



## Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών

Τομέας Μεταλλουργίας

### Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου με γαλλικό οξύ



Διπλωματική Εργασία

**Κουρσάρη Στεφανία**

Επιβλέπων: Ξενίδης Άνθιμος, Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2015





## Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών

Τομέας Μεταλλουργίας

### Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου με γαλλικό οξύ

Διπλωματική Εργασία

**Κουρσάρη Στεφανία**

Επιβλέπων: Ξενίδης Άνθιμος, Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις .....

Α. Ξενίδης, Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ .....

Ν. Παπασιώπη, Αναπλ. Καθηγήτρια, ΕΜΠ .....

Δ. Δερματάς, Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ .....

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2015

Copyright©, Στεφανία Κουρσάρη, 2015

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

## Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	9
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	11
ABSTRACT .....	13
1 Ρύπανση από εξασθενές χρώμιο .....	16
1.1 Ιδιότητες στοιχειακού Χρωμίου .....	16
1.2 Χημεία Χρωμίου .....	17
1.3 Χρήσεις του χρωμίου.....	24
1.4 Επιπτώσεις του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία και στους έμβιους οργανισμούς..	25
1.5 Επιπτώσεις του χρωμίου στα εδάφη, στα νερά και στον αέρα .....	27
1.6 Αποκατάσταση εδαφών και νερών ρυπασμένων με Cr(VI) .....	29
2 Φαινόλες .....	33
2.1 Γενικά.....	33
2.2 Ιδιότητες Φαινολών.....	35
2.3 Γαλλικό Οξύ .....	37
2.4 Ιδιότητες παραγώγων του γαλλικού οξέος .....	38
3 Οξειδωση-Αναγωγή χρωμίου.....	40
3.1 Γενικά για την οξειδωση και αναγωγή.....	40
3.2 Οξειδοαναγωγή χρωμίου .....	41
3.3 Χημική κινητική αντίδρασης .....	46
3.3.1 Διάφορες μελέτες για τη χημική κινητική της αναγωγής του Cr(VI) .....	46
3.4 Εξάρτηση της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων από τη θερμοκρασία.....	49
3.4.1 Ενέργεια Ενεργοποίησης .....	49
3.4.2 Εξάρτηση της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων από τη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων .....	50
4 Πειραματική διαδικασία .....	52
4.1 Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας .....	52
4.2 Υλικά .....	52
4.3 Μέθοδος μέτρησης του εξασθενούς χρωμίου .....	52
4.4 Μέθοδος μέτρησης pH.....	53
4.5 Παρασκευή διαλυμάτων .....	53
4.6 Μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) στην κινητική της αντίδρασης αναγωγής του Cr(VI) .....	54

4.7	Μελέτη της επίδρασης του pH στην κινητική της αντίδρασης αναγωγής του Cr(VI).....	54
4.8	Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην κινητική της αντίδρασης αναγωγής του Cr(VI).....	54
5	Αποτελέσματα.....	55
5.1	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) στην κινητική της αντίδρασης αναγωγής του Cr(VI).....	55
5.2	Επίδραση του pH στην κινητική της αντίδρασης αναγωγής του Cr(VI).....	58
5.3	Μηχανισμός αντίδρασης αναγωγής του Cr(VI).....	61
5.4	Επίδραση της θερμοκρασίας στην κινητική της αντίδρασης αναγωγής του Cr(VI)...	63
6	Συμπεράσματα.....	65
7	Βιβλιογραφία.....	66
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	70

## Κατάλογος Σχημάτων

<b>Σχήμα 1.1.</b> Διάγραμμα Frost (Shriver et al., 1994) για τα χημικά είδη του (Cr) σε όξινο διάλυμα.....	18
<b>Σχήμα 1.2.</b> 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 ανοιχτοί κύκλοι επεξηγούν την επίδραση της υδρόλυσης του Cr(OH) <sub>3</sub> που παράγει τα Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (aq) και Cr(OH) <sup>2+</sup> (aq). Οι κάθετες γραμμές απεικονίζουν τα όρια του pH στα φυσικά ύδατα.....	19
<b>Σχήμα 1.3.</b> Διάγραμμα Roubaix για συνολικό Cr 10 <sup>-6</sup> M σε αραιό υδατικό διάλυμα, παρουσία αέρα και απουσία οποιουδήποτε συμπλοκοποιητικού μέσου, εκτός από το OH <sup>-</sup> ή H <sub>2</sub> O. Οι δύο κάθετες διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα όρια pH στα φυσικά νερά. Η γκρί περιοχή απεικονίζει την περιοχή σταθερότητας του στερεού Cr(OH) <sub>3</sub> (s) (Kotas, 2000).....	20
<b>Σχήμα 1.4.</b> Διάγραμμα σταθερότητας συμπλόκων εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του pH και της ολικής συγκέντρωσης χρωμίου .....	21
<b>Σχήμα 1.5.</b> Απεικόνιση του χρωμικού, το διχρωμικού και υδροχρωμικού ανιόντος του εξασθενούς χρωμίου (από αριστερά προς τα δεξιά).....	22
<b>Σχήμα 1.6.</b> Διάγραμμα κατανομής των χημικών μορφών του εξασθενούς χρωμίου σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 10 <sup>-6</sup> M σε Cr(VI) και σε τιμές pH 1-14. Οι διακεκομμένες κάθετες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα όρια του pH των φυσικών υδάτων (Tandon et al. 1984).....	23
<b>Σχήμα 1.7.</b> Ο οξειδοαναγωγικός κύκλος του Cr στα εδάφη (James and Bartlett 1988 and James 1996).....	29
<b>Σχήμα 2.1.</b> Στάδια βιοσύνθεσης προς σχηματισμό των κύριων ομάδων φαινολών .....	33
<b>Σχήμα 2.2.</b> Δημιουργία χηλικής ένωσης φαινόλης και Fe <sup>2+</sup> (Dai et al., 2010).....	36
<b>Σχήμα 2.3.</b> Η δομή του γαλλικού οξέος και των παραγώγων του.....	38
<b>Σχήμα 2.4.</b> Κατανομή γαλλικού οξέος σε σύστημα νερού-οκτανόλης σε συνάρτηση με το χρόνο .....	39
<b>Σχήμα 5.1.</b> Η εξέλιξη της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου σε συνάρτηση με τον χρόνο σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρωμίου, α) 1mg/L, β) 2mg/L, γ) 3 mg/L και δ) 5.2 mg/L .....	55
<b>Σχήμα 5.2.</b> Δοκιμές και επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων για να βρεθεί η τάξη της κινητικής που ακολουθείται, α ) δοκιμές ελέγχου 1 <sup>ης</sup> τάξης κινητικής, β) δοκιμές ελέγχου 2 <sup>ης</sup> τάξης κινητικής.....	57
<b>Σχήμα 5.3.</b> Διαγράμματα αναγωγής εξασθενούς χρωμίου σε συνάρτηση με τον χρόνο, με αρχική συγκέντρωση 5.2mg/L και διαφορετικές τιμές pH, α) τιμή pH 3, β) τιμή pH 4, γ) τιμή pH 5 και δ) τιμή pH 6.....	59

<b>Σχήμα 5.4.</b> Γραμμική παλινδρόμηση $1/C-1/C_0$ σε συνάρτηση με τον χρόνο, υποθέτοντας ότι η αναγωγή του Cr(VI) ακολουθεί κινητική δευτέρας τάξης ως προς τη συγκέντρωση του Cr(VI). .....	60
<b>Σχήμα 5.5.</b> Συσχέτιση του pH και της κινητικής σταθεράς.....	60
<b>Σχήμα 5.6.</b> Σύγκριση υπολογιζόμενων τιμών και πειραματικών δεδομένων σε τιμές pH=4 και 6 .....	62
<b>Σχήμα 5.7.</b> Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε συνάρτηση με τον χρόνο σε διαφορετικές θερμοκρασίες, α) 15 °C, β) 25°C, γ) 30 °C και δ) 35°C .....	63
<b>Σχήμα 5.8.</b> Μεταβολή της κινητικής σταθεράς ως προς την αντιστροφή της θερμοκρασίας. ....	64
<b>Σχήμα 8.1.</b> Κλίμακα Υπεριώδους και Ορατού Φώτος.....	70
<b>Σχήμα 8.2.</b> Ένταση ακτινοβολίας .....	70
<b>Σχήμα 8.3.</b> Προσομοίωση μονοχρωμάτων.....	71
<b>Σχήμα 8.4.</b> Μονοχρωματική Ακτινοβολία.....	71
<b>Σχήμα 8.5.</b> Περιγραφή λειτουργίας .....	72
<b>Σχήμα 8.6.</b> Κίνηση ηλεκτρονίων σε συγκεκριμένα τροχιακά .....	72



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)) είναι ένας από τους πιο συχνούς μεταλλικούς ρύπους και ένας από τους κορυφαίους είκοσι ρύπους στην λίστα των επικίνδυνων ουσιών υψηλής προτεραιότητας τα τελευταία 15 χρόνια στις ΗΠΑ. Το εξασθενές χρώμιο είναι η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου και η παρουσία του στη φύση οφείλεται κυρίως στην εκτεταμένη χρήση του στη βιομηχανία. Η παρουσία του σε περιοχές που οι συγκεντρώσεις του είναι υψηλότερες από τα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει καρκινογενέσεις και μεταλλάξεις.

Αντίθετα, το τρισθενές χρώμιο είναι περισσότερο δυσδιάλυτο και η τοξικότητα των ενώσεων του είναι γενικά χαμηλή. Θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, επηρεάζει τον μεταβολισμό των υδατανθράκων και των λιπιδίων και βοηθά στην ανάπτυξη.

Στην Ελλάδα αυξάνεται διαρκώς ο αριθμός των περιοχών που έχουν αναγνωρισθεί ως ρυπασμένες με εξασθενές χρώμιο στα εδάφη, στα επιφανειακά και στα υπόγεια ύδατα κυρίως της ευρύτερης περιοχής του Ασωπού, της Εύβοιας και της Αργολίδας. Έτσι, τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές μελέτες για την αποκατάσταση των ρυπασμένων περιοχών και υδάτων.

Η παρούσα διπλωματική εργασία, η οποία έχει τίτλο «**Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου με γαλλικό οξύ**», έχει ως βασική επιδίωξη την αξιολόγηση του γαλλικού οξέος ως αναγωγικού μέσου του εξασθενούς χρωμίου με μεταβολή τριών παραγόντων (αρχική συγκέντρωση Cr(VI), pH και θερμοκρασία).

Η ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, δε θα ήταν δυνατή χωρίς τη βοήθεια ορισμένων προσώπων, η συμβολή των οποίων υπήρξε καθοριστική προκειμένου να διεκπεραιωθεί η διατριβή αυτή.

Αρχικά οφείλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους επιβλέποντες της εργασίας Αν. Καθηγητή ΕΜΠ Άνθιμο Ξενίδη και Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ Νυμφοδώρα Παπασιώπη για την καθοδήγησή τους, τις επιστημονικές γνώσεις που μου παρείχαν και την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν. Η βοήθειά τους και οι παρατηρήσεις τους καθ'όλη τη διάρκεια της διπλωματικής ήταν ανεκτίμητες και καθοριστικές για τη διεκπαίρωση της. Ευχαριστώ επίσης τον Δρ. Δημήτριο Δερματά Αν. Καθ. της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών ΕΜΠ για τη συμμετοχή του στην τριμελή επιτροπή και για τις υποδείξεις του για τη βελτίωση της εργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες επιθυμώ να εκφράσω στη Διδάκτορα ΕΜΠ Χριστιάνα Μυστριώτη για την άψογη συνεργασία της, το χρόνο που διέθεσε και τις γνώσεις που μου μετέδωσε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους τους ερευνητές του εργαστηρίου της Μεταλλουργίας

για την ευχάριστη συνεργασία τους και τη βοήθεια που μου προσέφεραν όταν τη χρειάστηκα. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την Κατερίνα Τόλη και την Λευκοθέα Σακελλαρίου για τη βοήθεια τους στις εργαστηριακές δοκιμές και αναλύσεις.

Ευχαριστώ θέλω να πω στους φίλους μου για τη συνεχή παρουσία τους όλα αυτά τα χρόνια και ένα ξεχωριστό ευχαριστώ σε έναν φίλο για την τεράστια υποστήριξη και εμπιστοσύνη που μου έδειξε.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για τη συνεχή συμπαράσταση και υποστήριξη που μου παρείχαν όλα τα χρόνια των σπουδών μου στο ΕΜΠ.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το χρώμιο είναι ένα μέταλλο το οποίο κατατάσσεται ως το 21<sup>ο</sup> μεταξύ των στοιχείων σε αφθονία στο φλοιό της γης, με μια μέση περιεκτικότητα τα 100 mg/kg. Το χρώμιο είναι στοιχείο μετάπτωσης, με πολλούς αριθμούς οξειδωσης από -4 έως 6. Η οξειδωτική βαθμίδα διαφοροποιεί αρκετά τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του χρωμίου. Στο περιβάλλον, δύο είναι οι κύριες καταστάσεις οξειδωσης του, το εξασθενές και το τρισθενές χρώμιο, οι οποίες έχουν διαφορετική τοξικότητα και χημική συμπεριφορά. Τα φυσιολογικά επίπεδά του χρωμίου σε μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται από 1 - 10 μg/L, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται σε ένα ευρὸς 0,4 - 8 μg/L.

Η ρύπανση με εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)) σε εδάφη και υπόγειους υδροφόρους αποτελεί ένα μεγάλο περιβαλλοντικό πρόβλημα στην Ελλάδα με υψηλές συγκεντρώσεις να εντοπίζονται στην λεκάνη του Ασωπού ποταμού στην περιοχή της Βοιωτίας. Το Cr(VI) δημιουργεί προβλήματα τόσο στην ανθρώπινη υγεία (έχει χαρακτηριστεί καρκινογόνο και τοξικό) όσο και στο περιβάλλον. Έχει παρατηρηθεί πως η ρύπανση με εξασθενές χρώμιο οφείλεται κυρίως στην ανθρωπογενή δραστηριότητα λόγω της εκτεταμένης χρήσης του σε βιομηχανικές εφαρμογές.

Σε αντίθεση με το εξασθενές χρώμιο, το τρισθενές χρώμιο (Cr(III)) βρίσκεται κυρίως στα εδάφη και κρίνεται λιγότερο επικίνδυνο καθώς είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο στη διατροφή των έμβιων οργανισμών και του ανθρώπου. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές μελέτες για την αποκατάσταση των ρυπασμένων περιοχών και υδάτων. Η χημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές αποτελεί μία αποτελεσματική και ταχεία μέθοδος αποκατάστασης.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με τη χρήση μίας τυπικής πολυφαινόλης, το γαλλικό οξύ. Εκτελέστηκαν δοκιμές παρτίδας (batch tests) για τον έλεγχο της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου, Cr(VI), του pH του διαλύματος και της θερμοκρασίας στην ταχύτητα της αντίδρασης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές.

Η πρώτη σειρά πειραμάτων είχε ως στόχο τη μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην αντίδραση αναγωγής Cr(VI) με περίσσεια γαλλικού οξέος. Οι αρχικές συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου που μελετήθηκαν ήταν 1, 2 και 3 mg/L σε ρυθμιστικό υδατικό διάλυμα υποβάθρου σε pH 4 και θερμοκρασία 25°C.

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων είχε ως στόχο τη μελέτη της κινητικής της αντίδρασης αναγωγής μεταβάλλοντας το pH του διαλύματος υποβάθρου. Οι τιμές pH στις οποίες μελετήθηκε η κινητική της αναγωγής ήταν 3, 4, 5 και 6. Το αρχικό pH του διαλύματος υποβάθρου μετρήθηκε ίσο με 3,17. Για την ρύθμιση του pH στις τιμές 3,

4, 5 και 6 χρησιμοποιήθηκε HCl 0,5M και NaOH 1M ανάλογα την αρχική τιμή του pH του διαλύματος. Η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου ήταν 5,2 mg/L και τα πειράματα εκτελέστηκαν σε θερμοκρασία 25°C.

Η τελευταία σειρά πειραμάτων είχε ως στόχο τη μελέτη της κινητικής της αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III) με τιμή pH διαλύματος ίσο με 6 και αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 5,2 mg/L ενώ μεταβάλλονταν η θερμοκρασία. Η κινητική της αντίδρασης μελετήθηκε για θερμοκρασίες αντίδρασης 15, 25, 30 και 35 °C.

Τα συμπεράσματα της μελέτης είναι τα ακόλουθα:

- Η αναγωγή του Cr(VI) με γαλλικό οξύ είναι μια ταχεία αντίδραση υπό ήπιες όξινες συνθήκες. Η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) 5,2 mg/L (1 mM) μειώνεται σε τιμές κάτω από το όριο του πόσιμου νερού των 50 µg/L σε 20 λεπτά σε pH 3, και σε 40 λεπτά σε pH 4, αλλά υπολογίζεται ότι απαιτεί περισσότερες από 10 ώρες σε pH 5 και 42 ώρες σε pH 6.
- Σε τιμή pH ίση με 6 η αύξηση της θερμοκρασίας από 25 °C έως 35 °C επιταχύνει ελαφρώς την αντίδραση. Υπολογίζεται ότι ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη του περιβαλλοντικού ορίου των 50 µg/L μειώνεται σε 17 ώρες στους 35 °C αντί για 42 ώρες στους 25 °C.
- Η αναγωγή βρέθηκε να ακολουθεί μια κινητική 2<sup>ης</sup> τάξης σε σχέση με την συγκέντρωση Cr(VI) στην περιοχή pH 3-5. Αυτό είναι συμβατό με ένα μηχανισμό που περιλαμβάνει (α) μία πρώτη ταχεία αντίδραση που αντιστοιχεί στο σχηματισμό ενός δι-χρωμικού εστέρα με το γαλλικό οξύ και (β) ένα δεύτερο στάδιο περιορισμού του ρυθμού της αντίδρασης που αντιστοιχεί στην μεταφορά ηλεκτρονίων από τα φαινολικά τμήματα στα χρωμικά.
- Σε pH 6 φαίνεται να επικρατεί ένας διαφορετικός μηχανισμός αναγωγής. Τα πειραματικά δεδομένα μπορούν να περιγραφούν με ένα μοντέλο τριών αντιδράσεων οι οποίες επηρεάζουν την παρατηρούμενη ταχύτητα αντίδρασης που αντιστοιχούν: (i) στο σχηματισμό του διχρωμικού εστέρα, (ii) στη διάσπαση του εστέρα και (iii) στη μεταφορά ηλεκτρονίων από τις φαινολικές ομάδες προς τα χρωμικά τμήματα.

## ABSTRACT

Chromium is a metal which is ranked as the 21st among the elements in abundance in the earth's crust, with an average content of 100 mg/kg. Chromium is a transition element with multiple oxidation numbers, from -4 to 6. The oxidative step differentiates several physical and chemical properties of chromium. In the environment, there are two main states of chromium oxidation, hexavalent and trivalent chromium, which have different toxicity and chemical behavior. Normal levels of chromium in non-contaminated surface water ranging from 1 to 10 µg/L, while the drinking water concentrations are in the range from 0.4 to 8 µg/L.

The pollution with hexavalent chromium (Cr(VI)) in soils and aquifers constitutes a major problem in Greece, with high concentrations detected in the Asopos river basin.

Hexavalent chromium is extremely dangerous for human health and the environment, since it is carcinogenic and toxic. It has been observed that the extensive industrial application of the hexavalent state is the main cause of hexavalent chromium pollution. It has been shown that hexavalent chromium at high concentrations, apart from being carcinogenic and toxic, is also responsible for various gene mutations.

On the contrary, the trivalent state of chromium (Cr(III)) is considered less dangerous than Cr(VI) and, in many cases, necessary for the nutrition of living organisms and humans. Thus, an efficient method of restoring contaminated soils and water, is the conversion of hexavalent form in trivalent.

The main subject of this Diploma thesis, is the reduction of Cr(VI) using a typical polyphenol, gallic acid. Batch tests were performed in order to test the effect of the initial concentration of hexavalent chromium, the solution pH and the temperature on the rate of Cr(VI) reduction to its trivalent state.

The first set of experiments was carried out to study the effect of the initial concentration of hexavalent chromium on the reduction reaction using gallic acid in excess. The initial concentration of hexavalent chromium investigated was 1, 2 or 3 mg/L in a background aqueous solution buffered at pH 4 and at temperature 25°C.

In the second series of experiments the kinetics of Cr(VI) reduction was investigated by varying the pH value (3, 4, 5 and 6) of the background solution. The initial pH of the background solution was equal to 3,17, therefore, either HCl 0,5M or NaOH 1M were used in order to adjust pH to values 3, 4, 5 and 6 depending on the initial pH value. The concentration of hexavalent chromium was 5,2 mg/L and the experiments were performed at 25 °C.

The last series of experiments aimed to study the kinetics of Cr (VI) reduction at pH 6, at initial concentration of hexavalent chromium 5,2 mg/L, and at temperatures 15, 25, 30 and 35 °C.

The main conclusions of this study are the following:

- Reduction of Cr(VI) by gallic acid is a rapid reaction under mild acidic conditions. The initial concentration of Cr(VI) 5.2 mg/L (1mM) drops below the environmental limit of 50 µg/L within 20 min at pH 3 and 40 min at pH 4, but it is calculated that it requires more than 10 hours at pH 5 and 42 hours at pH 6.
- At pH 6, an increase of temperature from 25°C to 35°C accelerates slightly the reaction. It is calculated that the time required to reach the environmental limit of 50 µg/L reduces to 17 hours at 35°C instead of 42 h at 25°C.
- Reduction was found to follow a 2<sup>nd</sup> order kinetics with respect to Cr(VI) concentration in the pH range 3-5. This is compatible with a mechanism involving (i) a first rapid reaction corresponding to the formation of a di-chromate ester with gallic acid and (ii) a second rate limiting reaction corresponding to the transfer of electrons from the phenolic moieties to the chromates.
- At pH 6 a different reduction mechanism seems to prevail. The experimental data can be described with a model of three reactions, all of them affecting the observed reaction rate: (i) formation of dichromate ester, (ii) dissociation of the ester and (iii) electron transfer from the phenolic groups to the chromates.



## 1 ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟ ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ

### 1.1 Ιδιότητες στοιχειακού Χρωμίου

Το χρώμιο ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης του περιοδικού πίνακα και έχει ατομικό αριθμό 24 και σχετική ατομική μάζα 51,996. Είναι μέλος της ομάδας VIB στο περιοδικό πίνακα, μαζί με το μολυβδαίνιο και το βολφράμιο. Το σύμβολό του είναι "Cr". Έχει θερμοκρασία τήξης 1857°C, βρασμού 2672°C και ειδικό βάρος 7,19 kg/m<sup>3</sup>. Σε κανονικές συνθήκες (20°C-25°C) το μεταλλικό χρώμιο είναι ένα μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης, άσπρο, σκληρό, με χρώμα γκρι του ατσαλιού. Το χρώμιο είναι ένα φυσικό συστατικό στο φλοιό της γης και κατατάσσεται ως το 21<sup>ο</sup> μεταξύ των στοιχείων σε αφθονία στο φλοιό της γης, με μια μέση περιεκτικότητα τα 100 mg/kg. Το χρώμιο εμφανίζεται γενικά σε μικρές ποσότητες σε μεταλλεύματα σιδήρου. Τα φυσιολογικά επίπεδά του στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται στην περιοχή 1 - 10 µg/L, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή 0,4 - 8 µg/L. Στον αέρα βρίσκεται σε συγκεντρώσεις <0,1 µg/m<sup>3</sup>. Η περιεκτικότητα των περισσότερων πετρωμάτων σε χρώμιο κυμαίνεται από 5 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. Στα εδάφη οι συγκεντρώσεις του χρωμίου κυμαίνονται από 5 έως 3000 ppm, ενώ στα φυσικά νερά από 0,1 έως 0,5 mg/L. Τα άλατα του χρωμίου χαρακτηρίζονται από μια ποικιλία χρωμάτων, η κάθε μια με διαφορετική διαλυτότητα και άλλες ιδιότητες. Το χημικό αυτό στοιχείο πήρε το όνομα «χρώμιο» από την ελληνική λέξη για το χρώμα (Hodgman et al., 1961) καθώς τα χρώματα των ενώσεων του χρωμίου και των διαλυμάτων τους ουσιαστικά καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα: από το ιώδες (άλατα του Cr(III)) έως το βαθύ κόκκινο (ορισμένες ενώσεις του Cr(VI)). Τα χρωμικά άλατα είναι κρυσταλλικά στερεά με κίτρινο (π.χ. K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) έως βαθύ ερυθρό χρώμα (π.χ. Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>). Τα διχρωμικά άλατα (π.χ. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) έχουν κατά κανόνα πορτοκαλί χρώμα. Διαφορετικό χρώμα μπορεί να έχουν χρωμικά και διχρωμικά άλατα εγχρώμων κατιόντων.



**Εικόνα 1.1.** Κροκοίτης (PbCrO<sub>4</sub>), χρωμίτης (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) και χρωμικό κάλιο (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) (αριστερά προς δεξιά)

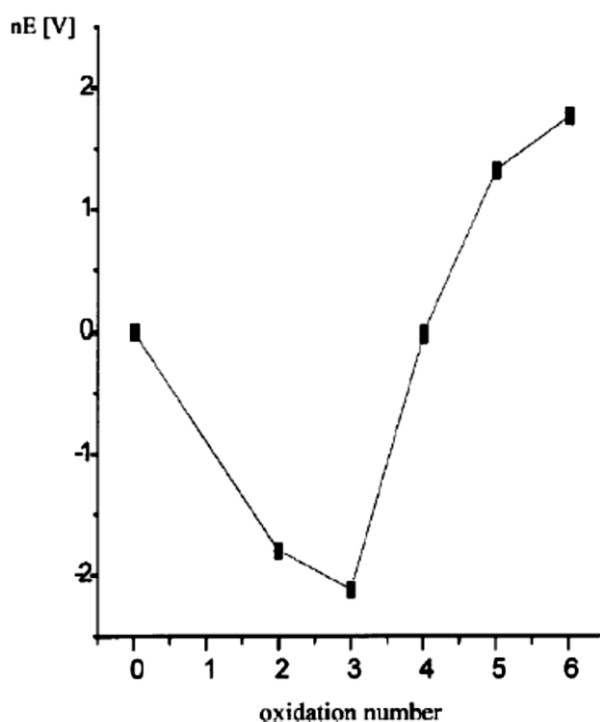


Είναι το μόνο στερεό στοιχείο μετάπτωσης που μπορεί, όταν βρεθεί ελεύθερο στη φύση, να μην έλκεται μαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου ή και χαμηλότερη. Είναι ιδιαίτερα σημαντική η μελέτη του εξαιτίας των μαγνητικών του ιδιοτήτων. Πάνω από τους 38°C το χρώμιο έλκεται παραμαγνητικά. Υπάρχει σε κάθε μία από τις οξειδωτικές καταστάσεις με αριθμό οξείδωσης από -2 έως +6 αλλά μόνο οι πιο σταθερές του μορφές δηλαδή το τρισθενές και το εξασθενές χρώμιο απαντώνται στο περιβάλλον. Οι οξειδωτικές μορφές του χρωμίου έχουν πολύ διαφορετικές ιδιότητες για αυτό πρέπει να εξετάζονται διαφορετικά. Είναι γνωστές οι ενώσεις του χρωμίου με αριθμούς οξείδωσης από -1 έως +6, ωστόσο οι πιο συνήθεις είναι οι ενώσεις του δισθενούς χρωμίου Cr(II) (ισχυρό αναγωγικό, ασταθής παρουσία οξυγόνου), του τρισθενούς χρωμίου Cr(III) (οι πλέον σταθερές ενώσεις του χρωμίου) και του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) (χρωμικά και διχρωμικά άλατα: σταθερές ενώσεις αλλά και σχετικώς ισχυρά οξειδωτικά). Το Cr(III) είναι περισσότερο δυσδιάλυτο και δεσμεύεται (σε pH > 5) στις στερεές φάσεις με τη μορφή υδροξειδίων. Η τοξικότητα των ενώσεων του είναι γενικά χαμηλή. Οι υπόλοιπες ενώσεις του χρωμίου είναι λιγότερο σταθερές και στο φυσικό περιβάλλον τείνουν να μετασχηματιστούν σε τριοξείδιο του χρωμίου. Ακόμη και σε περιβάλλοντα όπου δεν ευνοείται η θερμοδυναμική σταθερότητα του τρισθενούς χρωμίου, ο μετασχηματισμός του γίνεται με πολύ βραδεία κινητική. Αντίθετα το Cr(VI) είναι περισσότερο ευδιάλυτο, ιδιαίτερα τοξικό και μπορεί εύκολα να μεταφερθεί στα υπόγεια νερά. Εξαιτίας της δομικής ομοιότητας των χρωμικών ιόντων ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) με τα θειικά, τα πρώτα διαπερνούν τις μεμβράνες των κυττάρων προκαλώντας βλάβες στο DNA.

## 1.2 Χημεία Χρωμίου

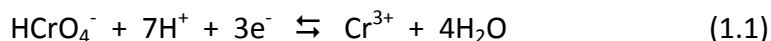
Το χρώμιο είναι στοιχείο μετάπτωσης, με πολλούς αριθμούς οξείδωσης από -4 έως 6. Οι καταστάσεις οξείδωσης διαφοροποιούν αρκετά τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του χρωμίου. Στο περιβάλλον, δύο είναι οι κύριες καταστάσεις οξείδωσης του, το εξασθενές και το τρισθενές χρώμιο, οι οποίες έχουν διαφορετική τοξικότητα και χημική συμπεριφορά (Fendorf 1995, Kimbrough et al. 1999). Άλλες μορφές του χρωμίου όπως το δισθενές και το στοιχειακό χρώμιο, συναντώνται σπάνια στο φυσικό περιβάλλον, λόγω της ασταθούς κατάστασης τους. Οι ενώσεις του χρωμίου με αριθμούς οξείδωσης 2, 4, και 5 είναι ασταθείς και γρήγορα μετατρέπονται σε ενώσεις τρισθενούς ή εξασθενούς χρωμίου (Irwin et al., 1997). Το στοιχειακό χρώμιο Cr(0), είναι ένα αργυρότεφρο μέταλλο που όπως αναφέρθηκε έχει υψηλό σημείο τήξεως, είναι άοσμο, πολύ σταθερό, μη πτητικό που δεν συναντάται στη φύση (ATSDR του 2008). Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου, συναντάται σπάνια στη φύση και είναι κυρίως αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας. Το εξασθενές χρώμιο είναι ιδιαίτερα διαλυτό, με υψηλή κινητικότητα και ιδιαίτερα τοξικό για τον άνθρωπο, τα ζώα και τα φυτά. Το

εξασθενές χρώμιο σε όξινα διαλύματα έχει πολύ υψηλό δυναμικό οξείδωσης που κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 1.33V και 1.38V (Σχήμα 1.1). Επομένως, είναι ισχυρά οξειδωτικό και ασταθές παρουσία δοτών ηλεκτρονίων. Το αρνητικό δυναμικό του ζεύγους μεταλλοκατιόντων Cr(II) – Cr(III) υποδεικνύει ότι το Cr(II) οξειδώνεται άμεσα σε Cr(III) και ότι τα είδη της 2ης οξειδωτικής βαθμίδας είναι μόνο σταθερά απουσία κάθε οξειδωτικού μέσου. Δεδομένου ότι η τρισθενής οξειδωτική βαθμίδα είναι η πιο σταθερή, απαιτείται σημαντική κατανάλωση ενέργειας για να την μετατροπή της σε κατώτερες ή ανώτερες βαθμίδες, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα Frost (Σχήμα 1.1).



**Σχήμα 1.1.** Διάγραμμα Frost (Shriver et al., 1994) για τα χημικά είδη του (Cr) σε όξινο διάλυμα

Στην παρακάτω αντίδραση, η αναγωγή του  $\text{HCrO}_4^-$  σε τρισθενές χρώμιο συνοδεύεται με κατανάλωση υδρογονοκατιόντων άρα έχουμε μείωση της οξύτητας η οποία προκαλεί μείωση του κανονικού δυναμικού όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.



Σε πιο βασικά διαλύματα και σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση

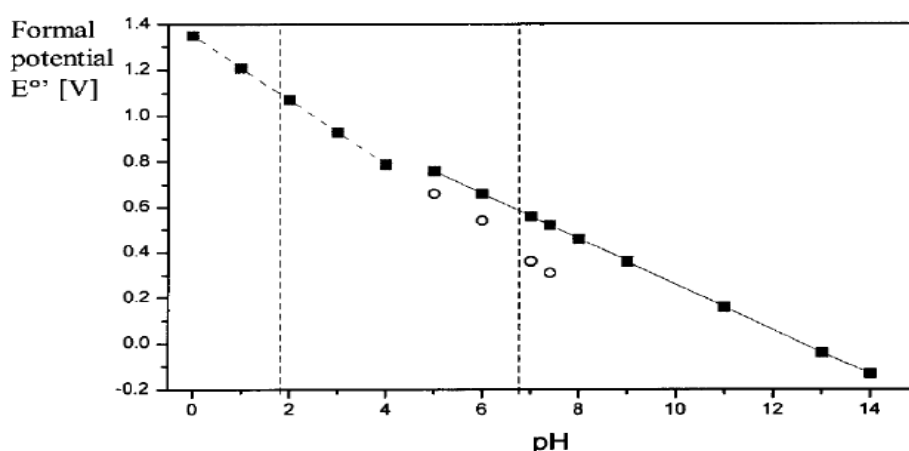


η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) παράγει  $\text{OH}^-$ . Η παρουσία υδροξυλίων αποσταθεροποιεί την ένωση του τρισθενούς χρωμίου στην οξειδωτική κατάσταση σε σχέση με αυτή του εξασθενούς και έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του

δυναμικού της αντίδρασης και την αύξηση της βασικότητας του διαλύματος (Kotas & Stasika, 2000).

Η κλίση της ευθείας του δυναμικού E συναρτήσει του pH είναι ίση με -0.13 όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2 για αυτό και δημιουργείται η αποσταθεροποίηση ανάμεσα στις δύο παραπάνω οξειδωτικές καταστάσεις. Στην πραγματικότητα, η κλίση αυτής της ευθείας, στις ελαφρώς όξινες και στις ελαφρώς αλκαλικές περιοχές, είναι εντονότερη από ότι προκύπτει από την εξίσωση (1.2) λόγω της παραγωγής των δι- και μονο- υδροξο συμπλόκων  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+(\text{aq})$  και  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}(\text{aq})$  αντί του σχηματισμού  $\text{Cr}(\text{OH})_3$

(ανοιχτοί κύκλοι του σχήματος 1.2 και σχήματος 1.3).



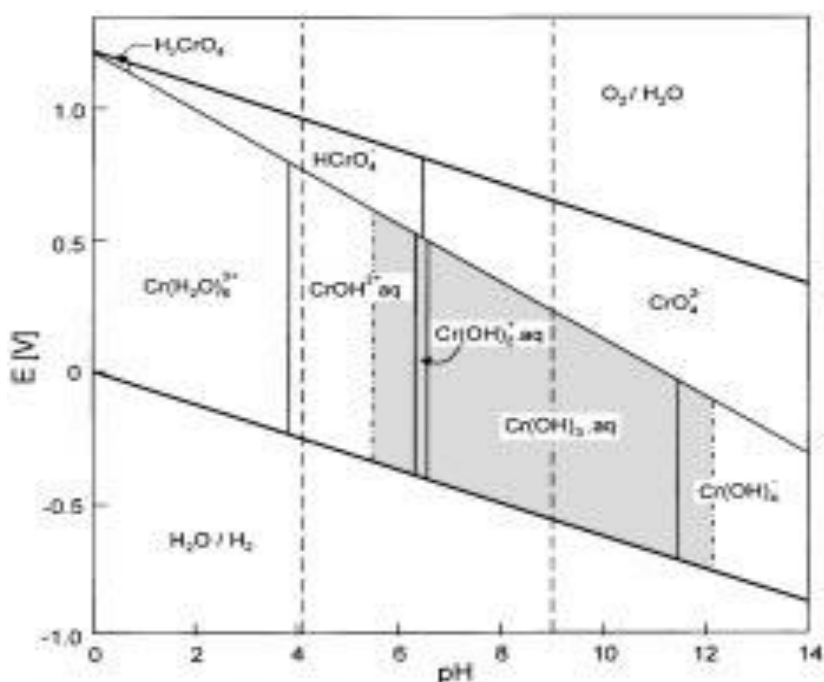
**Σχήμα 1.2.** Εξάρτηση του οξειδωτικού δυναμικού του Cr(VI) από το pH όπως υπολογίζεται από την αντίδραση 1 (διακεκομμένη γραμμή) και από την αντίδραση 2 (συνεχόμενη γραμμή). Οι ανοιχτοί κύκλοι επεξηγούν την επίδραση της υδρόλυσης του  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  που παράγει τα  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+(\text{aq})$  και  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}(\text{aq})$ . Οι κάθετες γραμμές απεικονίζουν τα όρια του pH στα φυσικά ύδατα.

Εξετάζοντας την ισορροπία του τρισθενούς χρωμίου και του εξασθενούς χρωμίου σε αεριζόμενα διαλύματα, θα πρέπει να τονιστεί ο καθοριστικός ρόλος που διαδραματίζουν το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Η οξείδωση των ενώσεων του τρισθενούς χρωμίου σε ενώσεις εξασθενούς χρωμίου, είναι δύσκολη σε όξινο περιβάλλον απαιτώντας ισχυρά οξειδωτικά και εύκολη σε αλκαλικό περιβάλλον επιτελούμενη ακόμα και από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Ωστόσο, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η δημιουργία συμπλόκων ενώσεων τρισθενούς χρωμίου και εξασθενούς χρωμίου και ο σχηματισμός πολυπυρηνικών συμπλόκων τόσο του Cr(III) όσο και του Cr(VI).

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

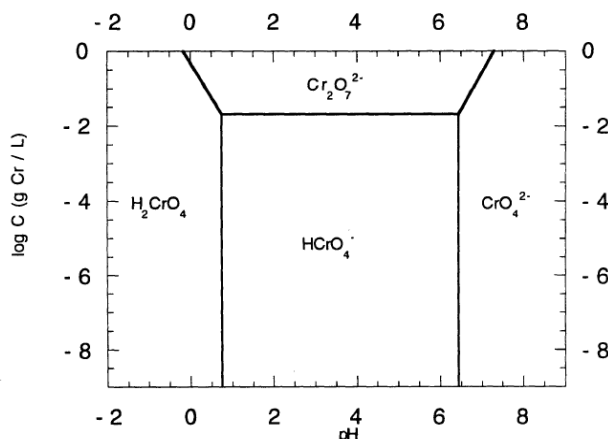
συμπλοκοποιητικού μέσου, εκτός από το  $\text{OH}^-$  ή  $\text{H}_2\text{O}$ , φαίνεται στο Σχήμα 1.3. Στα διαγράμματα Pourbaix δεν λαμβάνεται υπόψη η κινητική των αντιδράσεων και έτσι όταν το χρώμιο εισάγεται ή υπάρχει στο φυσικό περιβάλλον η πραγματική του χημική μορφή, μπορεί να εμφανίζεται διαφορετική από αυτή που παρουσιάζεται στο διάγραμμα.

Όπως φαίνεται στο σχήμα, το Cr(VI) είναι σταθερό στις σχετικά υψηλές τιμές οξειδοαναγωγικού δυναμικού και κυρίως προς τα αλκαλικά pH. Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), παρουσιάζει μεγαλύτερο εύρος σταθερότητας. Στην όξινη περιοχή pH 0-6 είναι σταθερότερο από το Cr(VI) ακόμη και σε υψηλές τιμές δυναμικού, δηλαδή  $E_h > 0.5\text{V}$ . Σε τιμές pH μεταξύ 5.5 και 12 το Cr(III) καταβυθίζεται από τα υδατικά διαλύματα στη μορφή του  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ .



**Σχήμα 1.3.** Διάγραμμα Pourbaix για συνολικό Cr  $10^{-6}\text{M}$  σε αραιό υδατικό διάλυμα, παρουσία αέρα και απουσία οποιουδήποτε συμπλοκοποιητικού μέσου, εκτός από το  $\text{OH}^-$  ή  $\text{H}_2\text{O}$ . Οι δύο κάθετες διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα όρια pH στα φυσικά νερά. Η γκρί περιοχή απεικονίζει την περιοχή σταθερότητας του στερεού  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$  (Kotas, 2000)

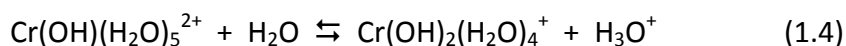
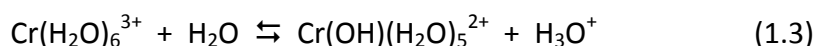
Οι κύριες υδατοδιαλυτές μορφές του Cr(VI) είναι τα σύμπλοκα είδη:  $\text{H}_2\text{CrO}_4(\text{aq})$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  και το διμερές  $\text{CrO}_7^{2-}$ . Η ποσοστιαία κατανομή των μορφών αυτών συναρτήσει του pH δίνεται στο Σχήμα 4. Όπως φαίνεται στο σχήμα, η αδιάστατη μορφή του χρωμικού οξέος,  $\text{H}_2\text{CrO}_4(\text{aq})$ , εμφανίζεται μόνο σε  $\text{pH} < 1$ . Στη συνέχεια και μέχρι το  $\text{pH} = 7$  η κύρια μορφή είναι το μονοπρωτικό ανιόν,  $\text{HCrO}_4^-$ . Το  $\text{CrO}_4^{2-}$  εμφανίζεται σε  $\text{pH} > 7$  και επικρατεί σε όλες τις αλκαλικές τιμές.



**Σχήμα 1.4.** Διάγραμμα σταθερότητας συμπλόκων εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του pH και της ολικής συγκέντρωσης χρωμίου

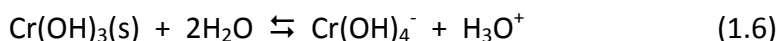
Η παρουσία του τρισθενούς χρωμίου, η συγκέντρωση και οι χημικές μορφές με τις οποίες εμφανίζεται σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον εξαρτώνται από διάφορες χημικές και φυσικές διεργασίες, όπως η υδρόλυση, ο σχηματισμός συμπλόκων, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και η προσρόφηση.

Απουσία συμπλοκοποιητικών παραγόντων (πλην του  $H_2O$  και  $OH^-$ ), το  $Cr(III)$  εμφανίζεται ως  $Cr(H_2O)_6^{3+}$ , ενυδατωμένο ιόν τρισθενούς χρωμίου, και ως προϊόντα της υδρόλυσης του. Το  $Cr(H_2O)_6^{3+}$  είναι ένα μετρίως ισχυρό οξύ ( $pK \sim 4$ ) και οι μη πρωτονιομένες μορφές του, οι οποίες συμβολίζονται χάριν απλότητας ως  $CrOH^{2+}(aq)$ ,  $Cr(OH)_2^+(aq)$  και  $Cr(OH)_3(aq)$  κυριαρχούν διαδοχικά μεταξύ των τιμών pH 4 έως 10, όπως καθορίζεται από τις επόμενες αντιδράσεις:



Το  $Cr(OH)_3$  (υδροξείδιο του  $Cr(III)$ ) είναι ελάχιστα διαλυτό στην περιοχή του pH από 5.5 ως 12 (ελάχιστο ανάμεσα σε pH 6.5 και 11.5) και η περιοχή αυτή συμπίπτει σε σημαντικό βαθμό με την περιοχή pH των φυσικών υδάτων. Κατά συνέπεια, τα ύδροξυ-σύμπλοκα  $Cr(OH)_2(aq)$ ,  $Cr(OH)^{+2}(aq)$  αναμένονται να είναι οι κυρίαρχες μορφές του  $Cr(III)$  στο περιβάλλον.

Το  $Cr(OH)_3(aq)$  παρουσιάζει επαμφοτερίζουσα συμπεριφορά και σε υψηλότερες τιμές pH μετατρέπεται σε ευδιάλυτο τετρα-υδροξο σύμπλοκο  $Cr(OH)_4^-$



Στα πιο πυκνά διαλύματα  $Cr(III)$  (με συγκέντρωση,  $C > 10^{-6} M$ ) μπορεί επίσης, να εμφανιστούν και τα πολυπυρηνικά προϊόντα υδρόλυσης:  $Cr_2(OH)_2^{4+}$ ,  $Cr_3(OH)_4^{5+}$ ,

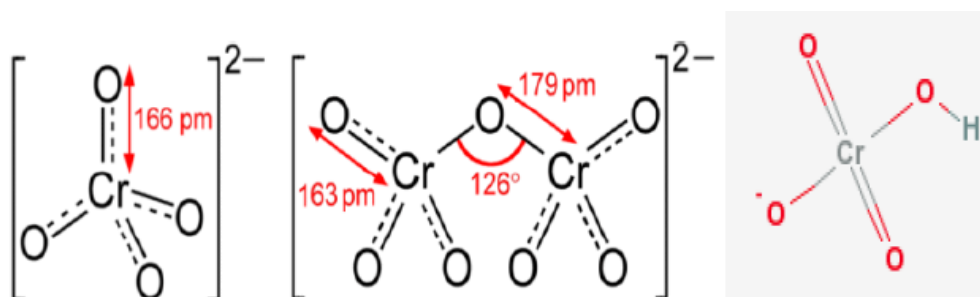
$\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$ . Το τρισθενές χρώμιο Cr(III) θεωρείται ισχυρό οξύ κατά Lewis και έχει την τάση να σχηματίζει σύμπλοκα με έξι υποκαταστάτες (αριθμός μοριακής σύνταξης = 6) οκταεδρικής δομής, όπως νερό, αμμωνία ουρία, αιθυλενοδιαμίνη και με φυσικές ή συνθετικές οργανικές ενώσεις. Τα σύμπλοκα που σχηματίζει το τρισθενές χρώμιο με υποκαταστάτες πλην του  $\text{OH}^-$ , όταν αυτοί είναι σε μορφή διακριτών μορίων ή ιόντων, αυξάνουν την διαλυτότητά του.

Όταν, όμως, τα άτομα του δότη είναι ενωμένα σε πολυμερή συστήματα όπως τα χουμικά οξέα, τότε τα σύμπλοκα του τρισθενούς χρωμίου θεωρούνται πως έχουν μικρή κινητικότητα. Εάν όμως η συμπλοκοποίηση με τέτοιου είδους υποκαταστάτες, μπορεί να αγνοηθεί, στις οξειδοαναγωγικές συνθήκες και τιμές pH που συνήθως επικρατούν στα φυσικά συστήματα, τότε το Cr απομακρύνεται από το διάλυμα ως  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , ή αν υπάρχει Fe(III), με τη μορφή  $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$  (όπου x είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του Cr). Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους Cr(VI)/Cr(III) είναι αρκετά υψηλό, έτσι ώστε να μην 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 σε κανονική θερμοκρασία έχει αναφερθεί ως αμελητέα επειδή η ταχύτητα της αντίδρασης οξείδωσης είναι μικρή και το γεγονός αυτό επιτρέπει στο Cr(III) να συμμετέχει σε άλλες ταχύτερες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται ταυτόχρονα όπως η προσρόφηση ή ιζηματοποίηση.

Η παρουσία οξειδίων του μαγγανίου θεωρείται η αιτία οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου στα φυσικά περιβαλλοντικά συστήματα. Η αντίδραση της οξείδωσης περιλαμβάνει τρία στάδια:

- (1) Προσρόφηση Cr(III) σε επιφανειακές θέσεις  $\text{MnO}_2$
- (2) Οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI) από Mn(IV)
- (3) Εκρόφηση των προϊόντων της αντίδρασης Cr(VI) και Mn(II)

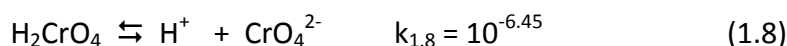
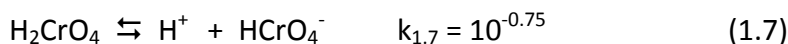
Το Cr(VI) απαντάται ως χρωμικό ανιόν  $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$  ή ως διχρωμικό ανιόν  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (Σχήμα 1.5).



**Σχήμα 1.5.** Απεικόνιση του χρωμικού, το διχρωμικού και υδροχρωμικού ανιόντος του εξασθενούς χρωμίου (από αριστερά προς τα δεξιά)

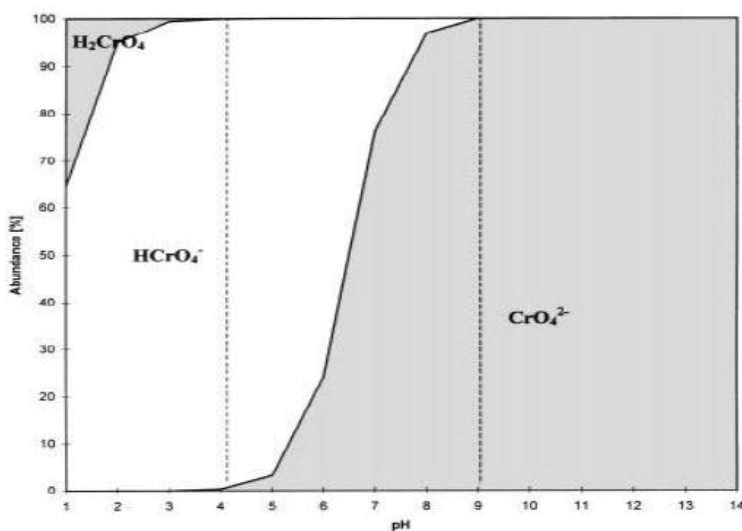
Οι μορφές αυτές είναι διαλυτές στο νερό και οι σχηματισμός κάθε μιας εξαρτάται από το pH και από την συνολική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Η εξάρτηση των μορφών αυτών από το pH φαίνεται στο Σχήμα 1.6.

Το  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  ανήκει στα ισχυρά οξέα και για  $\text{pH} > 1$  επικρατούν οι μη πρωτονιωμένες μορφές:



Για τιμές pH μεγαλύτερες από 7 κυρίαρχη μορφή είναι μόνο τα χρωμικά ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) ιόντα σε όλο το εύρος της συγκέντρωσης του διαλύματος όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.6.

Στην περιοχή pH μεταξύ 1 και 6, το όξινο χρωμικό ιόν,  $\text{HCrO}_4^-$  αποτελεί την κυρίαρχη μορφή του εξασθενούς χρωμίου μέχρι συγκέντρωσης  $10^{-2}$  M, όπου σε μεγαλύτερη συγκέντρωση συμπυκνώνεται, αποδίδοντας το πορτοκαλο – κόκκινο διχρωμικό ιόν.



**Σχήμα 1.6.** Διάγραμμα κατανομής 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 (Tandon et al. 1984)

Εντός των φυσιολογικών ορίων του pH των φυσικών υδάτων, τα σύμπλοκα ιόντα που αναμένονται να υπάρχουν είναι τα  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  και  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (Σχήμα 1.3 και 1.6). Αυτά τα ιόντα μπορεί να υπάρχουν σε πολλές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, οι οποίες είναι αρκετά διαλυτές και, επομένως, εμφανίζουν κινητικότητα στο περιβάλλον. Ωστόσο, τα οξυανιόντα του εξασθενούς χρωμίου μπορούν εύκολα να αναχθούν σε τρισθενείς μορφές από δότες ηλεκτρονίων, όπως η οργανική ύλη ή

άλλες ανόργανες αναγωγικές ενώσεις, οι οποίες υπάρχουν στο έδαφος, το νερό και την ατμόσφαιρα.

### 1.3 Χρήσεις του χρωμίου

Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου ταξινομούνται στην κατηγορία των οξειδωτικών μέσων (Cotton et al, 1999) για αυτό συχνά χρησιμοποιούνται ως εργαστηριακά αντιδραστήρια και ως ενδιάμεσα προϊόντα παραγωγής. Η μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίου χρησιμοποιείται στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα. Με προσθήκη χρωμίου σε ποσοστό 13% (κατ' ελάχιστο), το οποίο μπορεί να αυξηθεί μέχρι 30%, οι χρωμιοχάλυβες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με τον κοινό χάλυβα στη διάβρωση και στην οξείδωση σε φυσικό και αστικό περιβάλλον. Το χρώμιο σχηματίζει μια αδρανή επικάλυψη  $Cr_2O_3$ , απρόσβλητη από το νερό και τον αέρα, αλλά ταυτόχρονα εξαιρετικά λεπτή ώστε το κράμα να μην χάνει τη λάμψη του (Ashby & Jones, 1998). Οι κύριες χρήσεις του χρωμίου πέραν της χρήσης του ως πρώτης ύλης για την παραγωγή χαλύβων είναι οι εξής:

- Στη χημική βιομηχανία (χρώματα και χρωστικές)
- Στη μεταλλουργική βιομηχανία (επιμεταλλώσεις)
- Στη βυρσοδεψία (κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούνται ενώσεις του Cr(III))
- Στην παρασκευή βερνικιών για τη συντήρηση του ξύλου
- Στην κατασκευή υλικών ηλεκτροσυγκόλλησης
- Στην παρασκευή αντιδιαβρωτικών για μεταλλικές επιφάνειες
- Στην κλωστοϋφαντουργία
- Στα φωσφορικά λιπάσματα
- Στο μελάνι των φωτοτυπικών μηχανημάτων
- Στις μαγνητοταινίες
- Ως καταλύτης
- Στην τσιμεντοβιομηχανία (πυρίμαχα) (Page, 2004, Molina, 2009).

Τα κράματα με σίδηρο, νικέλιο ή κοβάλτιο παρασκευάζονται σε μεταλλουργικές διεργασίες από μεταλλεύματα με πάνω από 60% οξειδίων χρωμίου για χρήση στην παραγωγή μιας ευρείας ποικιλίας χαλύβων συμπεριλαμβανομένου του ανοξειδωτού χάλυβα, του ωστενιτικού χάλυβα, για χάλυβες αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες και σε μικρά ή μεγάλα ποσοστά στην παραγωγή άλλων μη σιδηρούχων κραμάτων.

Το χρωμικό και το διχρωμικό νάτριο, τα οποία λαμβάνονται απευθείας από μεταλλεύματα χαμηλής ποιότητας χρωμίτη ( $\approx 45\%$  οξείδιο του χρωμίου), είναι οι



πρώτες ύλες για την παραγωγή των περισσότερων άλλων ενώσεων του χρωμίου (Page, 2004). Πολλά χρωμικά και διχρωμικά άλατα χρησιμοποιούνται ως προστατευτικά διάβρωσης, αλλά η υψηλή τους τοξικότητα έχει οδηγήσει τη βιομηχανία στην σταδιακή αντικατάστασή τους. Η διεργασία επικάλυψης με χρωμικά (chromate conversion coating, CCC) εφαρμόζεται για την παθητικοποίηση (passivation) μεταλλικών επιφανειών αλουμινίου, ψευδαργύρου, καδμίου, χαλκού, αργυρού, μαγνησίου, κασσιτέρου και κραμάτων τους. Τα κυριότερα χρωμικά άλατα που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη διεργασία είναι το χρωμικό ασβέστιο, το χρωμικό στρόντιο και ο χρωμικός ψευδάργυρος. Για την ίδια διεργασία χρησιμοποιείται και το τριοξείδιο του χρωμίου. Τα χρωμικά συχνά χρησιμοποιούνται ως χρωστικές στη φωτογραφία. Ο χρωμικός μόλυβδος ( $PbCrO_4$ ), γνωστός ως κίτρινο του χρωμίου (Chrome Yellow) αποτελεί μια εξαιρετικής ποιότητας κίτρινη χρωστική, χρησιμοποιείται στο χρωματισμό του βινυλίου, των ελαστικών (rubber) και του χαρτιού αλλά λόγω της μεγάλης τοξικότητάς του η χρήση του πλέον περιορίζεται.

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

#### **1.4 Επιπτώσεις του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία και στους έμβιους οργανισμούς**

Το εξασθενές χρώμιο είναι ένας από τους πιο συχνούς μεταλλικούς ρύπους και ένας από τους κορυφαίους είκοσι ρύπους στην λίστα των επικίνδυνων ουσιών υψηλής προτεραιότητας τα τελευταία 15 χρόνια στις ΗΠΑ (ATSDR 2010). Στη λίστα αυτή το εξασθενές χρώμιο ήταν στην 15η θέση το 1995, στην 16η το 1997 έως το 1999, στην 17η το 2003 και στην 18η τα έτη 2001, 2005 και 2007 από συνολικά 275 ενώσεις (ATSDR 2010). Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας θεωρεί το χρώμιο ως ρύπο υψηλής προτεραιότητας και προτείνει ένα μέγιστο επιτρεπτό όριο για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό, 50  $\mu\text{g}/\text{L}$  (WHO). Τις τελευταίες δεκαετίες έχει αναγνωριστεί η αρνητική επίδραση που έχει η υψηλή συγκέντρωση χρωμίου, ιδιαίτερα του εξασθενούς, στα οικοσυστήματα και στους ζωντανούς οργανισμούς. Όπως είναι φυσικό, η προσοχή της επιστημονικής κοινότητας στράφηκε και προς την επίδραση του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία, ειδικά όταν γεννήθηκαν οι πρώτες υποψίες για την εμφάνιση διάφορων ασθενειών που παρουσίαζαν αυξημένη συχνότητα σε συγκεκριμένες περιοχές που ήταν ρυπασμένες με χρώμιο. Σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών το όριο για το ολικό χρώμιο καθορίστηκε στα 0,1  $\text{mg}/\text{L}$  ή 100ppb (US EPA, 2005a), ενώ η Ευρωπαϊκή Ένωση (οδηγία 98/83/EC) το όρισε στα 50  $\mu\text{g}/\text{L}$ . Στην Καλιφόρνια το όριο για το ολικό χρώμιο θεσπίστηκε στα 50 ppb και για το εξασθενές χρώμιο στα 6 ppb (CEPA, 2009). Επειδή οι ενώσεις του

εξασθενούς χρωμίου παρουσιάζουν μεγάλη διαλυτότητα και η δομή τους είναι όμοια με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως για διάφορες βιοχημικές διεργασίες από τους ζωντανούς οργανισμούς, εύκολα διαπερνούν από το εξωτερικό του κυττάρου προς το εσωτερικό μέσω της κυτταρικής μεμβράνης (Costa, 2003).

Η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) εντός του κυττάρου προκαλεί οξειδωτικές βλάβες, καταστροφή του DNA, σχηματισμό ενώσεων Cr(III)-DNA και ελεύθερων ριζών OH<sup>-</sup> (IARC 2012). Για αυτό το λόγο, το εξασθενές χρώμιο είναι ιδιαίτερα τοξικό για τα ζώα, τα ψάρια, τα φυτά και τους μικροοργανισμούς. Στους ανθρώπους, οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου προκαλούν εξελκώσεις του δέρματος, άσθμα, ρινικά έλκη και διατρήσεις, αλλοιώσεις στη λειτουργία του πνεύμονα, στα νεφρά, στο ήπαρ, γαστρικές βλάβες και γενετικές ανωμαλίες (Lin et al. 2009, Shrivastava et al. 2002). Οι περισσότεροι άνθρωποι εκτίθενται μόνο στο χρώμιο(III) από τα τρόφιμα και σε μικρότερο βαθμό από το νερό. Ο αέρας έχει μια σχετικά μικρή συμβολή, εκτός από τον αέρα που υπάρχει κοντά σε εργοστάσια που επεξεργάζονται ή χρησιμοποιούν χρωμιούχες ενώσεις. Η χαρακτηριστική καθημερινή λήψη χρωμίου σε έναν ενήλικα κυμαίνεται από 0,03 σε 0,1 χιλιοστόγραμμα, το 90% της οποίας προέρχεται από τα τρόφιμα. Εντούτοις, τα βρέφη μέχρι 6 μηνών που τρέφονται αποκλειστικά με γάλα σε σκόνη λαμβάνουν πάνω από το 99% της δόσης χρωμίου από το νερό που χρησιμοποιείται για να διαλύσει τη σκόνη ((EPA, 1985). Αυτό το παράδειγμα εξηγεί την άποψη ότι τα επίπεδα των ουσιών στο πόσιμο νερό, ενώ θεωρούνταν ασφαλή για τους ενήλικες, ενδέχεται να είναι επικίνδυνα για τα μωρά, των οποίων η λήψη θρεπτικών συστατικών βασίζεται αποκλειστικά στο πόσιμο νερό.

Το χρώμιο και οι ουσίες του μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο και γενετικές βλάβες. Η εκτεταμένη έκθεση μπορεί να επηρεάσει το πεπτικό σύστημα, τους νεφρούς, το συκώτι, τους πνεύμονες, τη μύτη, το δέρμα και τα έμβρυα.

Η εισπνοή του εξασθενούς χρωμίου φαίνεται ότι επηρεάζει κυρίως το αναπνευστικό σύστημα. Η βραχυχρόνια έκθεση μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα αναπνευστικά προβλήματα, βήχα και δύσπνοια, ενώ η μακροχρόνια έκθεση μπορεί να προκαλέσει άλλες αναπνευστικές επιπτώσεις όπως βλάβες στην όσφρηση, βρογχίτιδα και πνευμονία. Το εξασθενές χρώμιο είναι καρκινογόνο για τον άνθρωπο και η έκθεση σε αυτό έχει ως αποτέλεσμα αυξημένο κίνδυνο καρκίνου του πνεύμονα.

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

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

Συγκεκριμένα οι ενώσεις του Cr(VI) χαρακτηρίζονται ως:

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

Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, αφού φαίνεται να συμμετέχει στον παράγοντα ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF). Ο παράγοντας αυτός μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Το χρώμιο υποστηρίζει τη δράση ενζύμων που είναι υπεύθυνα για τον μεταβολισμό της γλυκόζης για ενέργεια. Επηρεάζει τον μεταβολισμό των υδατανθράκων και των λιπιδίων και βοηθά στην ανάπτυξη. Κατά τα άλλα υπάρχουν λίγα στοιχεία ότι το τρισθενές χρώμιο είναι τοξικό στους ανθρώπους. Κανένα δυσμενές αποτέλεσμα δεν έχει συνδεθεί πειστικά με την υπερβολική πρόσληψη Cr(III) από τα τρόφιμα ή τα συμπληρώματα διατροφής. Οι περισσότερες ανησυχίες σχετικά με τη μακροπρόθεσμη ασφάλεια του συμπληρώματος Cr(III) προκύπτουν από διάφορες μελέτες στην κυτταροκαλλιέργεια, επισημαίνοντας ότι το Cr(III) μπορεί να προκαλέσει βλάβη του DNA. Προς το παρόν, δεν υπάρχει κανένα στοιχείο ότι το Cr(III) προκαλεί βλάβη του DNA στους ζωντανούς οργανισμούς. Το Cr(III), που σχηματίζεται με την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στα κύτταρα, σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει επιπλέον δυσμενείς επιπτώσεις εξαιτίας της υψηλής του ικανότητας να συμπλοκοποιεί διάφορες οργανικές ενώσεις καταλήγοντας στην αναστολή των λειτουργιών κάποιων μέταλλο-ενζυμικών συστημάτων.

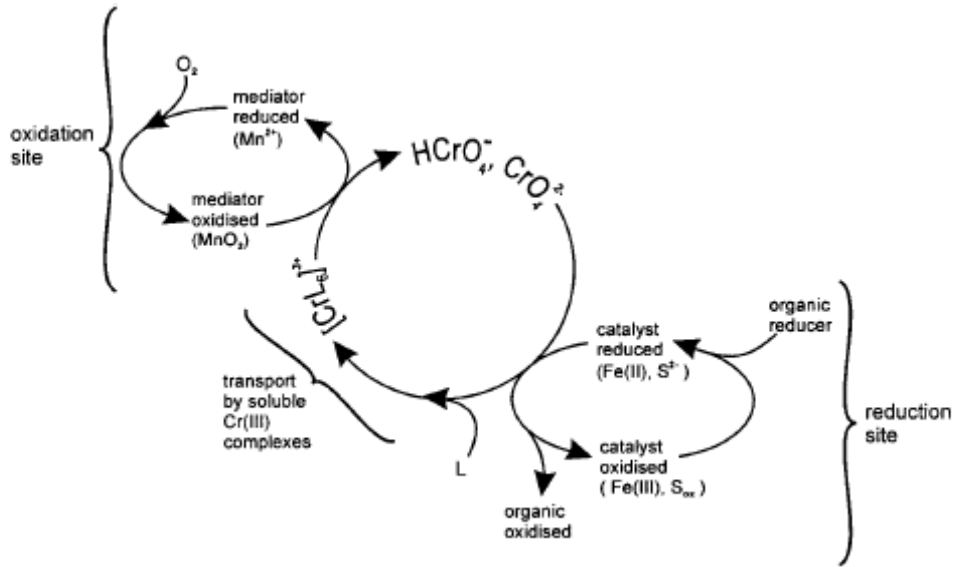
### **1.5 Επιπτώσεις του χρωμίου στα εδάφη, στα νερά και στον αέρα**

Το εξασθενές χρώμιο ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων, το οποίο ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις θεωρείται τοξικό και άκρως επιβλαβές για τον ανθρώπινο οργανισμό και το περιβάλλον. Σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ θεωρείται ρύπος υψηλού κινδύνου (Wielinga et al., 2001).

Στην Ελλάδα αυξάνεται διαρκώς ο αριθμός των περιοχών που έχουν αναγνωρισθεί ως ρυπασμένες με εξασθενές χρώμιο στα εδάφη, στα επιφανειακά και στα υπόγεια ύδατα κυρίως της ευρύτερης περιοχής του Ασωπού, της Εύβοιας και της Αργολίδας. Οι ρύποι που μπορεί να βρίσκονται σε μια περιοχή σχετίζονται τόσο με τις σημερινές δραστηριότητες, όσο και με δραστηριότητες και χρήσεις γης κατά το παρελθόν. Η παρουσία χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον μπορεί να είναι γεωγενούς προέλευσης, καθώς φυσικές πηγές εξασθενούς χρωμίου μπορεί να είναι τα σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα και τα οφιολιθικά συμπλέγματα (Lilli et al., 2014, Panagiotakis et al, 2014). Ωστόσο, η παρουσία χρωμίου στο έδαφος οφείλεται συχνά σε μεταλλευτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες, όπου περιλαμβάνουν την επεξεργασία μεταλλευμάτων στα οποία ο συγκεκριμένος ρύπος αποτελεί είτε το κύριο προς ανάκτηση στοιχείο είτε το δευτερεύον στοιχείο που παραμένει στα υπολείμματα επεξεργασίας. Δραστηριότητες εκτός των μεταλλευτικών, που ενδέχεται να προκαλέσουν ρύπανση των εδαφών από το χρώμιο είναι η συντήρηση ξύλου, τα χρώματα, τα επιμεταλλωτήρια, η διάθεση βιολογική λάσπης, καθώς και η εναπόθεση της τέφρας από την καύση των γαιανθράκων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (Παπασιώπη & Πασπαλιάρης, 2008).

Το χρώμιο βρίσκεται συνήθως στα εδάφη στην τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα, αν και αναφέρονται περιπτώσεις ανίχνευσης και Cr(VI) σε εδάφη στα οποία επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες (IARC, 2012). Η μέση συγκέντρωση ολικού χρωμίου στο στερεό φλοιό της γης εκτιμάται ότι ανέρχεται σε 90 mg/kg. Η μέση και διάμεση τιμή στα εδάφη των ΗΠΑ και της Ευρώπης προσδιορίστηκε σε 37 mg/kg και 60 mg/kg αντίστοιχα (IARC, 2012, Salmiinen, 2005). Τα εδαφικά δείγματα που συλλέχθηκαν στην Ελλάδα στο πλαίσιο της δημιουργίας του Γεωχημικού Άτλαντα της Ευρώπης (Salmiinen, 2005), έδειξαν την παρουσία σημαντικά υψηλότερων συγκεντρώσεων ολικού χρωμίου σε σύγκριση με τις υπόλοιπες Ευρωπαϊκές χώρες. Συγκεκριμένη η διάμεση τιμή των 41 δειγμάτων της Ελλάδας ήταν 222 mg/kg, ενώ η διάμεση τιμή των 848 δειγμάτων από 26 χώρες ήταν 60 mg/kg. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη παρουσία στην Ελλάδα βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου. Το χρώμιο ανιχνεύεται στα πόσιμα νερά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις 2-5 µg/L. Η παρουσία χρωμίου σε συγκεντρώσεις πάνω από 10 µg/L, εκτός από ανθρώπινες δραστηριότητες (απόβλητα βιομηχανίας), μπορεί να οφείλεται και σε φυσική ρύπανση από τα πετρώματα. Η περιεκτικότητα σε χρώμιο του εδάφους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα πετρώματα της περιοχής, με μέσο όρο 40 mg/kg και με τιμές να κυμαίνονται από 5 έως 3000 mg/kg. Στον αέρα βρίσκεται σε συγκεντρώσεις <0,1 µg/m<sup>3</sup>. Μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό της συγκέντρωσης του χρωμίου στα εδάφη 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. Στραγγίσματα από ρυπασμένες περιοχές ενδέχεται να έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις (ATSDR, 2008). Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου και η κινητικότητα/διαλυτότητα του σε

διαφορετικά γεωλογικά υπόβαθρα εξαρτώνται από την κατάσταση οξείδωσης του (Rai et al., 1989).



**Σχήμα 1.7.** Ο οξειδοαναγωγικός κύκλος του Cr στα εδάφη (James and Bartlett 1988 and James 1996)

### 1.6 Αποκατάσταση εδαφών και νερών ρυπασμένων με Cr(VI)

Η αποκατάσταση εδαφών και υδάτων αλλά και η προστασία τους από την ρύπανση αποτελούν αντικείμενα με ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Τα θέματα απορρύπανσης αφορούν την ανάληψη ενεργειών για την περιβαλλοντική αποκατάσταση εδαφών που έχουν ήδη ρυπανθεί, ενώ τα θέματα προστασίας αφορούν τη λήψη μέτρων για να αποφευχθεί η περαιτέρω επέκταση της ρύπανσης από περιοχές που έχουν ρυπανθεί προς άλλες περιοχές. Το κεφάλαιο αυτό επικεντρώνεται στους τρόπους αποκατάστασης των εδαφών που έχουν ήδη ρυπανθεί με εξασθενές χρώμιο.

Η ρύπανση των εδαφών και των υπόγειων νερών ακολούθησε την ανάπτυξη παραγωγικών και στρατιωτικών δραστηριοτήτων, καθώς και την πρακτική της ανεξέλεγκτης διάθεσης αποβλήτων απευθείας στο έδαφος ή και στα επιφανειακά νερά. Η ρύπανση των εδαφών και των υπόγειων νερών άρχισε να αντιμετωπίζεται ως περιβαλλοντική επιβάρυνση με υστέρηση γιατί, αντίθετα με τη ρύπανση της ατμόσφαιρας και των επιφανειακών νερών, η ρύπανση του υπεδάφους δεν γίνεται άμεσα αντιληπτή και επιπλέον εξαπλώνεται με βραδύτερους ρυθμούς. Επίσης με υστέρηση, σε σχέση με την ατμοσφαιρική και την ρύπανση των επιφανειακών υδάτων, θεσπίστηκε, διεθνώς ειδική νομοθεσία.

Τα προβλήματα της ρύπανσης του εδάφους είναι συνήθως τοπικά, και σπάνια ανάγονται σε περιβαλλοντικές προτεραιότητες, εκτός από περιπτώσεις ιδιαίτερα σημαντικών διαρροών ή απόθεσης σημαντικών ποσοτήτων αποβλήτων επί

δεκαετίες. Διεθνώς, το πρόβλημα της ρύπανσης τράβηξε την προσοχή πρώτα στις χώρες που αφενός μεν είχαν σημαντική βιομηχανική δραστηριότητα, αφετέρου δε είχαν ήδη αντιμετωπίσει νομοθετικά και τεχνικά τα πιο επείγοντα προβλήματα της ρύπανσης, όπως των επιφανειακών νερών και της ατμόσφαιρας (Γιδαράκος, και Αϊβαλιώτη, 2005).

Στην Ευρώπη η συνειδητοποίηση και αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης των εδαφών ξεκίνησε από την Ολλανδία στην αρχή της δεκαετίας του 1980. Σήμερα οι διαδικασίες καταγραφής και χαρακτηρισμού των ρυπασμένων χώρων έχουν ολοκληρωθεί σε πολλές Ευρωπαϊκές χώρες, ενώ έχουν υλοποιηθεί ή βρίσκονται σε εξέλιξη πολυάριθμα έργα αποκατάστασης. Ο αριθμός των χώρων στην Ευρώπη που περιέχουν εν δυνάμει ρυπαίνουσες δραστηριότητες ανέρχεται σε περίπου 3 εκατομμύρια. Από αυτούς εκτιμάται ότι είναι πιθανά ρυπασμένοι τα 1,8 εκατομμύρια, και βέβαιη θεωρείται η ρύπανση για την περίπτωση 246 χιλιάδων χώρων. Μέχρι το 2006 είχαν πραγματοποιηθεί έργα αποκατάστασης σε 80,7 χιλιάδες χώρους. Πρέπει να αναφερθεί ότι στην Ελλάδα, η διαδικασία καταγραφής, χαρακτηρισμού και αποκατάστασης των ρυπασμένων χώρων έχει σημαντικά καθυστερήσει.

#### Μέθοδοι αποκατάστασης

Πολλές τεχνολογίες αποκατάστασης έχουν αναπτυχθεί για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τα νερά και τα εδάφη. Η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) και η καταβύθιση του Cr(III), η προσρόφηση σε διάφορα ροφητικά μέσα, η ιοντοεναλλαγή, ο διαχωρισμός με μεμβράνες, η βιολογική και η ηλεκτροχημική αποκατάσταση είναι χημικές και βιολογικές μέθοδοι που έχουν προταθεί ως μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων με Cr(VI) εδαφών και υπογείων υδάτων.

##### **1.6.1.1 Χημικές μέθοδοι**

Κατά την αναγωγή ο δότης ηλεκτρονίων για την μετατροπή του Cr(VI) σε Cr(III), μπορεί να είναι δισθενής σίδηρος, Fe(II), στοιχειακός σίδηρος, Fe(0), Mn(II), S<sup>2-</sup>, CH<sub>4</sub> (μεθάνιο), και διάφορες αναγωγικές οργανικές ενώσεις όπως τα χουμικά οξέα, φουλβικά οξέα και τα αμινοξέα (Palmer, 1991). Εάν στο υπέδαφος υπάρχουν υδροξείδια και οξείδια του μαγγανίου, Mn(III, IV), τα οποία είναι κύρια οξειδωτικά μέσα, τότε ευνοείται η οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI) (Palmer, 1991). Σύμφωνα με τους Palmer και Wittbrodt (1991) η ταχύτητα οξείδωσης του Cr(III) με MnO<sub>2</sub> αυξάνεται με την μείωση του pH και ανάλογα με τον λόγο επιφάνειας/όγκο. Στην ίδια μελέτη διαπιστώθηκε ότι το οξυγόνο (O<sub>2</sub>) δεν επηρεάζει σημαντικά την αντίδραση της οξείδωσης. Η αναγωγή του Cr(VI) προς Cr(III) μπορεί να επηρεάσει το οξειδοαναγωγικό δυναμικό και το pH του υπεδάφους. Οι νέες συνθήκες ευνοούν την καταβύθιση του Cr(III).

### **1.6.1.2 Βιολογικές μετατροπές**

Διάφοροι μικροοργανισμοί συχνά πραγματοποιούν ενζυματικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής ως μέρος των μεταβολικών διεργασιών τους. Το εξασθενές χρώμιο μπορεί επίσης να αναχθεί με αντιδράσεις που συμβαίνουν στις επιφάνειες βακτηρίων (Fein et al., 2002). Ένας τρίτος μηχανισμός για τη αναγωγή του Cr περιλαμβάνει την ενδοκυτταρική καταβύθιση (Cervantes et al. 2001). Ωστόσο, οι περισσότερες μελέτες έχουν εστιάσει στον πρώτο μηχανισμό, όπου το Cr(VI) ανάγεται μεταβολικά παρουσία μεγάλων ποσοτήτων δοτών ηλεκτρονίων. Τα βακτήρια μπορούν να ανάγουν ενζυματικά το Cr(VI) τόσο σε αερόβια όσο και σε αναερόβια περιβάλλοντα. Υπό αναερόβιες συνθήκες, η βιολογική αναγωγή είναι τόσο αργή με αποτέλεσμα να μην είναι ανταγωνιστική η μέθοδος εξυγίανσης. Σε αντίθεση, σε αερόβιες συνθήκες η μικροβιακή αναγωγή έχει γρήγορη κινητική (Fendorf et al. 2001), όπου η συγκέντρωση οξυγόνου στο σύστημα είναι ο πρωταρχικός παράγοντας που επηρεάζει το ποσοστό αναγωγής και ακολουθεί το pH.

### **1.6.1.3 Φυτοαποκατάσταση**

Η φυτοαποκατάσταση επίσης είναι μία άλλη τεχνική, η οποία περιλαμβάνει τρεις κυρίως μηχανισμούς που αντιστοιχούν σε τρεις τεχνικές αποκατάστασης: τη φυτοσταθεροποίηση, τη φυτοσυσσώρευση και τη ριζοδιήθηση. Και οι τρεις τεχνικές εξετάστηκαν τόσο σε εργαστηριακή αλλά και σε πιλοτική κλίμακα (US EPA, 1997). Η φυτοσταθεροποίηση (γνωστή επίσης και ως επί τόπου αδρανολοποίηση ή φυτοακινητοποίηση) αφορά τη χρήση συγκεκριμένων φυτικών ειδών για την ακινητοποίηση του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος μέσω απορρόφησης και συσσώρευσης από τις ρίζες, προσρόφηση στις ρίζες, συμπλοκοποίηση, αναγωγή και καταβύθιση εντός του ριζικού συστήματος με αποτέλεσμα την μείωση της κινητικότητας και τοξικότητας του. Η φυτοσυσσώρευση είναι μια επί τόπου μέθοδος αποκατάστασης, κατά την οποία το Cr προσλαμβάνεται από το έδαφος με τις ρίζες των φυτών και τελικά συσσωρεύεται στα ανώτερα υπέργεια τμήματα των φυτών. Μερικά φυτά μπορεί να συσσωρεύουν πολύ μεγάλες ποσότητες ενός συγκεκριμένου μετάλλου (υπερσυσσωρευτές). Η επιτυχία της φυτοσυσσώρευσης εξαρτάται και από την ικανότητα των φυτών να παράγουν μεγάλες ποσότητες βιομάζας. Επιπλέον, τα φυτά θα πρέπει να είναι ανθεκτικά στους ρύπους, η απορρόφηση των οποίων εξαρτάται και από τη βιοδιαθεσιμότητα τους. Μετά από επαρκή ανάπτυξη των φυτών και τη συσσώρευση μετάλλων, τα φυτά συλλέγονται και απομακρύνονται από το χώρο. Η επεξεργασία, που θα ακολουθηθεί εξαρτάται από την τοξικότητα των βιοσυσσωρευμένων ουσιών. Η πιο συνηθισμένη επεξεργασία είναι η θερμική αποδόμηση ή η ελεγχόμενη αποτέφρωση, ιδιαίτερα στην περίπτωση των βαρέων μετάλλων. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στην παραγόμενη τέφρα, η οποία καταλαμβάνει πολύ μικρό όγκο. Το εξασθενές χρώμιο έχει μεγάλο συντελεστή

εξαγωγής για τον υπερσυσσωρευτή *Indian Mustard* ίσο με 58, ενώ το τρισθενές έχει μόνο 0,1 (Kumar et al., 1995), γεγονός που δείχνει τη δυνατότητα εφαρμογής μεθόδων φυτοσυσσώρευσης για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών με εξασθενές χρώμιο. Η τεχνολογία αυτή βρίσκει εφαρμογή μόνο σε χώρους με χαμηλά έως μέτρια επίπεδα ρύπανσης, επειδή σε υψηλές συγκεντρώσεις τα φυτά δεν έχουν σταθερή ανάπτυξη (Lotfy, 2013, Cervantes et al., 2001). Η ριζοδιήθηση (γνωστή και ως φυτο-διήθηση) είναι μια τεχνική αποτελεσματική σε περιπτώσεις τεχνιτών ή φυσικών υγροτόπων όπου το σύνολο του νερού έρχεται σε επαφή με το ριζικό σύστημα. Γενικά η συγκεκριμένη τεχνολογία είναι εφαρμόσιμη για την κατεργασία μεγάλων όγκων νερού με χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων (της τάξης των ppb).

#### **1.6.1.4 Ηλεκτροαποκατάσταση**

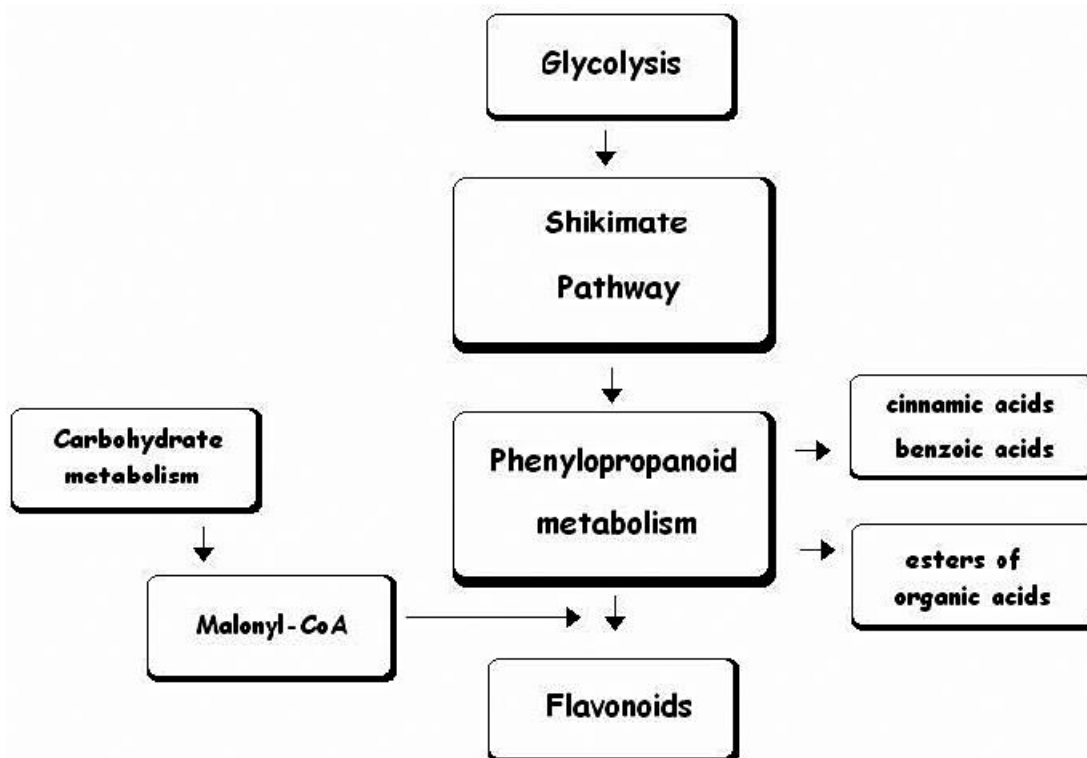
Η εφαρμογή της μεθόδου για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων ξεκίνησε στις αρχές της δεκαετίας του 1980 (Hamnett 1980). Στη μέθοδο αυτή οι υδατοδιαλυτοί ρύποι μετακινούνται μέσα σε ένα πορώδες μέσο όπως τα εδάφη, κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου. Τα φαινόμενα που κυριαρχούν είναι η ηλεκτρομεταφορά (electromigration), η ηλεκτροώσμωση (electroosmosis), καθώς και η διάχυση (diffusion) που οφείλεται στις διαφορές συγκεντρώσεων που δημιουργούνται κατά μήκος του ηλεκτρικού πεδίου. Η ηλεκτροαποκατάσταση είναι μία τεχνολογία η οποία εφαρμόζεται επί τόπου σε βάθη από 3 έως 5m, σε λεπτόκοκκα εδάφη με μικρή υδραυλική διαπερατότητα, εφαρμόζοντας συνεχές και χαμηλής τάσης ηλεκτρικό ρεύμα (50 έως 150V) μεταξύ κατάλληλα κατανομημένων ηλεκτροδίων. Ωστόσο χρησιμοποιείται και για την επεξεργασία ρυπασμένων υπόγειων υδάτων αφού αυτά αντληθούν στην επιφάνεια. Τα μέταλλα εμφανίζονται ως κατιόντα στα διαλύματα και μεταφέρονται κυρίως με ηλεκτρομεταφορά προς τη κάθοδο. Ωστόσο ορισμένα στοιχεία, π.χ. το χρώμιο, και το αρσενικό, απαντώνται ως οξυανιόντα οπότε μεταφέρονται στην άνοδο (Banerjee 1987, Lindgren et al. 1994,). Συγκεκριμένα το Cr(VI) συγκεντρώνεται γύρω από την άνοδο στην υδατική φάση ενώ το Cr(III) στην κάθοδο. Η συγκεκριμένη τεχνική μπορεί επίσης να εφαρμοστεί στην απομάκρυνση και άλλων ανιόντων όπως τα θειικές και κυανιούχες ενώσεις (Runnells και Wahli 1993). Πειραματικές δοκιμές που διεξήχθησαν για την απομάκρυνση μετάλλων όπως Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Νί, Pb, Sn και Zn από άργιλο, τύρφη, και αργιλώδη άμμο (Lageman et al. 1989) ή καολινίτη, μπεντονίτη, και σε μίγμα άμμου/μπεντονίτη (Pamukcu και Wittle, 1994) είχαν σαν αποτέλεσμα τη απομάκρυνση των μετάλλων σε μεγάλα ποσοστά. Οι παράγοντες που βελτιώνουν την απόδοση της μεθόδου είναι η υψηλή υγρασία του εδάφους, η χαμηλή αλατότητα και αγωγιμότητα, καθώς επίσης και οι υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων.



## 2 ΦΑΙΝΟΛΕΣ

### 2.1 Γενικά

Με τον όρο φαινόλες ορίζουμε εκείνες τις χημικές ενώσεις που έχουν ένα ή περισσότερους αρωματικούς δακτύλιους συνδεδεμένους με μία ή περισσότερες υδροξυλικές ομάδες (Dai et al, 2010). Όμως, με τον ορισμό αυτό περιλαμβάνονται και άλλες ενώσεις. Έτσι, προτιμάται ένας ορισμός με βάση τη βιοσύνθεση αυτών των ενώσεων. Απαντώνται κυρίως στα φυτά ως δευτερογενείς μεταβολίτες, δηλαδή προϊόντα του μεταβολισμού των φυτών. Ο ρόλος τους στα φυτά είναι η προστασία από παθογόνα μικρόβια και από φυτοφάγους οργανισμούς όπως τα έντομα, η προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία και η βοήθεια στην αναπαραγωγή, στην θρέψη και στην ανάπτυξη. Παράλληλα οι φαινόλες έχουν βοηθήσει τα φυτά στην εξέλιξή τους (Quideau et al., 2011). Κάποια φαινολικά συστατικά όπως το κινναμωμικό οξύ αναφέρονται ως φαινόλες, αν και δεν περιέχουν υδροξυλομάδα σε βενζολικό δακτύλιο, το οποίο είναι το χαρακτηριστικό των φαινολών. Οι φαινόλες υπάρχουν στο περιβάλλον και προέρχονται τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Ωστόσο αρκετές φαινόλες έχουν τοξικές επιδράσεις σε χαμηλές συγκεντρώσεις και υπάρχουν στην λίστα του EPA που αφορά τους κύριους ρύπους.



Σχήμα 2.1. Στάδια βιοσύνθεσης προς σχηματισμό των κύριων ομάδων φαινολών

Οι φαινολικές ενώσεις είναι πολύ δραστικές, λόγω του όξινου χαρακτήρα των υδροξυλικών ομάδων και των πυρηνόφιλων ιδιοτήτων των φαινολικών δακτυλίων. Χρησιμοποιούνται συχνά στις βιομηχανικές διεργασίες.

Οι φαινολικές ενώσεις κατατάσσονται σε διάφορες ομάδες με κύριο κριτήριο τον αριθμό των ατόμων στοιχειακού άνθρακα σε συνδυασμό με τη δομή του κύριου φαινολικού σκελετού, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.1. Ομάδες φαινόλων με βάση την κύρια ανθρακική αλυσίδα.

Ομάδα φαινολικών	Σκελετός
Απλές φαινόλες	C6
Βενζοϊκά οξέα	C6-C1
Φαυνολοξικά οξέα	C6-C2
Υδροξυκιναμμωνικά οξέα, Φαιλυλοπροπένια, Κουμαρίνες, Χρωμόνες	C6-C3
Ναφθοκινόνες	C6-C4
Ξανθόνες	C6-C1-C6
Στιλβένια, Ανθρακινόνες	C6-C2-C6
Φλαβονοειδή: φλαβόνες, φλαβονόλες, φλαβονονόνες, φλαβανόνες, ανθοκυάνες, φλαβανόλες, χαλκόνες	C6-C3-C6
Λιγνάνες	(C6-C3) <sub>2</sub>
Διφλαβονοειδή	(C6-C3-C6) <sub>2</sub>
Λιγνίνες	(C6-C3) <sub>n</sub>
Πολυμερή φλαβονοειδή	C6

Οι βασικές κατηγορίες των φαινόλων είναι τα φαινολικά οξέα, τα φλαβονοειδή, οι ταννίνες, οι λιγνάνες και τα στιλβένια. Τα φαινολικά οξέα διαχωρίζονται σε παράγωγα του βενζοϊκού και του κινναμμωνικού οξέος. Η βασική ομάδα των φλαβονοειδών αποτελείται από ένα ανθρακικό σκελετό με 15 άτομα άνθρακα που κατανέμονται σε 3 δακτυλίους (Dai et al., 2010). Τα φλαβονοειδή διακρίνονται περαιτέρω σε 6 υποομάδες με διαφοροποίηση στον οξειδωτικό βαθμό του κεντρικού δακτυλίου. Αυτές είναι οι φλαβόνες, οι φλαβανόλες, οι φλαβανόνες, οι φλαβαν-3-όλες, οι ανθοκυανίνες και οι ισοφλαβόνες. Οι ανθοκυανίνες είναι υπεύθυνες για το χρώμα κάποιων φρούτων και λαχανικών.

Οι ταννίνες χωρίζονται σε υδρολυόμενες και συμπυκνωμένες. Οι υδρολυόμενες ταννίνες αποτελούνται από μία πολυόλη που έχει εστεροποιηθεί με γαλλικό οξύ είτε με εξαυδροδιφαινικό οξύ. Οι συμπυκνωμένες ταννίνες η προανθοκυανιδίνες είναι oligομερείς ή πολυμερείς των φλαβαν-3-όλων και ενώνονται με ενδοφλαβονικούς δεσμούς. Τα λιγνάνια και τα στιλβένια είναι πιο σπάνιες ενώσεις.

Ο όρος πολυφαινόλες χρησιμοποιείται ευρέως και μερικές φορές λανθασμένα για τον χαρακτηρισμό των ενώσεων με μεγάλο αριθμό αρωματικών δακτυλίων ενωμένων με υδροξυλομάδες. Οι αυθεντικές πολυφαινόλες όμως, όπως τις έχουν ορίσει οι White, Bate-Smith, Swain και Haslam (WBSSH) είναι αυτές οι

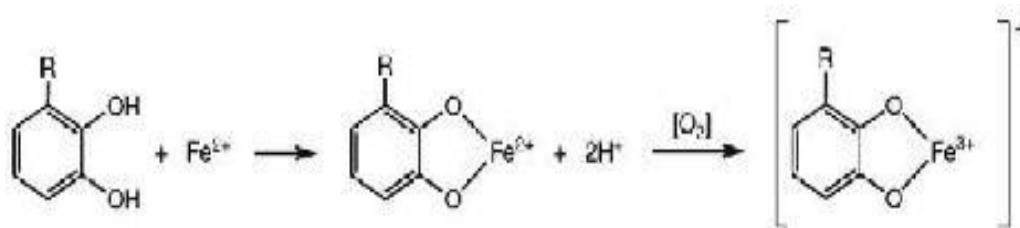
υδατοδιαλυτές ουσίες που έχουν μοριακή μάζα 500-4000 Da, και έχουν 12-16 φαινολικά υδροξύλια πάνω σε 5-7 αρωματικούς δακτυλίους ανά 1000 Da. Επί πλέον πρέπει να παρουσιάζουν τις συνήθεις αντιδράσεις των φαινολών και να καταβυθίζουν κάποιες χαρακτηριστικές πρωτεΐνες. Με βάση αυτά τα κριτήρια οι αυθεντικές πολυφαινόλες είναι οι υδρολυόμενες ταννίνες, οι συμπυκνωμένες ταννίνες και οι φλοροταννίνες (ειδική κατηγορία συμπυκνωμένων ταννινών) (Quideau et al., 2011).

## 2.2 Ιδιότητες Φαινολών

Ορισμένες από τις βασικές ιδιότητες των φαινολών αφορούν τη χημική τους δομή και συμπεριφορά. Το πρώτο που μπορεί να παρατηρηθεί είναι ότι ο αρωματικός δακτύλιος, ο οποίος είναι υδρόφοβος, δίνει την δυνατότητα σχηματισμού δεσμών van der Waals ενώ η συνδεδεμένη υδροξυλομάδα η οποία είναι υδροφιλική και παράλληλα πολική δημιουργεί δεσμούς υδρογόνου και δίνει την δυνατότητα αλληλεπίδρασης διπόλου - διπόλου. Έτσι οι φαινόλες είναι ικανές να ενωθούν και να αλληλεπιδράσουν με μία ποικιλία μορίων, μεταξύ των οποίων και με πρωτεΐνες.

Οι φαινόλες (Ph) συμπεριφέρονται σαν οξέα χάνοντας το κατιόν υδρογόνου που περιέχεται στην υδροξυλομάδα με την αντίδραση  $\text{PhOH} \rightleftharpoons \text{PhO}^- + \text{H}^+$ . Όταν χάνεται το κατιόν υδρογόνου η φαινόλη γίνεται πιο νουκλεοφιλική, δηλαδή έχει μεγαλύτερη τάση να δώσει ηλεκτρόνιο είτε από τον άνθρακα είτε από το οξυγόνο ενθαρρύνοντας έτσι ιοντικές αντιδράσεις. Παράλληλα μπορούν να δράσουν και ως ηλεκτροφιλικές (μετά την απόσπαση του ατόμου υδρογόνου) αλληλεπιδρώντας με νουκλεοφιλικές πρωτεΐνες. Λόγω της χαμηλής ενέργειας που απαιτείται για την διάσπαση του δεσμού O-H στις φαινόλες, είναι εύκολη η δημιουργία ελεύθερης ρίζας (PhO.) όταν αποσπασθεί το υδρογόνο. Επί πρόσθετα, το φαινολικό ανιόν οξειδώνεται χάνοντας ένα ηλεκτρόνιο δημιουργώντας ελεύθερη ρίζα η οποία όμως είναι σχετικά σταθερή. Από αυτό το σημείο οι φαινόλες ολιγομερίζονται ή πολυμερίζονται δημιουργώντας δεσμούς άνθρακα-οξυγόνου ή άνθρακα-άνθρακα.

Ακόμη λόγω της παρουσίας 2 ή και περισσότερων γειτονικών υδροξυλομάδων οι πολυφαινόλες μπορούν να δημιουργούν χηλικές ενώσεις με μέταλλα (σχήμα 10). Οι χηλικές αυτές ενώσεις διευκολύνουν την πρόσληψη των θρεπτικών ιχνοστοιχείων, όπως τα Ca, Mg, Mn, Fe και Cu, από τα φυτά. Επιπλέον οι πολυφαινόλες συμβάλλουν στην προστασία των οργανισμών από την ακτινοβολία UV-B που είναι καταστρεπτική για το DNA. Συγκεκριμένα, ενώ ο αρωματικός δακτύλιος στο νερό απορροφά ακτινοβολία μήκους κύματος 254 nm, η φαινολική ομάδα λόγω της διαφοροποίησης των δεσμών μετατοπίζει τη μέγιστη απορρόφηση σε μεγαλύτερη τιμή μήκους κύματος, δηλ. 270 nm, και με την παρουσία ενός επιπρόσθετου υδροξυλίου σε κατάλληλες θέσεις το μέγιστο της απορρόφησης βρίσκεται στα 280-320nm (που είναι η περιοχή της βλαπτικής ακτινοβολίας UV-B) (Quideau et al, 2011).



**Σχήμα 2.2.** Δημιουργία χηλικής ένωσης φαινόλης και  $Fe^{2+}$  (Dai et al.,2010)

Ακόμη, πολλές πολυφαινόλες έχει δειχθεί ότι έχουν σημαντικές βιολογικές ιδιότητες. Μεταξύ αυτών είναι η εκκαθάριση ελευθέρων ριζών (free radical scavengers). Οι ελεύθερες ρίζες, και ειδικότερα αυτές που σχετίζονται με το οξυγόνο, εμπλέκονται σε μια σειρά από παθολογικές καταστάσεις, όπως καρδιαγγειακές παθήσεις, παθήσεις του οφθαλμού, του αναπνευστικού συστήματος, των νεύρων, αυτοάνοσα νοσήματα, ενώ επίσης έχει αναφερθεί ότι σχετίζονται με την εξέλιξη του καρκίνου και την γήρανση. Η φυσιολογική αντιοξειδωτική προστασία που αναπτύσσει ο οργανισμός αποτελεί έναν από τους αποτελεσματικότερους μηχανισμούς κατά των επιβλαβών αλλοιώσεων που προκαλούν οι ελεύθερες ρίζες. Έτσι, η επιτυχής λειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το επίπεδο πρόσληψης φυσικών αντιοξειδωτικών μέσω διατροφής. Πρόσληψη δηλαδή ουσιών που εύκολα 'εκκαθαρίζουν' τις δραστικές ελεύθερες ρίζες, με παγίδευσή τους και μετατροπή τους σε ανενεργά συστατικά. Το αντιοξειδωτικό είναι συχνά ο εύκολος δότης υδρογόνου. Επίσης, οι πολυφαινόλες δεσμεύουν μέταλλα, και δρουν και με αυτό τον τρόπο ως αντιοξειδωτικά. Με βάση τα παραπάνω, φαινολικές ενώσεις μπορεί να είναι χρήσιμες από την άποψη υγείας του ανθρώπου ως φάρμακα και αντιβιοτικά. Επίσης, είναι χρήσιμες από την άποψη της συντήρησης των τροφίμων ως αντιοξειδωτικά και αντιμικροβιακά.

Ως ελεύθερες ρίζες ορίζεται κάθε άτομο ή μόριο με ασύζευκτο ηλεκτρόνιο στην εξωτερική στοιβάδα. Ελεύθερες ρίζες προκύπτουν με οξειδοαναγωγή ή ομόλυση. Οι ελεύθερες ρίζες προκαλούν, υπεροξείδωση λιπιδίων, μετουσίωση και διάσπαση πρωτεϊνών, μεταλλάξεις και διάσπαση DNA, τροποποιήσεις και διάσπαση υδατανθράκων. Συμβαίνουν αλυσιδωτές αντιδράσεις και ο τερματισμός συμβαίνει είτε με αντίδραση ελευθέρων ριζών μεταξύ τους είτε με ένωση (αντιοξειδωτικό) που σχηματίζει σταθερή ρίζα. Το μοριακό οξυγόνο ανάγεται προς νερό, με τη κυτοχρωμική οξειδάση, που είναι το τελευταίο ένζυμο της αναπνευστικής αλυσίδας. Με τον τρόπο αυτό, υπό φυσιολογικές συνθήκες, καταναλώνεται περίπου το 98 % του λαμβανόμενου οξυγόνου. Όμως, ένα μικρό ποσοστό οξυγόνου, περίπου 2 %, ανάγεται ακόμη και υπό φυσιολογικές συνθήκες προς ανιόν σουπεροξειδίου, υπεροξείδιο του υδρογόνου, ρίζα υδροξυλίου. Αυξημένη παραγωγή αυτών των

ενδιάμεσων μορφών της αναγωγής του οξυγόνου θεωρείται υπεύθυνη για μια πλειάδα παθολογικών καταστάσεων στους αερόβιους οργανισμούς.

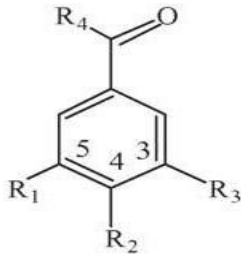
$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 4H_2O$  (αναγωγή του μοριακού οξυγόνου προς νερό)

$O_2 \rightarrow O_2^{\cdot-} \rightarrow H_2O_2 \rightarrow \cdot OH \rightarrow H_2O$  (αναγωγή του μοριακού οξυγόνου σε ανιόν σουπεροξειδίου, υπεροξειδίο του υδρογόνου, ρίζα υδροξυλίου)

Τέλος, έχουν βρεθεί σε υδάτινα ρεύματα με απόβλητα μίξεις του Cr(VI) και φαινολικών παραγώγων. Στη βιομηχανία προϊόντων ξύλου χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες από πισσέλαιο, κρεζόλες, χλωροφαινόλες και Cr-Cu-As για τη συντήρηση των ξύλων. Στη βυρσοδεψία χρησιμοποιούνται πολλές από τις παραπάνω ενώσεις (φαινόλες, χλωροφαινόλες, άλατα του εξασθενούς χρωμίου) ως παράγοντες βαφής. Ακόμη, όταν φαινολικά παράγωγα δεν αντιδρούν με το εξασθενές χρώμιο, το Cr(VI) μπορεί να αντιδράσει με κύριες φαινολικές ομάδες σε φυσική οργανική ύλη (NOM-natural organic matter). Η NOM μπορεί να είναι η κύρια πηγή ηλεκτρονίων για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε πολλά εδάφη και ύδατα.

### 2.3 Γαλλικό Οξύ

Το γαλλικό οξύ είναι μία φυτική φαινόλη που υπάρχει στη φύση και θεωρείται ισχυρό αντιοξειδωτικό όταν υπάρχει σε αιωρήματα γαλακτωμάτων ή συστήματα λιπιδίων (Madsen & Bertelsen, 1995; Nakatani, 1992) με αντιμεταλλαξιογόνο δράση. Χρησιμοποιείται στο επεξεργασμένο φαγητό, στην αισθητική καθώς και στα υλικά για τη συσκευασία τροφής αφού εμποδίζει αφενός την ταγγάδα που προκαλείται από την υπεροξειδωση των λιπιδίων και αφετέρου την φθορά. Είναι το ίδιο αποτελεσματικό όσο και η τοκοφερόλη και ομόλογες χημικές ενώσεις όπως η Trolox και ακόμη πιο αποτελεσματικό απο αρκετά υδατοδιαλυτά αντιοξειδωτικά όπως το AA ή αλλιώς ασκορβικό οξύ (Cholbi, Pays, & Alcaraz, 1991). Το γαλλικό οξύ ονομάζεται έτσι εμπειρικά ενώ στην κατα IUPAC ονοματολογία αναφέρεται ως 3,4,5-τριυδροξυβενζοϊκό οξύ.



1. Gallic acid  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{OH}$
2. 5-Hydroxy-3,4-dimethoxybenzoic acid  $R_2 = R_3 = \text{OCH}_3$ ;  $R_1 = R_4 = \text{OH}$
3. Syringic acid  $R_1 = R_3 = \text{OCH}_3$ ;  $R_2 = R_4 = \text{OH}$
4. 3,4,5-Trimethoxybenzoic acid  $R_1 = R_2 = R_3 = \text{OCH}_3$ ;  $R_4 = \text{OH}$
5. Methyl gallate  $R_1 = R_2 = R_3 = \text{OH}$ ;  $R_4 = \text{CH}_3$
6. n-Propyl gallate  $R_1 = R_2 = R_3 = \text{OH}$ ;  $R_4 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
7. n-Octyl gallate  $R_1 = R_2 = R_3 = \text{OH}$ ;  $R_4 = (\text{CH}_2)_7 \text{CH}_3$
8. n-Dodecyl gallate  $R_1 = R_2 = R_3 = \text{OH}$ ;  $R_4 = (\text{CH}_2)_{11} \text{CH}_3$

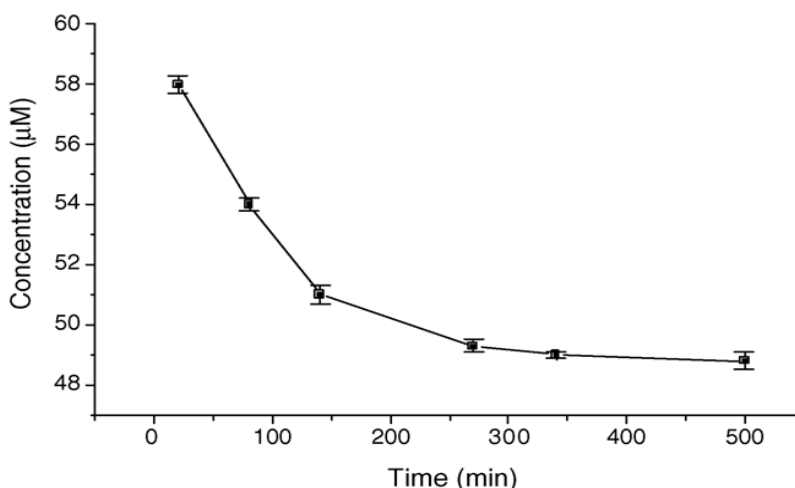
**Σχήμα 2.3.** Η δομή του γαλλικού οξέος και των παραγώγων του

Το γαλλικό οξύ και τα παράγωγά του υπάρχουν ευρέως στη χλωρίδα και αντιπροσωπεύουν μία μεγάλη ομάδα των φυτικών δευτερογενών πολυφαινολικών μεταβολιτών, επομένως και φυσικών αντιοξειδωτικών. Είναι αναπόφευκτα συστατικά των φαγητών και ποτών φυτικής προέλευσης, όπως το τσάι. Στις Η.Π.Α για παράδειγμα, η ημερήσια ποσότητα γαλλικού οξέος που προσλαμβάνεται από τις τροφές είναι περίπου 1g. Πολλές φορές ορισμένοι εστέρες γαλλικού οξέος χρησιμοποιούνται σαν πρόσθετα στα τρόφιμα για να αποφευχθούν οξειδώσεις σε αυτά. Ακόμη έχει βρεθεί πως παράγωγα γαλλικού οξέος σε πολλά φυτικά φάρμακα έχουν μία σειρά από βιολογικές και φαρμακευτικές δράσεις, όπως για παράδειγμα την εξουδετέρωση ελεύθερων ριζών (Kanai and Okano, 1998; Dwibedy et al., 1999), inducing apoptosis of cancer cells (Sakagami et al., 1997; Serrano et al., 1998; Saeki et al., 2000) αναστέλλουν την οξείδωση του σκουαλενίου (Abe et al., 2000) κ.ά.

## 2.4 Ιδιότητες παραγώγων του γαλλικού οξέος

Η υδροφοβικότητα των μορίων των παραγώγων του γαλλικού οξέος υπολογίστηκε από τη λογαριθμική κλίμακα του συντελεστή πρότυπης κατανομής ( $\log P$ ) (Andersson and Schrader, 1999). Βρέθηκε πως όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του  $\log P$  τόσο μεγαλύτερη είναι η υδροφοβικότητα των μορίων. Σύμφωνα με αυτή την έρευνα, για να μελετηθούν οι πολυφαινόλες χρειάστηκαν 400-500min επώασης των μορίων, ώστε να προσεγγίσουν την ισορροπία κατανομής νερού/οκτανόλης. Στο σχήμα φαίνεται ο χρόνος συναρτήσει της συγκέντρωσης για την υδατική φάση του γαλλικού οξέος. Ο υπολογισμένος χρόνος ισορροπίας έρχεται σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις από τις αντίστοιχες βιβλιογραφίες (Andersson and Schrader, 1999). Για να εξασφαλιστεί η ισορροπία σε αυτή την έρευνα άφησαν 800min για τη

διεργασία κατανομής και τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στον πίνακα. Είναι προφανές πως η τιμή του logP αυξάνεται σχεδόν γραμμικά σε συνάρτηση με το βαθμό μεθυλίωσης των φαινολικών υδροξυλίων ομάδων του γαλλικού οξέος. Επίσης, όσον αφορά τους εστέρες του γαλλικού οξέος, οι τιμές του logP αυξάνονται εκθετικά σε σχέση με το μήκος των αλυσίδων ακυλίου. Έτσι, συγκρίνοντας τις τιμές του logP, η εστεροποίηση των καρβοξυλικών ομάδων του γαλλικού οξέος επιδρά σημαντικότερα στις τιμές του logP από ότι η επιδρά η μεθυλίωση των ομάδων υδροξυλίων του.



**Σχήμα 2.4.** Κατανομή γαλλικού οξέος σε σύστημα νερού-οκτανόλης σε συνάρτηση με το χρόνο

**Πίνακας 2.2.** Συντελεστές κατανομής των πολυφαινολών σε σύστημα οκτανόλης-νερού

Polyphenols	P-values	logP
Gallic acid	0.29 ± 0.04	-0.53 ± 0.05
Syringic acid	0.91 ± 0.05	-0.04 ± 0.02
5-Hydroxyl-3,4-dimethoxybenzoic acid	1.18 ± 0.05	0.07 ± 0.02
3,4,5-Trimethoxybenzoic acid	1.64 ± 0.10	0.21 ± 0.03
Methyl gallate	6.29 ± 0.15	0.79 ± 0.01
n-Propyl gallate	8.6 ± 0.32	0.93 ± 0.02
n-Octyl gallate	131.3 ± 24.7	2.11 ± 0.08
n-Dodecyl gallate	179.7 ± 25.4	2.25±0.06

### 3 ΟΞΕΙΔΩΣΗ-ΑΝΑΓΩΓΗ ΧΡΩΜΙΟΥ

#### 3.1 Γενικά για την οξείδωση και αναγωγή

Οξείδωση σύμφωνα με παλιότερη άποψη είναι η πρόσληψη οξυγόνου από μία ουσία ή η αφαίρεση οξυγόνου από αυτή. Αναγωγή είναι η αφαίρεση ή η πρόσληψη υδρογόνου από μία ουσία. Συνεπώς οξειδωτικά θα είναι τα σώματα που έχουν τη δυνατότητα να «δώσουν» οξυγόνο ή να «αφαιρέσουν» υδρογόνο και αναγωγικά εκείνα που έχουν τη δυνατότητα να «αφαιρέσουν» οξυγόνο ή να «δώσουν» υδρογόνο. Δηλαδή, παλιότερα η οξείδωση και η αναγωγή ήταν αντιδράσεις που συνδέοταν άρρηκτα με την ύπαρξη οξυγόνου ή υδρογόνου (Μανουσάκης Γ.Ε., (1980), Γενική και Ανόργανη Χημεία). Υπάρχουν όμως αντιδράσεις που μοιάζουν μακροσκοπικά πάρα πολύ με τις αντιδράσεις οξείδωσης, χωρίς σε αυτές να μετέχει οξυγόνο, όπως π.χ η οξείδωση ελάσματος χαλκού σε ατμόσφαιρα χλωρίου και γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση:



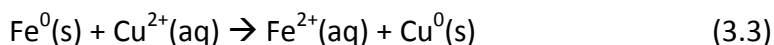
Κατά την ένωση του χαλκού με το χλώριο, αποβάλλεται θερμότητα και φως. Δηλαδή, μακροσκοπικά η αντίδραση είναι ίδια με την καύση (οξείδωση) του ελάσματος του χαλκού σε ατμόσφαιρα οξυγόνου και πραγματοποιείται η παρακάτω αντίδραση :



Εκτός από τα μακροσκοπικά φαινόμενα, κοινό χαρακτηριστικό των αντιδράσεων (3.1) και (3.2) είναι η μεταβολή δηλαδή του αριθμού οξείδωσης των ατόμων. Σήμερα και οι δύο αντιδράσεις θεωρούνται αντιδράσεις οξείδωσης-αναγωγής. Δηλαδή, σύμφωνα με τα παραπάνω αντιδράσεις οξείδωσης ή αναγωγής χαρακτηρίζονται οι αντιδράσεις εκείνες κατά τις οποίες μεταβάλλεται ο αριθμός οξείδωσης ορισμένων ατόμων.

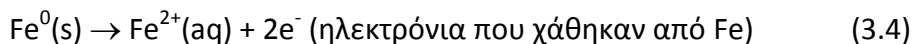
Όμως για να αλλάξει ο αριθμός οξείδωσης ενός ατόμου χρειάζεται να αυξηθεί ή να ελαττωθεί ο αριθμός των ηλεκτρονίων του, για αυτό συμπεραίνεται ότι η οξείδωση ή η αναγωγή τελικώς είναι θέμα μετακίνησης ηλεκτρονίων. Το άτομο ή η ένωση που χάνει ηλεκτρόνια οξειδώνεται, ενώ αυτή που προσλαμβάνει ανάγεται. Επειδή όμως τα ηλεκτρόνια που θα φύγουν από μία ένωση θα πάνε σε κάποια άλλη, είναι φανερό ότι ταυτοχρόνως υπάρχει και οξείδωση και αναγωγή.

Για την περιγραφή των αντιδράσεων οξείδωσης-αναγωγής χρησιμοποιείται ειδική αναλογία. Για παράδειγμα στην τελική ιοντική εξίσωση (3.3) :





Η εξίσωση αυτή μπορεί να διατυπωθεί υπό μορφή δύο ημιαντιδράσεων. Ημιαντίδραση είναι το ένα από τα δύο μέρη μιας αντίδρασης οξειδωσης-αναγωγής, της οποίας το ένα μέρος περιλαμβάνει την απώλεια ηλεκτρονίων (ή την αύξηση του αριθμού οξειδωσης) και το άλλο την απόκτηση ηλεκτρονίων (ή την ελάττωση του αριθμού οξειδωσης). Οι ημιαντιδράσεις για την εξίσωση (3.3) είναι :



Δηλαδή η οξείδωση και η αναγωγή είναι ένα ταυτόχρονο φαινόμενο που είναι πλέον γνωστό ως οξειδοαναγωγή (redox).

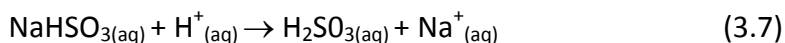
Οξειδωτικό μέσο είναι η οντότητα η οποία οξειδώνει μία άλλη οντότητα , ενώ η ίδια ανάγεται. Ομοίως, αναγωγικό μέσο είναι η οντότητα η οποία ανάγει μία άλλη οντότητα, ενώ η ίδια οξειδώνεται. Στην εξίσωση (3.3) το ιόν του δισθενούς χαλκού είναι το οξειδωτικό μέσο, ενώ ο μεταλλικός σίδηρος το αναγωγικό μέσο.

### 3.2 Οξειδοαναγωγή χρωμίου

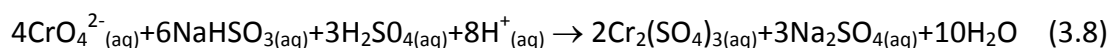
Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές είναι ιδιαίτερα σημαντική και κλασσική μέθοδος αποκατάστασης ρυπασμένων υδάτων λόγω των επιπτώσεων του Cr(VI) σε περιβάλλον, οικοσύστημα και οργανισμούς. Μερικές ενώσεις που έχουν μελετηθεί για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι οι εξής:

#### Ενώσεις θείου

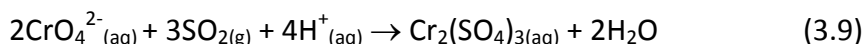
Τα πιο κοινά αναγωγικά μέσα που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία για την αποκατάσταση βιομηχανικών υδάτων (π.χ. έκπλυσης) που περιέχουν χρωμικά άλατα είναι το διοξείδιο του θείου ή το όξινο θειώδες νάτριο. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου και η καταβύθιση του ως υδροξείδιο του τρισθενούς χρωμίου επιτυγχάνεται με το θειώδες οξύ, το οποίο σχηματίζεται όπως φαίνεται και στις παρακάτω αντιδράσεις.



Σύμφωνα με την στοιχειομετρία της αντίδρασης (3.7) 3kg όξινου θειώδους νατρίου αντιδρούν με 2-3kg θειϊκού οξέος ώστε να αναχθεί 1kg εξασθενούς χρωμίου. Η παρακάτω αντίδραση πραγματοποιείται σχεδόν αυθόρμητα σε τιμή pH ίση με 2.5.



Η ακόλουθη κατεργασία με υδροξείδιο του νατρίου προκαλεί καταβύθιση του τρισθενούς χρωμίου όπως φαίνεται και στην αντίδραση.

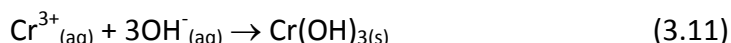


Μετά την αναγωγή τα λύματα καθαρίζονται με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή πολτό υδροξειδίου του ασβεστίου για την εξουδετέρωση της οξύτητας και την καταβύθιση του χρωμίου. Η χρήση διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου συνίσταται για να μειωθεί ο σχηματισμός ιλύος στο ελάχιστο.

Ένα από τα κύρια προβλήματα που προκύπτουν από την εφαρμογή αυτής της μεθόδου είναι η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ιλύος. Η ίλυς παρουσιάζει δυσκολίες στη διαχείριση, στη μεταφορά και στην τελική απόθεση καθώς και στο κόστος που δημιουργείται. Έτσι, νέες τεχνικές αναπτύσσονται ώστε να αντιμετωπιστούν αυτά τα προβλήματα.

### Άλατα σιδήρου

Όταν ο σίδηρος χρησιμοποιείται ως μέσο αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, η αντίδραση πραγματοποιείται συνήθως σε όξινες συνθήκες. Σε χαμηλές τιμές pH, ο σίδηρος Fe(II και III) σε υδατικά διαλύματα εμφανίζεται ως ελεύθερα ιόντα. Ο χλωριούχος δισθενής σίδηρος (FeCl<sub>2</sub>) και ο θειικός δισθενής σίδηρος (FeSO<sub>4</sub>) χρησιμοποιούνται συχνά για την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) και στη συνέχεια καταβύθιση του με τη μορφή μικτού υδροξειδίου σιδήρου χρωμίου.



Ο Fe(II) εμφανίζεται στα υδατικά διαλύματα ως ελεύθερο ιόν για τιμές pH μέχρι και 4.7. Ωστόσο, τα ιόντα του τρισθενούς σιδήρου για να παραμείνουν στο διάλυμα απαιτούν πιο όξινες συνθήκες.

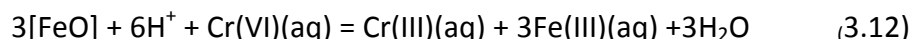
Σε αρκετές μελέτες, οι έρευνες δείχνουν πως ο βαθμός αναγωγής είναι υψηλότερος σε χαμηλές τιμές pH. Αυτό πιθανώς οφείλεται στη κατανομή φορτίου και στις χωρικές αλλαγές όταν τα υδροσύμπλοκα αρχίζουν να εμφανίζονται στο σύστημα. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με πρόσφατες μελέτες στις οποίες η κινητική της αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III) φαίνεται να είναι αργή σε τιμή pH ίση με 3.7 και σε κάποιες περιπτώσεις παραμένει σταθερή για μήνες ή ακόμη και για χρόνια. Για να αυξηθεί η αντίδραση αναγωγής σε υδατικά διαλύματα απαιτούνται τιμές pH μικρότερες του 3.

Σύγχρονες μέθοδοι αναγωγής του Cr(VI) είναι η χημική αναγωγή σε τρισθενές σε όξινες συνθήκες με καταβύθιση αλκαλίων. Τα αναγωγικά μέσα είναι συνήθως ο θειικός σίδηρος ή το θειώδες νάτριο. Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι αναγωγής εμφανίζουν και κάποια ελλειμματικά στοιχεία. Όταν ο θειικός σίδηρος χρησιμοποιείται ως αναγωγικό μέσο, το υδροξείδιο του σιδήρου παράγεται ως στερεό απόβλητο και άρα απαιτεί περαιτέρω επεξεργασία και διάθεση της ιλύος. Όταν το θειώδες νάτριο χρησιμοποιείται ως αναγωγικό μέσο, το δειοξείδιο του θείου που σχηματίζεται σε όξινες συνθήκες μπορεί να προκαλέσει ατμοσφαιρική ρύπανση καθώς είναι τοξικό, δύσσομο και πτητικό.

Σε αντίθεση με το  $H_2S$ , οι οργανικές ενώσεις και ο  $Fe(II)$  είναι επίσης σημαντικά αναγωγικά μέσα για το  $Cr(VI)$ . Επίσης, έχει μελετηθεί η σχέση του pH στην αναγωγή του  $Cr(VI)$  με αρκετές οργανικές ενώσεις όπως ασκορβικό οξύ, υδροξυλαμίνη, χουμικό οξύ και φορμαλδεύδη αλλά δεν μετρήθηκε ο ρυθμός αναγωγής ( Nakayama et al. 1981). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το ασκορβικό οξύ και η υδροξυλαμίνη μπόρεσαν και ανήγαγαν το  $Cr(VI)$  με τιμή pH σαν αυτή που έχουν τα θαλάσσια ύδατα, παρόλο που τα επίπεδα των συγκεντρώσεων ήταν σημαντικά υψηλότερα από εκείνα που επικρατούν σε περιβαλλοντικές μήτρες.

Τα χουμικά οξέα συμπεριφέρονται ως αποτελεσματικά αναγωγικά μέσα για το  $Cr(VI)$  μόνο σε πολύ όξινο pH (Eckert et al., 1990; Wittbrodt and Palmer, 1995). Έχει βρεθεί πως η αναγωγή του  $Cr(VI)$  με έναν αριθμό χαμηλού μοριακού βάρους χημικές ενώσεις (συμπεριλαμβανομένων και υποκατάστατα καρβοξυλικών οξέων και φαινόλων) καταλύεται από επιφάνειες οξειδίων (Deng and Stone, 1996). Αυτή η καταλυτική επίδραση επιφάνειας, η οποία μένει να αποδειχθεί και για ενώσεις με μεγάλο μοριακό βάρος όπως για παράδειγμα τα χουμικά υλικά, ελάττωσε στις μισές φορές το χρόνο αναγωγής του  $Cr(VI)$  από εκατοντάδες ημερών σε δεκάδες και στη συνέχεια σε εκατοντάδες ώρες.

Ο  $Fe(II)$  είναι ένα σημαντικό υποψήφιο αντιδραστήριο για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε φυσικά περιβαλλοντικά συστήματα στα οποία βιολογικές και φωτοχημικές διαδικασίες οξείδωσης οργανικής ύλης συμβάλλουν στην παραγωγή του δισθενούς σιδήρου (Kieber and Helz, 1992; Kaczynski and Kieber, 1993; Hug et al., 1997; Pettine et al., 1998). Η διάβρωση ορυκτών που περιέχουν δισθενή σίδηρο (όπως βιοτίτης, αιματίτης και μερικοί άργιλοι) και μερικά βιομηχανικά απόβλητα παράγουν ιόντα  $Fe(II)$ . Αυτά τα ιόντα μπορούν να συμβάλλουν στην αναγωγή του  $Cr(VI)$  σε  $Cr(III)$ . Η διαδικασία αναγωγής περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα λόγω βιοτίτη ή αιματίτη:



Η διαδικασία της αναγωγής του  $Cr(VI)$  από  $Fe(II)$  ολοκληρώνεται μέσα σε δύο λεπτά. Τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης είναι  $Fe(III)/Cr(III)$  σε όξινα διαλύματα (Stollenwerk and Grove, 1985) και πιθανώς  $Cr(OH)_3(s)$  σε ουδέτερες έως αλκαλικές συνθήκες εξαιτίας της αρκετά χαμηλής σταθερότητας του  $Fe(OH)_3(s)$  (Rai et al., 1988).

#### Ηλεκτροχημικές μέθοδοι

Η χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων αποτελεί μία ενδιαφέρουσα επιλογή αφού εφαρμόζονται ηλεκτροχημικές και χημικές αντιδράσεις ταυτόχρονα. Οι τεχνικές ηλεκτροχημικής μεθόδου έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή εξαιτίας της ευελιξίας τους και της περιβαλλοντικής συμβατότητας, γεγονός που κάνει τις αποκαταστάσεις ρυπασμένων υγρών, αερίων και στερεών ουσιών δυνατές. Πιο

συγκεκριμένα, το κύριο αντιδραστήριο είναι το ηλεκτρόνιο, το οποίο είναι ένα «καθαρό αντιδραστήριο».

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι αναγωγής του Cr(VI) μπορούν να χρησιμοποιηθούν με πολλούς τρόπους και εξαρτώνται από το pH των υδατικών διαλυμάτων, την ένταση της πυκνότητας του ρεύματος και το υλικό του ηλεκτροδίου που χρησιμοποιείται. Υπ' αυτή την έννοια, θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν πολλές ταυτόχρονες διεργασίες στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ή στο υδατικό διάλυμα. Τα φαινόμενα που κυριαρχούν είναι η ηλεκτρομεταφορά (electromigration), η ηλεκτροώσμωση (electroosmosis), καθώς και η διάχυση (diffusion) που οφείλεται στις διαφορές συγκεντρώσεων που δημιουργούνται κατά μήκος του ηλεκτρικού πεδίου.

Για την εφαρμογή της χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια, τα οποία βυθίζονται αντιδιαμετρικά στην επιβαρυμένη περιοχή, εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού και τα φορτισμένα στοιχεία/ ενώσεις κινούνται αναλόγως προς την κάθοδο ή την άνοδο, από όπου η απομάκρυνση τους μπορεί να επιτευχθεί ποικιλοτρόπως, για παράδειγμα με χημική καθίζηση, συσσωμάτωση στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, απομάκρυνση και επεξεργασία ή διάθεση εκτός πεδίου, κλπ. (Shenbagavalli & Mahimaiaraja, 2010). Οι παράγοντες που βελτιώνουν την απόδοση της μεθόδου είναι η υψηλή υγρασία του εδάφους, η χαμηλή αλατότητα και αγωγιμότητα, καθώς επίσης και οι υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων. Ωστόσο μεγάλο μειονέκτημα της μεθόδου είναι το υψηλό κόστος λόγω χρήσης ηλεκτρικής ενέργειας.

#### Ηλεκτροκροκίδωση (Electrocoagulation)

Η ηλεκτροκροκίδωση είναι η ηλεκτροχημική αναγωγή των παραγόντων αποσταθεροποίησης που εξουδετερώνουν το ηλεκτρικό φορτίο των ρύπων που βρίσκονται σε ένα διάλυμα. Η διάταξη του αντιδραστήρα ηλεκτροκροκίδωσης αποτελείται από μία δεξαμενή στην οποία περιέχεται το ρυπασμένο διάλυμα και δύο ηλεκτρόδια: ένα για την κάθοδο και ένα για την άνοδο. Μία εξωτερική πηγή ρεύματος παρέχει την ενέργεια που απαιτείται για τη διάλυση της ανόδου συνήθως το ηλεκτρόδιο της ανόδου το οποίο συνήθως είναι από αλουμίνιο ή σίδηρο, φθείρεται. Αέριο υδρογόνο απελευθερώνεται από την επιφάνεια της καθόδου και βοηθά να επιπλέουν τα κροκιδώμενα σωματίδια στην επιφάνεια.

#### Οργανική ύλη

Στο περιβάλλον, υπάρχουν φυσικά αναγωγικά μέσα (κινόνες, οργανικές ενώσεις του θείου και άμορφη διαλυμένη οργανική ύλη (DOM)) τα οποία παρουσιάζουν πολύ αργή αναγωγή του Cr(VI) σε όξινες συνθήκες. Σε αντίθεση με αυτά τα οργανικά αναγωγικά μέσα, ο στοιχειακός σίδηρος, ο Fe(II) σε υδατική μορφή, τα υδροξείδια του Fe(II), ο προσροφημένος Fe(II) και ο χηλικός Fe(II) ανάγουν το εξασθενές χρώμιο με ταχεία κινητική. Ο συνδιασμός Fe(II) – DOM εμφανίζει αυξημένο βαθμό αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III) εξαιτίας της προσθήκης Fe(III) στα διαλύματα των χουμικών οξέων. Υποτίθεται πως αυτή η βελτιωμένη συμπεριφορά οφείλεται σε

κάποιο άγνωστο αναγωγικό μέσο που βρίσκεται σε κάποια φάση του χουμικού οξέος και είναι ικανό να ανάγει τον τρισθενή σίδηρο σε δισθενή. Αυτό συνεπάγεται πως ο οξειδωμένος σίδηρος που παράγεται κατά τη διάρκεια της αναγωγής του Cr(VI), ανάγεται εκ νέου σε Fe(II) από τα δραστικά οξειδοαναγωγικά φουλβικά οξέα και σχηματίζονται ιδιαίτερα δραστικά υδροξειδία του σιδήρου τα οποία είναι ισχυρότερα αναγωγικά από τα σύμπλοκα Fe(II) – DOM. Για την αναγωγή του Cr(VI) έχει μελετηθεί και ο συνδυασμός των χουμικών οξέων (HA) και των νανοσωματιδίων σιδήρου. Ωστόσο παρατηρήθηκαν τόσο συνεργιστικές όσο και ανταγωνιστικές δράσεις. Τα χουμικά οξέα μπορούν να συμπεριφερθούν ως ένα προσροφητικό μέσο που ανταγωνίζεται τις δραστικές θέσεις στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων του στοιχειακού σιδήρου, προκαλώντας μείωση του βαθμού αναγωγής του Cr(VI). Επίσης τα χουμικά οξέα σταθεροποιούν τα νανοσωματίδια και ενισχύουν την δραστηριότητα τους εμποδίζοντας τη συσσωμάτωσή τους. Οι κινόνες στα χουμικά οξέα συμπεριφέρονται σαν μεταφορείς ηλεκτρονίων, οι οποίες ενισχύουν θετικά την αναγωγή του Cr(VI) από τα νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου, Fe(0).

#### Μικρόβια:

Οι μικροοργανισμοί μπορούν να δράσουν οξειδοαναγωγικά με συνδυασμό αρκετών μηχανισμών, όπως την εξωκυτταρική ενζυματική αναγωγή, τη μη μεταβολική αναγωγή από βακτηριακές επιφάνειες και την ενδοκυτταρική αναγωγή και καταβύθιση. Οι μικροοργανισμοί που μπορούν να ανάγουν το Cr(VI) σε Cr(III) είναι βακτήρια (π.χ. *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Escherichia*, *Enterobacter*, *Bacillus*, *Aeromonas*, *Achromobacter*, and *Desulfomaculium*) (McLean and Beveridge, 1999), φύκια (Cervantes et al., 1994), και ζυμομύκητες. Οι αντιδράσεις αναγωγής που είναι μεσολαβούν βιολογικά εξακολουθούν να απαιτούν την παρουσία ενός εξωτερικού δότη ηλεκτρονίων όπως Fe, Mn ή οξειδωμένη οργανική ύλη.

Η διαδικασία είναι η ίδια με αυτή της χημικής αναγωγής με τη διαφορά πως εξαρτάται από τους μικροοργανισμούς και με αργές κινητικές, ιδίως οι αντιδράσεις σε αερόβιες συνθήκες. Εναλλακτικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παράλληλες δράσεις, π.χ. τα θειο-αναγωγικά βακτήρια παράγουν H<sub>2</sub>S, το οποίο είναι χρήσιμο ως αναγωγικό μέσο. Πρόσφατες εργασίες από Fein et al. (2001) έδειξαν ότι οι βακτηριακές επιφάνειες μπορούν επίσης να συμβάλλουν στην αναγωγή του Cr. Τόσο τα ευκαριωτικά όσο και τα προκαριωτικά κύτταρα μπορούν να μεταφέρουν ενεργά το εξασθενές χρώμιο κατά μήκος της κυτταρικής τους μεμβράνης. Στους ζυμομύκητες, το Cr(VI) μπορεί να μεταφερθεί μέσω της μεμβράνης τους, μιας μη ειδικής μεθόδου μεταφοράς ιόντων για ανιόντα όπως το φωσφορικό (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) και SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Cervantes et al., 2001). Το χρώμιο είναι τοξικό στους ζυμομύκητες επειδή παρεμποδίζει την πρόσληψη SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Έχουν μελετηθεί οι διαφορές στην προσρόφηση του Cr(VI) από φύκη. Τα πράσινα φύκη κατακρατούν περισσότερη ποσότητα Cr από

τα κόκκινα ή καφέ φύκη (Cervantes et al., 1994). Γενικότερα, τα κύτταρα επειδή δεν είναι υδατοδιαλυτά δεν συγκρατούν το τρισθενές χρώμιο.

Οι εργαστηριακές μελέτες έχουν ποσοτικοποιήσει την επίδραση των διάφορων παραγόντων που επηρεάζουν το βαθμό αναγωγής από μικρόβια, όπως το διαλελυμένο οξυγόνο, οι συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα, το pH και η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Τόσο οι αβιοτικοί όσο και οι βιοτικοί μηχανισμοί αναγωγής είναι ανταγωνιστικοί σε αναερόβιες συνθήκες. Με την πάροδο του χρόνου, το pH μπορεί να αυξηθεί λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης CO<sub>2</sub>, η οποία αυξάνεται λόγω της συγκέντρωσης του HCO<sub>3</sub> είτε λόγω της κατανάλωσης οξέος από την αντίδραση οξειδοαναγωγής.

### 3.3 Χημική κινητική αντίδρασης

#### 3.3.1 Διάφορες μελέτες για τη χημική κινητική της αναγωγής του Cr(VI)

Η οξειδωτική βαθμίδα του χρωμίου έχει δείξει σημαντικές αποκλίσεις σε σχέση με θερμοδυναμικές προβλέψεις σε αναερόβιες και αερόβιες συνθήκες (Elderfield, 1970, Emerson et al., 1979). Αυτή η διαφοροποίηση σχετίζεται με την περιορισμένη γνώση που αφορά τις διαδικασίες οξειδοαναγωγής Cr(VI)-Cr(III) που λαμβάνουν χώρα στο περιβάλλον. Διαφορές μελέτες κινητικής έχουν διεξαχθεί για να μελετηθεί η ειδοαυτοποίηση του χρωμίου.

Συγκεκριμένα μελετήθηκε η κινητική της οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου με υπεροξείδιο του υδρογόνου, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Pettine and Millero, 1990; Pettine et al., 1991) και διαπιστώθηκε πως η συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου, μετά την προσθήκη 0.1 μM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε διάστημα 45 ημερών, ήταν χαμηλότερη μισή φορά από εκείνη του Cr(III) που καταγράφηκε σε διάστημα 95 ημερών με την προσθήκη διοξειδίου του μαγγανίου, MnO<sub>2</sub> (Earv and Rai, 1987). Πιο πρόσφατα, εξετάστηκε η κινητική της αναγωγής του Cr(VI) με παρουσία H<sub>2</sub>S και NaCl. (Pettine et al., 1994).

Σε αντίθεση με το H<sub>2</sub>S, οι οργανικές ενώσεις και ο Fe(II) είναι επίσης αναγωγικά μέσα για το Cr(VI). Επίσης, έχει μελετηθεί η σχέση του pH στην αναγωγή του Cr(VI) με αρκετές οργανικές ενώσεις όπως ασκορβικό οξύ, ταρταρικό οξύ, υδροξυλαμίνη, χουμικό οξύ και φορμαλδεύδη αλλά δεν μετρήθηκε ο ρυθμός αναγωγής (Nakayama et al. 1981). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το ασκορβικό οξύ και η υδροξυλαμίνη μπόρεσαν και ανήγαγαν το Cr(VI) με τιμή pH (7.5-8.4) αντιστοιχεί των θαλάσσιων υδάτων, παρ'όλο που τα επίπεδα των συγκεντρώσεων ήταν σημαντικά υψηλότερα από εκείνα που συναντώνται στο περιβάλλον.

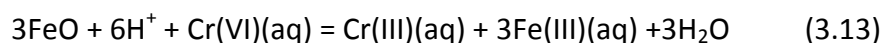
Τα χουμικά οξέα συμπεριφέρονται ως αποτελεσματικά αναγωγικά μέσα για το Cr(VI) μόνο σε πολύ όξινες τιμές pH (Eckert et al., 1990; Wittbrodt and Palmer, 1995). Έχει βρεθεί πως η αναγωγή του Cr(VI) με έναν αριθμό χαμηλού μοριακού βάρους χημικές ενώσεις (συμπεριλαμβανομένων και υποκατάστατα καρβοξυλικών

οξέων και φαινόλων) πραγματοποιείται με την κατάλυση του Cr(VI) στις επιφάνειες των οξειδίων (Deng and Stone, 1996). Αυτή η καταλυτική επίδραση η οποία μένει να αποδειχθεί και για ενώσεις με μεγάλο μοριακό βάρος όπως για παράδειγμα τα χουμικά οξέα, μειώνει στο μισό τον χρόνο αναγωγής του Cr(VI) από εκατοντάδες ημέρες σε δεκάδες με χιλιάδες ώρες.

Ο δισθενής σίδηρος Fe(II) είναι ένα σημαντικό αναγωγικό μέσο για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε φυσικά περιβαλλοντικά συστήματα στα οποία βιολογικές και φωτοχημικές διαδικασίες οξείδωσης οργανικής ύλης συμβάλλουν στην παραγωγή του δισθενούς σιδήρου (Kieber and Helz, 1992; Kaczynski and Kieber, 1993; Hug et al., 1997; Pettine et al., 1998).

Η διάβρωση ορυκτών που περιέχουν δισθενή σίδηρο (όπως βιοτίτης, αιματίτης και μερικοί άργιλοι) και μερικά βιομηχανικά απόβλητα παράγουν ιόντα Fe(II). Αυτά τα ιόντα μπορούν να συμβάλλουν στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III).

Η διαδικασία αναγωγής περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα λόγω βιοτίτη ή αιματίτη:



Η διαδικασία της αναγωγής του Cr(VI) από Fe(II) ολοκληρώνεται μέσα σε δύο λεπτά. Τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης είναι μικτά υδροξείδια σιδήρου-χρωμίου, Fe(III)/ Cr(III) τα οποία καταβυθίζονται σε όξινα διαλύματα (Stollenwerk and Grove, 1985) και πιθανώς Cr(OH)<sub>3</sub>(s) σε ουδέτερες έως αλκαλικές συνθήκες εξαιτίας της χαμηλής διαλυτότητας του Fe(OH)<sub>3</sub>(s) (Rai et al., 1988).

Πολύπλοκα μίγματα οργανικών και ανόργανων υλικών είναι ευαίσθητα σε χημικές αντιδράσεις που μεταβάλλουν την τοξικότητα και την κινητικότητα των μητρικών ενώσεων. Μοντέλα μεταφοράς αυτών των συστημάτων σπάνια περιλαμβάνουν αβιοτικούς μετασχηματισμούς οξειδοαναγωγής εξαιτίας των λίγων πληροφοριών που υπάρχουν για την κινητική και τους μηχανισμούς αυτής της σημαντικής κατηγορίας αντιδράσεων. Χρειάζονται περισσότερες πληροφορίες για τους ρυθμούς και τους μηχανισμούς αυτών των αντιδράσεων υπό περιβαλλοντικά σχετικές προϋποθέσεις. Όπως αναφέρθηκε οι φαινόλες υπάρχουν στο περιβάλλον και προέρχονται είτε από φυσικές είτε από ανθρωπογενείς πηγές. Αρκετές φαινόλες ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις χαρακτηρίζονται ως τοξικές και 11 από αυτές εμφανίζονται στη λίστα της EPA ως ρύποι.

Έχουν βρεθεί μίγματα Cr(VI) και φαινολικών παραγώγων σε ρεύματα αποβλήτων διαφόρων βιομηχανιών. Ακόμη και αν οι φαινολικοί ρύποι δεν αντιδρούν με το Cr(VI), αυτό μπορεί να αντιδράσει με φαινολικές ομάδες από την φυσική ανόργανη ύλη (NOM). Έτσι, έχουν γίνει μία σειρά από έρευνες για την κινητική αντιδράσεων οξειδοαναγωγής του Cr(VI) από φαινόλες. Παρατηρήθηκε πως το Cr(VI) αντιδρά αμέσως με τις φαινολικές ενώσεις σε όξινες τιμές pH προκαλώντας την αναγωγή

του Cr(VI) σε Cr(III) και τη μετατροπή των φαινολών σε οξειδωμένα προϊόντα. Οι αντιδράσεις αναγωγής του Cr(VI) σε περίσσεια φαινόλης έδειξαν μία μη γραμμική σχέση με το χρόνο. Ο βαθμός αναγωγής μειώνεται συναρτήσει του χρόνου λόγω εξάντλησης του Cr(VI).

Γενικά, η αναγωγή του Cr(VI) από φαινολικές ενώσεις σε υδατικό διάλυμα ακολουθεί ένα γενικό νόμο κινητικής της μορφής :

$$-d[\text{Cr(VI)}] / dt = k_{\text{ArOH}} [\text{HCrO}_4^-] [\text{ArOH}] \quad (3.14)$$

Όπου η συγκέντρωση του  $\text{HCrO}_4^-$  είναι η συνολική συγκέντρωση του διχρωμικού ιόντος και  $[\text{ArOH}]$  η συνολική συγκέντρωση της φαινόλης ενώ  $k_{\text{ArOH}}$  ορίζεται η σταθερά κινητικής δευτέρας τάξης. Προσδιορίστηκε ότι τα πρωτόνια επηρεάζουν το ρυθμό της αντίδρασης με τις φαινόλες ή τα ενδιάμεσα προϊόντα, ωστόσο δεν υπήρξε ποσοτικός προσδιορισμός.

Η παρουσία του τρισθενούς χρωμίου στο σύστημα δεν επηρεάζει την αντίδραση. Αντίθετα, η κινητική της αναγωγής μειώνεται έως και 5 τάξεις μεγέθους από τους υποκαταστάτες του δακτυλίου φαινόλης.

Έχει μελετηθεί από περιβαλλοντική σκοπιά η κινητική της αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III) από υποκατεστημένες φαινόλες ως αναγωγικό μέσο σε υδατικό διάλυμα μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων, τις τιμές του pH, την θερμοκρασία και την ιοντική ισχύ. Σε συγκεκριμένη τιμή pH, η αντίδραση ήταν πρώτης τάξης όσον αφορά τόσο τη συγκέντρωση της φαινόλης (αναγωγικό μέσο) όσο και τη συνολική συγκέντρωση του Cr(VI). Ο ρυθμός της αντίδρασης αυξήθηκε 4 τάξεις μεγέθους από την τιμή pH 5 έως 1.

Η τάξη της αντίδρασης εξαρτιόνταν από το είδος και τη δομή της φαινόλης και η συγκέντρωση της κυμαινόταν μεταξύ 0.2 και 2 σε σχέση με τη συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων  $[\text{H}^+]$  όσον αφορά την ίδια περιοχή τιμών του pH. Συγκρίνοντας τις δραστηκότητες των 14 φαινολών, φάνηκε η ισχυρή επίδραση των υποκαταστατών της φαινόλης. Σε όξινη τιμή pH ίση με 2, οι ρυθμοί αντίδρασης αυξήθηκαν για τις 14 φαινόλες περισσότερο από 5 τάξεις μεγέθους με την δραστηκότητα τους να αυξάνει ανάλογα με το δότη ηλεκτρονίων του υποκαταστάτη (μέθοξυ > μέθυλ > χλωρο, αλδεύδη > νίτρο). Οι επιδράσεις των υποκαταστατών περιγράφονται από μία γραμμική συσχέτιση των σταθερών δευτέρας τάξης με το  $(k_{\text{ArOH}})$  με το δυναμικό της φαινόλης ( $E_{1/2}$ ) (Elovitz et al., 1994).

Με τη βοήθεια της χημικής θερμοδυναμικής μπορούμε να προβλέψουμε με ακρίβεια αν θα γίνει ή όχι μία αντίδραση, όταν ξέρουμε θερμοδυναμικά δεδομένα (ενθαλπία, εντροπία, ελεύθερη ενέργεια) της αντίδρασης. Δεν μπορούμε όμως να προσδιορίσουμε όμως την ταχύτητα με την οποία θα γίνει η αντίδραση. Με τη μελέτη της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων ασχολείται η χημική κινητική.



Σε επίπεδο εργαστηρίου η χημική κινητική είναι εργαλείο για να διευκρινιστεί ο μηχανισμός της αντίδρασης, δηλαδή διαπίστωση όλων των ενδιάμεσων σταδίων (ενδιάμεσες αντιδράσεις).

Ταχύτητα χημικής αντίδρασης ορίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης κάποιου συστατικού του χημικού συστήματος στη μονάδα του χρόνου. Η ταχύτητα έχει θετική τιμή, όταν η μεταβολή αναφέρεται σε προϊόν της αντίδρασης και αρνητική όταν αναφέρεται σε κάποιο από τα αντιδρώντα.

Αν λάβουμε υπόψη μας ότι για να αντιδράσουν τα διάφορα μόρια πρέπει πρώτα από όλα να συγκρουσθούν μεταξύ τους και ότι όσο πιο μεγάλη κινητική ενέργεια έχουν τα μόρια, τόσο οι συγκρούσεις θα είναι πιο συχνές και πιο αποτελεσματικές. Έτσι συμπεραίνουμε πως οι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα της αντίδρασης είναι:

- 1) η θερμοκρασία, διότι αυξάνει την ταχύτητα των μορίων, άρα και τον αριθμό των αποτελεσματικών συγκρούσεων στη μονάδα του χρόνου.
- 2) η συγκέντρωση των αντιδραστηρίων, διότι σε ένα χώρο όσο πιο πολλά μόρια υπάρχουν τόσο περισσότερα μόρια θα συγκρούονται στη μονάδα του χρόνου.
- 3) από άλλους παράγοντες (π.χ pH, καταλύτες, επίδραση ορισμένων ακτινοβολιών κλπ).

### 3.4 Εξάρτηση της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων από τη θερμοκρασία

Ο Σουηδός χημικός Arrhenius, το 1889, βρήκε μία αρκετά ικανοποιητική εμπειρική σχέση που περιγράφει τη μεταβολή της ταχύτητας της αντίδρασης σε σχέση με τη θερμοκρασία. Η σχέση αυτή συνδέει την ταχύτητα ενεργοποίησης  $E_a$  της αντίδρασης με τη σταθερά της ταχύτητας  $k$ . Η σχέση αυτή στην εκθετική της μορφή δίνεται από τον παρακάτω μαθηματικό τύπο :

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (3.15)$$

όπου  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία,  $A$  μία σταθερά που είναι γνωστή ως παράγοντας συχνότητας ή συντελεστής Arrhenius,  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων,  $E_a$  η ενέργεια ενεργοποίησης και  $e$  η βάση των νεπέριων λογαρίθμων. Από τη σχέση βλέπουμε πως η σταθερά της ταχύτητας μιας αντίδρασης είναι εκθετική συνάρτηση της απόλυτης θερμοκρασίας.

#### 3.4.1 Ενέργεια Ενεργοποίησης

Για να γίνει μία χημική αντίδραση πρέπει αρχικά τα μόρια των ενώσεων που αντιδρούν να συγκρουσθούν, να διασπαστούν οι παλιοί δεσμοί, να γίνει ανακατανομή ατόμων ή ομάδων ατόμων (ριζών) και να δημιουργηθούν νέα μόρια. Η διαδικασία αυτή απαιτεί ενέργεια. Η ενέργεια αυτή προέρχεται από πηγές εκτός

χημικού συστήματος, από το περιβάλλον συνήθως υπό μορφή θερμότητας. Όταν το σύστημα προσλάβει αρκετή την απαιτούμενη ενέργεια ώστε οι συγκρούσεις των ατόμων των μορίων να είναι αποτελεσματικές τότε λέμε ότι το σύστημα βρίσκεται στη μεταβατική κατάσταση (transition state). Η ποσότητα ενέργειας που χρειάζεται να προσλάβει το σύστημα για να βρεθεί στη μεταβατική κατάσταση ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$  (activation energy). Δηλαδή η ενέργεια ενεργοποίησης είναι η ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να προσλάβει το σύστημα ώστε να αντιδράσουν τα μόρια για να αρχίσουν να παράγουν προϊόντα της αντίδρασης. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης αναφέρονται σε ενέργεια ανά mol των αντιδραστηρίων. Στις ενδόθερμες-γενικά στις ενδεργονικές αντιδράσεις- η ανάγκη πρόσληψης ενέργειας είναι σχεδόν αυτονόητη. Στις εξώθερμες, πρέπει πάλι να χορηγηθεί στο σύστημα ενέργεια, ίση με την ενέργεια ενεργοποίησης για να γίνει η αντίδραση.

### **3.4.2 Εξάρτηση της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων από τη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων**

Όταν αρχίζει να πραγματοποιείται μία χημική αντίδραση η συγκέντρωση των αντιδρώντων αρχίζει να ελαττώνεται. Ταυτόχρονα αρχίζει η παραγωγή των προϊόντων, η συγκέντρωση των οποίων αυξάνει με το χρόνο. Επειδή όμως η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση των μορίων που συμμετέχουν στην αντίδραση, θα πρέπει και η ταχύτητα της συνεχώς να ελαττώνεται μέχρι να φτάσει η αντίδραση σε ισορροπία. Δηλαδή η ταχύτητα μιας αντίδρασης δεν παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αλλά συνεχώς μεταβάλλεται. Άρα όταν μιλάμε για ταχύτητα συγκεκριμένης αντίδρασης αναφερόμαστε σε απειροελάχιστη μεταβολή της συγκέντρωσης,  $d[A]$ , ενός συγκεκριμένου αντιδραστηρίου A, που γίνεται σε απειροελάχιστη μεταβολή του χρόνου  $dt$ , στη χρονική στιγμή L.

Η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από τον τύπο

$$V = (\pm) d[A]/dt \quad (3.16)$$

όπου το (+) αναφέρεται σε αύξηση της συγκέντρωσης του συστατικού A ενώ το (-) σε ελάττωσή του. Η μαθηματική εξίσωση που δίνει την εξάρτηση της ταχύτητας της χημικής αντίδρασης από τις συγκεντρώσεις όλων των αρχικών συστατικών της είναι η ακόλουθη :

$$V = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma} \dots \quad (3.17)$$

όπου k μία σταθερά η τιμή της οποίας εξαρτάται από τη θερμοκρασία (όπως φαίνεται στη σχέση 18) και είναι χαρακτηριστική για κάθε αντίδραση. Η σχέση (20) είναι γνωστή ως ο νόμος της ταχύτητας στη χημική κινητική. Το άθροισμα των εκθετών  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  ονομάζεται ολική τάξη της αντίδρασης.

## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 4.1 Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η αξιολόγηση της αναγωγικής δράσης του γαλλικού οξέος, ως μία τυπική πολυφαινόλη. Στα πειράματα μελετήθηκε η κινητική της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε τρισθενές Cr(III) με περίσσεια γαλλικού οξέος. Μελετήθηκαν τρεις παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα της αντίδρασης αναγωγής, η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου, Cr(VI), το pH του διαλύματος και η θερμοκρασία.

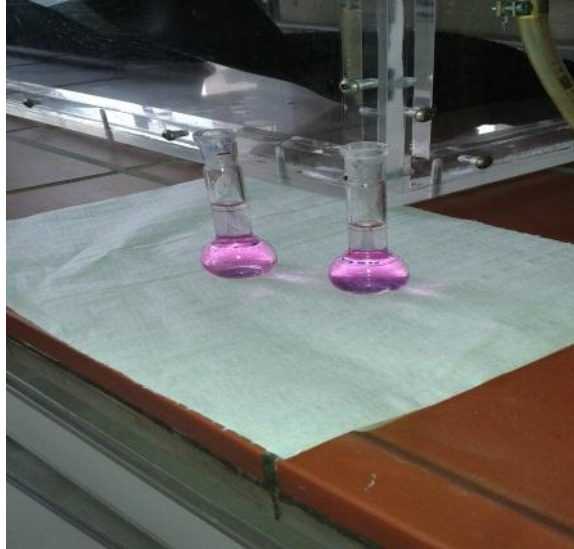
### 4.2 Υλικά

Για την εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν γαλλικό οξύ (GA 97,5-102,5%, Sigma life science, made in china), χλωριούχο κάλιο (KCl, >99,5%, Chem-Lab NV, made in Belgium), οξικό οξύ (CH<sub>3</sub>COOH, >99,8%, Chem-Lab NV, made in Belgium), 1,5-diphenylcarbazide (C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O Alfa Aesat), όξινο φωσφορικό νάτριο (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) και θειϊκό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

### 4.3 Μέθοδος μέτρησης του εξασθενούς χρωμίου

Η μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου έγινε με την μέθοδο USEPA 7196a που περιλαμβάνει την προσθήκη στο προς μέτρηση διάλυμα, διαλύματος diphenylcarbazide και μέτρηση του χρώματος με το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου-ορατού Hitachi U-1100. Η μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου:

- Προσθήκη δείγματος 7,5ml σε ογκομετρική φιάλη των 10ml
- Προσθήκη 1ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M και 1ml NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 4M για τη ρύθμιση του pH σε τιμή μικρότερη από 2.
- Προσθήκη 0,2ml 1,5-diphenylcarbazide
- Πλήρωση με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή της ογκομετρικής φιάλης
- Αναμονή 15 λεπτών μέχρι να σταθεροποιηθεί το χρώμα
- Μεταφορά σε κυψελίδες και μέτρηση στο UV-Vis σε μήκος κύματος 540nm



Εικόνα 4.1. Δείγμα με εξασθενές χρώμιο

#### 4.4 Μέθοδος μέτρησης pH

Για τις μετρήσεις pH χρησιμοποιήθηκε pH-μετρο Metrohm 827. Για τη ρύθμιση του pH του διαλύματος χρησιμοποιήθηκε NaOH 1M και HCl 0,5M.

#### 4.5 Παρασκευή διαλυμάτων

Για τη μελέτη της χημικής κινητικής της αντίδρασης αναγωγής παρασκευάστηκε διάλυμα υποβάθρου. Το διάλυμα υποβάθρου περιείχε χλωριούχο κάλιο (KCl) συγκέντρωσης 0,01M (για να διατηρείται σταθερή η ιοντική ισχύ του διαλύματος), γαλλικό οξύ 2mM (σε περίσσεια σε σχέση με τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου), οξικό οξύ (CH<sub>3</sub>COOH) συγκέντρωσης 0,01M για την ρύθμιση του pH του διαλύματος. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1. Πειραματικές συνθήκες

Παράμετρος	Τιμή
Cr(VI)	1.0 - 5.2 mg/L (0.019-0.1mM)
pH	3, 4, 5, 6
T	15, 25, 30, 35 °C

#### **4.6 Μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) στην κινητική της αντίδρασης αναγωγής του Cr(VI)**

Η πρώτη σειρά πειραμάτων είχε ως στόχο τη μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην αντίδραση αναγωγής Cr(VI) με περίσσεια γαλλικού οξέος. Οι αρχικές συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου που μελετήθηκαν ήταν 1, 2 και 3mg/L σε σταθερό pH διαλύματος υποβάθρου 4 και θερμοκρασία 25<sup>0</sup>C. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε χρόνους 2, 5, 10, 20, 40 και 60min και εις διπλούν.

#### **4.7 Μελέτη της επίδρασης του pH στην κινητική της αντίδρασης αναγωγής του Cr(VI)**

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων είχε ως στόχο τη μελέτη της κινητικής της αντίδρασης αναγωγής μεταβάλλοντας το pH του διαλύματος υποβάθρου. Οι τιμές pH στις οποίες μελετήθηκε η κινητική της αναγωγής ήταν 3, 4, 5 και 6. Το αρχικό pH του διαλύματος υποβάθρου μετρήθηκε ίσο με 3,17. Για την ρύθμιση του pH στις τιμές 3, 4, 5 και 6 χρησιμοποιήθηκε HCl 0,5M και NaOH 1M ανάλογα την τιμή. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε μπουκαλάκια των 20 ml διάλυμα υποβάθρου και διάλυμα εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 5.2mg/L. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον επωαστήρα σε θερμοκρασία 25<sup>0</sup>C και λαμβάνονταν δείγματα σε συγκεκριμένους χρόνους (10 – 360min). Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν.

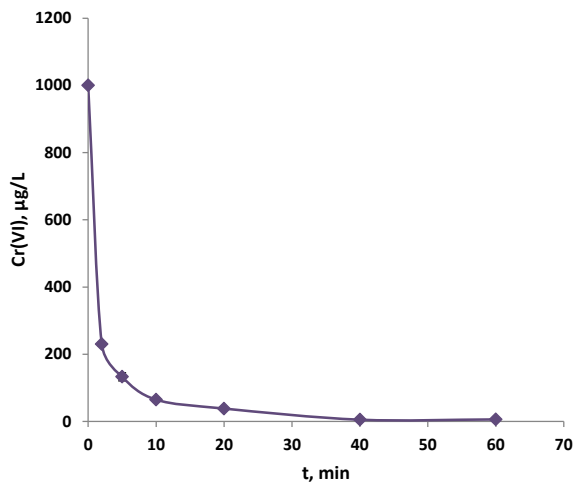
#### **4.8 Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην κινητική της αντίδρασης αναγωγής του Cr(VI)**

Η τελευταία σειρά πειραμάτων είχε ως στόχο τη μελέτη της κινητικής της αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III) με τιμή pH διαλύματος ίσο με 6 και αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 5,2 mg/L ενώ μεταβάλλονταν η θερμοκρασία. Οι θερμοκρασίες στις οποίες μελετήθηκε η κινητική της αντίδρασης είναι οι 15, 25, 30 και 35<sup>0</sup>C (10 – 360min).

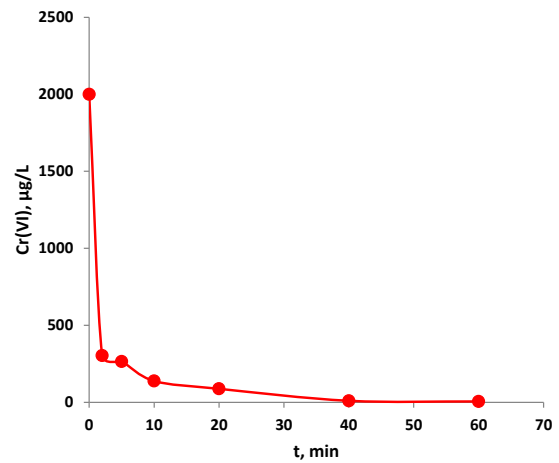
## 5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 5.1 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) στην κινητική της αντίδρασης αναγωγής του Cr(VI)

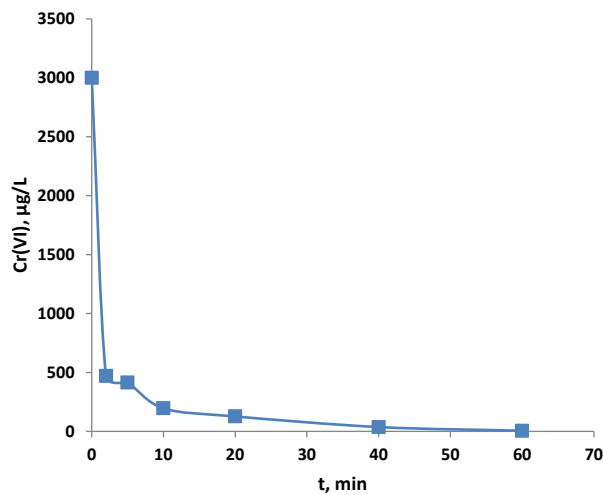
Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στην αναγωγή του Cr(VI) με γαλλικό οξύ στους 25°C και σε τιμή pH 4. παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα:



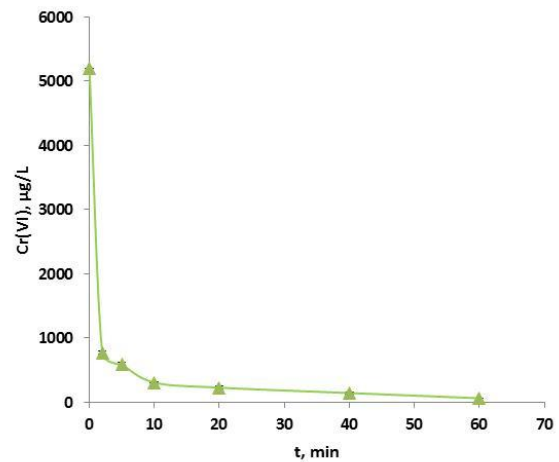
α) 1mg/L



β) 2mg/L



γ) 3mg/L



δ) 5.2 mg/L

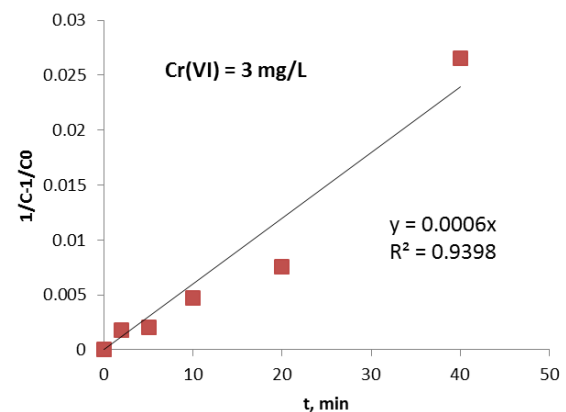
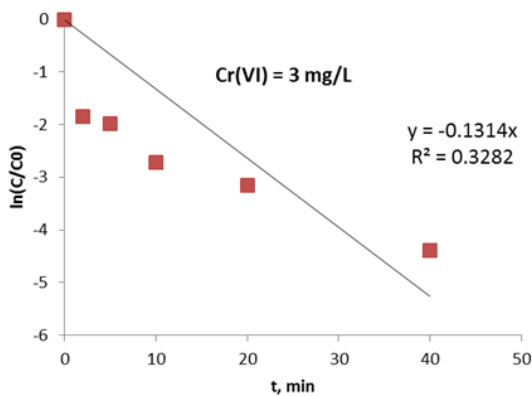
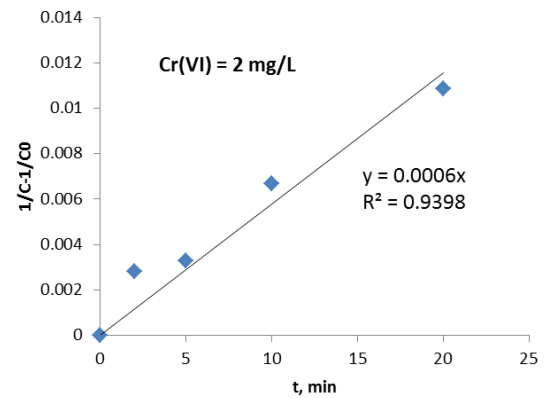
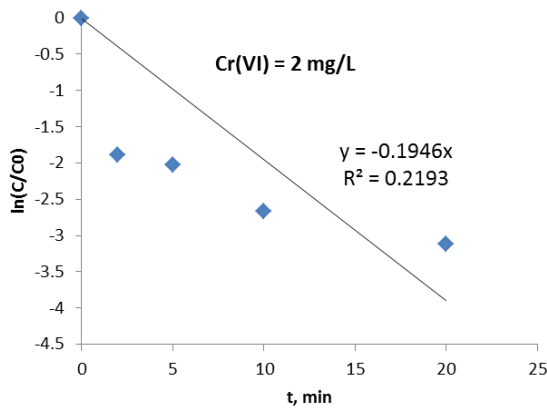
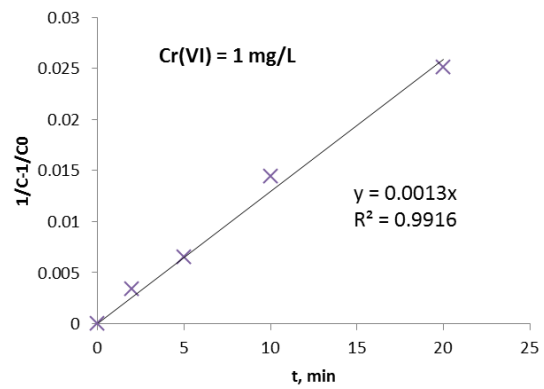
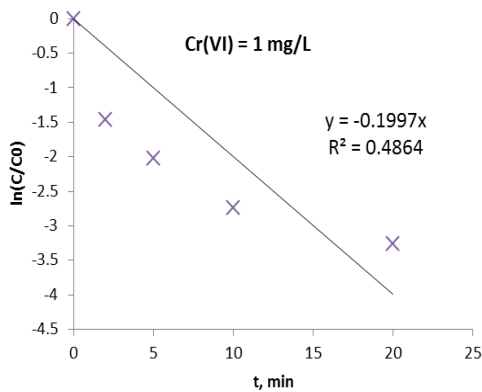
**Σχήμα 5.1.** Η εξέλιξη της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου σε συνάρτηση με τον χρόνο σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρωμίου, α) 1mg/L, β) 2mg/L, γ) 3 mg/L και δ) 5.2 mg/L

Σε όλες τις δοκιμές, παρατηρείται ότι περίπου το 80% της αναγωγής του Cr(VI) λαμβάνει χώρα μέσα στα πρώτα 5 λεπτά. Η μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI)

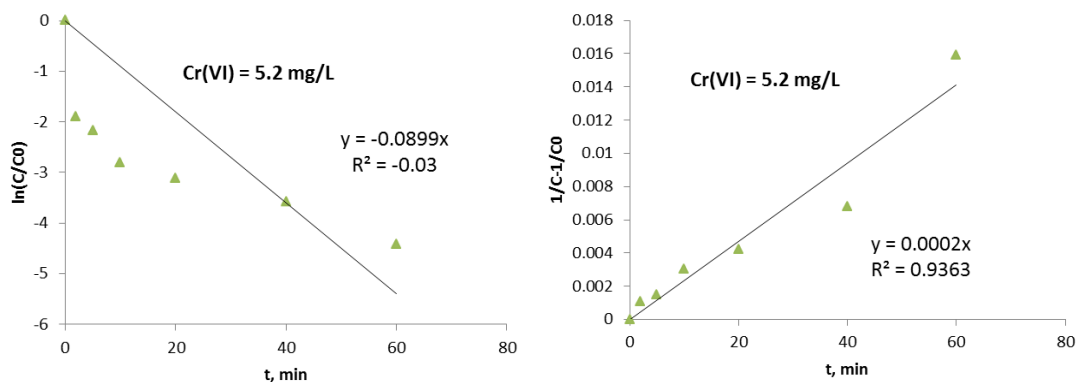
κάτω από το περιβαλλοντικό όριο των 50  $\mu\text{g/L}$  (στο πόσιμο νερό και σε νερό για οικιακή χρήση) παρατηρήθηκε μετά από 20 λεπτά όταν η αρχική συγκέντρωση  $\text{Cr(VI)}$  είναι 1  $\text{mg/L}$ , μετά από 40 λεπτά όταν η αρχική συγκέντρωση  $\text{Cr(VI)}$  είναι 2 και 3  $\text{mg/L}$  και εξακολουθεί να είναι πάνω από το όριο μετά από 60 λεπτά για αρχική συγκέντρωση  $\text{Cr(VI)}$  ίση με 5,2  $\text{mg/L}$ .

Για να προσδιορισθεί ο μηχανισμός της αντίδρασης σε μοριακό επίπεδο βάσει του νόμου της ταχύτητας, εξετάστηκαν τα πειραματικά δεδομένα για να βρεθεί η τάξη της χημικής κινητικής.

Αρχικά τα δεδομένα εξετάστηκαν εάν ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης. Όπως παρατηρείται δεν ικανοποιείται γραμμική σχέση.







A) Κινητική πρώτης τάξης:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{exp} \cdot t$$

B) Κινητική δευτέρας τάξης:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_{exp} \cdot t$$

**Σχήμα 5.2.** Δοκιμές και επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων για να βρεθεί η τάξη της κινητικής που ακολουθείται, α) δοκιμές ελέγχου 1<sup>ης</sup> τάξης κινητικής, β) δοκιμές ελέγχου 2<sup>ης</sup> τάξης κινητικής

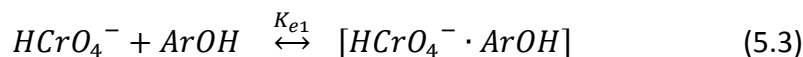
Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι η αναγωγή του Cr (VI) με γαλλικό οξύ, GA, (πολυφαινόλες) ακολουθεί κινητική 2ης τάξης σε σχέση με Cr (VI), ικανοποιεί την γραμμική σχέση και ο συντελεστής συσχέτισης κυμαίνεται από 0,93-0,99. Η σταθερά δευτέρας τάξης υπολογίζεται από την κλίση της γραμμής παλινδρόμησης :

$$k_{exp} = (6.65 \pm 4.00) \cdot 10^{-4} \left(\frac{\mu g}{L}\right)^{-1} \cdot min^{-1} \quad (5.1)$$

$$k_{exp} = (5.76 \pm 3.46) \cdot 10^2 M^{-1} \cdot s^{-1} \quad (5.2)$$

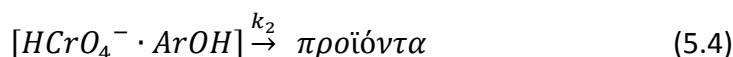
Σύμφωνα με τους Elovitz και Fish (1994, 1995) οι οποίοι μελέτησαν την κινητική της αναγωγής του Cr(VI) με υποκατεστημένες μονο-φαινόλες και βρέθηκε να ακολουθεί κινητική 1<sup>ης</sup> τάξης σε σχέση με τη συγκέντρωση του Cr(VI), πρότειναν τον ακόλουθο μηχανισμό:

1) Σχηματισμός του εστέρα Cr(VI)-φαινόλης (γρήγορο στάδιο)



όπου  $K_{e1} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[HCrO_4^- \cdot ArOH]}{[HCrO_4^-][ArOH]}$

2) Εσωτερική μεταφορά ηλεκτρονίων από τη φαινόλη στο χρωμικό τμήμα (βραδύ στάδιο)

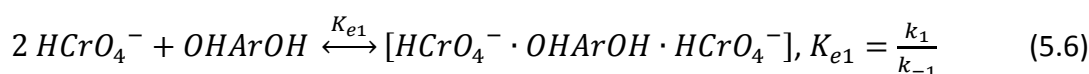


Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ίσος με :

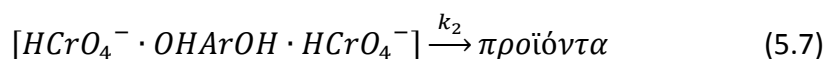
$$rate = k_2 \cdot [ester] = k_2 \cdot [HCrO_4^- \cdot ArOH] = k_2 K_{e1} [ArOH][HCrO_4^-] = k_{exp} [Cr(VI)] \quad (5.5)$$

Η δεύτερης τάξης κινητική μπορεί να εξηγηθεί από τον παρακάτω μηχανισμό. Το γαλλικό οξύ έχει τρία φαινολικά υδροξύλια  $OH^-$ , αλλά συνήθως δύο από αυτά (στην παρα-θέση) συμμετέχουν στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (Antony 1997, Abdel Hamid et al, 2011, Sangeetha, 2014).

1) Σχηματισμός εστέρων Cr(VI)-φαινόλης με δύο φαινολικά υδροξύλια (γρήγορο στάδιο)



2) Εσωτερική μεταφορά ηλεκτρονίων από τη φαινόλη στα χρωμικά τμήματα (βραδύ στάδιο)



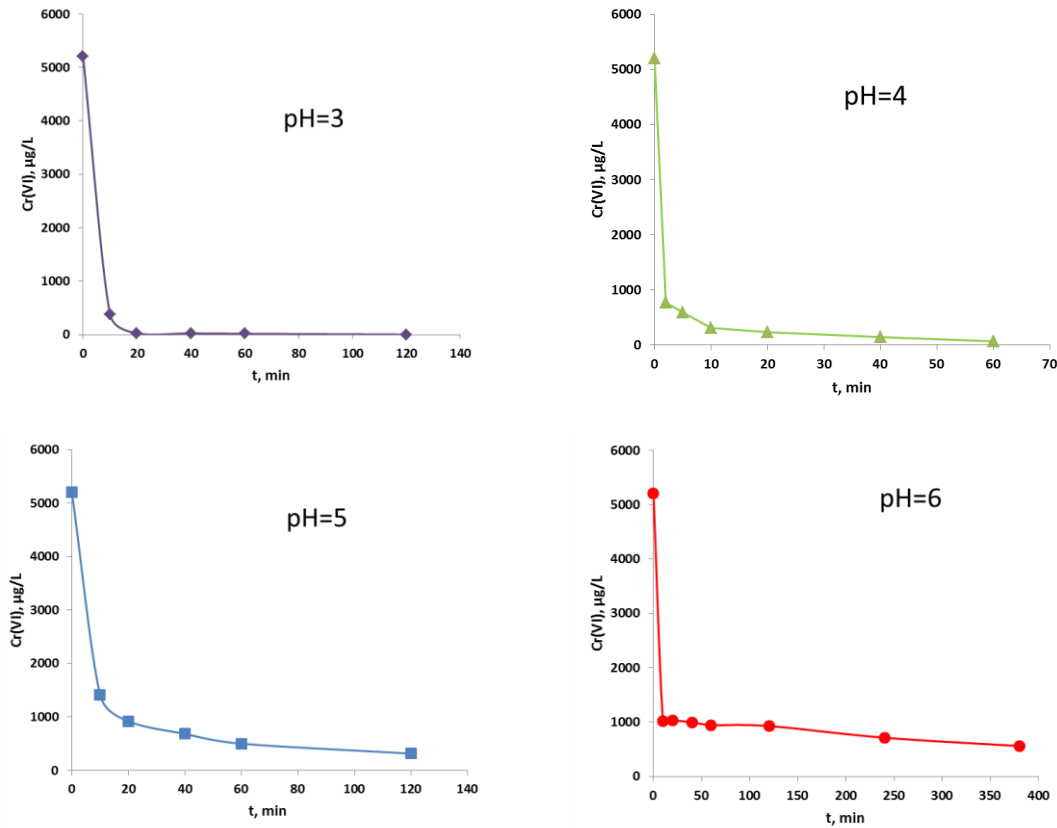
Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ίσος με :

$$k_2 \cdot [ester] = k_2 K_{e1} [OHArOH][HCrO_4^-]^2 = k_{exp} [Cr(VI)]^2 \quad (5.8)$$

Κατά την αντίδραση μετατροπής της οξείδωσης του γαλλικού οξέος παράγεται οξύτητα στο διάλυμα καθώς απελευθερώνονται υδρογονοκατιόντα. Για το λόγο αυτό στην επόμενη παράγραφο εξετάζεται η επίδραση του pH στην σταθερά κινητικής της αντίδρασης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου.

## 5.2 Επίδραση του pH στην κινητική της αντίδρασης αναγωγής του Cr(VI)

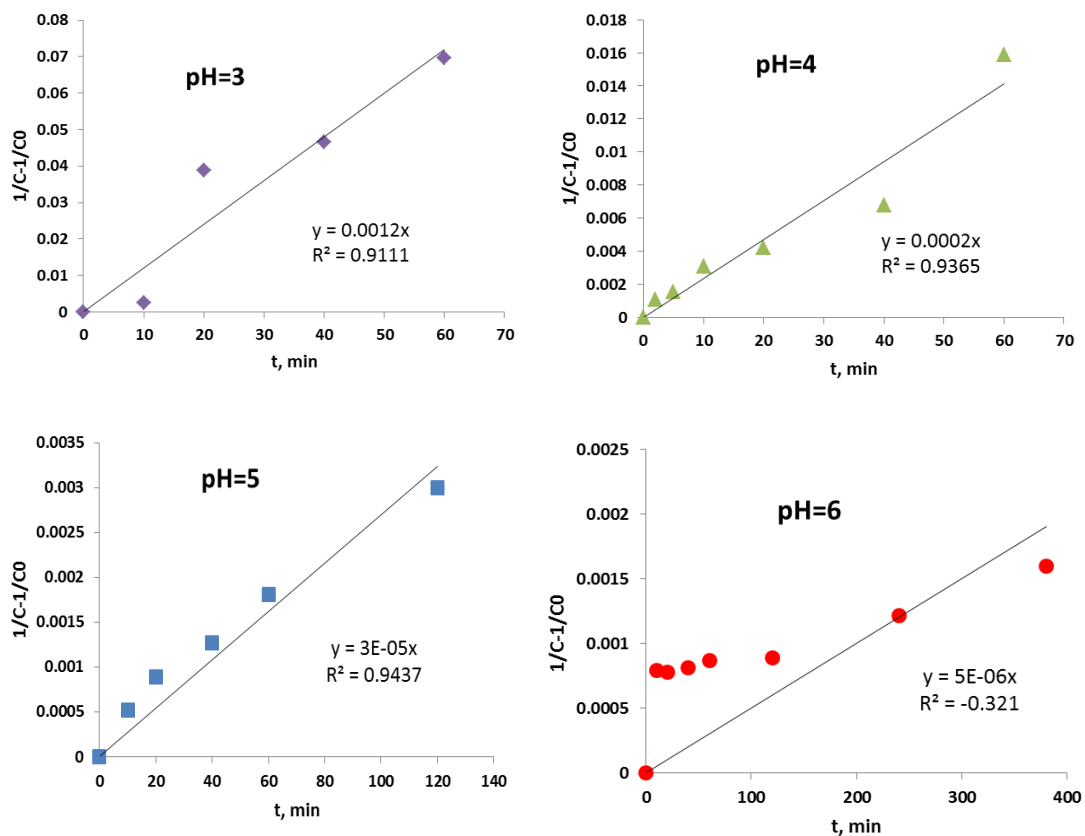
Στο σχήμα 5.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου με γαλλικό οξύ σε διαφορετικές τιμές pH.



**Σχήμα 5.3.** Διαγράμματα αναγωγής εξασθενούς χρωμίου σε συνάρτηση με τον χρόνο, με αρχική συγκέντρωση 5.2mg/L και διαφορετικές τιμές pH, α) τιμή pH 3, β) τιμή pH 4, γ) τιμή pH 5 και δ) τιμή pH 6

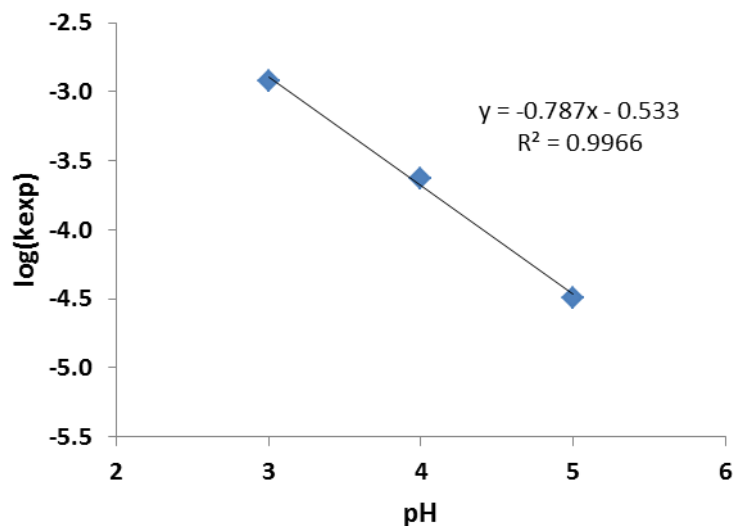
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η αναγωγή είναι ταχύτερη σε όξινες τιμές pH. Σε τιμή pH ίση με 3 η υπολειπόμενη συγκέντρωση Cr (VI) μειώνεται και γίνεται μικρότερη της τιμής των 30 ppb μετά από 20 λεπτά της αντίδρασης. Η υπολειπόμενη συγκέντρωση Cr (VI) είναι μεγαλύτερη από 60 ppb μετά από 60 λεπτά σε pH = 4 και πάνω από 320 ppb μετά από 2 ώρες για pH ίσο με 5. Σε pH = 6 η τάση της αναγωγής φαίνεται πολύ διαφορετική. Αρχικά η αναγωγή είναι πολύ ταχεία η οποία ακολουθείται από μια σχεδόν γραμμική, πολύ αργή μείωση της συγκέντρωσης. Μετά από 6 ώρες η υπολειμματική συγκέντρωση Cr(VI) είναι ακόμα 560 µg/L.

Τα πειραματικά δεδομένα εξετάσθηκαν και βρέθηκε ότι ακολουθούν κινητική δευτέρας τάξης για τιμές pH 3, 4 και 5. Ωστόσο για τιμή pH 6 δεν φαίνεται να ακολουθείται κινητική δευτέρας τάξης (Σχήμα 5.4)



**Σχήμα 5.4.** Γραμμική παλινδρόμηση  $1/C-1/C_0$  σε συνάρτηση με τον χρόνο, υποθέτοντας ότι η αναγωγή του Cr(VI) ακολουθεί κινητική δευτέρας τάξης ως προς τη συγκέντρωση του Cr(VI).

Η σταθερά δευτέρας τάξης υπολογίζεται από τις κλίσεις των ευθειών παλινδρόμησης για τιμές pH 3, 4 και 5.



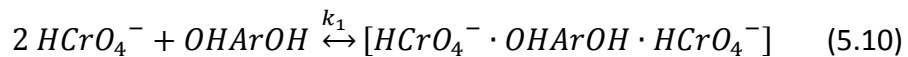
**Σχήμα 5.5.** Συσχέτιση του pH και της κινητικής σταθεράς

Όπως φαίνεται και στην εξίσωση 5.8 η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με το γαλλικό οξύ παράγει οξύτητα καθώς απελευθερώνονται υδρογονοκατιόντα. Εντός του εύρους τιμών  $3 < \text{pH} < 5$  ο σταθερός ρυθμός εξαρτάται από την οξύτητα του υδατικού διαλύματος σύμφωνα με την εξίσωση:

$$k_{exp} = k_{Hexp} \cdot \{H^+\}^{0.78} \quad (5.9)$$

### 5.3 Μηχανισμός αντίδρασης αναγωγής του Cr(VI)

Για να περιγραφεί η κινητική σε pH 6 υποτίθεται αρχικά ότι η πρώτη αντιστρέψιμη αντίδραση που αντιστοιχεί στο σχηματισμό του δι-χρωμικού-φαινόλης εστέρα δεν είναι ταχεία. Κατά συνέπεια, το συνολικό ποσοστό εξαρτάται από τις ακόλουθες τρεις αντιδράσεις:



ή αλλιώς



Όπου:

A: εξασθενές χρώμιο

B: γαλλικό οξύ

$A_2B$ : εστέρας γαλλικού οξέος (GA)-Cr(VI)

C: τρισθενές χρώμιο

D: προϊόν τα οξειδωσης GA

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 B \cdot A^2 - k_{-1} A_2 B \quad (5.14)$$

$$\frac{dA_2 B}{dt} = \frac{1}{2} (k_1 B \cdot A^2 - k_{-1} A_2 B - k_2 A_2 B) \quad (5.15)$$

Δεδομένου ότι η φαινόλη βρίσκεται σε μεγάλη περίσσεια, η συγκέντρωση της μπορεί να θεωρηθεί σταθερή, οπότε ο παράγοντας συγκέντρωσης μπορεί να ενσωματωθεί στην κινητική σταθερά:

$$k_{1,exp} = k_1 B \quad (5.16)$$

Οι δύο διαφορικές εξισώσεις επιλύθηκαν με το λογισμικό Madonna (Berkeley), διατηρώντας ως παραμέτρους προσαρμογής  $k_{1,exp}$ ,  $k_{-1}$  και  $k_2$ .

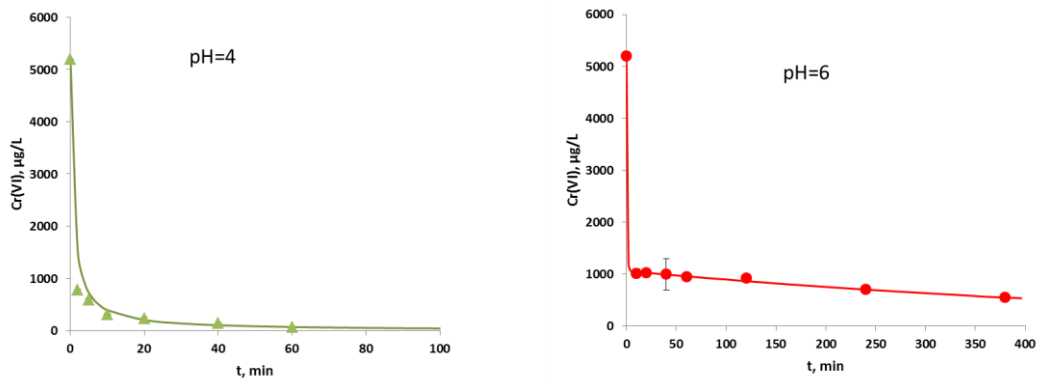
Η γραμμή υπολογίζεται με το μοντέλο τριών πολύπλοκων αντιδράσεων με τις ακόλουθες παραμέτρους:

$$k_{1,exp} = 4.8 \cdot 10^{-4} \text{ (}\mu\text{g/L)}^{-1} \text{ (min)}^{-1}$$

$$k_{-1} = 0.26 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0.9 \cdot 10^{-2} \text{ (}\mu\text{g/L)}^{-1} \text{ (min)}^{-1}$$

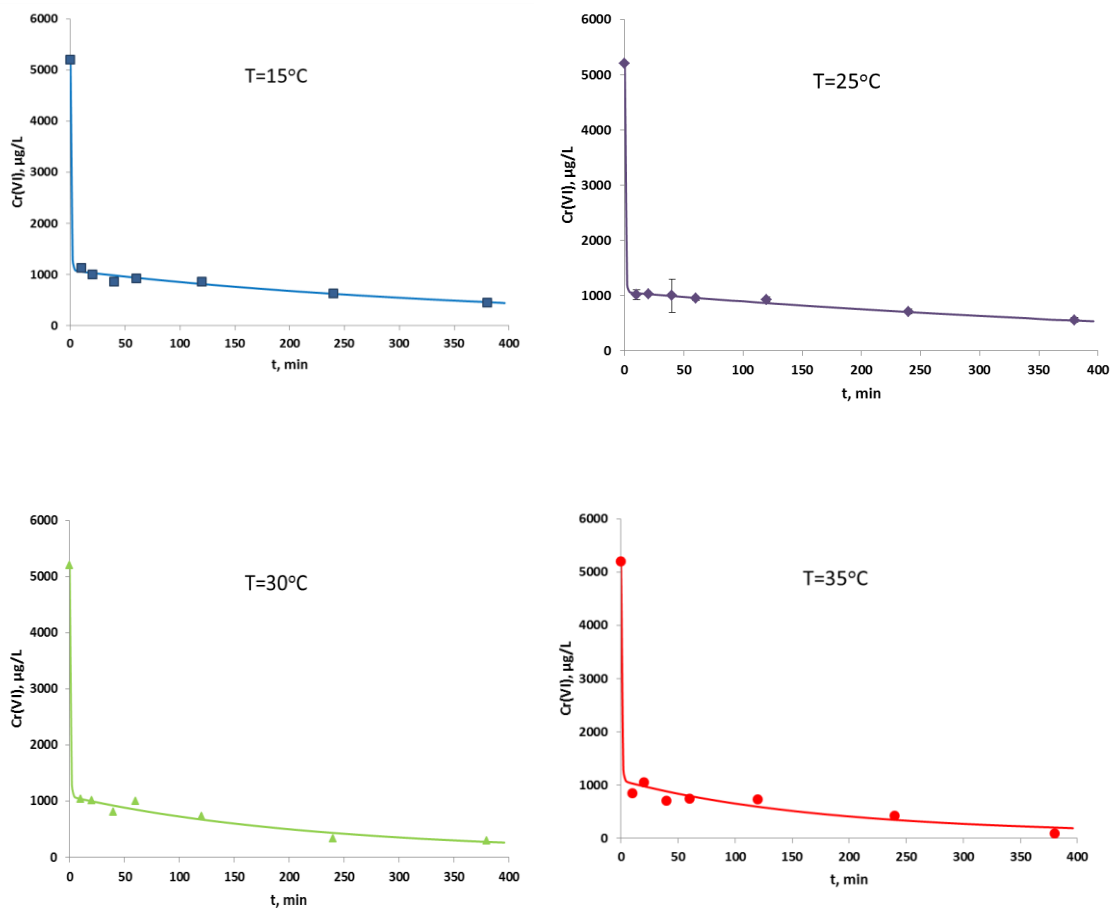
Η υπολογιζόμενη καμπύλη αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου για το pH 4 που δίδεται στο σχήμα 5.6 υπολογίστηκε με βάση τις εξισώσεις 5.8 και 5.9 που περιγράφουν αντίδραση κινητικής 2<sup>ας</sup> τάξεως κατά την οποία η αντίδραση παραγωγής εστέρα είναι ταχεία.



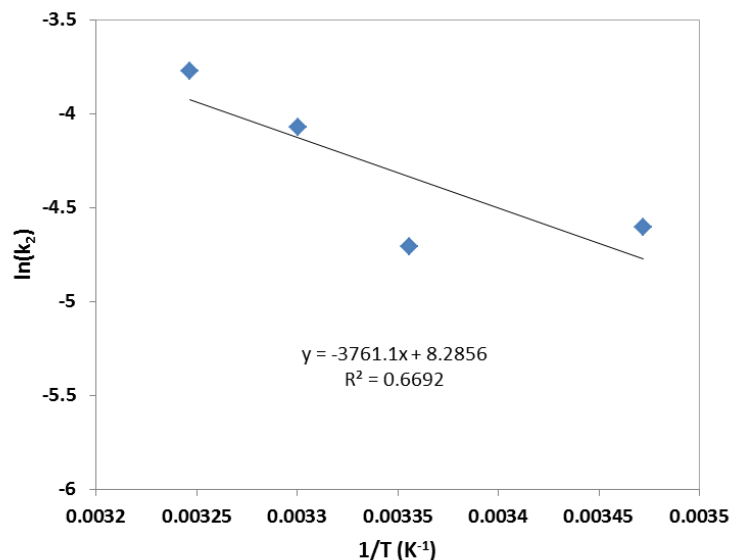
**Σχήμα 5.6.** Σύγκριση υπολογιζόμενων τιμών και πειραματικών δεδομένων σε τιμές pH=4 και 6

#### 5.4 Επίδραση της θερμοκρασίας στην κινητική της αντίδρασης αναγωγής του Cr(VI)

Η αύξηση της θερμοκρασίας είχε μια μικρή θετική επίδραση στο ρυθμό της αντίδρασης. Μετά από 6 ώρες αντίδρασης η υπολειπόμενη συγκέντρωση Cr (VI) στο διάλυμα μειώθηκε από 550  $\mu\text{g/L}$  στους 15 $^{\circ}\text{C}$  έως 89  $\mu\text{g/L}$  στους 35 $^{\circ}\text{C}$ . Σημειώνεται ότι οι καμπύλες υπολογίστηκαν με το μοντέλο των τριών αντιδράσεων χρησιμοποιώντας ως παράμετρο προσαρμογής τη σταθερά  $k_2$  (Σχήμα 5.7).



**Σχήμα 5.7.** Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε συνάρτηση με τον χρόνο σε διαφορετικές θερμοκρασίες, α) 15  $^{\circ}\text{C}$ , β) 25 $^{\circ}\text{C}$ , γ) 30  $^{\circ}\text{C}$  και δ) 35 $^{\circ}\text{C}$



**Σχήμα 5.8.** Μεταβολή της κινητικής σταθεράς ως προς την αντιστρόφο της θερμοκρασίας.

$$k_2 = A_o \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (5.17)$$

Από τις τιμές της σταθεράς  $k_2$  σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης από τη γραφική παράσταση του  $\ln k_2$  ως προς της αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Η ενέργεια ενεργοποίησης βρέθηκε ίση με  $E_A = 31,27 \text{ kJ/mol/K}$ .



## 6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με μία τυπική πολυφαινόλη, το γαλλικό οξύ. Τα κύρια συμπεράσματα της μελέτης αυτής είναι τα ακόλουθα:

Η αναγωγή του Cr(VI) με γαλλικό οξύ είναι μια ταχεία αντίδραση υπό όξινες συνθήκες. Η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) 5,2 mg/L (1 mM) μειώνεται κάτω από το περιβαλλοντικό όριο των 50 μg/L για το πόσιμο νερό εντός 20 λεπτών σε τιμή pH ίση με 3 και σε 40 λεπτά σε pH 4, αλλά υπολογίζεται ότι απαιτεί περισσότερες από 10 ώρες σε pH 5 και 42 ώρες σε pH 6.

Σε τιμή pH ίση με 6 η αύξηση της θερμοκρασίας από 25°C έως 35°C επιταχύνει ελαφρώς την αντίδραση. Υπολογίζεται ότι ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη του περιβαλλοντικού ορίου των 50 μg/L μειώνεται σε 17 ώρες στους 35°C αντί για 42 ώρες στους 25°C.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία η αναγωγή του Cr(VI) με απλές φαινόλες ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης για όλες τις παραμέτρους που εξετάστηκαν. Ο κυρίαρχος μηχανισμός που περιγράφει την αντίδραση αναγωγής αποτελείται από τον ταχύ σχηματισμό του εστέρα Cr(VI)-φαινόλης και στη συνέχεια την εσωτερική μεταφορά ηλεκτρονίων από τη φαινόλη στο χρωμικό τμήμα (βραδύ στάδιο).

Αντίθετα, η αναγωγή του Cr(VI) με γαλλικό οξύ (πολυφαινόλη) που εξετάστηκε στην παρούσα εργασία, βρέθηκε ότι ακολουθεί κινητική 2<sup>ης</sup> τάξης σε σχέση με τη συγκέντρωση Cr(VI) στην περιοχή pH 3-5. Αυτή είναι συμβατή με ένα μηχανισμό που περιλαμβάνει (α) μία πρώτη ταχεία αντίδραση ιόντων εξασθενούς χρωμίου με γαλλικό οξύ που αντιστοιχεί στο σχηματισμό ενός δι-χρωμικού εστέρα γαλλικού οξέος και (β) ένα δεύτερο στάδιο περιορισμού του ρυθμού της αντίδρασης που αντιστοιχεί στη μεταφορά ηλεκτρονίων από τα φαινολικά τμήματα στα χρωμικά.

Ωστόσο σε pH 6 βρέθηκε ότι επικρατεί ένας διαφορετικός μηχανισμός αναγωγής. Τα πειραματικά δεδομένα μπορούν να περιγραφούν με ένα μοντέλο τριών αντιδράσεων, που επηρεάζουν την παρατηρούμενη ταχύτητα αντίδρασης: (i) το σχηματισμό του διχρωμικού εστέρα, (ii) τον διαχωρισμό του εστέρα και (iii) τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τις φαινολικές ομάδες προς τις χρωμικές. Η προσαρμογή των εξισώσεων αυτών στα πειραματικά δεδομένα με βάση το λογισμικό Madonna ήταν πάρα πολύ καλή.

Τέλος, η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης αναγωγής βρέθηκε ίση με 31,27 kJ/mol/K.

## 7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Ξενόγλωσσες:

- Aiyar J., Berkovits H.J., Floyd R.A., and Wetterhahn K.E., 1991, Reaction of chromium(VI) with glutathione or with hydrogen peroxide: Identification of reactive intermediates and their role in chromium(VI)-induced DNA damage, *Environ. Health Perspect.* 92, 53- 62.
- Alain C. M. Bourg and Richard Françoise C., 1991, Aqueous Geochemistry Of Chromium: A Review, *Wat. Res. Vol. 25, No. 7*, pp. 807-816.
- Baolu Z., Belton P. S., Guangjun N., , Huiru T., Zhongbing L., 2005, Structure–activity relationship analysis of antioxidant ability and neuroprotective effect of gallic acid derivatives, *Neurochemistry International* 48 (2006) 263–274.
- Bartlett R. J., James B. R., Nieboer, E., Nriagu, J. O., 1988, In Chromium in the Natural and Human Environments, Wiley: New York, pp 267-304.
- Bass A.E., Frey B.E., Riedl G.F., and Small L.F., 1983, Sensitivity of estuarine phytoplankton to hexavalent chromium, *Estuar. Coast Shelf Sci.* 17, 181-187.
- Bassi M., Corradi M.G., Gorbi G., Ricci A., and Torelli A., 1995, Chromium-induced sexual reproduction gives rise to a Cr-tolerant progeny in *Scenedesmus acutus*, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 32, 12-18.
- Bassi M., Donini A., 1984, Phallotoxin visualization of F-actin in normal and chromium-poisoned *Euglena* cells, *Cell Biol. Int. Rep.* 8, 867-871.
- Bassi M., Donini, A. and Fasulo M.P., 1983, Cytotoxic effects of hexavalent chromium in *Euglena gracilis*. II, Physiological and ultrastructural studies, *Protoplasma* 114, 35-43.
- Bentez F., Borja R., Canizarez R.O., Dominguez A.R., Dupeyron R., Travieso L., and Valiente V., 1999, Heavy metal removal by microalgae, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 62, 144-151.
- Bentoa Fatima M., Camargoa Flavio. A.O., Frankenbergerb William T., Okekeb Benedict C., 2005, Diversity of chromium-resistant bacteria isolated from soils contaminated with dichromate, *applied Soil Ecology* 29 (2005) 193-202.
- Beyersmann D., Kortenkamp A., and O'Brien P., 1991, The reduction of chromate is a prerequisite of chromium binding to cell nuclei, *Carcinogenesis* 12, 1143-1144.
- Bonaly J., Brochiero E., and Mestre J.C., 1984, Toxic action of hexavalent chromium on *Euglena gracilis* strain Z grown under heterotrophic conditions, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 13, 603-608.

- Brady D., Duncan J.R., Letebele B., and Rose P.D., 1994, Bioaccumulation of metals by *Scenedesmus*, *Selenastrum* and *Chlorella* algae, *Water SA* 20, 213-218.
- Bridgewater L.C., Manning F.C., Patierno S.R., and Woo E.S., 1994, DNA polymerase arrest by aducted trivalent chromium, *Mol. Carcinog.* 9, 122-133.
- Buikema A. L., McGinniss Jr., Cairns M. J., 1979, Toxic substance control act, *Mar. Environ. Res.* 1979, 2, 87-181.
- Campanella L., D'Ottonne L., Millero Frank J., Passino R., and Pettine M., 1998, The reduction of chromium (VI) by iron (II) in aqueous solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 62, No. 9, pp. 1509–1519.
- Cardinali A., Lattanzio V. and Lattanzio V.M.T. and , 2006, Role of phenolics in the resistance mechanisms of plants against fungal pathogens and insects, *Phytochemistry: Advances in Research*, 2006: 23-67 ISBN: 81-308-0034-9.
- Cervantes C., Campos-Garcia J., Devars S., Gutierrez-Corona F., Loza-Tavera H., Torres-Guzman J.C., Moreno-Sanchez R., 2001, Interactions of chromium with microorganisms and plants, *FEMS Microbiology Reviews* 25, 335-347.
- Ching-Yao Hu, Shang-Lien Lo, Ya-Hsuan Liou, Ya-Wen Hsu, Kaimin Shih, Chin-Jung Lin, 2010, Hexavalent chromium removal from near natural water by copper-iron bimetallic particles, *Water Research* 44, 3101-3108.
- Costa M., 1991, DNA-protein complexes induced by chromate and other carcinogens, *Environ. Health Perspect.* 92, 45-52.
- Dalal N.S., and Shi X., 1990, On the hydroxyl radical formation in the reaction between hydrogen peroxide and biologically generated chromium (V) species, *Arch. Biochem. Biophys.* 277, 342-350.
- Dalal N.S., and Shi X.L., 1990, NADPH-dependent flavoenzymes catalyze one electron reduction of metal ions and molecular oxygen and generate hydroxyl radicals, *FEBS Lett.* 276, 189-191.
- Dalal N.S., Lu Y., Luo H., Mao Y., and Shi X., 1996, Chromium (IV)-mediated Fenton-like reaction causes DNA damage: implication to genotoxicity of chromate, *Ann. Clin. Lab. Sci.* 26, 185-191.
- Deeb R.A., Hawley E.L., Jacobs J.R.G and Kavanaugh M.C, 2004, Treatment Technologies for Chromium(VI), L1608\_C08.fm Page 273 Friday, July 23, 2004.
- Ebbing Darrell D., Gammon S. D., 1999, General Chemistry

- Eiovizt Michael S., and Fish W., 1994, Redox Interactions of Cr(VI) and Substituted Phenols: Kinetic Investigation, Environ. Sci. Technol. 28, 2161-2169.
- Eiovizt Michael S., and Fish W., 1995, Redox Interactions of Cr(VI) and Substituted Phenols: and Mechanism, Environ. Sci. Technol., 29, 1933-1943
- Gow-Chin Y., Hui-Ling T., Pin-Der D., 2002, Antioxidant and pro-oxidant properties of ascorbic acid and gallic acid, Food Chemistry 79 (2002) 307–313.
- Inoue S., Kawanishi S., and Sano S., 1986, Mechanism of DNA cleavage induced by sodium chromate (VI) in the presence of hydrogen peroxide, J. Biol. Chem. 261, 5952-5958.
- Itoh M., Horitsu H., Kawai K., Nakamura M., Suzuki T., and Takamizawa K., 1995, Mechanism of chromium(VI) toxicity in Escherichia coli: is hydrogen peroxide essential in Cr(VI) toxicity, J. Biochem. 117, 780-786.
- Jeyasingh J., Ligy P., Murty B. S., Somasundaram V., 2010, Bioremediation of Cr(VI) contaminated soil / sludge: Experimental studies and development of a management model, Chemical Engineering Journal 160, 556-564.
- Kadiiska M.B., and Mason R.P., Xiang Q.H., 1994, In vivo free radical generation by chromium (VI): an electron resonance spintrapping investigation, Chem. Res. Toxicol. 7, 800-805.
- Katz S.A., Salem H., 1993, The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: a review, J. Appl. Toxicol. 13, 217- 224.
- Kotas' J., Stasicka Z., 1999, Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, Environmental Pollution 107, 263-283.
- Kusch P., Mattusch J., Vatsourina A., Vainsthein M., Wiessner A., 2002, Model experiments of the microbial remover of chromium from contaminated groundwater, Water Research 37 1401-1405.
- Michalak A., 2005, Phenolic Compounds and Their Antioxidant Activity in Plants Growing under Heavy Metal Stress, Polish J. of Environ. Stud. Vol. 15, No. 4 (2006), 523-530.
- Nishio, A. and Uyeki, E.M., 1985, Inhibition of DNA synthesis by chromium compounds, J. Toxicol. Environ. Health 15, 237-244.
- Snow, E.T., 1994, Effects of chromium on DNA replication in vitro, Environ. Health Perspect. 3, 41-44.
- Trevors J.T., Wong P.T., 1988, Chromium toxicity to algae and bacteria, Chromium in the Natural and Human Environments, pp. 305-315.

**Ελληνόγλωσσες:**

- Γεωργίου Ε. Μανουσάκη, 1980, Γενική και ανόργανη χημεία.
- Μυστριώτη Χριστιάνα, 2014, Σύνθεση και χρήση νανουλικών για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων, Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π Ελλάδα.
- Ξανθοπούλου Θέμις, 2013, Παρασκευή νανοσίδηρου από εκχυλίσματα βοτάνων και καρπών, Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π Ελλάδα.
- Τόλη Αικατερίνη, 2012, Απομάκρυνση χρωμίου από ρυπασμένα εδάφη με εφαρμογή ηλεκτροκινητικών μεθόδων, Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π Ελλάδα.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### Φασματοσκοπεία Υπέρουθρης Ακτινοβολίας (UV – VIS)

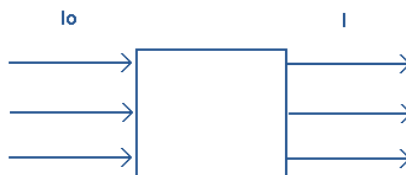
Η φασματοφωτομετρία υπέρυθρου-ορατού φως στηρίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από τα μόρια μιας διαλυμένης ουσίας, τα οποία υφίστανται ηλεκτρονικές μεταπτώσεις. Σε ένα φασματοφωτόμετρο UV-VIS το μετρούμενο μέγεθος είναι η διαπερατότητα  $T$  η οποία ορίζεται από την σχέση:  $T=I/I_0$  όπου  $I_0$  η αρχική ένταση της ακτινοβολίας και  $I$  η ένταση της ακτινοβολίας μετά τη μερική απορρόφηση της από το δείγμα. Η συσχέτιση μεταξύ απορροφητικότητας  $A$  και διαπερατότητας  $T$  δίνεται από την σχέση  $A=-\log T$ .

Η συγκέντρωση ενός στοιχείου σε διάλυμα του μπορεί να προσδιοριστεί με την μέτρηση της απορροφητικότητας του σε συγκεκριμένο μήκος κύματος και με την εφαρμογή του νομού Lambert-Beer. Στο εργαστήριο μετράται με την χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή η απορρόφηση προτύπων διαλυμάτων και ακολούθως συσχετίζεται με μαθηματική επεξεργασία η συγκέντρωση με την απορρόφηση και σχεδιάζεται η καμπύλη αναφοράς. Και από την καμπύλη αναφοράς με την μέτρηση της απορρόφησης του αγνώστου διαλύματος προκύπτει η αντίστοιχη συγκέντρωση.



**Σχήμα 0.1.** Κλίμακα Υπεριώδους και Ορατού Φώτος

Όταν ακτινοβολισουμε ένα σώμα με ακτινοβολία : $\Delta E=h \cdot \nu$



**Σχήμα 0.2.** Ένταση ακτινοβολίας

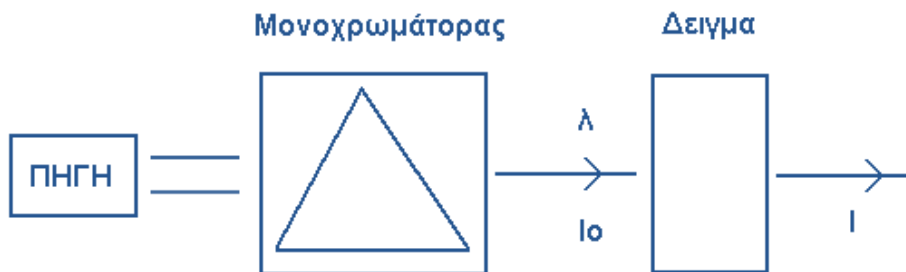
Απορρόφηση καλείτε  $A = -\log T = -\log I_0/I$  (όπου  $I_0$  η αρχική ένταση τις ακτινοβολίας και  $I$  η ένταση της ακτινοβολίας μετά τη μερική απορρόφηση της από το δείγμα.) Παρατηρείτε ότι όταν οι ακτίνες εξέρχονται υπάρχει έλλειψη φωτονίων.

Τύπος Lambert-Beer  $A = \epsilon \cdot b \cdot c$

$c$ : συγκέντρωση

$\epsilon$ : Σταθερά που εξαρτάται από τις συνθήκες, την φύση της ουσίας και την διαδρομή του φωτός στο δείγμα

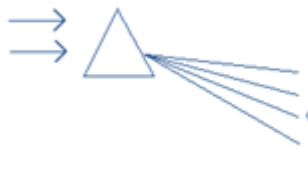
$b$ : μήκος κυψελίδας



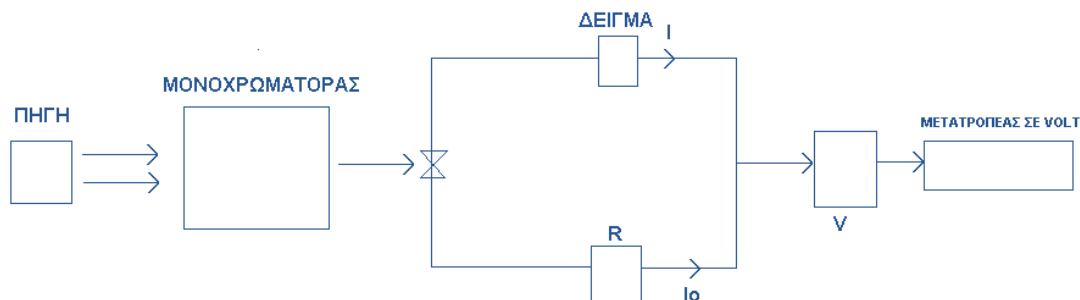
**Σχήμα 0.3.** Προσομοίωση μονοχρωμάτωρα

Ο μονοχρωματορας αφήνει μόνο ένα μήκος κύματος. Έχουν αντικατασταθεί από τα φράγματα τα οποία βασίζονται στο φαινόμενο περίθλασης.

Το πρίσμα που βρίσκεται μέσα στο μονοχρωμάτορα περιστρέφεται με αποτέλεσμα η δέσμη λευκού φωτός να αναλύεται και κάθε φορά να περνάει μόνο ένα μήκος κύματος.



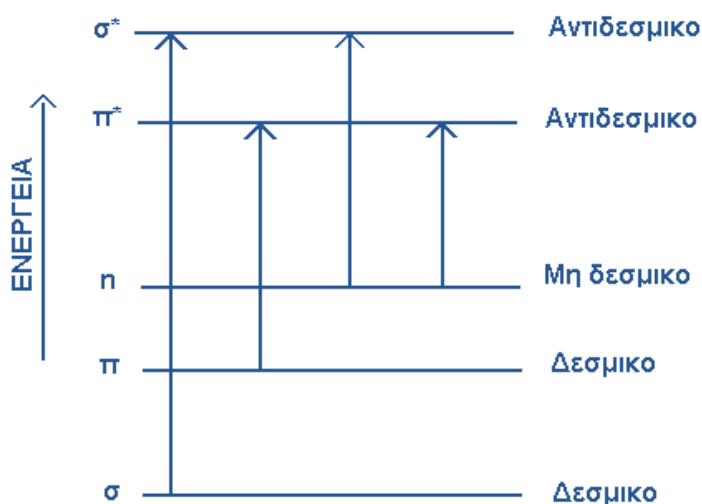
**Σχήμα 0.4.** Μονοχρωματική Ακτινοβολία



Σχήμα 0.5. Περιγραφή λειτουργίας

Από την πηγή παράγεται μια δέσμη φωτός η οποία εισέρχεται μέσα στο μονοχρωμάτορα, αναλύεται, εξέρχεται ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος το οποίο διαχωρίζεται σε  $I_0$  και  $I$  και μέσω ενός λαμπτήρα, που είναι ο μετατροπέας σε Volt, λαμβάνεται το σήμα.

Τα ηλεκτρόνια κινούνται σε συγκεκριμένα τροχιακά έτσι ώστε να έχουν τη λιγότερη δυνατή ενέργεια. Με την επίδραση της ακτινοβολίας τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδούν σε τροχιακά μεγαλύτερης ενέργειας. Οι επιτρεπτές αυτές μεταπηδήσεις παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 0.6. Κίνηση ηλεκτρονίων σε συγκεκριμένα τροχιακά



