χρήση σε διεργασίες με διαδοχικούς κύκλους ρόφησης και εκρόφησης χρωμικών ανιόντων, καθώς σημειώνεται σχεδόν πλήρης απώλεια της προσροφητικής του ικανότητας μετά τον τρίτο κύκλο.
- ◆ Ο οργανικά τροποποιημένος Ζεόλιθος παρουσιάζει μια βραχυπροθεσμη σταθερότητα στην δομή του καθώς δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα κατα τους πέντε πρώτους κύκλους, ένω στην συνέχεια η προσροφητική του ικανότητα μειώνεται γρήγορα μέχρι τον 8^ο κύκλο όπου σημειώνεται σχεδόν ολική απώλεια της προσροφητικής του ικανότητας ως προς τα χρωμικά
- ◆ Αντίθετα, ο οργανικά τροποποιημένος Μπεντονίτης και ο Ατταπουλγίτης επιδεικνύουν μεγάλη σταθερότητα ως προς την τροποποιημένη τους δομή, διατηρώντας υψηλή προσροφητική ικανότητα για 14 και 12 κυκλους αντίστοιχα, με τελικά ποσοστά προσρόφησης 69% και 56%.
- ◆ Το σύνολο των ορυκτών δέχεται σημαντική επιβάρυνση με χρώμιο κατά την εξέλιξη των διαδοχικών κύκλων, καθώς οι ποσότητες προσροφημένου χρωμίου που καταγράφονται είναι, για το σύνολο των περιπτώσεων, υψηλότερες από τις αντίστοιχες ποσότητες που εκροφούνται. Ως συνέπεια, η ποσότητα του χρωμίου που παραμένει προσροφημένο στα ορυκτά συνεχώς αυξάνεται με την πάροδο των κύκλων.
- ◆ Η τελική κατάταξη των εξεταζόμενων ορυκτών, βάσει της συνολικής τους απόδοσης, διαμορφώνεται ως εξής:

Μπεντονίτης > Ατταπουλγίτης > Ζεόλιθος > Βερμικουλίτης

6.2 Βιομηχανική εφαρμογή

Η συγκεκριμένη διεργασία αναγέννησης των τροποποιημένων ορυκτών έπειτα από την προσρόφηση χρωμικών ανιόντων θα μπορούσε να υιοθετηθεί σε βιομηχανική κλίμακα ως ενδιάμεσο στάδιο ολοκληρωμένων συστημάτων εξυγίανσης ρυπασμένων υδάτων με σκοπό την βελτιστοποίηση απο πλευράς κόστους του εν λόγω συστήματος, συντελώντας ταυτόχρονα στην μεγιστοποίηση της βιωσιμότητας του.

Περαιτέρω πιθανή εφαρμογή της εξεταζόμενης μεθόδου αναγέννησης είναι η μείωση του όγκου του ρεύματος αποβλήτων μιας διεργασίας με στόχο την ευκολότερη διαχείριση των αποβλήτων.

6.3 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα που προκύπτουν από την ανάλυση της παρούσας εργασίας, είναι οι ακόλουθες:

- I. Εφόσον η παρούσα μελέτη ποαγματοποιήθηκε με διαλύματα μίας ουσίας, θα παρουσίαζε ενδιαφέρον η μελέτη της αναγέννησης με χρήση διαλυμάτων περισσότερων του ενός συστατικών, ώστε να διερευνηθεί η συμπεριφορά της εκρόφησης των χρωμικών σε σύνθήκες ρευμάτων που απαντώνται στην βιομηχανία και στα συστήματα εξυγίανσης ρυπασμένων υδάτων.
- II. Η τελική διάθεση των προσροφητών μετά την χρήση τους στους κύκλους αναγέννησης, αποτελεί ένα φλέγον ζήτημα με μεγάλο περιβαλλοντικό αντίκτυπο και η διευθέτηση του αποτελεί τροχοπέδη στην εφαρμογή της συνολικής τεχνολογίας σε πραγματική κλίμακα. Η διερεύνηση πιθανής διαδοχικής χρησιμοποίησης των προσροφητών προς δέσμευση άλλων ανιονικών ομάδων, μη πολικών οργανικών ενώσεων, ή και κατιόντων βαρέων μετάλλων θα συνέβαλε στην διαμόρφωση ενός ολοκληρωμένου και οικονομικά βιωσιμου συστήματος.