



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ – ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ
ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ ΟΞΕΙΔΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ**

ΔΙΑΚΟΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΖΑΧΑΡΙΑΣ

Αθήνα, Οκτώβριος 2015

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

Επιβλέπων : Αν. Καθηγητής Δ. Δερματάς

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Από την πορεία μου στα εργαστήρια μέχρι και την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής θα ήθελα να αναφερθώ σε ορισμένα πρόσωπα και καταστάσεις που αποτελούν μέρος όλης αυτής της πορείας.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Δημήτριο Δερματά, ο οποίος μου έκανε την τιμή να βρίσκομαι μέσα στο εργαστήριο του δείχνοντας μου εμπιστοσύνη σε όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Χάρη στην υπομονή, την υποστήριξη και τις σημαντικές συμβουλές του κατάφερα να έχω μια πολύ καλή εργαστηριακή πορεία.

Συνεχίζοντας, ευχαριστώ θερμά:

- Τον υποψήφιο διδάκτορα Αθανάσιο Μπούρα για την πολύ καλή συνεργασία μας και την πολύτιμη βοήθεια του σε κάθε απορία και δυσκολίες που συναντούσα.
- Την Κορίνα Αντωνίου, τον Νίκο Κουρή και τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου για την καθημερινή επαφή και τη βοήθεια τους.

Τέλος οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου που με στηρίζει όλα αυτά τα χρόνια και που χωρίς την αγάπη και την καθοδήγηση τους τίποτα από όλα αυτά δεν θα είχε πραγματοποιηθεί.

Περιεχόμενα

| | |
|---|----|
| 1. Εισαγωγή | 1 |
| 1.1. Εμφάνιση χρωμίου στο γεωπεριβάλλον | 1 |
| 1.1.1. Προέλευση χρωμίου | 1 |
| 1.1.2. Ιστορικό | 2 |
| 1.1.3. Εμφάνιση χρωμίου στον Ελλαδικό χώρο | 4 |
| 2. Θεωρητικό μέρος | 5 |
| 2.1. Ιδιότητες χρωμίου | 5 |
| 2.2. Μορφές χρωμίου στο γεωπεριβάλλον | 6 |
| 2.3. Βασικά χαρακτηριστικά των ενώσεων χρωμίου | 8 |
| 2.4. Διεργασίες που επηρεάζουν τη μεταφορά χρωμίου | 9 |
| 2.4.1. Διαλυτότητα / Καθίζηση | 9 |
| 2.4.2. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις | 10 |
| 2.4.3. Προσρόφηση - Εκρόφηση | 13 |
| 2.5. Προσρόφηση | 15 |
| 2.5.1. Ορισμός προσρόφησης | 15 |
| 2.5.2. Τρόποι συμπλοκοποίησης σε επιφανειακές λειτουργικές ομάδες | 18 |
| 2.5.3. Ισόθερμες προσρόφησης | 20 |
| 2.5.4. Προσρόφηση κατιόντων και ανιόντων | 22 |
| 2.6. Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου στον αιματίτη | 23 |
| 2.6.1. Εισαγωγικά αιματίτη | 23 |
| 2.6.2. Φυσικές ιδιότητες του αιματίτη | 24 |
| 2.6.3. Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου στον αιματίτη | 25 |
| 2.6.4. Επίδραση pH | 28 |
| 2.6.5. Επίδραση συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου | 33 |
| 2.6.6. Ιοντική Ισχύς | 34 |
| 2.6.7. Ισόθερμες προσρόφησης | 35 |
| 2.7. Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου στον γκαιτίτη | 37 |
| 2.7.1. Εισαγωγή | 37 |
| 2.7.2. Ιδιότητες Γκαιτίτη | 38 |
| 2.7.3. Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου στον γκαιτίτη | 38 |
| 2.7.4. Επίδραση του pH στην προσρόφηση | 45 |
| 2.7.5. Επίδραση συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου | 48 |
| 2.7.6. Επίδραση ιοντικής ισχύος | 50 |

| | |
|---|----|
| 2.7.7. Κινητικές προσρόφησης..... | 50 |
| 3. Πειραματική διαδικασία | 52 |
| 3.1. Παρασκευή αιματίτη..... | 52 |
| 3.2. Παρασκευή γκαιτίτη..... | 52 |
| 3.3. Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου | 53 |
| 4. Αποτελέσματα | 56 |
| 4.1. Προσρόφηση Cr(VI) στον αιματίτη..... | 56 |
| 4.1.1. Επίδραση του pH..... | 56 |
| 4.1.2. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης..... | 58 |
| 4.1.3. Ισόθερμες ρόφησης | 59 |
| 4.2. Προσρόφηση Cr(VI) στον γκαιτίτη | 62 |
| 4.2.1. Επίδραση του pH..... | 62 |
| 4.2.2. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης..... | 64 |
| 4.2.3. Ισόθερμες ρόφησης | 65 |
| 5. Συμπεράσματα | 67 |
| Μελλοντική έρευνα..... | 69 |
| Βιβλιογραφία | 70 |

Περίληψη

Το χρώμιο είναι ένα μέταλλο με ευρεία χρήση σε χημικές και μεταλλουργικές βιομηχανίες. Εμφανίζεται σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις με κυριότερες μορφές την τρισθενή (Cr(III)) και την εξασθενή (Cr(VI)) μορφή του. Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), είναι απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό, ενώ το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), είναι το πιο επικίνδυνο μιας και έχει χαρακτηριστεί ως πιθανό καρκινογόνο και δυνητικός ρυπαντής τόσο του εδάφους όσο και των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Η εμφάνιση του χρωμίου στο γεωπεριβάλλον μπορεί να είναι αποτέλεσμα φυσικών και ανθρωπογενών δραστηριοτήτων.

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου σε οξείδια του σιδήρου και συγκεκριμένα σε αιματίτη και γκαιτίτη, η παρασκευή των οποίων πραγματοποιήθηκε εργαστηριακά. Ο αιματίτης παρασκευάστηκε με χρήση τριχλωριούχου σιδήρου ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) και διαλύματος υδροχλωρίου (HCl) και ο γκαιτίτης με τη χρήση νιτρικού σιδήρου ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) και διαλύματος καυστικού νατρίου (NaOH). Πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων για τον προσδιορισμό της προσροφητικής ικανότητας του αιματίτη και του γκαιτίτη που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής του pH και της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην προσρόφηση του στα οξείδια.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα διαπιστώθηκε πλήρης απομάκρυνση του Cr(VI) για τιμές pH μικρότερες του 7. Ωστόσο έπειτα από πειράματα εκρόφησης διαπιστώθηκε πως η απομάκρυνση του Cr(VI) από το διάλυμα δεν ήταν μια πλήρως αντιστρεπτή διαδικασία και συνεπώς δε μπορεί να αποδοθεί μόνο στην προσρόφηση. Για το λόγο αυτό, θεωρήθηκε ότι στην απομάκρυνση του Cr(VI) συμβάλει η αναγωγή, η οποία είναι μια μη αντιστρεπτή διαδικασία. Επιπλέον, διαπιστώθηκε πως η απομάκρυνση του Cr(VI) και στα δύο οξείδια του σιδήρου δεν επηρεάζεται τόσο από την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) στο εύρος των εξεταζόμενων συγκεντρώσεων (20-80 ppm Cr(VI)) αλλά κυρίως από το pH του διαλύματος. Όσον αφορά την επίδραση της συγκέντρωσης του Cr(VI) στην προσρόφηση του τόσο στον αιματίτη όσο και στον γκαιτίτη, παρατηρήθηκε πως για όλες τις τιμές pH που εξετάστηκαν η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI)

προκάλεσε αύξηση του προσροφημένου Cr(VI). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως και ο αιματίτης και ο γκαιτίτης δεν έχουν κορεστεί όσον αφορά την προσροφητική τους ικανότητα και συνεπώς χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση ώστε να προσδιοριστεί η μέγιστη προσροφητική ικανότητα τους.

Abstract

Chromium is a metal with wide use in chemical and metallurgical industries. It occurs with different oxidation states with the main of them being the trivalent (Cr(III)) and hexavalent (Cr(VI)) form. Cr(III) is necessary for the human body, but Cr(VI), is extremely dangerous since it is classified as a possible carcinogen and potential contaminant for soil, surface and groundwater. The occurrence of chromium in the geoenvironment may be a result of geogenic and anthropogenic activities.

The objective of the present study is to examine the adsorption of Cr(VI) on iron oxides and in particular hematite and goethite. Both oxides were prepared in the laboratory. Hematite was prepared using ferric chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and hydrogen chloride (HCl) and goethite using iron nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) and sodium hydroxide solution (NaOH). A series of experiments were performed in order to determine the adsorption capacity of the prepared hematite and goethite and the effect of pH and initial concentration of Cr(VI) on the adsorption, for the tested oxides.

The results showed that Cr(VI) was totally removed for pH values less than 7. However after desorption experiments it was observed that Cr(VI) removal from the solution was not a totally reversible process, and therefore removal cannot only be attributed to adsorption. For this reason the reduction which is an irreversible process is possible to contribute to Cr(VI) removal. Furthermore, it was found that Cr(VI) removal at both iron oxides is slightly affected by the initial concentration of Cr(VI) in the range of the examined concentrations (20-80 ppm Cr(VI)) but mainly by the pH of the solution. Regarding the effect of the Cr(VI) concentration on the adsorption of both hematite and goethite, it was observed that for all pH values tested, the increase of the Cr(VI) initial concentration caused an increase in the amount of Cr(VI) being adsorbed. This fact suggests that hematite and goethite have not been saturated regarding the adsorption capacity and therefore further investigation is necessary in order to determine their maximum adsorption capacity.

1. Εισαγωγή

1.1. Εμφάνιση χρωμίου στο γεωπεριβάλλον

1.1.1. Προέλευση χρωμίου

Το χρώμιο είναι ένα μέταλλο με ευρεία χρήση σε χημικές και μεταλλουργικές βιομηχανίες. Το γηγενές χρώμιο προέρχεται κυρίως από ορυκτά που περιέχουν χρώμιο όπως ο χρωμίτης (οξειδίο του χρωμίου και του σιδήρου, το οποίο αποτελεί κύριο εμπορικό μετάλλευμα του χρωμίου) (<http://www.geo.auth.gr/106/>).

Το χρώμιο εμφανίζεται σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις. Στο γεωπεριβάλλον τις κυριότερες μορφές χρωμίου αποτελούν η τρισθενής (Cr(III)) και η εξασθενής (Cr(VI)) μορφή του. Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), είναι απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό, ενώ το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), είναι το πιο επικίνδυνο μιας και έχει χαρακτηριστεί ως πιθανό καρκινογόνο και δυνητικός ρυπαντής τόσο του εδάφους όσο και των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

Η εμφάνιση του χρωμίου στο γεωπεριβάλλον μπορεί να είναι αποτέλεσμα φυσικών και ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Μπορεί να οφείλεται σε γεωλογικούς σχηματισμούς, όμως η επιβάρυνση του περιβάλλοντος με χρώμιο οφείλεται κυρίως σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό ενώσεις χρωμίου, όπως στη μεταλλουργία (δημιουργία κραμάτων και επιχρωμίωση χάλυβα), στην παραγωγή χρωστικών και υφάνσιμων υλών, στη βυρσοδεψία, στην κατασκευή υλικών ηλεκτροσυγκόλλησης. (Richard και Bourg, 1991).

Για περισσότερο από έναν αιώνα γίνεται χρήση μεγάλων ποσοτήτων ενώσεων εξασθενούς χρωμίου από τις βιομηχανίες και επιπλέον λόγω της μη ορθολογικής διαχείρισης (απορρίψεις στο έδαφος, διαρροές, πλύσιμο και άδειασμα δεξαμενών) έχουν ρυπανθεί εδάφη και υπόγεια ύδατα. Η ρύπανση αυτή των εδαφών και των υπόγειων υδάτων αποτελεί σημαντικό πρόβλημα παγκοσμίως.

Το χρώμιο μπορεί να προκαλέσει δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Τρόποι με τους οποίους μπορεί το χρώμιο να εισέλθει στο ανθρώπινο σώμα είναι μέσω:

- της κατάποσης
- της δερματικής επαφής
- της εισπνοής

Παρόλο που υπάρχουν αδυναμίες και ασάφειες στις υπάρχουσες επιδημιολογικές μελέτες και δεν είναι πλήρως τεκμηριωμένο ότι τα επίπεδα χρωμίου που έχουν προσδιοριστεί σε ύδατα δύνανται να προκαλέσουν την εμφάνιση καρκίνου σε ζώντες οργανισμούς, εντούτοις υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις και στοιχεία με βάση τα οποία το χρώμιο μπορεί να είναι καρκινογόνο και με την κατάποση. Σε περίπτωση που τα χρωμικά ιόντα (CrO_4^{2-}) που υπάρχουν στο νερό, καταφέρουν να εισέλθουν μέσω δερματικών αμυχών στο αίμα, μπορούν να καταστρέψουν ερυθρά αιμοσφαίρια. Η έκθεση σε χρώμιο μέσω της εισπνοής συνδέεται κυρίως με βιομηχανικές διεργασίες όπως η θέρμανση κραμάτων χρωμίου, η συγκόλληση, η κοπή. Σε αυτές τις περιπτώσεις παράγονται ατμοί και αιωρούμενα σωματίδια εξασθενούς χρωμίου, τα οποία μέσω της εισπνοής εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό.

Η οριοθέτηση, αξιολόγηση και αποκατάσταση περιοχών που έχουν υποστεί ρύπανση με εξασθενές χρώμιο, αποτελεί ένα εξαιρετικά σύνθετο πρόβλημα με οικονομικές και κοινωνικές διαστάσεις. Κρίνεται όμως απαραίτητος ο προσδιορισμός των περιοχών εμφάνισης του Cr(VI) και η μελέτη των διεργασιών που επηρεάζουν την μορφή και την μεταφορά του (Jacobs *et al.*, 2005).

1.1.2. Ιστορικό

Από αρχαιολογικά ευρήματα στην Κίνα (με χρονολογία γύρω στα τέλη του 3ου αιώνα π.Χ.), οξειδία του χρωμίου χρησιμοποιήθηκαν από τους Κινέζους σαν υλικό επικάλυψης στα όπλα τους, με σκοπό την αύξηση της αντοχής. Παρόλο που τα αντικείμενα αυτά υπήρξαν θαμμένα για περισσότερα από 2000 χρόνια,

παρατηρήθηκαν σημάδια διάβρωσης λόγω της επικάλυψης του μπρούντζου με χρώμιο (Cotterell, Maurice, 2004).

Στον ευρωπαϊκό χώρο με βάση τις πρώτες αναφορές, το χρώμιο πρωτοεμφανίζεται τον 18ο αιώνα. Πιο συγκεκριμένα το 1761, ο Johann Gottlob Lehmann ανακάλυψε ένα πορτοκαλί-κόκκινο ορυκτό στα ορυχεία Beresof στα Ουράλια Όρη και του έδωσε την ονομασία «κόκκινος μόλυβδος της Σιβηρίας». Αρχικά έγινε λανθασμένη αναγνώριση του ως ένωση μολύβδου με βασικά συστατικά το σελήνιο και τον σίδηρο. Τελικά όμως αποδείχθηκε ότι το μέταλλο ήταν κροκοίτης, χημικός δηλαδή μόλυβδος με τύπο $PbCrO_4$ (Jacobs *et al.*, 2005).

Το 1770, ο Peter Simon Pallas ανακάλυψε πως από αυτό το σπάνιο ορυκτό ήταν δυνατόν να παρασκευαστεί με κονιορτοποίηση μια φωτεινή χρωστική. Η χρήση του «κόκκινου μολύβδου της Σιβηρίας» ως χρωστική ουσία ακολούθησε ραγδαία ανάπτυξη.

Το 1797, ο Louis Nicolas Vauquelin μετά από ανάμειξη κροκοίτη με υδροχλωρικό οξύ, κατάφερε να απομονώσει ένα οξείδιο αγνώστου μετάλλου. Ένα χρόνο μετά (1798), κατάφερε να απομονώσει το μεταλλικό χρώμιο, με θέρμανση του οξειδίου του χρωμίου (Cr_2O_3) με ξυλάνθρακα (χημική αναγωγή). Στο νέο στοιχείο που ανακάλυψε, έδωσε την ονομασία *chromium* από την ελληνική λέξη «χρώμα», για το λόγο ότι οι ενώσεις του έχουν λαμπερά και διαφορετικά χρώματα.

Μερικά χρόνια αργότερα ένας Γερμανός χημικός ονόματι Tassaert, ανακάλυψε ότι το χρώμιο υπάρχει και σε άλλο μέταλλο, γνωστό σήμερα ως χρωμίτης, με χημικό τύπο $FeCr_2O_4$.

Στη διάρκεια του 1800, η κύρια χρήση του χρωμίου ήταν ως συστατικό παρασκευής χρωμάτων. Κύρια πηγή αποτελούσε, ο κροκοίτης από τη Ρωσία. Το 1827 όμως, ανακαλύφθηκε ένα μεγαλύτερο απόθεμα χρωμίτη στην πολιτεία Μέριλαντ των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής, με αποτέλεσμα οι Ηνωμένες Πολιτείες να αποτελέσουν πλέον τον κύριο παραγωγό προϊόντων χρωμίου έως το 1848, όπου μεγάλα αποθέματα χρωμίου, βρέθηκαν κοντά στην Προύσα της Τουρκίας. Το 1906 άρχισε η εξόρυξη $FeCr_2O_4$ στην Ινδία και στη Νότιο Αφρική. Παρόλο που η αρχική

χρήση των ενώσεων του χρωμίου ήταν ως χρωστική, τελικά το χρώμιο βρήκε εφαρμογή τόσο στη βυρσοδεψία όσο και στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών. Το 1865, το χρώμιο χρησιμοποιήθηκε στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα, με μεγαλύτερη όμως χρήση του για το σκοπό αυτό στις αρχές του 1900. Τέλος, από το 1920, το χρώμιο χρησιμοποιήθηκε σε διεργασίες επιμεταλλώσεων και ηλεκτραπόθεσης (Jacobs *et al.*, 2005).

Στην εποχή μας τα μεταλλικά κράματα χρωμίου αντιπροσωπεύουν το 85% της χρήσης του. Το υπόλοιπο ποσοστό βρίσκει εφαρμογή στη χημική βιομηχανία και την παραγωγή πυρίμαχων υλικών.

1.1.3. Εμφάνιση χρωμίου στον Ελλαδικό χώρο

Στη χώρα μας έχουν καταγραφεί υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου. Η αναζήτηση γηγενούς χρωμίου στην Ελλάδα βασίσθηκε στην εύρεση περιοχών όπου (Τέττας, 2012):

- μετρώνται συστηματικά σημαντικές συγκεντρώσεις χρωμίου
- βρίσκονται κοντά σε υπερβασικά πετρώματα
- βρίσκονται σε απόσταση ασφαλείας από ανθρωπογενείς πιέσεις

Στα οφιολιθικά συμπλέγματα παρατηρούνται ορισμένα βασικά και υπερβασικά πετρώματα, καθώς και προϊόντα της μεταμορφώσεως τους. Αυτά πιθανότατα να περιέχουν ορυκτά, τα οποία είτε φιλοξενούν χρώμιο στην κρυσταλλική τους δομή, είτε το δεσμεύουν με διαδικασίες ενσωμάτωσης. Μέσω της διάβρωσης αυτών των πετρωμάτων, αυξάνεται η συγκέντρωση του χρωμίου στο έδαφος (Kelepetzis *et al.*, 2013). Η ύπαρξη λοιπόν υψηλών συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου γηγενούς προέλευσης συνδέεται με την παρουσία υπερβασικών πετρωμάτων.

2. Θεωρητικό μέρος

2.1. Ιδιότητες χρωμίου

Το χρώμιο αποτελεί το 24ο χημικό στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα. Είναι χημικό στοιχείο μετάπτωσης με σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό 24. Βρίσκεται στην ομάδα 6B του Περιοδικού Πίνακα. Ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων. Το όνομα του προέρχεται από την ελληνική λέξη "χρώμα" λόγω των έγχρωμων ενώσεων που σχηματίζει. Κάτω από κανονικές συνθήκες (20°C - 25°C) το χρώμιο είναι ένα στοιχειακό μέταλλο σκληρό, άσπρο, με υψηλό σημείο τήξης και χρώμα γκρι του ατσαλιού (Motzer *et al.*, 2005). Αποτελεί το 21ο πιο συχνά ευρισκόμενο χημικό στοιχείο στο φλοιό της γης έχοντας μέση περιεκτικότητα 100 ppm.

Αξιοσημείωτες είναι οι μαγνητικές ιδιότητες του χρωμίου. Είναι το μοναδικό στερεό στοιχείο μετάπτωσης, το οποίο όταν βρίσκεται ελεύθερο στη φύση, μπορεί να μην έλκεται μαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου ή χαμηλότερη. Από τους 38°C και πάνω, το χρώμιο έρχεται σε παραμαγνητική κατάσταση (Fawcett και Eric, 1988).

Το τρισθενές Cr(III) και το εξασθενές Cr(VI) χρώμιο, αποτελούν τις δύο πιο σταθερές μορφές χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον. Το τρισθενές χρώμιο Cr(III) συμμετέχει στο μεταβολισμό της γλυκόζης των πρωτεϊνών και των λιπών, αποτελώντας έτσι ένα απαραίτητο διατροφικό στοιχείο για τον οργανισμό. Από την άλλη, το εξασθενές χρώμιο Cr(VI), είναι καρκινογόνο, τοξικό, ιδιαίτερα οξειδωτικό και διαβρωτικό.

Η κατάποση μεγάλης ποσότητας Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει σοβαρές ασθένειες, έχει επιπτώσεις στο γαστρεντερικό σύστημα, προκαλεί πόνο στην κοιλιακή χώρα, αιμορραγία και εμετό. Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0,1 mg/g, το εξασθενές χρώμιο είναι θανατηφόρο (Mertz 1974, USEPA 2008). Η δερματική έκθεση στο χρώμιο προκαλεί ευαισθησία, δερματικά έλκη και δερματίτιδες. Η εισπνοή υψηλών συγκεντρώσεων Cr(VI), δημιουργεί προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα προκαλώντας βήχα, δύσπνοια, άσθμα. Χρόνια έκθεση σε Cr(VI) μέσω της αναπνευστικής οδού έχει επιπτώσεις στο ανοσοποιητικό και γαστρεντερικό σύστημα, στα νεφρά και το συκώτι (USEPA, 2008).

Έχει αποδειχθεί από επιδημιολογικές μελέτες ότι το Cr(VI) οδηγεί στην αύξηση του κινδύνου για εμφάνιση καρκίνου του πνεύμονα. Συγκέντρωση σωματιδίων Cr(VI) στον αέρα με μέγιστη τιμή μέχρι και 0,0001 mg/m³, δεν αποτελεί αξιόλογο κίνδυνο για επιβλαβείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία (USEPA, 2008).

Σημαντικό όμως κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία αποτελεί η εμφάνιση του χρωμίου στο πόσιμο νερό. Στην Ελλάδα η μέγιστη συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι 50 µg/L (Κ.Υ.Α ΔΥΓ2/Γ.Π/38295/2007 (ΦΕΚ 630 Β'/26-4-2007)). Στις Η.Π.Α. η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι 0,1 mg/L , στην Γερμανία είναι 50 µg/L, στην Ιαπωνία είναι 50 µg/L (Jacobs *et al.*, 2005).

2.2. Μορφές χρωμίου στο γεωπεριβάλλον

Το χρώμιο εμφανίζεται με αριθμούς οξείδωσης -2, -1, 0, +1 σε συνθετικές οργανικές ενώσεις χρωμίου, όπως καρβονύλια, διπυριδίνες χρωμίου και οργανομεταλλικά σύμπλοκα. Στο φυσικό περιβάλλον το χρώμιο εμφανίζεται με τη μορφή:

- Cr(0) στο μεταλλικό και φυσικό χρώμιο
- Cr(III) κυρίως σε ενώσεις χρωμίου (Cr³⁺)
- Cr(VI) σε χρωμικές (CrO₄²⁻) και διχρωμικές ενώσεις (Cr₂O₇²⁻)

Το στοιχειακό χρώμιο, είναι σπάνιο στη φύση. Υπάρχουν όμως αναφορές που δείχνουν ότι μπορεί να παρατηρηθεί σε εγκλείσματα μεταλλικού χρωμίου σε μετεωρίτες και σε διαμάντια.



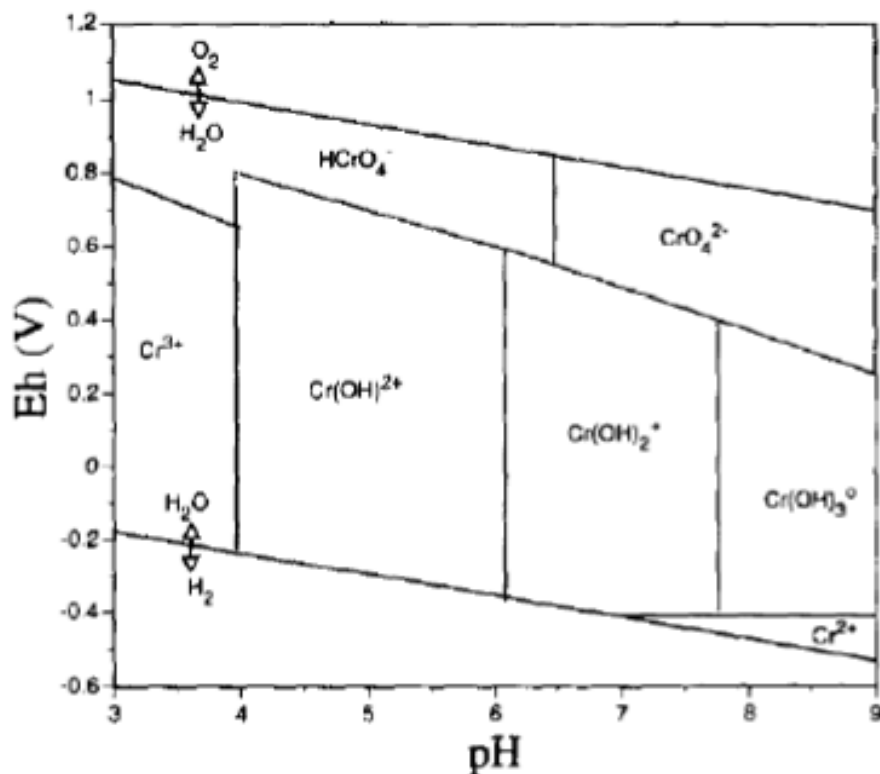
Σχήμα 1. Μεταλλικό χρώμιο

Το τρισθενές χρώμιο Cr(III), αποτελεί την πιο σταθερή μορφή χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον με κύριο ορυκτό τον χρωμίτη $\text{Fe}(\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$. Σχηματίζει σταθερούς δεσμούς με το υδροξύλιο, δημιουργώντας ενώσεις που ποικίλουν ανάλογα με τις τιμές του pH. Σημαντικότερες ενώσεις αποτελούν:

- το $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, για τιμές pH 3,8 ως 6,3
- το $\text{Cr}(\text{OH})_3$ για τιμές pH 6,3 ως 11,5
- το $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ για τιμές pH μεγαλύτερες από 11,5

Το τρισθενές χρώμιο Cr(III) δημιουργεί δεσμούς και με άλλους υποκαταστάτες εκτός του υδροξυλίου όπως SO_4^{2-} , NO_3^- και CO_3^{2-} (Rai *et al.*, 1989).

Το εξασθενές χρώμιο παρατηρείται σε σπάνια ορυκτά με πιο γνωστό τον κροκοίτη. Κύριες μορφές εξασθενούς χρωμίου αποτελούν το HCrO_4^- και το CrO_4^{2-} (Rai *et al.*, 1989). Η ύπαρξη όμως γενικά του χρωμίου στη φύση είναι κυρίως αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας.



Σχήμα 2. Μορφές του χρωμίου ανάλογα με το Eh και το pH (Fendorf, 1995).

Στο παραπάνω σχήμα παρουσιάζονται οι διάφορες μορφές του χρωμίου ως συνάρτηση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού και του pH. Από το σχήμα γίνεται αντιληπτό ότι η εξασθενής μορφή του χρωμίου είναι σταθερή μόνο σε έντονα οξειδωτικές συνθήκες, ενώ η τρισθενής μορφή είναι η συνήθης μορφή σε αναγωγικά περιβάλλοντα (Fendorf, 1995).

2.3. Βασικά χαρακτηριστικά των ενώσεων χρωμίου

Οι περισσότερες ενώσεις χρωμίου χαρακτηρίζονται από έντονα χρώματα. Το χρώμιο μπορεί να εμφανιστεί σε διάφορες ενώσεις με αριθμούς οξείδωσης από -2 ως +6. Οι πιο συνηθισμένες ενώσεις χρωμίου είναι:

- ενώσεις του δισθενούς χρωμίου (Cr(II)): ισχυρά αναγωγικές, ασταθείς παρουσία οξυγόνου.
- ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου (Cr(III)): οι πλέον σταθερές ενώσεις χρωμίου.
- ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)): χρωμικά και διχρωμικά άλατα, σταθερές ενώσεις και σχετικώς ισχυρά οξειδωτικά.

Τα χρώματα των ενώσεων του χρωμίου και των διαλυμάτων τους ουσιαστικά καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα, από το ιώδες (άλατα του τρισθενούς χρωμίου) ως το βαθύ κόκκινο (ορισμένες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου).

Το χρώμιο μπορεί να σχηματίσει ενώσεις με μια ποικιλία αμετάλλων (οξυγόνο, φθόριο, χλώριο κ.α) και με πολυατομικά ανιόντα (νιτρικά, θειικά), σχηματίζοντας σχετικά σταθερές, διαλυτές και αδιάλυτες ενώσεις. Οι πιο συνήθεις είναι οι ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου, όπως (Motzer *et al.*, 2005):

- το τριβρωμιούχο χρώμιο (αδιάλυτο στο νερό)
- το νιτρικό χρώμιο (διαλυτό στο νερό)
- το υδροξείδιο του χρωμίου (αδιάλυτο στο νερό)
- το οξείδιο του χρωμίου (αδιάλυτο στο νερό)

Όλες οι ενώσεις χρωμίου είναι σημαντικά πυκνότερες από το νερό με ειδικό βάρος που κυμαίνεται από 1,77 (για το ένυδρο θειικό χρώμιο) έως 6,10 (για το σεληνιούχο

χρώμιο (II)). Επομένως, τα κορεσμένα πυκνά διαλύματα ενώσεων χρωμίου τείνουν να βυθίζονται στη στήλη των υπογείων υδάτων.

2.4. Διεργασίες που επηρεάζουν τη μεταφορά χρωμίου

2.4.1. Διαλυτότητα / Καθίζηση

Η διαλυτότητα του χρωμίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την οξειδωτική του κατάσταση και επηρεάζεται από (Richard και Bourg, 1991):

- τη χημεία του νερού: pH, ανταγωνιστικά ιόντα, παράγοντες συμπλοκοποίησης.
- την ύπαρξη φυσικών στερεών που μπορούν να λειτουργήσουν ως προσροφητές.

Σε ουδέτερο προς αλκαλικό pH, οι σχηματιζόμενες στερεές ενώσεις του χρωμίου ($\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$, $\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{s})$, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)(\text{OH})_3(\text{ss})$) καθιζάνουν άμεσα με αποτέλεσμα να διατηρούν τα επίπεδα του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου (Cr(III)) χαμηλά. Σε ουδέτερα προς ελαφρώς όξινα pH, το τρισθενές χρώμιο (Cr(III)) απομακρύνεται μέσω της προσρόφησης από τη διαλυτή φάση. Σε όξινες συνθήκες ($\text{pH} < 5$), η συγκέντρωση του διαλυτού Cr(III) είναι δυνατό να είναι μεγαλύτερη από $0,003 \text{ mg/m}^3$ και η κινητικότητα του αυξάνεται. Η καθίζηση και η προσρόφηση είναι πιθανό να εμποδιστούν από τη συμπλοκοποίηση με διαλυτούς υποκαταστάτες, όπως οργανική ύλη (Richard και Bourg, 1991).

Οι μηχανισμοί που ελέγχουν την κινητικότητα του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) είναι:

- η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) σε τρισθενές (Cr(III))
- η προσρόφηση

Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) σε τρισθενές (Cr(III)), μπορεί να πραγματοποιηθεί σε περιβάλλον με Fe(II) και διαλυμένη οργανική ύλη. Σε αυτή την περίπτωση η κινητικότητα του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται πλέον από τη διαλυτότητα του τρισθενούς. Σε εδάφη που παρουσιάζουν υψηλά επίπεδα σιδήρου και οξειδίων του μαγγανίου ή αργιλικά ορυκτά και σε όξινες και οξειδωτικές

συνθήκες, το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) απομακρύνεται με διαδικασίες προσρόφησης. Η εμφάνιση όμως ανταγωνιστικών ιόντων μπορεί να περιορίσει σημαντικά την προσρόφηση. Σε αλκαλικές συνθήκες η προσρόφηση δεν είναι αρκετά ισχυρή ώστε να συγκρατήσει το Cr(VI) από το να μεταφερθεί (Richard και Bourg, 1991).

Το Cr(OH)₃(s) έχει σχετικά χαμηλή διαλυτότητα, διατηρώντας έτσι τα επίπεδα χρωμίου χαμηλότερα από 0,003 mg/m³ για pH μεταξύ 6 ως 12. Μελέτες των Sass και Rai (1987) έδειξαν ότι το (Cr,Fe)(OH)₃ έχει διαλυτότητα μικρότερη από το Cr(OH)₃. Ο σίδηρος μπορεί να αποτελεί τον κύριο παράγοντα ελέγχου της διάλυσης του τρισθενούς χρωμίου στο περιβάλλον, μιας και βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες σε γεωλογικά περιβάλλοντα και επειδή το (Cr,Fe)(OH)₃ έχει ταχεία κινητική όσον αφορά την καθίζηση - διάλυση. Το (Cr,Fe)(OH)₃ είναι στερεό διάλυμα με διαλυτότητα που εξαρτάται από το μοριακό κλάσμα του χρωμίου στο (Cr,Fe)(OH)₃. Όσο χαμηλότερο είναι το μοριακό κλάσμα, τόσο χαμηλότερη είναι η διαλυτότητα. Σε περίπτωση σχετικά μικρών μοριακών κλασμάτων (που αναμένουμε στο φυσικό περιβάλλον), η συνολική καθίζηση του (Cr,Fe)(OH)₃ διατηρεί το συνολικό διαλυμένο τρισθενές χρώμιο Cr(III) σε επίπεδα πολύ χαμηλότερα από 0,003 mg/m³ για εύρος τιμών pH μεταξύ 4 ως 12 (Rai *et al.*, 1989).

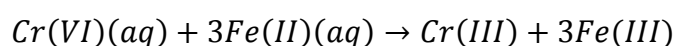
2.4.2. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

Η κινητικότητα του χρωμίου επηρεάζεται σημαντικά από τη μεταβολή της οξειδωτικής του κατάστασης. Η μεταβολή αυτή μπορεί να οφείλεται είτε στην επί τόπου μεταβολή των οξειδοαναγωγικών συνθηκών, είτε στη μεταφορά του ρύπου σε περιβάλλον με διαφορετικές οξειδοαναγωγικές συνθήκες (Richard και Bourg, 1991).

Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) είναι ένα έντονα οξειδωτικό στοιχείο. Αυτό οφείλεται στη σταθερότητα που παρουσιάζει σε έντονα οξειδωτικές συνθήκες. Η άμεση αντίδραση του με αναγωγικούς παράγοντες που υπάρχουν στο περιβάλλον, οδηγεί στη μετατροπή του σε τρισθενές χρώμιο Cr(III) (Rai *et al.*, 1989). Τέτοιοι αναγωγικοί παράγοντες είναι η οργανική ύλη, τα θειούχα άλατα και τα οξείδια του σιδήρου.

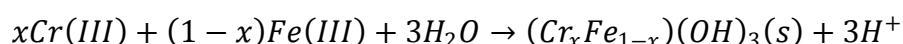
Αναγωγή του χρωμίου μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο από ζωντανούς οργανισμούς όσο και από υπολείμματα της οργανικής δραστηριότητας. Η αντίδραση της αναγωγής ευνοείται υπό όξινες συνθήκες. Αποτελεσματικά αναγωγικά μέσα (εκτός από την αδιάλυτη οργανική ύλη) είναι και τα χαμηλού μοριακού βάρους οργανικά μόρια. Πρέπει να επισημανθεί ότι η αναγωγή του χρωμίου από οργανικές ενώσεις μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό διαλυτών οργανικών ενώσεων τρισθενούς χρωμίου. Τέτοιος σχηματισμός υποβοηθά τη μεταφορά του χρωμίου και αυξάνει τις πιθανότητες μετατροπής του στην εξασθενή του μορφή σε περιβάλλον με έντονα οξειδωτικούς παράγοντες (Fendorf, 1995).

Ο δισθενής σίδηρος Fe(II) ανάγει το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) σε τρισθενές Cr(III). Η αναγωγή του χρωμίου από το δισθενή σίδηρο συντελεί στην απομάκρυνση του χρωμίου από τη διαλυτή φάση και στη μείωση της πιθανότητας μετατροπής του ξανά σε εξασθενές Cr(VI). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα προϊόντα της αντίδρασης με το δισθενή σίδηρο είναι δυσδιάλυτες ενώσεις. Η γενική εξίσωση αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου από το δισθενή σίδηρο είναι (Fendorf, 1995) :



Η παραπάνω αντίδραση είναι ιδιαίτερα γρήγορη (διάρκειας 5 λεπτών), σε περίπτωση όμως που ο σίδηρος προέρχεται από ορυκτά τα οποία περιέχουν οξείδια του σιδήρου όπως ο αιματίτης και ο βιοτίτης, η διάρκεια της αντίδρασης αυξάνεται (μερικές ώρες, ακόμα και μέρες) (Rai *et al.*, 1989).

Για $pH > 4$, η αντίδραση του χρωμίου με σίδηρο δημιουργεί ίζημα καφέ χρώματος. Οι Sass και Rai (1987), υποστήριξαν ότι ο πιθανός χημικός τύπος της ένωσης που σχηματίζεται και καθιζάνει είναι $Cr_{0,25}Fe_{0,75}(OH)_3$. Η εξίσωση της αντίδρασης, βάση της οποίας προκύπτει ο παραπάνω τύπος είναι (Fendorf, 1995) :



Σε ανοξικές συνθήκες, τις επικρατούσες μορφές σιδήρου αποτελούν ο Fe(II) (aq) και τα στερεά που περιέχουν Fe(II) οπότε είναι λογικό ο σίδηρος να καθορίζει σημαντικά τη χημεία του χρωμίου σε αυτές τις συνθήκες. Ο ρόλος του σιδήρου είναι ιδιαίτερα σημαντικός όταν η βιολογική δραστηριότητα είναι περιορισμένη. Σε

εδάφη όξίνα, ο δισθενής σίδηρος Fe(II) είναι εξίσου σημαντικός με τις οργανικές ενώσεις, για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) (Fendorf, 1995).

Σε οξυγονωμένα συστήματα, η παρουσία του οξυγόνου οδηγεί στην άμεση οξείδωση του δισθενούς σιδήρου Fe(II) σε τρισθενή Fe(III) σε οποιοσδήποτε συνθήκες, εκτός από τα ιδιαίτερα όξίνα περιβάλλοντα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο σίδηρος να μην επηρεάζει σημαντικά την αναγωγή του χρωμίου σε αυτά τα συστήματα. Παρόλα αυτά, ακόμα και σε καλά αεριζόμενους και με υψηλό pH υδροφορείς, το χρώμιο οξειδώνει το δισθενή σίδηρο ταχύτερα από το οξυγόνο. Συμπεραίνεται λοιπόν, πως ο δισθενής σίδηρος που βρίσκεται σε ορισμένα ορυκτά που περιέχουν σίδηρο, όπως ο αιματίτης και ο βιοτίτης, μπορεί να επιδράσει σημαντικά στην απομάκρυνση του χρωμίου ακόμα και σε ένα οξυγονωμένο υδάτινο σύστημα (Fendorf, 1995). Οι Eary και Rai (1989) ανακάλυψαν ότι η αναγωγή του χρωμίου σε οξυγονωμένα συστήματα πραγματοποιείται μόνο από το διαλυτό σίδηρο. Επομένως η διαλυτότητα του ορυκτού στο νερό είναι αυτή που καθορίζει το βαθμό στον οποίο επηρεάζεται η αναγωγή του χρωμίου από τα ορυκτά. Κάτι τέτοιο βέβαια, μπορεί να μην ισχύει σε περιπτώσεις όπως αυτή της επιφανειακής συμπλοκοποίησης του Cr(VI) στο ορυκτό, όπου η αναγωγή του χρωμίου μπορεί να πραγματοποιηθεί στη διεπιφάνεια μεταξύ του στερεού και της υγρής φάσης (Fendorf, 1995).

Η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου Cr(III) σε εξασθενές Cr(VI) παίζει σημαντικό ρόλο στην εκτίμηση του κινδύνου που προκαλείται από το χρώμιο στο γεωπεριβάλλον, μιας και οδηγεί στη μετατροπή του φαινομενικά μη επιβλαβούς Cr(III) στο τοξικό Cr(VI). Λίγοι βέβαια είναι οι οξειδωτικοί παράγοντες στο περιβάλλον οι οποίοι μπορούν να οξειδώσουν το χρώμιο, λόγω του υψηλού οξειδοαναγωγικού δυναμικού που απαιτείται για να μετατραπεί το τρισθενές σε εξασθενές χρώμιο (Rai *et al.*, 1989).

Έχει αποδειχθεί από μελέτες ότι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ο ρυθμός οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου από το διαλυμένο οξυγόνο είναι ιδιαίτερα χαμηλός, γεγονός που του επιτρέπει να εμπλέκεται σε ταχύτερες αντιδράσεις. Οι πιθανότητες λοιπόν οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον,

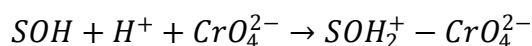
λόγω της παρουσίας του διαλυμένου οξυγόνου είναι αμελητέες (Richard και Bourg, 1991).

2.4.3. Προσρόφηση - Εκρόφηση

Το τρισθενές χρώμιο (Cr(III)) προσροφάται γρήγορα και ισχυρά από αργιλικά ορυκτά, από την άμμο και από οξείδια του Fe και του Mn που υπάρχουν στο έδαφος. Πιο συγκεκριμένα, το 90% του τρισθενούς χρωμίου προσροφάται από τα αργιλικά ορυκτά και τα οξείδια του σιδήρου σε διάστημα 24 ωρών. Αύξηση του pH και της περιεκτικότητας σε οργανική ύλη του εδάφους, οδηγούν στην αύξηση της προσρόφησης του τρισθενούς χρωμίου (Cr(III)). Αντίθετα, η εμφάνιση ανόργανων κατιόντων ή οργανικών υποκαταστατών στο διάλυμα, έχουν σαν αποτέλεσμα τη μείωση της προσρόφησης του Cr(III) (Richard και Bourg, 1991).

Το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)) προσροφάται από ορυκτά με εκτεθειμένες στην επιφάνεια τους ανόργανες ομάδες υδροξυλίων (οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου, αργιλικά ορυκτά) και κάποια φυσικά εδάφη και κολλοειδή (Davies and Leckie, 1980, Benjamin and Bloom, 1981, Zachara *et al.*, 1987, Rai *et al.*, 1988).

Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου δίνεται από την αντίδραση :



Πρόκειται για μια εξίσωση επιφανειακής συμπλοκοποίησης του χρωμίου όπου:

- SOH: η στερεή φάση που φέρει την υδροξυλομάδα και βρίσκεται είτε σε οξείδια του σιδήρου ή του αλουμινίου είτε στις άκρες πυριτικών στρωμάτων.
- SOH_2^+ και CrO_4^{2-} : το σχηματιζόμενο επιφανειακό σύμπλοκο (Rai *et al.*, 1989).

Ο βαθμός προσρόφησης του CrO_4^{2-} από ένα ίζημα ή έδαφος εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:

- pH του διαλύματος
- συγκέντρωση των επιφανειακών κέντρων (mol SOH/g υλικού)
- μέγεθος των σταθερών ισορροπίας για τους διάφορους προσροφητές σε ένα φυσικό υλικό

Η συγκέντρωση των επιφανειακών κέντρων και το είδος του προσροφητή αποτελούν τους βασικούς παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) που προσροφάται. Οι προσροφητές μπορεί να υφίστανται είτε ως επικαλύψεις είτε ως ξεχωριστοί κόκκοι σε ένα στρώμα στερεού. Κυρίαρχος προσροφητής του χρωμίου (για δεδομένη συγκέντρωση ενεργών κέντρων) σε όξινες προς ουδέτερες συνθήκες σε οξειδωτικά εδάφη και υπόγεια νερά είναι τα οξειδία του σιδήρου. Σε ένα συγκεκριμένο προσροφητή η συγκέντρωση των επιφανειακών ομάδων εξαρτάται από την ειδική επιφάνεια που εκτίθεται διότι οι υδροξυλομάδες έχουν συγκεκριμένη τιμή ανά μονάδα επιφάνειας ορυκτού.

Έχει διαπιστωθεί από πολλούς ερευνητές (Benjamin and Bloom (1981), Rai *et al.* (1984,1986,1988), Stollenwrek and Grove (1985), Zachara *et al.* (1987)) ότι ενώ κατά την αύξηση της συγκέντρωσης του CrO_4^{2-} το προσροφημένο κλάσμα μειώνεται, η πυκνότητα προσρόφησης αυξάνεται. Επίσης όσο μεγαλύτερη η ιοντική ισχύς του διαλύματος όπου βρίσκεται το χρώμιο τόσο μειώνεται η προσρόφηση του. Υπεύθυνη για αυτό είναι η μείωση της ενεργότητας του CrO_4^{2-} , η δύναμη δηλαδή Coulomb που έλκει τα ανιόντα του χρωμίου στην επιφάνεια των στερεών, παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων (Richard και Bourg, 1991).

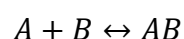
Εκτός από τους παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση του χρωμίου, έχουν γίνει μελέτες και για την αντίδραση της προσρόφησης. Οι Amacher *et al.* (1988) παρατήρησαν ότι η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) στο έδαφος γίνεται μέσω μιας αντίδρασης δύο σταδίων διαφορετικού ρυθμού και υπέθεσαν ότι οι γρήγορα αναστρέψιμες αντιδράσεις καταλήγουν σε ισορροπία εντός ενός 24ώρου. Η συνολική όμως αντίδραση προσρόφησης δεν καταλήγει σε ισορροπία ούτε και μετά από διάστημα δύο εβδομάδων, οπότε φαίνεται πως η αντίδραση δεν είναι πλήρως αναστρέψιμη. Τόσο οι Amacher *et al.* (1988) όσο και οι Stollenwrek και Grove (1985) αφενός παρατήρησαν το φαινόμενο αυτό, αφετέρου δεν διαπίστωσαν τα αίτια του. Οι πρώτοι υπέθεσαν ότι πραγματοποιείται ειδική ρόφηση (χημικός δεσμός μεταξύ του χρωμίου και του προσροφητή). Οι δεύτεροι απέδωσαν την έλλειψη αναστρεψιμότητας στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου

Cr(VI) σε τρισθενές Cr(III), πιθανότατα από οργανική ύλη του εδάφους, που στη συνέχεια οδηγεί σε ισχυρή συγκράτηση (Richard και Bourg, 1991).

2.5. Προσρόφηση

2.5.1. Ορισμός προσρόφησης

Προσρόφηση ονομάζεται η καθαρή συσσώρευση ύλης στη διεπιφάνεια μεταξύ της στερεάς και της υδατικής φάσης ενός διαλύματος. Η προσρόφηση μορίων μπορεί να παρασταθεί με μια χημική αντίδραση της μορφής:



Όπου:

- A: προσρόφημα (η ύλη που συσσωρεύεται σε διαστάτες μοριακές κατανομές σε μια διεπιφάνεια)
- B: προσροφητής (η στερεή επιφάνεια στην οποία συσσωρεύεται η ύλη)
- AB: ένωση προσρόφησης

Ο όρος προσρόφηση χρησιμοποιείται για την έκφραση του φαινομένου της συγκρότησης - συσσώρευσης αέριων ή υγρών συστατικών μιγμάτων στην επιφάνεια ή στην εσωτερική επιφάνεια στερεών με πόρους.

Το παραπάνω φαινόμενο συνδέεται με τους εξής όρους:

- Τον όρο "προσρόφηση" (adsorption), ο οποίος αναφέρεται στη συγκράτηση από την εξωτερική επιφάνεια.
- Τον όρο "απορρόφηση" (absorption), ο οποίος αναφέρεται στη συγκράτηση στο εσωτερικό των στερεών.

Συνηθίζεται να χρησιμοποιείται ο γενικός όρος "ρόφηση" μιας και οι νόμοι που ισχύουν για τα δύο αυτά φαινόμενα είναι ίδιοι και σπάνια είναι δυνατή η διαφοροποίησή τους. Ο όρος "ρόφηση" (sorption), περιλαμβάνει κάθε είδους συγκράτηση ουσιών από την εξωτερική επιφάνεια στερεών ή υγρών ή μεσομορφών και από την εσωτερική επιφάνεια στερεών. Οι όροι ρόφηση και προσρόφηση

χρησιμοποιούνται συνήθως για να εκφράσουν το ίδιο φαινόμενο (Ε. Γιδαράκος, 2006).

Η ρόφηση διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες (ανάλογα με τον τύπο και το είδος των δεσμών):

- *Φυσική ρόφηση*: Η συσσώρευση μιας χημικής ουσίας είναι αποτέλεσμα της επίδρασης δυνάμεων Van der Waals ή παρόμοιων δυνάμεων μεταξύ της χημικής ουσίας και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. Δεν παρατηρείται ανταλλαγή ηλεκτρονίων επιφάνειας και δεν υπάρχει συγκεκριμένη περιοχή συγκράτησης.
- *Χημική ρόφηση*: Η συσσώρευση της χημικής ουσίας είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας χημικών δεσμών (ανταλλαγή ηλεκτρονίων) μεταξύ της χημικής ουσίας και συγκεκριμένων περιοχών επιφάνειας.
- *Ηλεκτροστατική ρόφηση ή ρόφηση ανταλλαγής*: Η συσσώρευση της χημικής ουσίας είναι αποτέλεσμα της επίδρασης ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ αυτής και των φορτισμένων λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας (Ε. Γιδαράκος, 2006).

Τα βασικότερα χαρακτηριστικά για τη διάκριση μεταξύ φυσικής και χημικής ρόφησης είναι :

Στη φυσική ρόφηση:

- Δεν πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων ακόμα και στην περίπτωση που το μόριο του αερίου υποστεί πόλωση από το στερεό.
- Τα προσροφημένα μόρια σχηματίζουν σε χαμηλές συγκεντρώσεις μονοστοιβάδες και σε υψηλές συγκεντρώσεις πολλαπλές στοιβάδες.
- Η διεργασία είναι αντιστρεπτή και ταχεία.
- Η θερμότητα προσρόφησης του αερίου είναι μικρή (συνήθως 2 - 3 φορές μικρότερη από τη λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης) και οπωσδήποτε μικρότερη από 20 kcal.
- Η διεργασία δεν είναι ειδική με την έννοια ότι ένα αέριο προσροφάται σε διάφορα υποστρώματα.

- Ο αριθμός των προσροφημένων μορίων είναι σημαντικός μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Στη χημική προσρόφηση:

- Πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να σχηματίζεται χημικός δεσμός αερίου - στερεού.
- Τα προσροφημένα μόρια σχηματίζουν μονοστοιβάδα.
- Η διεργασία είναι μη αντιστρεπτή και αργή.
- Η θερμότητα προσρόφησης του αερίου είναι μεγάλη (συνήθως 2 - 3 φορές μεγαλύτερη από τη λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης) και οπωσδήποτε μεγαλύτερη από 20 kcal.
- Η διεργασία είναι σε μεγάλο βαθμό ειδική με την έννοια ότι η χημικά προσροφημένη ουσία προσροφάται επιλεκτικά σε συγκεκριμένα υποστρώματα.
- Ο αριθμός των προσροφημένων μορίων είναι αμετάβλητος σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών (Laboratory of Physical Chemistry at the University of Athens).

Το φαινόμενο της ρόφησης ουσιών σε στερεά μορφή οδηγεί στην αύξηση της επιφανειακής ενέργειας των στερεών (λόγω της μεγάλης τους επιφάνειας) με αποτέλεσμα σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο να παρατηρείται μια προδιάθεση υποβάθμισης της αυξημένης αυτής ενέργειας.

Η ύλη μειώνει την επιφανειακή ενέργεια των στερεών:

- με αργό ρυθμό, με τη μείωση της επιφάνειας κατά τη διαδικασία της γήρανσης (κολλοειδή - συσσωμάτωση) και
- με γρήγορο ρυθμό, με τη μείωση της επιφανειακής τάσης συγκρατώντας ξένα σώματα στη μάζα της (ροφητικές ικανότητες).

Η επιφάνεια μπορεί να χαρακτηριστεί:

- εξωτερική, όταν περιλαμβάνει εξογκώματα ή εσοχές, το πλάτος των οποίων είναι μεγαλύτερο σε μέγεθος από το βάθος και

- εσωτερική, όταν περιλαμβάνει πόρους και εσοχές, το βάθος των οποίων είναι πολύ μεγαλύτερο σε μέγεθος από το πλάτος (Greg και Sing, 1982).

Το πορώδες αποτελεί μια ιδιότητα των στερεών η οποία οφείλεται στη δομή τους, εκφράζεται από την παρουσία ιόντων μεταξύ των υπερμοριακών εσωτερικών δομών όμως δεν την διαθέτουν εξαρχής αλλά σχηματίζεται με την εφαρμογή διαφόρων τεχνικών. Ο σχηματισμός του πορώδους μπορεί να οφείλεται τόσο στη συγκόλληση σωματιδίων όσο και στην απομάκρυνση μέρους της μάζας του στερεού με σκοπό τη δημιουργία κενών. Πολλοί από τους πόρους κατά τη συγκόλληση σωματιδίων είναι συγκρίσιμοι και έχουν ομοιότητες με τα σωματίδια από τα οποία προήλθαν (Greg και Sing, 1982).

Τα προσροφημένα μόρια μεταφέρονται στους μεσοπόρους (μέσω των μακροπόρων) και τελικά καταλήγουν στους μικροπόρους. Οι μικροπόροι αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της εσωτερικής επιφάνειας και συνεισφέρουν σε μεγάλο βαθμό στον ολικό όγκο των πόρων. Οι ελκτικές δυνάμεις είναι πιο ισχυρές και οι πόροι πληρούνται σε χαμηλές πιέσεις στο μικροπορώδες με αποτέλεσμα το μεγαλύτερο μέρος της ρόφησης αερίων να πραγματοποιείται σε αυτό το εύρος. Παρόλα αυτά, η χωρητικότητα της ρόφησης καθορίζεται από τον ολικό όγκο και το μέγεθος των πόρων (Greg και Sing, 1982).

2.5.2. Τρόποι συμπλοκοποίησης σε επιφανειακές λειτουργικές ομάδες

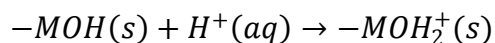
Με τον όρο επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, εννοούμε τις μοριακές ομάδες στην επιφάνεια ενός στερεού οι οποίες έρχονται σε επαφή με το διάλυμα.

Σύμφωνα με τον Lewis, κέντρο οξέος είναι ο συνδυασμός ενός κατιόντος μετάλλου σε αλληλεπίδραση με ένα μόριο νερού. Το κατιόν του μετάλλου ονομάζεται οξύ. Ομάδες τέτοιου είδους παρατηρούνται στην επιφάνεια του γκαιτίτη (goethite) με την προϋπόθεση ότι τα περιφερειακά ιόντα του Fe^{3+} συνδέονται με μόρια νερού.

Ο Lewis υποστήριξε ότι κάθε ένυδρο οξείδιο μετάλλου εκθέτει όξινες πλευρές στο διάλυμα. Τα θετικά φορτισμένα μόρια νερού παρουσιάζουν σχετική αστάθεια, άμεση ανταλλαγή με ανιόντα του διαλύματος και έχουν τη δυνατότητα να

σχηματίσουν σταθερούς δεσμούς με τα κατιόντα των μετάλλων. Έτσι οι επιφανειακές λειτουργικές ομάδες είναι αρκετά δραστικές.

Η αντίδραση υποκατάστασης είναι η ακόλουθη :

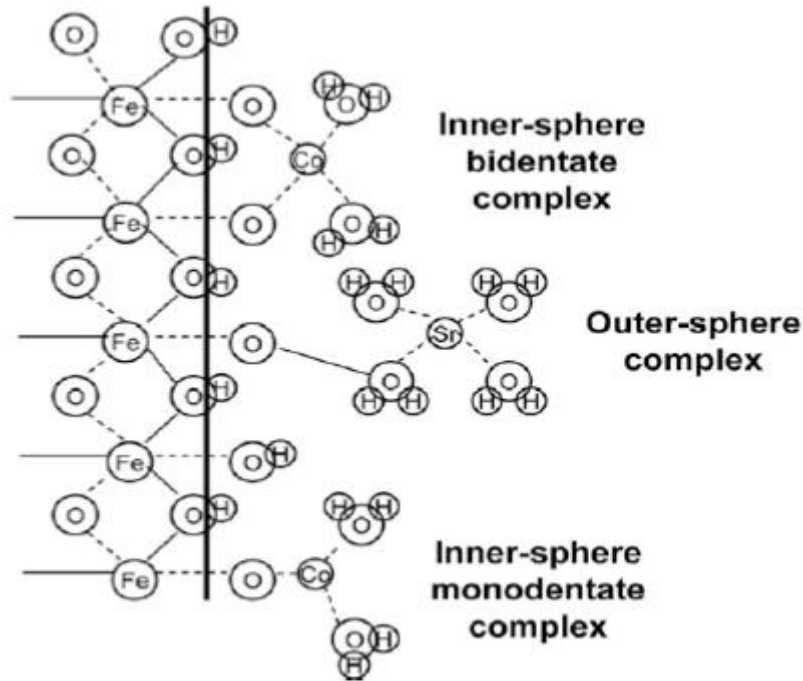


Η υδροξυλομάδα η οποία εκτίθεται στην εξωτερική επιφάνεια ενός ορυκτού, είναι ουσιαστικά η ανόργανη επιφανειακή λειτουργική ομάδα με τη μεγαλύτερη αφθονία και δραστικότητα. Τέτοιου είδους υδροξυλομάδες μπορούν να παρατηρηθούν σε οξειδία των μετάλλων, οξυυδροξείδια και υδροξείδια (Sposito, 1989). Σε περίπτωση που μια επιφανειακή λειτουργική ομάδα αντιδρά με ένα ιόν ή ένα μόριο διαλυμένο στο εδαφικό διάλυμα με σκοπό να σχηματίσει μια σταθερή μοριακή ένωση, τότε δημιουργείται ένα επιφανειακό σύμπλοκο. Αυτού του είδους η αντίδραση ονομάζεται επιφανειακή συμπλοκοποίηση (Sposito, 1989).

Στις εδαφικές δομές διακρίνονται δύο είδη επιφανειακών συμπλόκων:

- *Συμπλοκοποίηση στην εσωτερική στοιβάδα, όπου δεν παρεμβάλλονται μόρια νερού μεταξύ του επιφανειακού ενεργού κέντρου και του ιόντος ή του μορίου που δεσμεύεται στο σύμπλοκο.*
- *Συμπλοκοποίηση στην εξωτερική στοιβάδα, όπου παρεμβάλλεται τουλάχιστον ένα μόριο νερού.*

Κατά κανόνα, στην εξωτερική στοιβάδα τα σύμπλοκα περιλαμβάνουν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και είναι λιγότερο σταθερά από τα αντίστοιχα στην εσωτερική στοιβάδα, ενώ στην εσωτερική στοιβάδα τα σύμπλοκα περιλαμβάνουν αποκλειστικά ιοντικούς ή ομοιοπολικούς δεσμούς ή συνδυασμό και των δύο (Sposito, 1989).



Σχήμα 3. Κατηγορίες συμπλόκων (Goldberg *et al.*, 2007).

Εάν δεν έχουμε σχηματισμό συμπλόκου μεταξύ ενός διαλυμένου ιόντος με μια φορτισμένη επιφανειακή ομάδα, αλλά όμως το ιόν μηδενίζει το επιφανειακό φορτίο σε μια μη σαφώς ορισμένη περιοχή στην επιφάνεια, τότε λέμε ότι προσροφάται στη στοιβάδα διάχυσης ιόντων. Σε αυτή την περίπτωση ο μηχανισμός περιλαμβάνει ιόντα, πλήρως διαχωριζόμενα από τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες και ελεύθερα να κινούνται στο διάλυμα γειτονικά της στερεής επιφάνειας (Sposito, 1989).

2.5.3. Ισόθερμες προσρόφησης

Οι ισόθερμες προσρόφησης χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της προσρόφησης. Η ισόθερμη προσρόφηση αποτελεί τη μαθηματική σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης μιας ουσίας σε ένα διάλυμα και της συγκέντρωσης της στο προσροφητικό υλικό (στερεό) σε σταθερή θερμοκρασία και συνθήκες ισορροπίας.

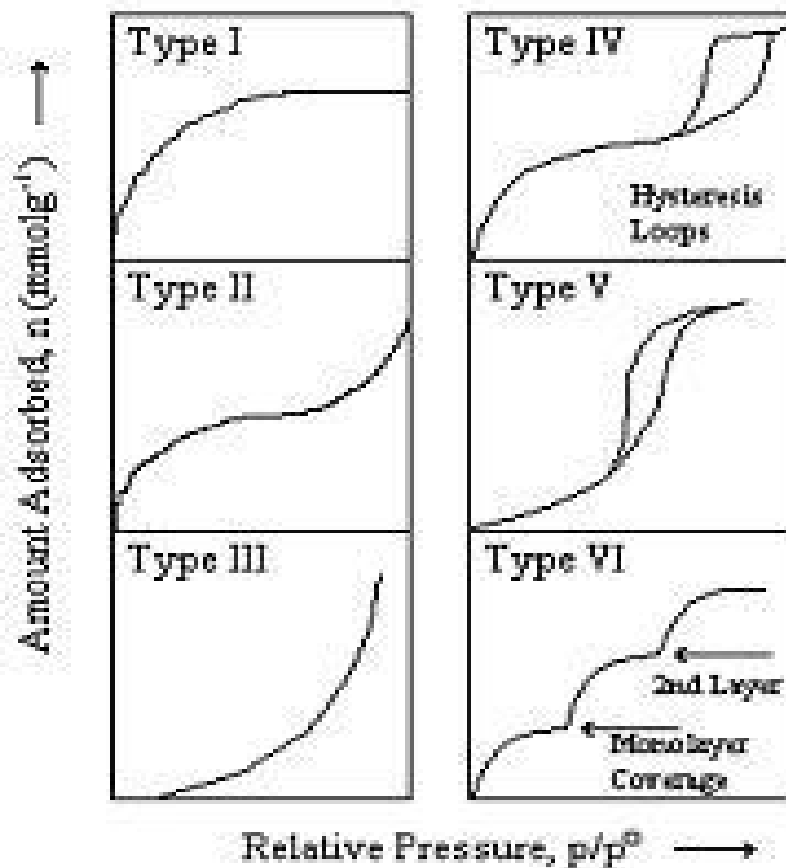
Διακρίνονται έξι τύποι ισόθερμων προσρόφησης:

- *Ισόθερμη τύπου I:* είναι κοίλη προς τον άξονα P/P_0 και το Q_e τείνει ασυμπτωτικά προς μια οριακή τιμή καθώς η σχετική πίεση τείνει προς τη

μονάδα. Φέρει το όνομα ισόθερμη Langmuir. Τέτοιου τύπου ισόθερμες προκύπτουν από μικροπορώδη στερεά με σχετικά μικρή επιφάνεια.

- *Ισόθερμη τύπου II (αντιστρεπτή ισόθερμη)*: προκύπτει από τα περισσότερα μικροπορώδη ή πορώδη στερεά. Αντιπροσωπεύει μη διακριτή μονομοριακή - πολυμοριακή ρόφηση σε ετερογενή επιφάνεια. Οι Emmett και Brunauer αναγνώρισαν το σημείο καμπής ως το τέρμα του σχηματισμού του μονομοριακού στρώματος και την αρχή της δημιουργίας του πολυμοριακού στρώματος.
- *Ισόθερμη τύπου III*: είναι κοίλη προς τον άξονα Q_e σε όλη την κλίμακα με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν σημεία καμπής. Χαρακτηρίζεται από ενέργειες ρόφησης μικρότερες των ενεργειών υγροποίησης των προσροφημένων αερίων (ασθενείς αλληλεπιδράσεις προσροφητών και προσροφούμενων σωμάτων). Οι ισόθερμες τύπου III θεωρούνται πολύ σπάνιες.
- *Ισόθερμη τύπου IV*: προκύπτει από πολλούς μεσοπορώδεις βιομηχανικούς ροφητές. Λόγω της αύξησης της κλίσης σε υψηλότερες σχετικές πιέσεις παρατηρείται μια αυξημένη λήψη προσροφημένης ουσίας καθώς γεμίζουν οι πόροι. Παρόμοια με τις ισόθερμες τύπου II, η καμπή δημιουργείται κοντά στην ολοκλήρωση της πρώτης μονοστοιβάδας. Κρίσιμος είναι ο ρόλος των βρόγχων υστέρησης, οι οποίοι εμφανίζονται όταν ο κλάδος της ισόθερμης ρόφησης δε συμπίπτει με την ισόθερμη εκρόφησης. Οι βρόγχοι υστέρησης έχουν σχέση με την τριχοειδή συμπύκνωση που πραγματοποιείται στους μεσοπόρους και χρησιμοποιούνται για να προσδιορίσουν το μέγεθος των πόρων.
- *Ισόθερμη τύπου V*: προκύπτει από μικρές αλληλεπιδράσεις ροφητή και ροφημένης ουσίας της ίδιας μορφής με τις αντίστοιχες της ισόθερμης τύπου III. Οι πόροι της μορφής αυτής είναι ίδιοι με τους αντίστοιχους της ισόθερμης τύπου IV. Παρατηρούνται και σε αυτόν τον τύπο βρόγχοι υστέρησης. Ανάμεσα στην επιφάνεια και το αέριο η έλξη είναι ασθενής και η υστέρηση συνδέεται κυρίως με το γέμισμα των μικροπόρων.
- *Ισόθερμη τύπου VI*: πρόκειται για βηματική πολυστρωματική ρόφηση σε ομογενή μη πορώδη επιφάνεια. Το ύψος του βήματος αντιστοιχεί στη

μονοστρωματική κάλυψη για κάθε ροφημένη στοιβάδα και στην απλούστερη περίπτωση παραμένει σταθερή για δύο ή περισσότερες στοιβάδες (Fletcher, 2008).



Σχήμα 4. Πρότυπα διαγράμματα ισόθερμών ρόφησης (Fletcher, 2008).

2.5.4. Προσρόφηση κατιόντων και ανιόντων

Η προσρόφηση των κατιόντων μετάλλου πραγματοποιείται από τους μηχανισμούς προσρόφησης που προαναφέρθηκαν. Σημαντική συμβολή στη δημιουργία ενός συμπλόκου στην εσωτερική στοιβάδα έχει η ηλεκτρονιακή δομή του κατιόντος μετάλλου και της επιφανειακής λειτουργικής ομάδας. Στη δημιουργία συμπλόκου στην εξωτερική στοιβάδα, κύριο παράγοντα αποτελεί το σθένος, όμως και η σύσταση του στερεού και του κατιόντος μπορεί να επιδράσει σημαντικά. Για τη συμπλοκοποίηση στη στοιβάδα διάχυσης απαραίτητα είναι μόνο το σθένος του κατιόντος και το επιφανειακό φορτίο.

Η επιφανειακή συμπλοκοποίηση και η συσχέτιση στη στοιβάδα διάχυσης, αποτελούν τους κύριους μηχανισμούς προσρόφησης τόσο των ανιόντων όσο και των κατιόντων. Η επιφανειακή συμπλοκοποίηση στην εξωτερική στοιβάδα περιλαμβάνει τον προσανατολισμό του ανιόντος προς μια υδροξυλομάδα ή ένα επιφανειακό κατιόν μετάλλου. Σε κάθε περίπτωση μεταξύ της θετικά φορτισμένης επιφάνειας και του ανιόντος παρεμβάλλεται ένα μόριο νερού (Sposito, 1989).

Μετά από προσπάθειες μοντελοποίησης της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) σε ένυδρα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου, παρατηρήθηκε δημιουργία συμπλόκων στην εξωτερική στοιβάδα. Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης της επιφανειακής συμπλοκοποίησης, μελέτες αντικατάστασης ανταγωνιστικών ιόντων έδειξαν ισχυρότερη συγκράτηση του χρωμίου από ιόντα όπως το Cl^- και το SO_4^{2-} . Ο Fendorf (1995) με τη χρήση XAFS (X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy) ανάλυσης, ανακάλυψε ότι το Cr(VI) σχηματίζει σύμπλοκα στην εσωτερική στοιβάδα με τον γκαϊτίτη. Η συγκράτηση του ιόντος του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) στα υδροξείδια του σιδήρου και του αργιλίου και η μετέπειτα καθίζηση των υδροξειδίων αυτών, έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της συγκέντρωσης του διαλυτού Cr(VI) και επομένως τη σημαντική μείωση της επικινδυνότητας του ως ρύπο (Fendorf, 1995).

Η επίδραση του pH στην προσρόφηση ιόντων είναι αποτέλεσμα της μεταβολής του ουδέτερου πρωτονιακού φορτίου (σ_H) στα σωματίδια του εδάφους. Η αύξηση του pH έχει σαν συνέπεια μείωση του πρωτονιακού φορτίου και αύξηση της ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ του εδάφους και του κατιόντος του μετάλλου. Για τα ανιόντα, μείωση του πρωτονιακού φορτίου και αύξηση του pH έχει σαν συνέπεια την απώθηση από το προσροφόν ανιόν των εδαφικών σωματιδίων, που γίνεται κυρίαρχη για τιμές pH μεγαλύτερες του PZNC (Sposito, 1989).

2.6. Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου στον αιματίτη

2.6.1. Εισαγωγικά αιματίτη

Ο αιματίτης είναι ένα από τα πιο άφθονα ορυκτά στην επιφάνεια της Γης. Είναι ένα οξείδιο του σιδήρου με χημική σύνθεση Fe_2O_3 . Είναι μια κοινή πέτρα που

σχηματίζουν τα ορυκτά που βρέθηκαν σε ιζηματογενή, μεταμορφωμένα και πυριγενή πετρώματα σε τοποθεσίες σε όλο τον κόσμο.

Είναι το πιο σημαντικό μέταλλευμα σιδήρου. Αν και κάποτε γινόταν εξόρυξη του σε χιλιάδες τοποθεσίες σε όλο τον κόσμο, σήμερα, σχεδόν το σύνολο της παραγωγής προέρχεται από μερικές δεκάδες μεγάλα κοιτάσματα όπου σημαντικές επενδύσεις εξοπλισμού επιτρέπουν στις εταιρείες να εξορίσουν και να επεξεργάζονται το μέταλλευμα. Τα περισσότερα μεταλλεύματα τώρα παράγονται στην Κίνα, την Αυστραλία, τη Βραζιλία, την Ινδία, τη Ρωσία, την Ουκρανία, την Νότια Αφρική, τον Καναδά, τη Βενεζουέλα και τις Ηνωμένες Πολιτείες.

Έχει μια ευρεία ποικιλία άλλων χρήσεων, αλλά η οικονομική τους σημασία είναι πολύ μικρή σε σύγκριση με τη σημασία του σιδηρομεταλλεύματος. Το ορυκτό χρησιμοποιείται για την παραγωγή χρωστικών ουσιών, παρασκευασμάτων για διαχωρισμό των βαρέων μέσων, την προστασία από ακτινοβολίες και πολλά άλλα προϊόντα (<http://geology.com/minerals/hematite.shtml>).

2.6.2. Φυσικές ιδιότητες του αιματίτη

Ο καθαρός αιματίτης έχει μια σύνθεση από περίπου 70% σίδηρο και 30% οξυγόνο κατά βάρος. Όπως τα περισσότερα φυσικά υλικά, είναι σπάνιο με την εν λόγω καθαρή σύνθεση. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για τις ιζηματογενείς αποθέσεις όπου ο αιματίτης διαμορφώνεται από ανόργανη ή βιολογική καθίζηση σε ένα σώμα του νερού. Μικρή κλαστική καθίζηση μπορεί να προσθέσει αργιλικά ορυκτά στο οξειδίο του σιδήρου. Επεισοδική καθίζηση μπορεί να προκαλέσει στα κοιτάσματα να έχουν εναλλασσόμενες ζώνες του οξειδίου του σιδήρου και σχιστολίθου. Διοξειδίο του πυριτίου με τη μορφή του ίασπη, πυριτόλιθου, ή του χαλκηδόνιου λίθου μπορούν να προστεθούν με χημικές, κλαστικές, ή βιολογικές διεργασίες σε μικρές ποσότητες. Αυτές οι πολυεπίπεδες στρώσεις αιματίτη και σχιστολίθου ή αιματίτη και διοξειδίου του πυριτίου έχουν γίνει γνωστές ως «κλιμακωτοί σχηματισμοί σιδήρου» (<http://geology.com/minerals/hematite.shtml>).

Ο αιματίτης έχει μια εξαιρετικά μεταβλητή εμφάνιση. Η λάμψη του μπορεί να κυμαίνεται από γήινη σε ημιμεταλλική και σε μεταλλική. Το χρώμα του κυμαίνεται

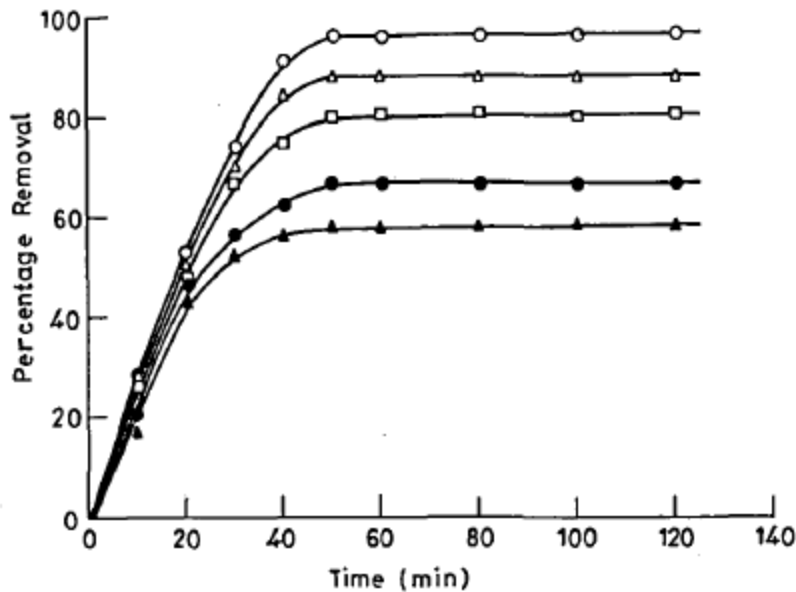
από κόκκινο σε καφέ και μαύρο σε γκρι και σε ασημί. Παρόλο που ο αιματίτης έχει μια εξαιρετικά μεταβλητή εμφάνιση, παράγει πάντα ένα κοκκινωπό χαρακτηριστικό. Αυτό το κοκκινωπό χαρακτηριστικό αποτελεί πολύ σημαντική ένδειξη για την αναγνώριση του αιματίτη.

Δεν είναι μαγνητικός και δεν θα πρέπει να ανταποκρίνεται σε έναν κοινό μαγνήτη. Ωστόσο, πολλά δείγματα από αιματίτη περιέχουν αρκετό μαγνητίτη και έλκονται από έναν κοινό μαγνήτη. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένη υπόθεση ότι το δείγμα είναι μαγνητίτης ή ασθενής μαγνητικός πυριτίτης. Εάν το δείγμα είναι μαγνητικό και έχει ένα κοκκινωπό χαρακτηριστικό, το πιθανότερο είναι να είναι ένας συνδυασμός αιματίτη και μαγνητίτη (<http://geology.com/minerals/hematite.shtml>).

2.6.3. Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου στον αιματίτη

Η ικανότητα του αιματίτη για απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικά διαλύματα έχει μελετηθεί σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, θερμοκρασίες και pH.

Οι Singh *et al.*, στις μελέτες τους υποστήριξαν ότι μέγιστη απομάκρυνση (97%) παρατηρήθηκε σε 40°C και pH=2,7 με αρχικές συγκεντρώσεις της τάξης του 19,23 μmol/L Cr(VI) και 40 g/L αιματίτη. Θερμοδυναμικές παράμετροι δείχνουν την αυθόρμητη και ενδόθερμη φύση της διαδικασίας. Η πρόσληψη του Cr(VI) αυξάνει καθώς μειώνεται το pH και η μέγιστη απομάκρυνση έχει αποδοθεί στο σχηματισμό των θετικά φορτισμένων υδατικών συμπλόκων σιδήρου στην επιφάνεια και μια επακόλουθη αλληλεπίδραση με τα κυρίαρχα είδη HCrO_4^- . Η ποσοστιαία απομάκρυνση του Cr(VI) από αιματίτη με το χρόνο, απεικονίζεται στο Σχήμα 5.



Σχήμα 5. Απομάκρυνση Cr(VI) με τη χρήση αιματίτη.

Η απομάκρυνση αυξάνεται με το χρόνο και φθάνει σε ισορροπία στα 50 λεπτά για όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις του διαλύματος Cr(VI) στην παρούσα μελέτη. Παρόμοιες παρατηρήσεις σημειώθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες και στο pH του συστήματος. Ο ρυθμός προσρόφησης του Cr(VI) αυξήθηκε από 58,78% σε 96,90% με ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσης στο διάλυμα από 192,30 σε 19,23 $\mu\text{mol/L}$ σε $\text{pH}=2,7$ και 40°C . Αυτή η παραλλαγή αποδίδεται στο σχηματισμό πολυπυρηνικών οχολ-συμπλόκων χρωμίου (Singh *et al.*, 2008).

Οι Ajouyed *et al.*, σε δική τους έρευνα προσπάθησαν να εξετάσουν τη συμπεριφορά της προσρόφησης των ιόντων Cr(VI) από υδατικό διάλυμα που περιέχει αιματίτη, (χρησιμοποιώντας πειράματα διαλείποντος έργου (batch)), ως συνάρτηση του αρχικού pH του διαλύματος, της ιοντικής ισχύος και της αρχικής συγκέντρωσης μεταλλικών ιόντων. Στην συγκεκριμένη μελέτη το εύρος pH κυμαινόταν μεταξύ 2-10, της ιοντικής ισχύος 0,01, 0,05 και 0,1 M και της αρχικής συγκέντρωσης 0,1 και 0,5 mg/L (Ajouyed *et al.*, 2010).

Οι Adegoke *et al.*, στα πειράματά τους μελέτησαν την προσρόφηση του Cr(VI) σε φυσικό σίδηρο όπως ο αιματίτης, και την επίδραση του pH, της ιοντικής ισχύος και της αρχικής συγκέντρωσης για την προσρόφηση. Στη μελέτη τους παρουσιάζεται η προσρόφηση των ιόντων εξασθενούς χρωμίου από συνθετικό αιματίτη από υδατικό

διάλυμα. Η προσρόφηση μετρήθηκε ως συνάρτηση του αρχικού pH, του χρόνου επαφής, της ιοντικής ισχύος, της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης προσροφητικού. Οι ισόθερμες προσρόφησης προσαρμόστηκαν σε δύο κινητικά μοντέλα για τον προσδιορισμό της ικανότητας προσρόφησης, καθώς και του ποσοστού προσρόφησης των ιόντων του Cr(VI) πάνω στην επιφάνεια του αιματίτη. Η προσρόφηση του Cr(VI) σε αιματίτη ερευνήθηκε χρησιμοποιώντας πειράματα διαλείποντος έργου (batch). Μελετήθηκαν η επίδραση του pH (εύρος 2-10) και της ιοντικής ισχύος (0,005-0,2 mol/dm³). Για να μελετηθεί η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης, τα πειράματα διεξήχθησαν με την προσθήκη 20 mg του αιματίτη σε διάλυμα Cr(VI) συγκέντρωσης 1 έως 100 mg/L, σε pH 3. Για να μελετηθεί η επίδραση του pH, 20 mg του αιματίτη τοποθετήθηκαν σε 20 mg/L διαλύματος χρωμίου σε εύρος pH 2-10. Η επίδραση της ιοντικής ισχύος διερευνήθηκε για παρόμοια διαλύματα με ιοντική ισχύ που κυμαινόταν στο εύρος 0,005-0,2 mol/dm³ σε pH 3.

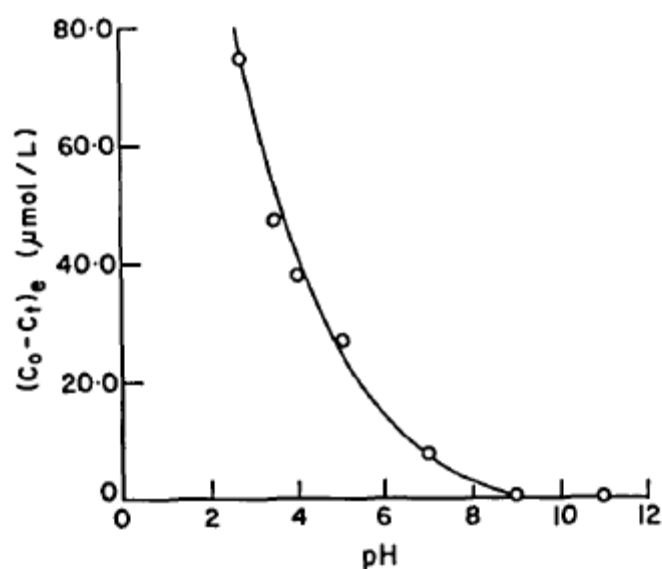
Στα πειράματα των Adegoke *et al.*, ο συνθετικός αιματίτης ήταν παρόμοιος με αυτόν που είχε συντεθεί από τους Schwertmann και Cornell (Cornell *et al.*, 1996). Το pH του δείγματος ήταν 9,06 με PZC που ελήφθη στο εύρος pH 9,06-9,35, που αντιστοιχούσε καλά με τις τιμές που αναφέρονται από τον Kosmulski (Kosmulski, 2002). Το ποσοστό απόδοσης του συνθετικού δείγματος ήταν 81,3% και η πυκνότητα ήταν 1,417 g/cm³. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του συντιθέμενου αιματίτη ήταν περίπου 40 nm το οποίο είναι σε συμφωνία με τα δεδομένα που αναφέρονται στις μελέτες των (Gee *et al.*, 2004) (35-45 nm) και (Griffin *et al.*, 1977) (30-50 nm), αντίστοιχα (Adegoke *et al.*, 2012).

Οι Hejri *et al.*, στις δικές τους μελέτες, παρασκεύασαν δείγματα δοκιμής για να αξιολογηθεί η μείωση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI). Σχετικά με το ποσοστό μείωσης του χρωμίου, σε αρκετές τιμές pH, μελετήθηκε η επίδραση των νανοσωματιδίων αιματίτη και προσδιορίστηκε ένα βέλτιστο pH με σύγκριση των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων. Στη συνέχεια, προκειμένου να ρυθμιστεί η επίδραση του ρυθμού των νανοσωματιδίων που ανάγονται, μελετήθηκαν ποσότητες περίπου 0,05, 0,1, 0,15, 0,2 g από τα νανοσωματίδια *in vitro* σε 80 mL νερού αποβλήτων που περιέχουν επιπλέον χρώμιο.

Όλες οι δοκιμές διεξήχθησαν με την αλλαγή διαφόρων παραμέτρων όπως το pH και ο χρόνος επαφής και η θερμοκρασία. Σε όλες τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκε υδροχλωρικό οξύ και υδροξείδιο του νατρίου με συγκέντρωση 0,01 M, για τη ρύθμιση του pH. Η υπολειμματική συγκέντρωση χρωμίου στο διάλυμα μετρήθηκε με ατομική απορρόφηση. Το pH ρυθμίστηκε σε τιμές 3, 7, 8, 10 (Hejri *et al.*, 2015).

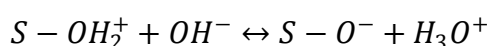
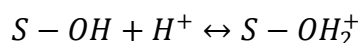
2.6.4. Επίδραση pH

Οι Singh *et al.*, στα πειράματα τους παρατήρησαν όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6 ότι η μέγιστη προσρόφηση σημειώθηκε γύρω στο pH 2-3.



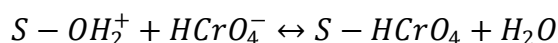
Σχήμα 6. Επίδραση του pH στην απομάκρυνση Cr(VI) με προσρόφηση σε αιματίτη.

Καθώς το pH αυξάνεται πάνω από το εύρος, η πυκνότητα προσρόφησης μειώνεται σταδιακά και φτάνει σε ελάχιστη τιμή σε pH γύρω στο 9. Σε ένα υδατικό μέσο, τα μεταλλικά οξείδια καλύπτονται με αμφοτερικές ομάδες υδροξυλίων, S-OH. Πρωτονίωση και αποπρωτονίωση των επιφανειακών υδροξυλίων μπορεί να δώσει:

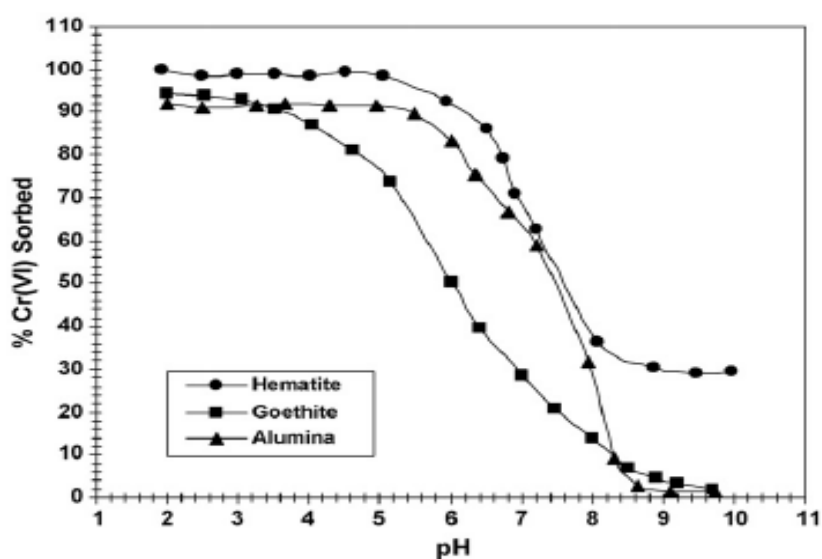


Η έκταση της προσρόφησης του ανιόντος διέπεται έντονα από το pH του διαλύματος και μέγιστη απορρόφηση αναμένεται σε μία πρωτονιωμένη επιφάνεια. Μέγιστη προσρόφηση (97%), έχει σημειωθεί σε pH γύρω στο 2-3. Το σημαντικό

βήμα μπορεί να περιλαμβάνει έναν σχηματισμό επιφανειακού συμπλόκου (Singh *et al.*, 2008):



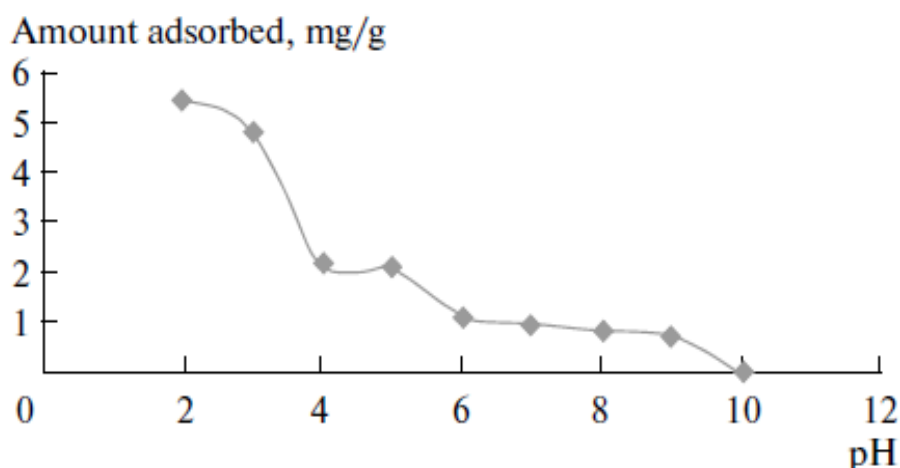
Οι Ajouyed *et al.*, σε δικά τους πειράματα παρατήρησαν μέγιστη προσρόφηση Cr(VI) στον αιματίτη, για τιμές $pH \leq 5$. Η προσρόφηση Cr(VI) μειώνεται όταν το pH του διαλύματος αυξάνεται. Η δραστική μορφή του Cr(VI) που μπορεί να προσροφηθεί από όλους τους προσροφητές που επιλέγεται σε αυτή τη μελέτη είναι $HCrO_4^-$.



Σχήμα 7. Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Cr(VI).

Η συμπεριφορά για την καλύτερη προσρόφηση σε χαμηλό pH αυτών των στερεών μπορεί να αποδοθεί στον μεγάλο αριθμό των ιόντων H^+ που παρουσιάζονται σε χαμηλές τιμές pH που με τη σειρά τους εξουδετερώνουν την επιφάνεια του αρνητικά φορτισμένου προσροφητή. Αυτό οδηγεί σε ισχυρές ηλεκτροστατικές έλξεις μεταξύ θετικώς φορτισμένης επιφάνειας προσροφητή και $HCrO_4^-$ που οδηγεί σε υψηλότερη προσρόφηση. Μία αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια σε αυτά τα προσροφητικά δεν ευνοεί την προσρόφηση του Cr(VI), λόγω της ηλεκτροστατικής απώθησης. Επιπλέον, η ελάχιστη προσρόφηση του Cr(VI) σε αλκαλικό μέσο οφείλεται επίσης στον ανταγωνισμό από την περίσσεια ιόντων OH^- με ανιόντα CrO_4^{2-} προς τις θέσεις προσρόφησης (Ajouyed *et al.*, 2010).

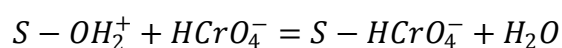
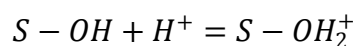
Σε μια άλλη μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Adegoke *et al.*, η ποσότητα του προσροφημένου Cr(VI) στον αιματίτη, ως συνάρτηση του pH φαίνεται στο Σχήμα 8.



Σχήμα 8. Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Cr(VI) στον αιματίτη.

Μέγιστη προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων συνέβη εντός του εύρους pH 2-3. Η προσρόφηση του Cr(VI) μειώνεται καθώς το pH αυξήθηκε έως ότου η διαδικασία ανεστάλη πλήρως στο pH>9.

Η προσρόφηση των ιόντων πάνω σε ένυδρα στερεά όπως οξείδια μετάλλων και ορυκτών αργίλου είναι μια διαδικασία επιφανειακού συντονισμού που μπορεί να μοντελοποιηθεί θερμοδυναμικά ως μια σύνθετη αντίδραση μεταξύ των περιοχών επιφάνειας και προσρόφησης (Weng *et al.*, 2001). Στην περίπτωση αυτή του Cr(VI), η ενεργός μορφή προσρόφησης είναι HCrO_4^- . Ο πιθανός μηχανισμός για την εξαρτώμενη από το pH απορρόφηση των ιόντων χρωμίου στον αιματίτη σε $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, μπορεί να περιγραφεί ως εξής:



Η πιο αποτελεσματική προσρόφηση σε χαμηλό pH μπορεί να εξηγηθεί από την αύξηση του αριθμού των ιόντων H^+ , η οποία υπερφόρτισε την επιφάνεια του προσροφητή, που επέδειξε αρχικό αρνητικό φορτίο. Η ισχυρή ηλεκτροστατική έλξη

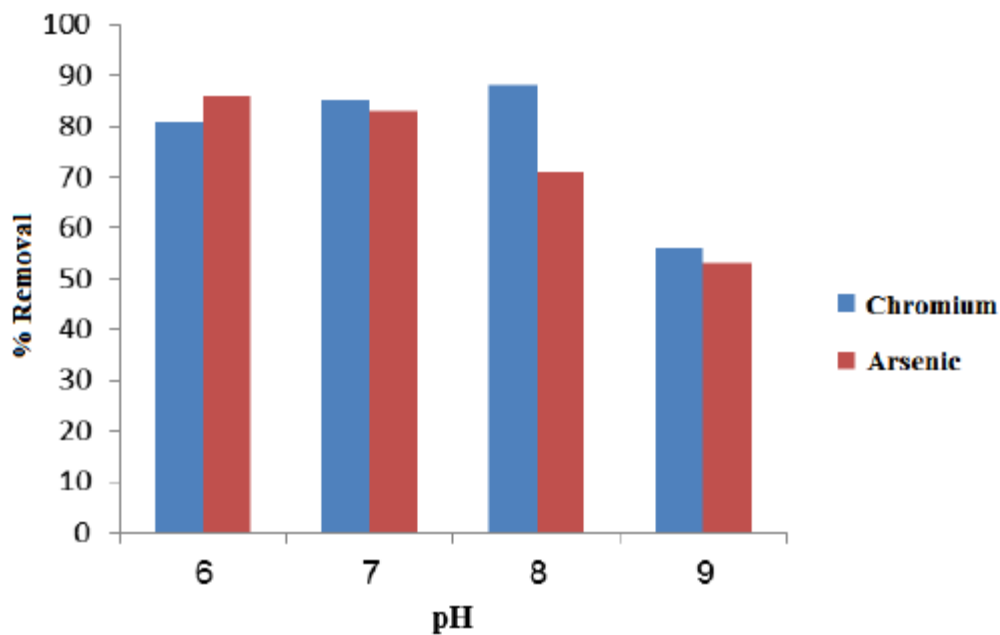
μεταξύ θετικά φορτισμένης απορροφητικής επιφάνειας και HCrO_4^- κατά συνέπεια οδηγεί στην καλύτερη απορρόφηση.

Για υψηλότερο pH, ο αριθμός των αρνητικά φορτισμένων θέσεων αυξάνει. Μία αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια δεν ευνοεί την προσρόφηση των χρωμικών ιόντων λόγω του ανταγωνισμού μεταξύ OH^- και Cr_2O_4^- για τις θέσεις προσροφήσεως, του γρήγορου σχηματισμού του στρώματος των ιόντων υδροξειδίου σε μια επιφάνεια και της αυξημένης ηλεκτροστατικής απώθησης μεταξύ της επιφάνειας και των συγκριτικά μεγάλων χρωμικών ιόντων (Adegoke *et al.*, 2012).

Οι Gusset *et al.* (Gast και Thompson, 2005) σε μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε σχετικά με την επίδραση του pH επί της βιολογικής επεξεργασίας των λυμάτων της μεταλλουργίας δήλωσαν ότι η εκτίμηση του pH του διαλύματος παίζει σημαντικό ρόλο στην αναγωγή των ρύπων.

Οι Jagadvan *et al.* (Jagadevan *et al.*, 2012) έδειξαν ότι το ποσό μείωσης της ρύπανσης των λυμάτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα στον κλάδο της μεταλλουργίας, γίνεται σε υψηλό ρυθμό και με μεγάλη απόδοση χρησιμοποιώντας νανοδομή σιδήρου σε όξινο περιβάλλον. Επίσης, έδειξαν ότι σε pH μικρότερο από 3, η αποτελεσματικότητα αυτής της αναγωγής θα μειωθεί σημαντικά κάτι που σχετίζεται με τους ακόλουθους λόγους:

1. Για να απομακρύνει τις ρίζες υδροξυλίου από ιόντα.
2. Για να δώσει μεγαλύτερη σταθερότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε χαμηλά pH.
3. Για να καλύπτονται από τα πρωτόνια διαλύτη που προκαλούν για να κάνει ιόντα οξονίων. Ιόν οξονίου προκαλεί ηλεκτρονιόφιλες και έτσι η σταθερότητα του θα αυξηθεί και πιθανώς η δραστηριότητα του θα μειωθεί έναντι των ιόντων σιδήρου.



Σχήμα 9. Η επίδραση του pH στην απομάκρυνση αρσενικού και χρωμίου με τη χρήση νανοδομής του αιματίτη μετά από 30 λεπτά.

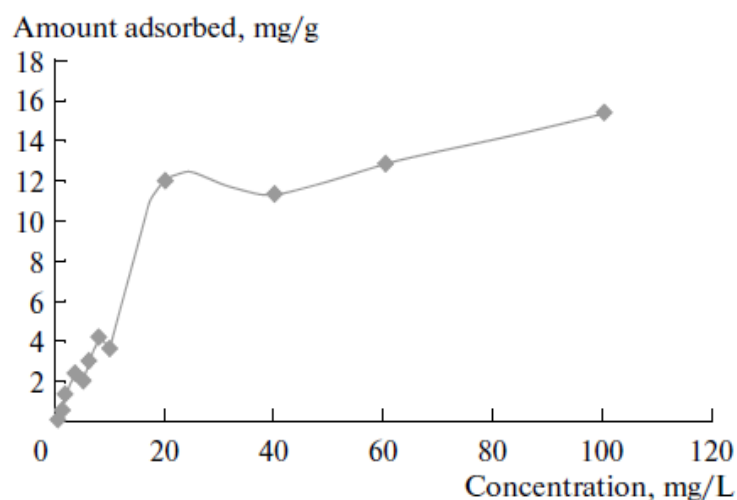
Οι Hejri *et al.*, διευκρίνισαν ότι το pH έχει θεμελιώδη ρόλο σχετικά με το ρυθμό μείωσης και παρατηρείται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του χρωμίου έχει μειωθεί με την αύξηση του pH σε 8. Σε σχέση με αυτό το θέμα, ότι η νανοδομή αιματίτη θα διαλυθεί σε διάλυμα πολύ χαμηλού pH και επίσης πολύ υψηλού pH, η λύση μετατρέπεται σε κolloειδές διάλυμα και δεν ανταποκρίνεται προς το μαγνητικό πεδίο και, ως εκ τούτου, δεν είναι σκόπιμο να διαχωριστεί η νανοδομή αιματίτη μετά την απορρόφηση της λειτουργίας. Το pH 7 θεωρείται ότι είναι κατάλληλο για να συνεχιστεί η λειτουργία.

Σύμφωνα με τις ληφθείσες τιμές σε διαφορετικά pH και από τη μεταξύ τους σύγκριση προκύπτει πως το βέλτιστο pH επιτυγχάνεται όταν η τιμή μείωσης είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με τα άλλα pH λόγω της προστιθέμενης ποσότητας σκόνης αιματίτη με νανοδομή. Το ποσό της απομάκρυνσης σε pH=7 έχει μειωθεί περισσότερο από άλλα pH. Γενικά, σε χαμηλά pH, η τιμή της απομάκρυνσης αυξάνεται με την προσθήκη αιματίτη. Σε διάλυμα όμως με υψηλή βάση και pH=9, παρατηρείται μείωση της δραστηριότητας του αιματίτη (Hejri *et al.*, 2015).

2.6.5. Επίδραση συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου

Η αρχική προσροφημένη συγκέντρωση παρέχει μια σημαντική κινητήρια δύναμη για να ξεπεραστούν όλα τα εμπόδια αντίστασης της μεταφοράς μάζας των μεταλλικών ιόντων μεταξύ της υδατικής και στερεάς φάσης. Οι Ajouyed *et al.*, διαπίστωσαν ότι η προσρόφηση του Cr(VI) σε αιματίτη εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις αρχικές τιμές συγκέντρωσης μεταλλικών ιόντων και τις τιμές του pH. Η ποσοστιαία προσρόφηση μειώνεται όταν η αρχική συγκέντρωση των ιόντων χρωμίου αυξάνεται, λόγω του κορεσμού των επιφανειακών θέσεων του αιματίτη. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τον περιορισμένο αριθμό ενεργών θέσεων του αιματίτη (Ajouyed *et al.*, 2010).

Σε μελέτη των Adegoke *et al.*, η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση του Cr(VI) από αιματίτη απεικονίζεται στο Σχ. 10, το οποίο απεικονίζει την ποσότητα του προσροφημένου Cr(VI), ως συνάρτηση της συγκέντρωσης.



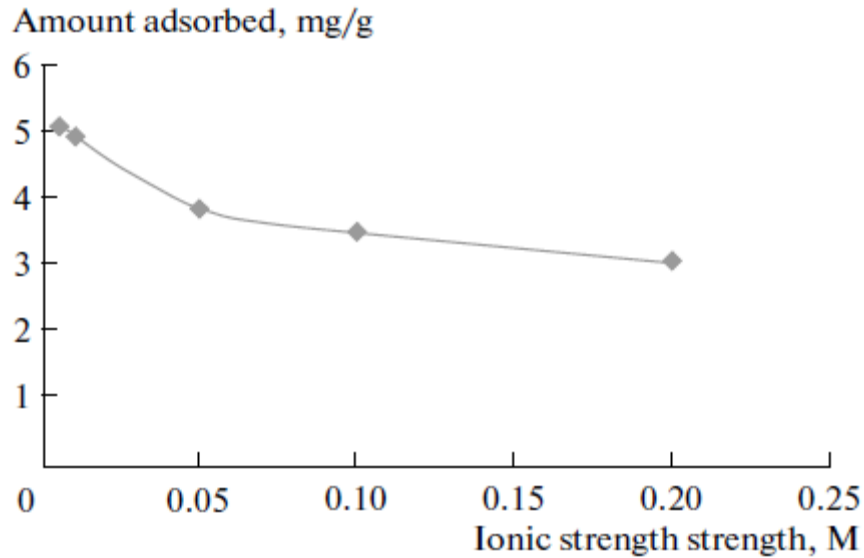
Σχήμα 10. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση του Cr(VI) στον αιματίτη.

Οι Adegoke *et al.*, διαπίστωσαν ότι η προσρόφηση του Cr(VI) ήταν σε μεγάλο βαθμό εξαρτώμενη από την αρχική συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα. Η προσρόφηση στις διαθέσιμες επιφανειακές θέσεις αυξήθηκε με την αρχική συγκέντρωση του ιόντος χρωμίου μέχρις ότου η αρχική συγκέντρωση των 20 mg/L επιτυχθεί. Για αυτήν την οριακή τιμή, η ισορροπία επιτυγχάνεται γρήγορα, έτσι ώστε η περαιτέρω αύξηση της προσρόφησης είναι ασήμαντη (Adegoke *et al.*, 2012).

2.6.6. Ιοντική Ισχύς

Οι Ajouyed *et al.*, παρατήρησαν από τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας τους, ότι η προσρόφηση του Cr(VI) είναι ανεξάρτητη από την ιοντική ισχύ και εξαρτάται από τις τιμές του pH για τον αιματίτη. Η ιοντική ισχύς μπορεί να επηρεάσει το πάχος της διπλοστοιβάδας και το δυναμικό της διεπιφάνειας οπότε μπορεί να επηρεάσει τη δέσμευση των προσροφημένων ειδών. Τα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας (outer-sphere complexes) αναμένεται να είναι πιο επιρρεπή σε διακυμάνσεις ιοντικής αντοχής από τα σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας (inner-sphere complexes), αφού τα ιόντα ηλεκτρολύτη τοποθετούνται στο ίδιο επίπεδο για σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας (outer-sphere complexes). Σε γενικές γραμμές, ο μηχανισμός απορρόφησης της επιφάνειας συμπλοκοποίησης επηρεάζεται σημαντικά από το pH, ενώ ο μηχανισμός απορρόφησης της ανταλλαγής ιόντων επηρεάζεται από την ιοντική ισχύ. Η ισχυρή εξάρτηση από το pH και η σχεδόν μηδενική εξάρτηση από την ιοντική ισχύ της προσρόφησης του Cr(VI) στον αιματίτη, δείχνουν ότι η προσρόφηση του Cr(VI) κατά κύριο λόγο κυριαρχείται από την επιφανειακή συμπλοκοποίηση παρά από την ανταλλαγή ιόντων με το σχηματισμό ενός συμπλόκου εσωτερικής στοιβάδας (inner-sphere complex) (Ajouyed *et al.*, 2010).

Οι Adegoke *et al.*, στη δική τους έρευνα, ανέλυσαν την προσρόφηση σε πέντε διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος (0,005-0,2 mol/L) NaNO₃. Μια αύξηση στην ιοντική ισχύ μείωσε αισθητά την προσρόφηση. Το μέγιστο ποσό προσροφημένου Cr(VI) κυμαίνεται από 5,05 ως 3 mg/g, αντίστοιχα. Από τις αναλύσεις τους κατέληξαν στο παρακάτω διάγραμμα, το οποίο παρουσιάζει την εξάρτηση της προσρόφησης του Cr(VI) σε συνθετικό αιματίτη από την ιοντική ισχύ του διαλύματος (Adegoke *et al.*, 2012).



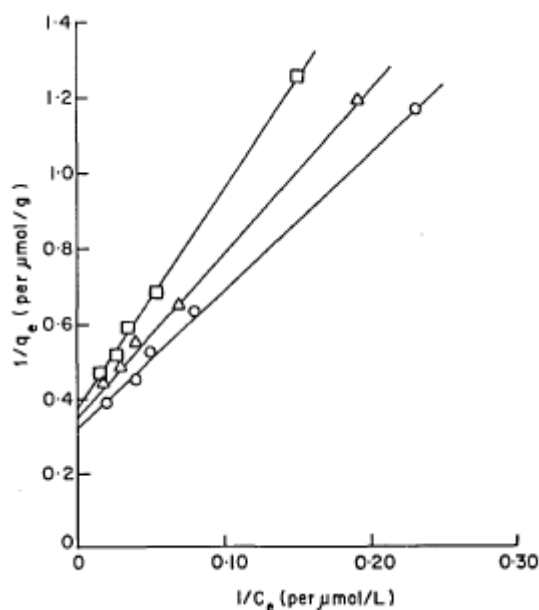
Σχήμα 11. Η εξάρτηση της προσρόφησης του Cr(VI) σε συνθετικό αιματίτη από την ιοντική ισχύ του διαλύματος.

2.6.7. Ισόθερμες προσρόφησης

Στην πειραματική διαδικασία των Singh *et al.*, τα δεδομένα ισορροπίας για την προσρόφηση του Cr(VI) σε αιματίτη στους 20, 30 και 40°C τοποθετήθηκαν στην ισόθερμη Langmuir (Thakur και Das, 1987):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{X_m} + \frac{1}{K * X_m} * \frac{1}{C_e}$$

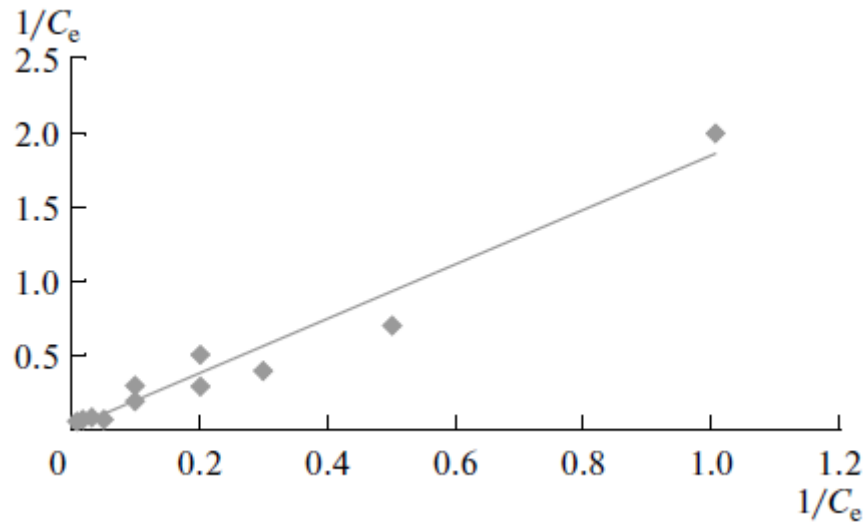
όπου, C_e (μmol/L) και q_e (μmol/g) αντιπροσωπεύουν τη συγκέντρωση και την ποσότητα του προσροφημένου Cr(VI) σε ισορροπία, αντίστοιχα, και K και X_m είναι σταθερές Langmuir που σχετίζονται με τη σταθερά ισορροπίας ή την ενέργεια των δεσμών και μέγιστη απορρόφηση, αντίστοιχα. Η γραμμική φύση των $\frac{1}{q_e}$ έναντι $\frac{1}{C_e}$ (Σχήμα 12), υποδεικνύει τη δυνατότητα εφαρμογής της ισόθερμης Langmuir και κατά συνέπεια, το σχηματισμό της μονοστιβάδας κάλυψης του προσροφήματος στην επιφάνεια του προσροφητικού στο εύρος της συγκέντρωσης που μελετήθηκε.



Σχήμα 12. Ισόθερμος Langmuir για την προσρόφηση του Cr(VI) στον αιματίτη.

Η αύξηση της X_m , η μέγιστη κάλυψη της επιφάνειας, με τη θερμοκρασία οφείλεται στην αύξηση του αριθμού των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του προσροφητικού, καθώς και σε μεταβολές στον αριθμό και τα μεγέθη των πόρων (Singh *et al.*, 2008).

Οι Adegoke *et al.*, επίσης υποστήριξαν ότι η ισόθερμος Langmuir είναι το πιο κατάλληλο μοντέλο για να περιγράψει την προσρόφηση των ιόντων χρωμίου στον συνθετικό αιματίτη. Η εξίσωση Langmuir εφαρμόστηκε από τους Adegoke *et al.*, στη μελέτη τους για να εκτιμηθεί η ικανότητα προσρόφησης. Οι Q_m και b στην εξίσωση Langmuir αντιπροσωπεύουν τη μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης (mg/g) και τη σταθερά συγγένειας προσρόφησης (mg/L), αντίστοιχα. Η προσροφητική ικανότητα του συνθετικού αιματίτη ανέρχεται στα 200 mg/g. Μια ευθεία γραμμή ελήφθη στη γραφική παράσταση $1/Q_e$ έναντι $1/C_e$ όπως φαίνεται στο Σχήμα 13 (Adegoke *et al.*, 2012).



Σχήμα 13. Ισόθερμη Langmuir για την προσρόφηση του Cr(VI) στον συνθετικό αιματίτη.

2.7. Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου στον γκαιτίτη

2.7.1. Εισαγωγή

Ο γκαιτίτης το ένυδρο οξείδιο του σιδήρου $\alpha\text{-FeOOH}$, είναι ένα από τα πιο κοινά ορυκτά του εδάφους, των ορυκτών κοιτασμάτων και των ηπειρωτικών και των θαλάσσιων ιζημάτων. Βρίσκεται συνήθως σε εδάφη στις περισσότερες κλιματολογικές περιοχές.

Λόγω της φυσικής αφθονίας του ο γκαιτίτης, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο βιογεωχημικό κύκλο των ιχνοστοιχείων στο έδαφος και στο υδάτινο περιβάλλον. Ο φυσικά απαντώμενος γκαιτίτης είναι ένα ατελές κρυσταλλικό υλικό με μεγάλη ειδική επιφάνεια και ανοιχτή δομή γεγονός που οδηγεί στην ιδιαίτερη ικανότητα του να ενσωματώνει, να προσροφά και να δεσμεύει τα ιόντα των διαλυμάτων. Ως εκ τούτου, ο φυσικός γκαιτίτης συνήθως περιέχει έναν αριθμό μεταλλικών κατιόντων, όπως Al^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} και Pb^{2+} , κ.α. τα οποία υπάρχουν ως προσμείξεις στην κρυσταλλική δομή του. Έχει αποδειχθεί ότι αυτές οι ισομορφικές υποκαταστάσεις τροποποιούν τις δομικές παραμέτρους των στερεών, καθώς και τις χημικές ιδιότητες τους (Mustafa *et al.*, 2009).

2.7.2. Ιδιότητες Γκαιίτη

Η ορθορομβική δομή του γκαιίτη μπορεί να γίνει καλύτερα κατανοητή ως μια εξαγωνική σειρά ανιόντων O^{2-} και OH^- με ιόντα $Fe(III)$ σε μερικές από τις οκταεδρικές τρύπες. Ο γκαιίτης κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα και οι διαστάσεις των τριών βασικών είναι $a_0=4.596$, $b_0=9.957$, $c_0=3.021$. Η σκληρότητα του είναι $H=5-5,5$ ενώ η πυκνότητα του είναι $4,3 \text{ gr/cm}^3$. Συνήθως παρασκευάζεται με άμεση κατακρήμνιση και έχει εμβαδόν επιφανείας $10-100 \text{ m}^2/\text{g}$.

Σύμφωνα με θερμικές καμπύλες (TG) που έχουν δημοσιευτεί για τον γκαιίτη, παρουσιάζει μια μεγάλη ενδοθερμική κορυφή σε θερμοκρασία που κυμαίνεται ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων του γκαιίτη μεταξύ $300 - 400^\circ\text{C}$. Όσο πιο χονδρόκοκκος είναι ο γκαιίτης, τόσο πιο υψηλή είναι η θερμοκρασία που παρουσιάζεται η ενδοθερμική κορυφή αλλά πάντα μέσα στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό διάστημα.

Λόγω της αφθονίας των μεταλλικών ιόντων με πρόσμειξη γκαιίτη στη φύση, πολλοί ερευνητές έχουν επικεντρωθεί στην μελέτη των φυσικών, χημικών και μικροδομικών ιδιοτήτων του γκαιίτη σε συνθετικές αναλογίες. Μέταλλα όπως Al , Mn , Ni , Cu , Zn , Cr , Cd , Pb και Co έχουν ενσωματωθεί σε γκαιίτη και οι επιπτώσεις αυτών των μετάλλων σχετικά με τις ιδιότητες του γκαιίτη έχουν μελετηθεί λεπτομερώς. Οι μελέτες δείχνουν ότι η ισομορφική υποκατάσταση αυτών των μεταλλικών ιόντων για το Fe μπορεί να γίνει για συγκεκριμένη αναλογία μετάλλου/ Fe και για μεγαλύτερες τιμές αναλογίας παρατηρείται ένας σχηματισμός φάσεων, εκτός από αυτήν του γκαιίτη. Ωστόσο, κατά την εναπόθεση μετάλλων στη δομή του γκαιίτη παρατηρείται έντονη επίδραση στις φυσικές και χημικές ιδιότητές του (Mustafa *et al.*, 2009).

2.7.3. Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου στον γκαιίτη

Η μελέτη της συμπεριφοράς προσρόφησης/εκρόφησης των ανόργανων οξυανιόντων σε εδαφικές ορυκτές επιφάνειες έχει ιδιαίτερη σημασία για τη θρέψη των φυτών και την κινητικότητα των περιβαλλοντικών ρύπων κάτω από την επιφάνεια. Τα χρωμικά (CrO_4^{2-}) είναι αντιπροσωπευτικά των ανόργανων

οξυανιόντων με ενδιάμεση ικανότητα πρόσδεσης σε οξειδία μετάλλων. Λόγω των τροποποιήσεων που εμφανίζονται στις ιδιότητες του γκαιτίτη με την ενσωμάτωση των μεταλλικών ιόντων σε κρυστάλλους του, πολλοί ερευνητές έχουν επικεντρωθεί στην πιθανή χρήση του γκαιτίτη ως προσροφητικό για την απομάκρυνση των κατιόντων και ανιόντων των βαρέων μετάλλων.

Οξυ-ανιόντα, όπως το σεληνικό, το αρσενικό και το χρωμικό, τείνουν να δεσμεύονται ισχυρά με τις επιφάνειες των οξειδίων των ορυκτών στο έδαφος, όπως το ένυδρο οξείδιο τρισθενούς σιδήρου και ο γκαιτίτης. Ο ανταγωνισμός μεταξύ των οξυ-ανιόντων για ρόφηση στην ίδια επιφάνεια μπορεί να μειώσει σημαντικά την ποσότητα της ρόφησης. Οι Zachara *et al.* (1987) και Villalobos *et al.* (2001) έδειξαν την επίδραση των θειικών, πυριτικών και ανθρακικών ιόντων στη ρόφηση των χρωμικών ιόντων. Ως εκ τούτου, ο ανταγωνισμός μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την κινητικότητα των ρυπαντών στο έδαφος, όπως αποδεικνύεται από την επιρροή των φωσφορικών στην έκπλυση αρσενικών ιόντων (Peryea και Kammerreck, 1997). Προσρόφηση ανιόντων θα προσθέσει αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια και ως εκ τούτου θα μειώσει τη συγγένεια για ρόφηση επιπρόσθετων ανιόντων (van Beinum *et al.*, 2006).

Οι Zhang *et al.* (2003) μελέτησαν την προσρόφηση του As(V) σε Ce-ενισχυμένα ένυδρα οξειδία του σιδήρου και ανέφεραν ότι από την άποψη του φάσματος απορρόφησης του pH και την ικανότητα απορρόφησης, το νέο προσροφητικό έχει αποδειχθεί να έχει πολύ καλύτερη απόδοση από ό,τι η ενεργοποιημένη αλουμίνα. Οι Liao *et al.* (2007) ανέφεραν ότι γκαιτίτης με προσμίξεις βορίου έχει μεγαλύτερη ικανότητα απορρόφησης Mn^{2+} από τον αρχικό γκαιτίτη. Πρότειναν ότι η αύξηση της ικανότητας προσρόφησης του γκαιτίτη που έχει υποστεί πρόσμειξη οφειλόταν στη σχετικά μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια του. Ομοίως οι Mohapatra *et al.* (2006) διερεύνησαν την προσρόφηση του As(V) στον γκαιτίτη που έφερε προσμίξεις Cu(II), Ni(II) ή Co(II) και διαπίστωσαν ότι η επιφάνεια και η προσροφητική ικανότητα του γκαιτίτη αυξάνει κατά τις προσμίξεις των μεταλλικών ιόντων σε αυτόν. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι αυξήσεις σε προσρόφηση του As(V) δεν έχουν σχέση μόνο με την αύξηση της επιφάνειας, αλλά η φύση της πρόσμειξης των ιόντων και η δομή επίσης επηρεάζουν την συμπεριφορά προσρόφησης του προσροφητή.

Ωστόσο, στις περισσότερες από τις μελέτες που αναφέρονται στην βιβλιογραφία προσοχή δίνεται μόνο σε αρσενικά και αρσενώδη ιόντα και πολύ λίγα είναι γνωστά σχετικά με την αλληλεπίδραση άλλων σημαντικών οξυανιόντων όπως φωσφορικό, θειικό, χρωμικό κλπ. Ήταν μόνο πρόσφατα όταν οι Wu *et al.* (2007), ανέφεραν προσρόφηση του Cr(VI) σε Mn-υποκατεστημένο γκαιτίτη και έδειξαν ότι η προσρόφηση χρωμικών ιόντων σε γκαιτίτη μπορεί να ενισχυθεί με Mn-υποκατάστατο λόγω της αύξησης της ειδικής επιφανείας (Mustafa *et al.*, 2009).

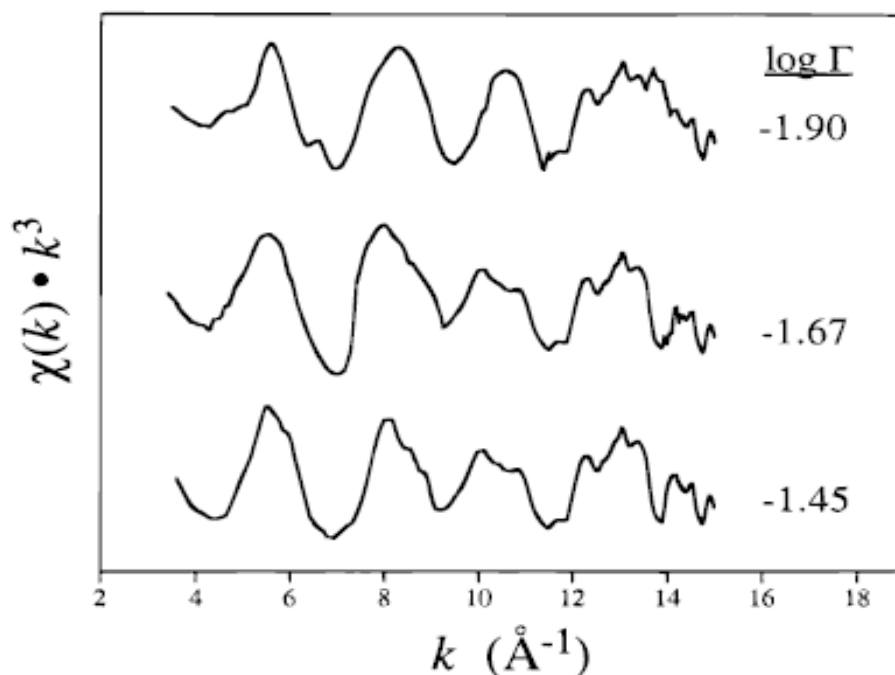
Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι μία σύγχρονη ευαίσθητη τεχνική μελέτης εδάφους, η ονομαζόμενη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS), πρέπει να χρησιμοποιηθεί για να συμπληρώσει τις χημικές έρευνες με πιο άμεσο τρόπο. Έχει γίνει με επιτυχία η παρακολούθηση της διαδικασίας προσρόφησης με XPS σε ένα ευρύ φάσμα τιμών pH και συγκεντρώσεων προσρόφησης. Η φύση της επιφάνειας του συμπλόκου δεν έχει επιλυθεί με τη χρήση κλασικών μεθόδων τιτλοδότησης, αν και άλλες έμμεσες ενδείξεις υποδεικνύουν ότι ο δεσμός του επιφανειακού συμπλέγματος χρωμικών ιόντων/γκαιτίτη είναι κατά κύριο λόγο ηλεκτροστατικός ή εξωτερικής σφαιράδας (outer-sphere), και όχι ομοιοπολικός (Abdel-Samad και Watson, 1997).

Φασματοσκοπικές αναλύσεις έχουν δείξει ότι το χρώμιο δημιουργεί σύμπλοκα εσωτερικής σφαιράδας (inner-sphere complexes) στον γκαιτίτη (Hsia *et al.*, 1993, Fendorf *et al.*, 1997), ενώ από μακροσκοπικές μελέτες έχει αποδειχθεί ότι το χρώμιο εμφανίζει υψηλή κινητικότητα στο περιβάλλον (Stollenwerk και Grove, 1985, Zachara *et al.*, 1989, Selim *et al.*, 1989). Μια εξήγηση για αυτήν την ενισχυμένη κινητικότητα είναι η παρουσία των φυσικών υποκαταστατών (π.χ., θειικό άλας, διαλυμένος οργανικός και ανόργανος άνθρακας) που μπορούν να ανταγωνιστούν με τα χρωμικά ιόντα για τις θέσεις προσροφήσεως στην επιφάνεια των ορυκτών (Stollenwerk and Grove, 1985, Zachara *et al.*, 1989, Mesuere and Fish, 1992), (Garman *et al.*, 2004).

2.7.3.1. Εργαστηριακές μετρήσεις προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου στον γκαιτίτη

Οι Abdel-Samad και Watson, πραγματοποίησαν πειράματα προσρόφησης pH που περιλαμβάνουν μια σειρά μετρήσεων ως συνάρτηση του pH (4-11) χρησιμοποιώντας μια σταθερή συγκέντρωση προσρόφησης ($C=1,4$ mM) σε σταθερή ιονική ισχύ ($I=0,05$ M) μαζί με νιτρικό νάτριο. Ο χρόνος που απαιτήθηκε για την επίτευξη ισορροπίας προσρόφησης ήταν περίπου 10 ώρες, σύμφωνα με άλλες μελέτες. Η μετατόπιση του pH κατά την περίοδο αυτή ήταν μικρότερη από 0,5 μονάδες pH. Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι το μέγιστο ποσό του χρωμίου που θα μπορούσε να έχει κατακρημνιστεί από υπολειμματικό διάλυμα πάνω στην επιφάνεια κατά την ξήρανση, είναι μικρότερο από το 5% εκείνου που μετράται στην επιφάνεια. Συνεπώς η απουσία έκπλυσης δεν οδηγεί σε παραπλανητικά υψηλά επίπεδα χρωμίου στην επιφάνεια του γκαιτίτη. Υπολειμματικές συγκεντρώσεις ιόντων Cr(VI) στην υγρή φάση προσδιορίστηκαν ποσοτικά με χρωματομετρική μέθοδο χρησιμοποιώντας diphenylcarbazide με $pH \approx 1$. Το μέγιστο ποσό του Cr που προσροφήθηκε ήταν περίπου το 1/3 αυτού που υπήρχε διαθέσιμο στο διάλυμα (Abdel-Samad και Watson, 1997).

Οι Fendorf *et al.*, σε μελέτη τους παρατήρησαν ότι με βάση τις αποστάσεις οξυανιόντος-Fe, υπάρχουν τρία διαφορετικά επιφανειακά σύμπλοκα στον γκαιτίτη για τα δύο οξυανιόντα, αρσενικικά και χρωμικά: σύμπλοκα με πρόσδεση ενός μόνο ατόμου (mono-dentate complex), διατομικά-διπυρηνικά σύμπλοκα (bidentate-binuclear complex) και διατομικά-διπυρηνικά σύμπλοκα (bidentate-mononuclear complex). Ως εκ τούτου, οι προσπάθειες για την μοντελοποίηση της δέσμευσης των χρωμικών ή των αρσενικικών ιόντων στον γκαιτίτη πρέπει να λάβουν υπόψη το σχηματισμό μονοατομικών συμπλόκων σε πολύ χαμηλές επικαλύψεις, μονοατομικά και διατομικά σύμπλοκα σε ενδιάμεσες επικαλύψεις, και κυρίως διατομικά σύμπλοκα σε πολύ υψηλές επικαλύψεις. Χρησιμοποίησαν EXAFS φασματοσκοπία για να προσδιορίσουν την προσρόφηση των Cr(VI) και As(V) στον γκαιτίτη (Fendorf *et al.*, 1997).



Σχήμα 14. Αποτελέσματα EXAFS φασματοσκοπίας για την προσρόφηση χρωμικών ιόντων σε γκαιτίτη, σε επιφανειακά φορτία ($\log \Gamma_{Cr}$ mol/mol) -1,90, -1,67 και -1,45.

Για τις τρεις επιφανειακές καλύψεις περίπου τέσσερα άτομα οξυγόνου συντονίζουν το κεντρικό άτομο Cr σε μια μέση απόσταση από 1.68 Å. Η απόσταση αυτή και ο αριθμός συντονισμού είναι σε συμφωνία με τις τιμές που έχουν αναφερθεί για το χρωμικό ιόν. Φαίνεται ότι τα άτομα Fe διαμένουν κυρίως σε αποστάσεις 3.29 Å. Τα πιο απομακρυσμένα άτομα, 3,59 Å για As-Fe και 3,63 Å για το Cr-Fe, είναι χαρακτηριστικά γραμμικών διατάξεων, ενώ η γωνιακή κατανομή των τετρα-έδρο-οκταέδρων, προκύπτει από μια σύνθετη επιφάνεια μονοατομικών συμπλόκων. Το μονοατομικό σύμπλοκο ήταν εμφανές μόνο στα EXAFS φάσματα των χαμηλότερων επιφανειακών καλύψεων που έχουν διερευνηθεί για χρωμικά ιόντα. Οι πιο σημαντικές αποστάσεις που παρατηρήθηκαν για όλες τις επιφανειακές καλύψεις κάθε οξυ-ανιόντος, είναι ενδιάμεσα μεταξύ των κορυφών και των γωνιακών αποστάσεων. Αντιπροσωπεύουν ένα διατομικό-διπύρρηνο σύμπλοκο στο οποίο οι γωνίες κατανομής οκταέδρων-τετραέδρων δεν οδηγούν σε γραμμική διάταξη. Στις υψηλότερες επιφανειακές καλύψεις τόσο για το As όσο και για το Cr, αυτές οι αποστάσεις είναι ενδεικτικές ενός διατομικού-μονοπυρηνικού συμπλόκου (Fendorf *et al.*, 1997).

Από τα αποτελέσματα της μελέτης τους, οι Fendorf *et al.*, συμπέραναν ότι τα επιφανειακά σύμπλοκα του Cr(VI) και As(V) αλλάζουν με την επιφανειακή κάλυψη. Σε χαμηλότερες επιφανειακές καλύψεις, το μονοατομικό σύμπλεγμα είναι πιο σημαντικό από ότι στις υψηλές καλύψεις. Με την αύξηση της επιφάνειας κάλυψης τα φάσματα έχουν αυξημένη συνεισφορά από τα διατομικά επιφανειακά σύμπλοκα. Φαίνεται ότι το μονοατομικό σύμπλεγμα αντιπροσωπεύει ένα σημαντικό τμήμα επιφανειακών-συμπλοκοποιημένων οξυανιόντων σε χαμηλή επιφανειακή κάλυψη με φθίνουσες αναλογίες σε σχέση με τα διατομικά σύμπλοκα σε υψηλότερες επιφανειακές καλύψεις. Ενώ τα φάσματα EXAFS στις υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμικών ιόντων κυριαρχούνται από διατομικά σύμπλοκα, θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα μονοατομικά σύμπλοκα μπορεί να είναι παρόντα, και σχεδόν πάντα, στις υψηλότερες καλύψεις. Τέλος, ένα διατομικό-μονοπυρηνικό επιφανειακό σύμπλοκο παρατηρήθηκε επίσης στις υψηλότερες επιφανειακές καλύψεις (Fendorf *et al.*, 1997).

Οι Mesuere και Fish, σε πειράματα τους επιχείρησαν να παρουσιάσουν την προσρόφηση χρωμικών και οξαλοξικών ιόντων σε γκαϊτίτη ως συνάρτηση του pH, της ιοντικής δύναμης και της συγκέντρωσης προσροφήματος και προσροφητικού. Προσδιορισμός των στοιχειομετρικών αναλογιών πρωτονίων/ανιόντων διαπιστώθηκε πως κυμαίνονταν από 0,3 ως 1,1, αυξάνονταν με το pH, αλλά έδειξε μικρή εξάρτηση από την επιφανειακή συγκέντρωση των προσροφημένων ατόμων. Προσρόφηση χρωμικών ιόντων εξετάστηκε ως συνάρτηση του pH (4-11), της ιοντικής ισχύος ($I = 0,01 - 0,5 \text{ M}$), της συγκέντρωσης του προσροφήματος ($[A]_{\text{TOT}} = 0,005 - 5 \text{ mM}$), και της συγκέντρωσης του προσροφητή ($G = 0,18 - 1,8 \text{ g/L}$). Το Cr(VI) μετρήθηκε με την χρωματομετρική μέθοδο diphenylcarbazide (Mesuere και Fish, 1992).

Στα πειράματα τους, παρατήρησαν ότι τα χρωμικά ιόντα ανέστειλαν σημαντικά την προσρόφηση των οξαλικών σε όλο το εύρος του pH, αντανακλώντας την υψηλότερη συγγένεια των χρωμικών ιόντων για την επιφάνεια του $\alpha\text{-FeOOH}$. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η προσρόφηση των οργανικών οξέων μπορεί να ενισχύσει την κινητικότητα των χρωμικών ιόντων σε όξινα περιβάλλοντα, ενώ η ανταγωνιστική προσρόφηση ανόργανων οξυ-ανιόντων μπορεί απότομα να μειώσει την

προσρόφηση οργανικών οξέων, ασκώντας σημαντική επίδραση στο ρυθμό διάβρωσης των ορυκτών.

Κατέληξαν ότι η προσρόφηση των οξαλικών ιόντων καταστέλλεται από την προσρόφηση χρωμικών στον $\alpha\text{-FeOOH}$ σε χαμηλό pH ($\text{pH} < 6$), υπό την προϋπόθεση ότι οι επιφανειακές συγκεντρώσεις των δύο ανιόντων ήταν υψηλές. Ως εκ τούτου, τα οργανικά οξέα μπορούν να συμβάλουν στην κινητικότητα των χρωμικών σε όξινα περιβάλλοντα. Ωστόσο, η προσρόφηση χρωμικών ιόντων που αντιστοιχεί σε χαμηλές πυκνότητες προσρόφησης ήταν ανεπηρέαστη από την προσρόφηση οξαλικού, ακόμη και όταν το οξαλικό ήταν παρόν σε μεγάλη περίσσεια. Η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων μείωσε σημαντικά τις επιφανειακές συγκεντρώσεις οξαλικών ιόντων κάτω από τις περισσότερες συνθήκες, αντανakλώντας έτσι την υψηλότερη συγγένεια των χρωμικών για την επιφάνεια του γκαιτίτη (Mesuere και Fish, 1992).

Οι Garman *et al.*, σε δική τους μελέτη χρησιμοποίησαν γκαιτίτη που συντέθηκε με οξείδωση του τρισθενούς νιτρικού $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ χρησιμοποιώντας μία μέθοδο που περιγράφεται από τους Schwertmann και Cornell (1991). Η διαδικασία τροποποιήθηκε ελαφρώς προσθέτοντας αργά 4 M NaOH κατά τη διάρκεια της ογκομετρικής ανάλυσης σε pH 12, για να επιτευχθεί μια υψηλότερη ειδική επιφάνεια. Παρατήρησαν ότι ο ρυθμός και η συνολική ποσότητα προσρόφησης των χρωμικών ιόντων μειώνεται σε όλα τα πειράματα, εκτός από σε μία τιμή pH 4 και συγκέντρωση χρωμικών ιόντων 0,05 mM. Η αναστολή της προσρόφησης των χρωμικών ιόντων κυμάνθηκε από 3,1% (pH = 4, Si = 0,10 mM, χρωμικό = 0,10 mM) ως 83,3% (pH = 8, Si = 1,0 mM, χρωμικό = 0,05 mM). Ο ρυθμός προσρόφησης των χρωμικών ιόντων μειώθηκε με αύξηση του pH και της συγκέντρωσης πυριτικού οξέως. Αυτό αποδόθηκε σε μείωση του δυναμικού της επιφανείας του γκαιτίτη στην προσρόφηση πυριτικού οξέως, καθώς και στον ανταγωνισμό για τις περιοχές επιφάνειας. Η παρουσία των φυσικών υποκαταστατών όπως το πυριτικό οξύ μπορεί να είναι υπεύθυνη για την αυξημένη κινητικότητα των χρωμικών ιόντων σε φυσικά συστήματα και δείχνει τη σημασία της ανταγωνιστικής προσρόφησης για την αξιολόγηση της κινητικότητας των ιχνοστοιχείων (Garman *et al.*, 2004).

Οι Lazaridis και Charalambous, σε άλλη έρευνα, παρουσίασαν την απομάκρυνση ιόντων εξασθενούς και τρισθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα με τη χρήση σύνθετων σφαιριδίων αλγινικού-γκαιίτη. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε με τη χρήση πειραμάτων διαλείποντος έργου (batch), σε διαφορετικές θερμοκρασίες και τιμές pH. Παρατήρησαν ότι η ικανότητα δέσμευσης του υλικού για το Cr(VI) ήταν σχετικά μειωμένη, ενώ για το Cr(III) ήταν έντονα αυξημένη στην περιοχή τιμών pH 2 - 4. Η προσροφητική ικανότητα του υλικού για τα δύο ιόντα μετάλλων αυξήθηκε ελαφρά σε εύρος θερμοκρασιών από 20 έως 60°C. Το σύνθετο υλικό αλγινικού-γκαιίτη παρουσίαζε μια συνολική χωρητικότητα χρωμίου περίπου 50 mg Cr/g. Οι θερμοδυναμικές παράμετροι αποκάλυψαν ότι η διαδικασία ήταν ενδόθερμη και αυθόρμητη σε θερμοκρασία δωματίου (Lazaridis και Charalambous, 2005).

Οι van Beinum *et al.*, σε μελέτη τους, υποστήριξαν ότι η περιγραφή του χημικού μοντέλου τόσο για τη ρόφηση των θειικών όσο και των χρωμικών ιόντων μπορεί να βελτιωθεί με μείωση της επιφάνειας του γκαίιτη κατά 20%. Η επίδραση του ανταγωνισμού μεταξύ θειικών και χρωμικών ιόντων προβλέπεται αρκετά καλά με μια μείωση 20% της επιφάνειας. Τα αποτελέσματα της μελέτης των van Beinum *et al.*, δείχνουν ότι η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων θα μειωνόταν κατά 20% έως 50% σε 1 mM θειικού άλατος. Είναι πιθανό ότι η ανταλλαγή των δεσμευμένων χρωμικών για θειικά ιόντα είναι αργή. Παρατηρήθηκε ότι για προσρόφηση αρσενικού στον γκαίιτη, αν και η προσρόφηση είναι σχετικά γρήγορη, η εκρόφηση παρουσία φωσφορικών (O'Reilly *et al.*, 2001) και προσρόφηση με την παρουσία πυριτικών (Waltham και Eick, 2002) μπορεί να είναι πολύ πιο αργή, ανάλογα με τη σχετική συγγένεια για καθένα από τα ανταγωνιστικά ανιόντα. Ρόφηση χρωμικών ιόντων στον γκαίιτη είναι πολύ παρόμοια με την προσρόφηση αρσενικικών (Fendorf *et al.*, 1997), ως εκ τούτου, η συμπεριφορά εκρόφησης αναμένεται να είναι παρόμοια (van Beinum *et al.*, 2006).

2.7.4. Επίδραση του pH στην προσρόφηση

Στα πειράματα τους οι Abdel-Samad και Watson, παρατήρησαν πως για προσρόφηση χρωμικών ιόντων σε τιμές pH ίσες ή υψηλότερες του 11, τα σήματα Cr 2p από την επιφάνεια ήταν μικρότερα του ορίου ανίχνευσης. Επίσης τα

αποτελέσματα της φασματοφωτομετρίας έδειξαν πως δεν υπήρχε επιφανειακή προσρόφηση. Αυτό όπως υποστήριξαν είναι αποτέλεσμα της επιφάνειας του γκαιτίτη που είναι αρνητικά φορτισμένη σε εκείνο το εύρος pH το οποίο είναι δυσμενές για την προσρόφηση των ανιονικών ειδών των χρωμικών ιόντων. Η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων ήταν σημαντική μεταξύ pH 9 και 10, γεγονός που αντικατοπτρίζει το υψηλό σημείο μηδενικού φορτίου του γκαιτίτη. Μεταξύ pH 10,5 και 6 το σήμα XPS των επιφανειακών χρωμικών ιόντων αυξάνει δραματικά. Οι αλλαγές αυτές συνοδεύτηκαν από αντίστοιχη μείωση του υπολειμματικού Cr(VI) που μετρήθηκαν σε διάλυμα. Η μέγιστη απορρόφηση επιτυγχάνεται σε pH 6,5 και στα δύο σύνολα δεδομένων. Σε μεταλλικά οξείδια μέγιστη προσρόφηση ανιόντων των διπρωτικών οξέων τυπικά συμβαίνει σε ένα pH περίπου ίσο με τη δεύτερη σταθερά διάστασης οξέως. Αυτές οι δεσμευτικές ενέργειες είναι συνεπείς με προσρόφηση Cr ως Cr(III) και αργότερα Cr ως Cr(VI) σε pH περίπου 6,5 και κάτω (Abdel-Samad και Watson, 1996).

Υπέθεσαν λοιπόν ότι ενώ η πλειοψηφία του Cr προσροφάται ως Cr(VI), υπάρχει κάποια παρουσία Fe(II) στο δείγμα του γκαιτίτη και η αρχική προσρόφηση Cr εμφανίζεται ως Cr(III) μέσω μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης με τον ανηγμένο σίδηρο. Σε υψηλό pH, όπου η προσρόφηση ελαττώνεται, το σήμα XPS του Cr είναι ενδεικτικό της παρουσίας του Cr(III) στην επιφάνεια και το σήμα του Fe(II) μειώθηκε συγκριτικά με εκείνο στο υπόστρωμα που δεν αντέδρασε. Με pH 6 η προσρόφηση Cr είχε κορεσθεί. Η δυνατότητα αφαίρεσης του χρωμίου από υγρά απόβλητα με αναγωγή με ιόντα δισθενούς σιδήρου είναι γνωστή (Abdel-Samad και Watson, 1996).

Οι van Beinum *et al.*, σε δικά τους πειράματα παρατήρησαν ότι το pH δεν μεταβλήθηκε σημαντικά, επειδή η συγκέντρωση των χρωμικών ιόντων είναι χαμηλή, και επομένως μόνο μία μικρή ποσότητα των πρωτονίων προσροφάται κατά τη διάρκεια της διήθησης των χρωμικών ιόντων (van Beinum *et al.*, 2006).

Στη μελέτη των Mesuere και Fish, η προσρόφηση των χρωμικών και οξαλικών ιόντων στον α -FeOOH σε χαμηλές συγκεντρώσεις διαλύματος αυξήθηκε από 0 έως 100% με τη μείωση του pH. Η κλασματική προσρόφηση των δύο ανιόντων έγινε

σημαντική (μεγαλύτερη από ένα μικρό ποσοστό) μεταξύ pH 9 και 10, αντανakλώντας το υψηλό PPZC του προσροφητή. Η απουσία σημαντικής προσρόφησης πάνω από το PPZC τονίζει ότι ένα ευνοϊκό ηλεκτροστατικό περιβάλλον είναι απαραίτητο για την προσρόφηση αυτών των ανιόντων. Επειδή τα χρωμικά ιόντα είναι ασθενέστερα από τα οξαλικά, η προσρόφηση τους έφθασε ένα μέγιστο σε ένα υψηλότερο pH. Τα περισσότερα αρνητικά επιφανειακά είδη $=\text{SOHA}^{2-}$ ήταν αναπόφευκτο να επηρεάσουν την προσρόφηση των χρωμικών ιόντων σε $\text{pH} > 8,5$. Στα πειράματα των Mesuere και Fish, καμία σημαντική οξειδοαναγωγική σύζευξη μεταξύ του Cr(VI) και του οξαλικού δεν ήταν αναμενόμενη σε pH 14 (το χαμηλότερο pH στα πειράματα). Ο Fe(II) μειώνει ταχέως τα χρωμικά ιόντα σε μια ευρεία κλίμακα pH (Mesuere και Fish, 1992).

Το μοντέλο που χρησιμοποίησαν οι Mesuere και Fish, προέβλεπε μια ιδιαίτερα έντονη προσρόφηση από ισομοριακές συγκεντρώσεις 0,05 mM χρωμικών και οξαλικών ιόντων μεταξύ pH 6 και 8. Όταν και το οξαλικό και το χρώμιο ήταν παρόντα σε 0,2 mM το καθένα, η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων ήταν ανεπηρεάστη σε $\text{pH} > 7$, αλλά εμφάνισε μια μικρή ποσότητα ανταγωνιστικής αναστολής σε πιο όξινο pH. Σε συστήματα δύο διαλυμένων ουσιών με 0,8 mM ισομοριακές συγκεντρώσεις προσροφήματος, η προσρόφηση των οξαλικών ιόντων μειώθηκε περισσότερο από 75% σε σύγκριση με τα συστήματα μονής-διαλυμένης ουσίας, αλλά η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων μόνο ελαφρώς αναστέλλεται, και μόνο για $\text{pH} < 7$ (Mesuere και Fish, 1992).

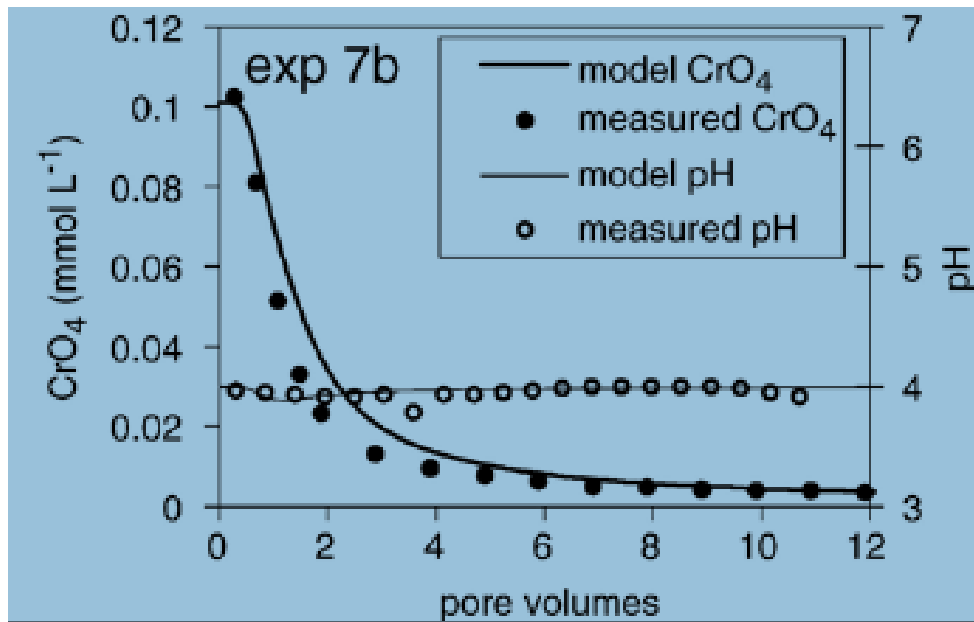
Οι Lazaridis και Charalambous πραγματοποίησαν τα πειράματα ρόφησης στην περιοχή pH 2-4. Στο εύρος του pH που μελετήθηκε, είναι προφανές ότι, το Cr(VI) υφίσταται ως ανιόντα HCrO_4^- ενώ το Cr(III) ως κατιόντα Cr^{3+} . Η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου ευνοήθηκε στο χαμηλότερο $\text{pH}=2$. Η ικανότητα ρόφησης αυξήθηκε από 20,5 σε 27,1 mg Cr/g ροφητή μειώνοντας την τιμή του pH από 4 σε 2. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στην επιφανειακή φόρτιση του γκαιτίτη, η οποία γίνεται πιο θετική σε τιμές pH αρκετά κάτω από το σημείο μηδενικού φορτίου (PZC) (Lazaridis και Charalambous, 2005).

2.7.5. Επίδραση συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου

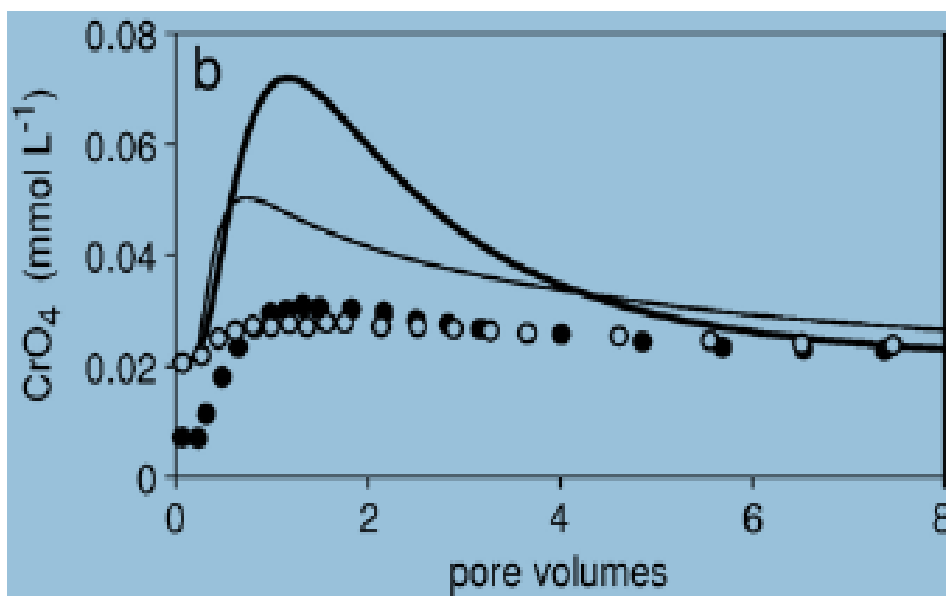
Σε μια σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκε από τους Mesuere και Fish, οι ισόθερμες έδειξαν ότι η προσρόφηση των οξαλοξικών ιόντων σε pH 4 και των χρωμικών σε pH 6,5, είναι ισόθερμες τύπου Langmuir, με προσρόφηση ανάλογη προς τις συγκεντρώσεις διαλύματος σε χαμηλή επιφανειακή κάλυψη και μια σταδιακή μείωση της κλασματικής προσρόφησης καθώς ο επιφανειακός κορεσμός πλησίαζε. Καθώς η επιφάνεια προσέγγιζε τον κορεσμό, η σχετική σημασία του κάθε είδους επιφάνειας εξαρτιόταν από την συγκέντρωση προσροφήματος. Κοντά στον επιφανειακό κορεσμό, η συγκέντρωση φορτισμένων ειδών επιφάνειας μειώνεται και τα μη φορτισμένα είδη έγιναν κυρίαρχα, τόσο για τα οξαλικά ιόντα σε pH 4 όσο και για τα χρωμικά σε pH 6,5 (Mesuere και Fish, 1992).

Οι Mesuere και Fish σε μια άλλη σειρά πειραμάτων τους, παρατήρησαν ότι καθώς ο λόγος $[OX]_{TOT}/[Cr]_{TOT}$, αυξήθηκε από την μονάδα (ισομοριακή) έως περίπου 20, η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων κατεστάλη σημαντικά σε χαμηλό pH κάτω από αυτές τις συνθήκες υψηλής επιφανειακής πυκνότητας. Προσρόφηση 0,01 mM χρωμίου ήταν ανεπηρέαστη από την συν-προσρόφηση 0,8 mM οξαλικού, ακόμη και αν η αναλογία του $[OX]_{TOT}/[Cr]_{TOT}$ ήταν 20 φορές υψηλότερη από αυτή του πειράματος που παρουσιάζεται, όπου τα οξαλικά ιόντα ανέστειλαν σημαντικά την προσρόφηση των χρωμικών. Υπό παρόμοιες συνθήκες «μικρότερων ειδών», η προσρόφηση οξαλικών ιόντων αναστέλλεται περισσότερο από την προσρόφηση χρωμικών. Τα αποτελέσματα του μοντέλου TLM (που χρησιμοποίησαν οι Mesuere και Fish) δεν διαφέρουν σημαντικά από εκείνα που λαμβάνονται με το μοντέλο DLM για τυχόν πειραματικά δεδομένα. Η ουσιαστική διαφορά μεταξύ των μοντέλων είναι η υποτιθέμενη διεπιφανειακή δομή (Mesuere και Fish, 1992).

Σε πειράματα των van Beinun *et al.*, η καμπύλη έκπλυσης των χρωμικών ιόντων παρουσιάζει ταχύτερη μείωση της συγκέντρωσης τους κατά τους πρώτους όγκους πόρου από ότι είχε προβλεφθεί από το μοντέλο. Αυτό δείχνει ότι υπάρχει λιγότερη εκρόφηση χρωμίου κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου από αυτή που το μοντέλο προβλέπει.



Σχήμα 15. Καμπύλη διήθησης και έκπλυσης χρωμικών ιόντων, μετρούμενων δεδομένων.



Σχήμα 16. Αντίδραση των θειικών ιόντων στη συγκέντρωση των χρωμικών, σε υψηλές ($8,0 \cdot 10^{-5} \text{ L s}^{-1}$) και χαμηλές ($1,0 \cdot 10^{-5} \text{ L s}^{-1}$) ταχύτητες ροής.

Το Σχήμα 16 δείχνει την απόκριση των χρωμικών ιόντων στην έκπλυση των θειικών. Σύμφωνα με τις προβλέψεις του μοντέλου, η συγκέντρωση των χρωμικών ιόντων στην εκροή θα μπορούσε να αυξηθεί σημαντικά κατά τη διάρκεια της έκπλυσης των θειικών, από 20 έως 70 $\mu\text{mol/L}$ σε ένα χαμηλό ρυθμό ροής και από 20 έως 50 $\mu\text{mol/L}$ σε ένα υψηλό ρυθμό ροής. Ωστόσο, οι μετρούμενες συγκεντρώσεις δεν υπερβαίνουν τα 30 $\mu\text{mol/L}$. Ο λόγος για μια χαμηλότερη συγκέντρωση στην αρχή

του πειράματος δεν είναι σαφής. Η αύξηση σε συγκέντρωση εντός ενός όγκου πόρου πιθανώς προκαλείται κυρίως από την έκπλυση της υψηλότερης συγκέντρωσης στο διάλυμα τροφοδοσίας, και μόνο πολύ λίγο με ανταλλαγή θειικών - χρωμικών ιόντων (van Beinum *et al.*, 2006).

2.7.6. Επίδραση ιοντικής ισχύος

Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση χρωμικών και οξαλικών ιόντων είναι γενικά μέτρια. Αυξημένη ιοντική δύναμη μειώνει την προσρόφηση ανιόντων μειώνοντας την δραστηριότητα του διαλύματος ειδών προσρόφησης και μειώνοντας το θετικό δυναμικό στο επίπεδο της προσρόφησης σε $pH < PPZC$. Το δυναμικό αυτό καθορίζει το βαθμό της ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ των επιφανειακών ομάδων και των προσροφημάτων, αλλά έχει μικρότερη επίδραση στην προσρόφηση καθώς η ενδογενής συγγένεια του προσροφήματος για την επιφάνεια αυξάνεται. Το μοντέλο DLM προσομοίωσε καλά την επίδραση της ιοντικής δύναμης στην προσρόφηση των χρωμικών ιόντων. Για ανιόντα με εγγενείς συγγένειες πρόσδεσης τουλάχιστον τόσο ισχυρές όσο εκείνες των χρωμικών στα μοντέλα DLM ουσιαστικά η ιοντική δύναμη επιδρά σε ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων υποβάθρου ηλεκτρολύτη (Mesuere και Fish, 1992).

2.7.7. Κινητικές προσρόφησης

Στα πειράματα των Garman *et al.*, οι κινητικές προσρόφησης του χρωμίου (0,05 και 0,10 mM) και του πυριτικού οξέως (0,10 και 1,0 mM) εξετάστηκαν ως συνάρτηση με το pH (4, 6, και 8), σε σταθερή ιοντική ισχύ (0,01 M $NaNO_3$) και συγκέντρωση προσροφητικού (1 g/L). Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας πειράματα διαλείποντος έργου (batch). Η προσρόφηση του χρωμίου στον γκαϊτίτη ήταν γρήγορη. Ο ρυθμός προσρόφησης του χρωμίου μειώθηκε με την αύξηση του pH και το ποσοστό αυτό της μείωσης ήταν εντονότερο κατά την υψηλότερη αρχική συγκέντρωση διαλύματος χρωμίου (0,10 mM). Επιπλέον, η ποσότητα του χρωμίου που προσροφήθηκε στην επιφάνεια του γκαϊτίτη μειώθηκε με την αύξηση του pH. Αυτά τα αποτελέσματα μπορούν να εξηγηθούν από τον βαθμό πρωτονίωσης του μορίου οξυανιόντος (Garman *et al.*, 2004).

Κινητική του χρωμίου παρουσία πυριτικού οξέος

Η προσρόφηση του πυριτικού οξέος μείωσε το ρυθμό και τη συνολική ποσότητα του χρωμίου που προσροφήθηκε σε όλες τις τιμές pH και τις συγκεντρώσεις πυριτικού οξέως εκτός από 0,10 mM πυριτικό οξύ σε pH 4. Ο ρυθμός προσρόφησης του χρωμίου μειώθηκε με την αύξηση του pH. Αυτό οφείλεται στην αποπρωτονίωση του μορίου του χρωμίου και τη μείωση του δυναμικού της επιφάνειας του γκαιτίτη από την προσρόφηση του πυριτικού οξέος. Σε pH<6 η προσρόφηση του πυριτικού οξέος είχε αμελητέα επίδραση στο δυναμικό επιφάνειας του γκαιτίτη. Καθώς το pH αυξάνει, η προσρόφηση του πυριτικού οξέος μειώνει το δυναμικό επιφάνειας του γκαιτίτη. Αυτή η μείωση στο δυναμικό επιφάνειας του γκαιτίτη σε συνδυασμό με την αποπρωτονίωση του μορίου του χρωμίου δημιουργεί δυσμενείς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες μειώνουν το ποσοστό της προσρόφησης του χρωμίου (Waltham και Eick, 2002). Η προσρόφηση του χρωμίου μειώθηκε παρουσία θειικού, διαλυμένου ανόργανου και διαλυμένου οργανικού άνθρακα (Stollenwerk and Grove, 1985, Zachara *et al.*, 1989, Mesuere and Fish, 1992). Οι Stollenwerk και Grove (1985) εξέτασαν την προσρόφηση-εκρόφηση του χρωμίου από προσχλωσιγενή υδροφόρο ορίζοντα με την παρουσία φυσικών υπόγειων υδάτων (pH=6,8). Η προσρόφηση του χρωμίου ανεστάλη και η εκρόφηση ήταν γρήγορη από τα προσχλωσιγενή ορυκτά (Garman *et al.*, 2004).

Οι Lazaridis και Charalambous σε δική τους μελέτη υποστήριξαν ότι το μέγεθος των προσροφητικών σωματιδίων έχει μία σημαντική επίδραση στην κινητική της προσρόφησης λόγω της αλλαγής των εύκολα διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης. Η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων ήταν εντονότερη στην έκπλυση του εξασθενούς χρωμίου από ότι στου τρισθενούς κάτι που οφείλεται στο διαφορετικό μηχανισμό ρόφησης. Το σχετικά μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης μικρότερων προσροφητικών σωματιδίων μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι τα μικρότερα σωματίδια δίνουν ένα μεγαλύτερο εμβαδόν εξωτερικής επιφάνειας (Lazaridis, Charalambous, 2005).

3. Πειραματική διαδικασία

3.1. Παρασκευή αιματίτη

Εξοπλισμός

- Ποτήρια ζέσεως όγκου 1000 ml
- Ζυγός ακριβείας 0,001 g
- Πλάκες θέρμανσης

Αντιδραστήρια

- Διάλυμα HCl 1M
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε μορφή σκόνης

Μέθοδος παρασκευής συνθετικού αιματίτη στο εργαστήριο

Η διαδικασία παρασκευής του αιματίτη είναι η ακόλουθη:

- Ποτήρια ζέσεως όγκου 1000 ml συμπληρώθηκαν με απιονισμένο νερό.
- Προστέθηκαν 2 ml HCl 1M σε κάθε ποτήρι.
- Τοποθετήθηκαν τα ποτήρια ζέσεως σε θερμαντικές πλάκες στους 98 °C μέχρι να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία στο διάλυμα.
- Προστέθηκαν 10,81 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- Τα ποτήρια καλύφθηκαν με αλουμινόχαρτο και παρέμειναν σε φούρνο στους 98 °C για 10 ημέρες.

Μετά το πέρας των 10 ημερών, στο ίζημα που προέκυψε εφαρμόστηκε η τεχνική της διαπίδυσης προκειμένου να απομακρυνθεί η περίσσεια του υδροχλωρίου. Το στερεό που παραλήφθηκε μετά την παραπάνω τεχνική, ξηράνθηκε στους 60°C για μερικές ώρες, λειοτριβήθηκε για ομογενοποίηση και φυλάχθηκε σε ειδικό δειγματοφορέα.

3.2. Παρασκευή γκαιτίτη

Αντιδραστήρια

- Διάλυμα $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ 1 M

- Διάλυμα NaOH 5 M

Μέθοδος παρασκευής συνθετικού γκαϊτίτη στο εργαστήριο

Για την παρασκευή συνθετικού γκαϊτίτη (2002L3), αναμίχθηκαν υπό ισχυρή μαγνητική ανάδευση και με ταυτόχρονη εμφύσηση αερίου αζώτου, 100 ml διαλύματος ένυδρου νιτρικού σιδήρου ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$) συγκέντρωσης 1 M και 180 ml διαλύματος καυστικού νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 5 M. Η μοριακή αναλογία ήταν 0,1 moles Fe(III) με 0,9 moles OH, δηλαδή η τριπλάσια ποσότητα ιόντων υδροξυλίου από την στοιχειομετρικά απαιτούμενη. Ο πολφός που προέκυψε αραιώθηκε με απιονισμένο νερό σε φιάλη PVC μέχρι τελικού όγκου 2 lt και τοποθετήθηκε σε υδατόλουτρο στους 70°C και για 60 ώρες ώστε να κρυσταλλωθεί ο γκαϊτίτης με τη διαδικασία της γήρανσης. Στο ίζημα που προέκυψε μετά τη γήρανση εφαρμόστηκε η τεχνική της διαπίδυσης προκειμένου να απομακρυνθεί η περίσσεια του καυστικού νατρίου. Το στερεό που παραλήφθηκε μετά την παραπάνω τεχνική, ξηράνθηκε στους 60°C για μερικές ώρες, λειοτριβήθηκε για ομογενοποίηση και φυλάχθηκε σε ειδικό δειγματοφορέα.

3.3. Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου

Πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων για τον προσδιορισμό της προσροφητικής ικανότητας του αιματίτη και του γκαϊτίτη που παρασκευάστηκε. Μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής του pH και της συγκέντρωσης του χρωμίου στο ποσοστό της προσρόφησης.

Εξοπλισμός

- Ποτήρια ζέσεως όγκου 100 ml
- Ζυγός ακριβείας 0,001 g
- Ογκομετρικές φιάλες όγκου 10 ml
- Βαθμονομημένο pH - μετρο
- Φασματογράφος UV - Vis

Αντιδραστήρια

- Διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ 5 ppm
- Διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ 100 ppm
- Διάλυμα NaCl 0,01M
- Διάλυμα οξέος HCl 0,01 M
- Διάλυμα βάσεως NaOH 0,01 M και 0,1 M
- Διάλυμα οξέος H_2SO_4 1M
- Διάλυμα NaH_2PO_4 4M
- Διάλυμα 1,5 - diphenylcarbazide

Πειραματική διαδικασία

Επίδραση του pH

- Σε ποτήρια ζέσεως 100 ml προστέθηκαν 0,2 g του εκάστοτε οξειδίου του σιδήρου και συνολικός όγκος 15 ml που περιλαμβάνει ηλεκτρολύτη NaCl, Cr(VI) με τη μορφή διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 5 ppm και διάλυμα HCl ή NaOH.
- Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολύτης που διίσταται σε μονοσθενή ιόντα για να επηρεαστεί όσο το δυνατό λιγότερο η προσρόφηση.
- Η ποσότητα του Cr(VI) με τη μορφή διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 5 ppm που προστέθηκε ήταν σταθερή και ίση με 0,75 ml. Για κάθε τιμή του pH που μελετήθηκε, έγιναν δύο επαναλήψεις για τη μέτρηση της προσρόφησης του χρωμίου. Επομένως, για κάθε σειρά πειραμάτων δημιουργήθηκαν δύο δείγματα, τα οποία περιείχαν το οξύ του σιδήρου και από τα οποία προσδιορίστηκε το ποσοστό της προσρόφησης.
- Το pH ρυθμίστηκε στην επιθυμητή τιμή με προσθήκη διαλύματος οξέως / βάσεως συγγενές προς τον ηλεκτρολύτη HCl / NaOH.
- Ακολούθησε ανάδευση των διαλυμάτων σε επιτραπέζιο αναδευτήρα για 24 h με 150 rpm και θερμοκρασία 25°C.
- Μετά το πέρας της ανάδευσης, έγινε διήθηση των δειγμάτων.
- Σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml προστέθηκαν 7,5 ml διηθήματος, 1 ml διαλύματος H_2SO_4 , 1ml NaH_2PO_4 , 200 μ L διαλύματος 1,5-diphenylcarbazide και συμπληρώθηκε απιονισμένο νερό έως τη χαραγή της φιάλης.

- Πραγματοποιήθηκε μέτρηση της προσρόφησης του χρωμίου στο υδατικό δείγμα με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου Perkin Elmer 2100 στα 543 nm.

Επίδραση της συγκέντρωσης του Cr(VI)

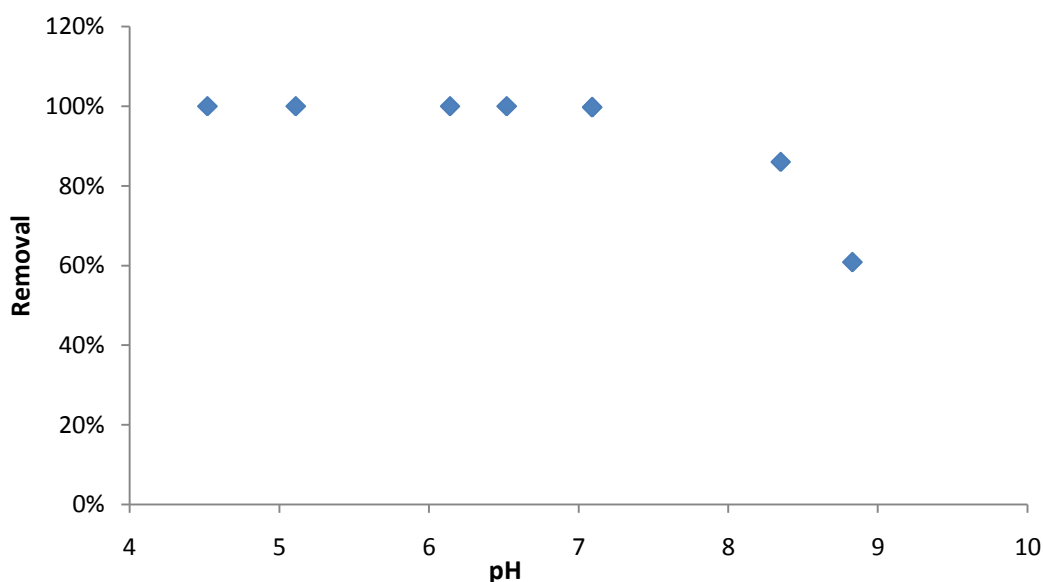
Σχετικά με την επίδραση της συγκέντρωσης του Cr(VI), ακολουθήθηκε διαδικασία όμοια με αυτή της επίδρασης του pH με τη μόνη διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκε ποσότητα Cr(VI) με τη μορφή διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 100 ppm. Η ποσότητα αυτή του Cr(VI) ήταν μεταβλητή και ίση με 3, 4,5, 6, 7,5, 9, 10,5 και 12 ml. Για κάθε τιμή που μελετήθηκε, έγιναν δύο επαναλήψεις για τη μέτρηση της προσρόφησης του χρωμίου.

4. Αποτελέσματα

4.1. Προσρόφηση Cr(VI) στον αιματίτη

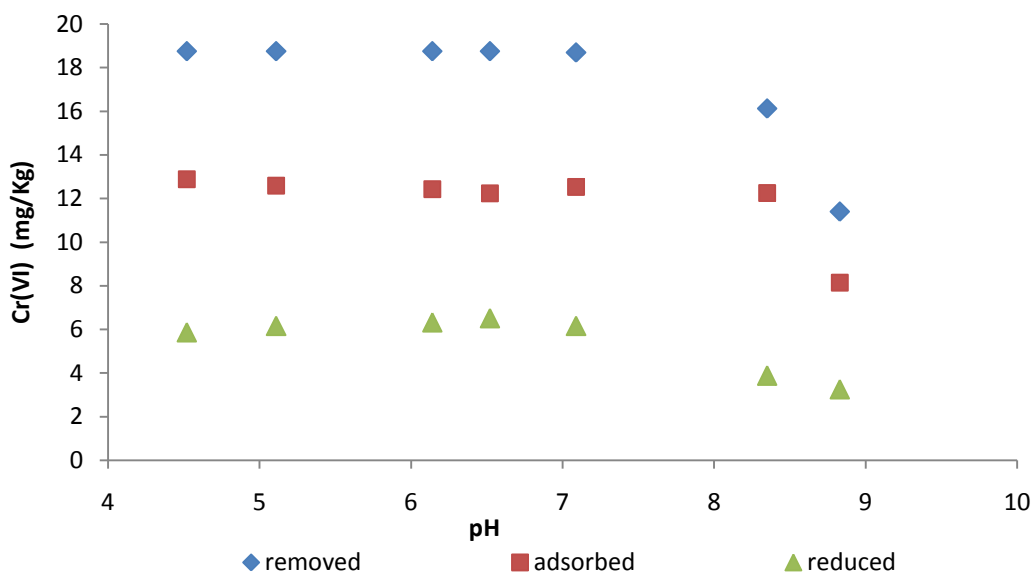
4.1.1. Επίδραση του pH

Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση του pH στην απομάκρυνση και κατ' επέκταση στην προσρόφηση του Cr(VI) στον αιματίτη. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η αύξηση της τιμής του pH οδήγησε σε μείωση της απομάκρυνσης του Cr(VI) από το διάλυμα από μια τιμή του pH και έπειτα (Διάγραμμα 1).



Διάγραμμα 1. Απομάκρυνση του Cr(VI) από τον αιματίτη συναρτήσει του pH.

Πιο συγκεκριμένα, για τιμές pH στο εύρος 4-7 επετεύχθη πλήρης απομάκρυνση του Cr(VI) ενώ για μεγαλύτερες τιμές η απομάκρυνση εμφάνισε μείωση μέχρι το 60% περίπου για pH ίσο με 9. Για να προσδιοριστεί ο τρόπος της απομάκρυνσης πραγματοποιήθηκαν batch μετρήσεις με σκοπό την εκρόφιση του προσροφημένου Cr(VI) ανυψώνοντας την τιμή του pH στο 10 σε διαλύματα που περιείχαν τον αιματίτη που λήφθηκε μετά την προσθήκη του Cr(VI). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 2.

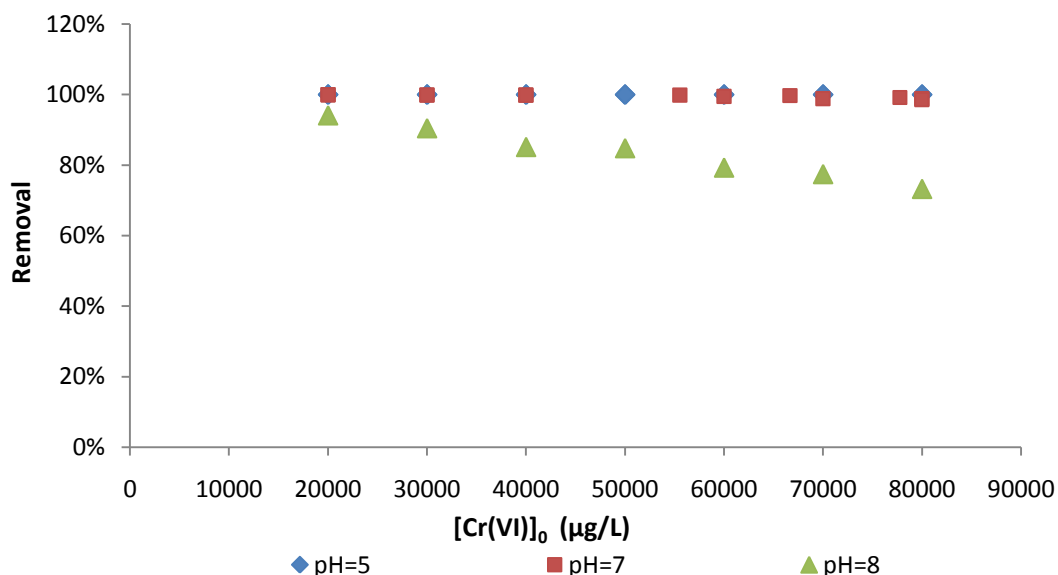


Διάγραμμα 2. Προσρόφηση του Cr(VI) ($[Cr(VI)]_0 = 250 \mu\text{g/L}$) στον αιματίτη.

Τα αποτελέσματα της εκρόφησης έδειξαν πως η απομάκρυνση του Cr(VI) από το διάλυμα δεν ήταν μια πλήρως αντιστρεπτή διαδικασία και συνεπώς δεν μπορεί να αποδοθεί μόνο στην προσρόφηση. Για το λόγο αυτό, η αναγωγή η οποία είναι μια μη αντιστρεπτή διαδικασία, θεωρείται πως συμβάλει στην απομάκρυνση του Cr(VI). Η επίδραση του pH στην αναγωγή και στην προσρόφηση του Cr(VI) από τον αιματίτη φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα (Διάγραμμα 2). Όπως παρατηρείται οι καμπύλες της προσρόφησης και της αναγωγής παρουσιάζουν την ίδια τάση με αυτή της συνολικής απομάκρυνσης. Συνεπώς και οι δυο διεργασίες εξαρτώνται από την τιμή του pH του διαλύματος. Το προσροφημένο Cr(VI) φαίνεται να ανέρχεται στα 2/3 περίπου του συνολικά απομακρυσμένου Cr(VI) καθώς η ποσότητά του φαίνεται να είναι διπλάσια από εκείνη του ανηγμένου. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του αιματίτη παρατηρείται για τιμές pH έως 7 και είναι ίση με 13 mg/Kg περίπου. Αντίστοιχα, η μέγιστη αναγωγική ικανότητα του αιματίτη ανέρχεται στα 6 mg/Kg και είναι δυνατόν να αποδοθεί στην παρουσία ανόργανων παραγόντων όπως ο δισθενής σίδηρος (Fe(II)) ο οποίος οξειδώνεται ανάγοντας παράλληλα το εξασθενές χρώμιο προς τρισθενές.

4.1.2. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης

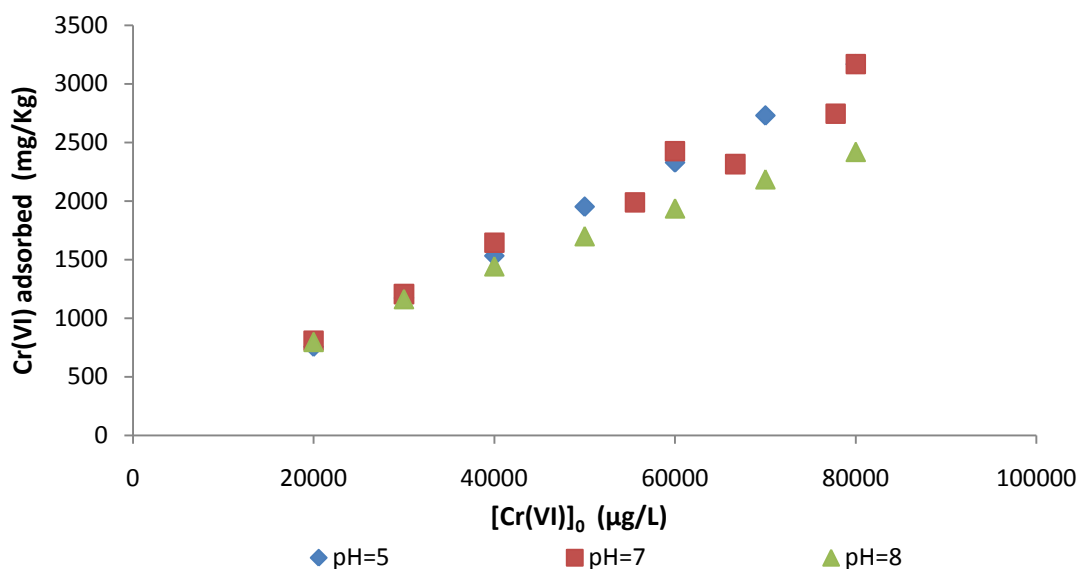
Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) στην προσρόφηση του διερευνήθηκε σε ένα εύρος τιμών συγκεντρώσεων μεταξύ 20 και 80 mg/L Cr(VI), για διαφορετικές τιμές pH. Όπως παρατηρείται από το Διάγραμμα 3, η απομάκρυνση του Cr(VI) από τον αιματίτη δεν επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) στο εύρος των εξεταζόμενων συγκεντρώσεων αλλά κυρίως από το pH του διαλύματος. Όπως φαίνεται από το παρακάτω διάγραμμα για τιμές pH 5 και 7 επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρης απομάκρυνση του Cr(VI) από την υδατική φάση ανεξαρτήτως τιμής συγκέντρωσης Cr(VI), ενώ για τιμή pH ίση με 8 παρατηρείται μείωση της απομάκρυνσης με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI).



Διάγραμμα 3. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) κατά την απομάκρυνση του παρουσία αιματίτη για τρεις διαφορετικές τιμές pH διαλύματος 5, 7 και 8.

Όσον αφορά στην επίδραση της συγκέντρωσης του Cr(VI) στην προσρόφηση του (Διάγραμμα 4) στον αιματίτη παρατηρείται πως για όλες τις τιμές pH που εξετάστηκαν η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) προκάλεσε αύξηση του προσροφημένου Cr(VI). Η αύξηση αυτή παρατηρήθηκε για όλες τις τιμές pH που εξετάστηκαν. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως ο αιματίτης δεν έχει κορεστεί όσον αφορά την προσροφητική του ικανότητα καθώς στην περίπτωση αυτή θα παρατηρούσαν η παρουσία πλατό στο διάγραμμα διατηρώντας έτσι σταθερή την

προσορφημένη ποσότητα Cr(VI) ανεξαρτήτως μεταβολής της αρχικής συγκέντρωσης.



Διάγραμμα 4. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) κατά την προσρόφηση του σε αιματίτη για τρεις διαφορετικές τιμές pH διαλύματος 5, 7 και 8.

Επίσης όπως παρατηρούμε από το Διάγραμμα 4 η αύξηση της τιμής του pH του διαλύματος οδήγησε σε μείωση της προσροφημένης ποσότητας Cr(VI) για σταθερή τιμή αρχικής συγκέντρωσης υποδηλώνοντας έτσι την επίδραση του pH στην προσρόφηση του Cr(VI), καθώς αύξηση της τιμής του οδηγεί σε μείωση της ποσότητας των H^+ , η παρουσία των οποίων ενισχύει εν γένει τη σύνδεση των ανιόντων δημιουργώντας θετικά φορτισμένα επιφανειακά κέντρα τα οποία συνεισφέρουν στην επιφανειακή συμπλοκοποίηση (Sposito, 1989).

4.1.3. Ισόθερμες ρόφησης

Χρησιμοποιώντας τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα εξήχθησαν οι ισόθερμες ρόφησης του Cr(VI). Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι ισόθερμες κατά Langmuir (Εξίσωση 1) και Freundlich (Εξίσωση 2) στη γραμμική τους μορφή. Με τον όρο C_e (mg/L) αναφέρουμε τη συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας που παραμένει

στο διάλυμα μετά την επίτευξη ισορροπίας και με το όρο q_e (mg/Kg) την ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή.

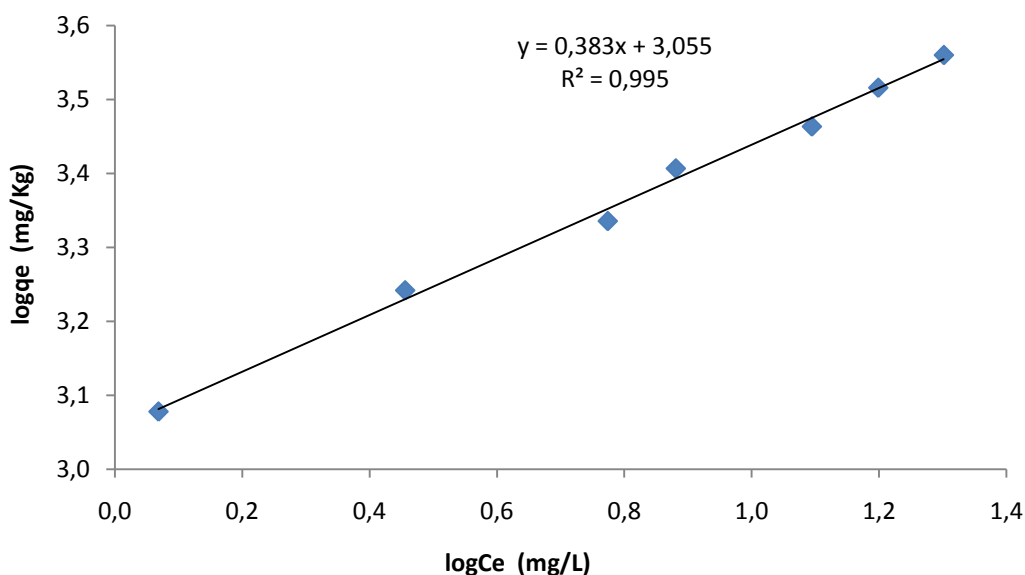
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q \cdot b} + \frac{1}{Q} C_e \quad (\text{Εξίσωση 1})$$

Όπου Q (mg/kg) είναι η μέγιστη προσρόφηση και b (L/mg) είναι ο συντελεστής Langmuir ο οποίος είναι ένας δείκτης της συγγένειας προσρόφησης.

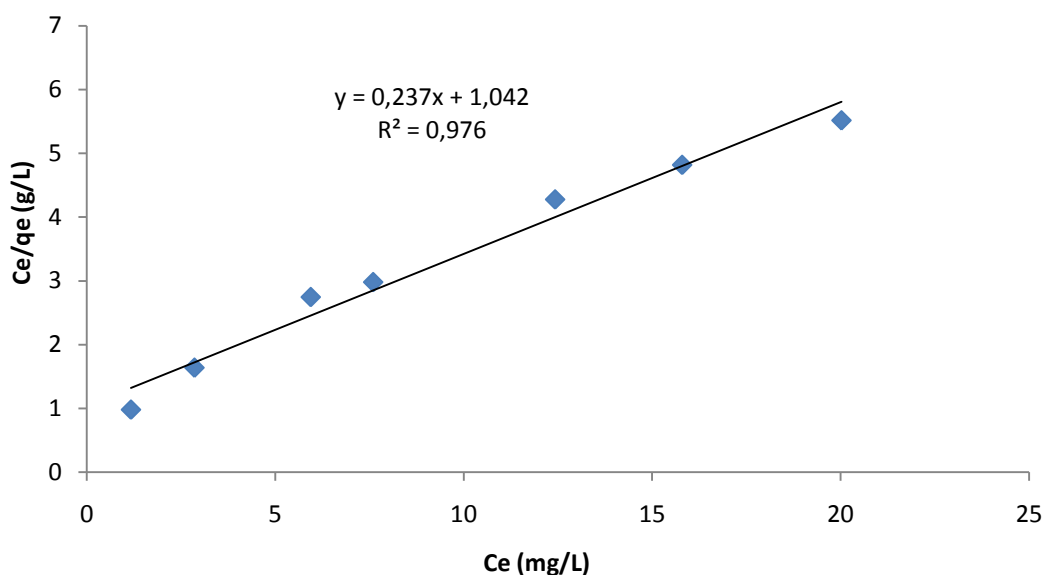
$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Εξίσωση 2})$$

Όπου K (mg/kg) και n (L/mg) είναι παράμετροι κατά Freundlich οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του συστήματος, προσδιορίζονται εμπειρικά και υποδηλώνουν την προσροφητική ικανότητα και την ένταση των δεσμών προσρόφησης, αντίστοιχα. Επίσης, ο παράγοντας $1/n$ φανερώνει την ετερογένεια του συστήματος καθώς όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του τόσο μικρότερη ομοιογένεια αναμένεται.

Όσον αφορά τις τιμές pH 5 και 7 καθώς επετεύχθη πλήρης απομάκρυνση του Cr(VI) δεν παρουσιάζονται οι ισόθερμες ρόφησης. Στα Διαγράμματα 5 και 6 παρουσιάζονται τις γραμμικές ισόθερμες Freundlich και Langmuir, αντίστοιχα, για τιμή pH ίση με 8.



Διάγραμμα 5. Ισόθερμη Freundlich όσον αφορά την απομάκρυνση του Cr(VI) σε pH 8 και θερμοκρασία δωματίου (25⁰C).



Διάγραμμα 6. Ισόθερμη Langmuir όσον αφορά την απομάκρυνση του Cr(VI) σε pH 8 και θερμοκρασία δωματίου (25⁰C).

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι σταθερές κάθε ισόθερμης καθώς και οι παράγοντες συσχέτισης (R^2). Από τις τιμές του R^2 προκύπτει πως η ισόθερμη Freundlich περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα, υποδηλώνοντας έτσι την παρουσία ετερογενών επιφανειακών θέσεων στην επιφάνεια του αιματίτη. Επίσης, το γεγονός πως η τιμή του n υπερβαίνει τη μονάδα υποδηλώνει την προτιμητέα φύση της προσρόφησης. Ωστόσο, η μικρή διαφορά μεταξύ των τιμών του R^2 για τις ισόθερμες Freundlich και Langmuir, δεν αποκλείει το σχηματισμό μονοστρώματος κατά την προσρόφηση του Cr(VI) στην επιφάνεια του αιματίτη.

Πίνακας 1. Σταθερές Langmuir και Freundlich για την απομάκρυνση του Cr(VI) για pH ίσο με 8 σε θερμοκρασία δωματίου (25⁰C).

| pH | Langmuir | | | Freundlich | | |
|----|-----------|----------|--------|------------|----------|--------|
| | Q (mg/Kg) | b (L/mg) | R^2 | K (mg/Kg) | n (L/mg) | R^2 |
| 8 | 4,20 | 0,23 | 0.9769 | 1135 | 2,61 | 0.9954 |

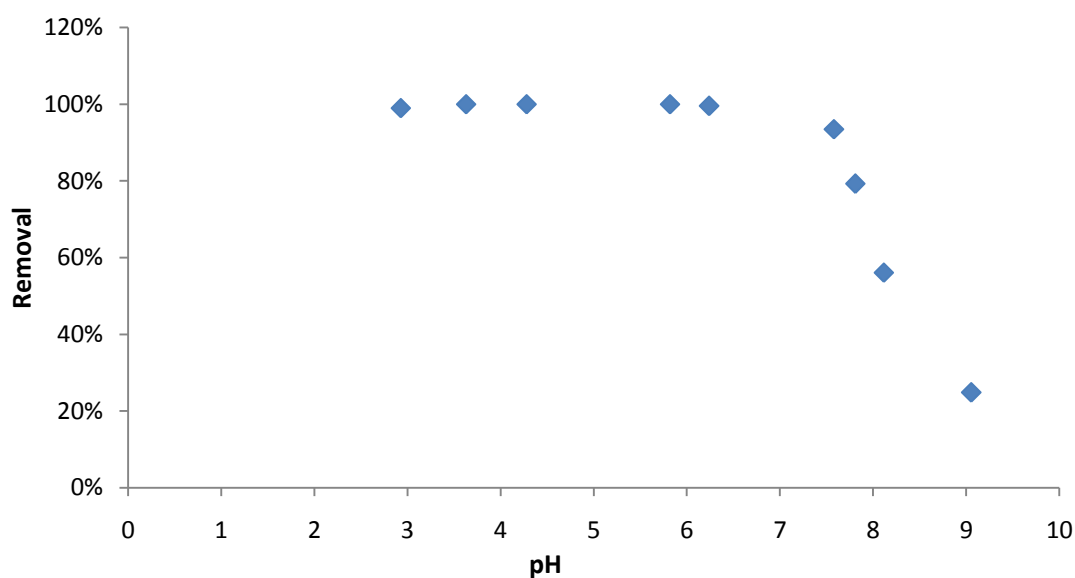
Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί πως οι παραπάνω ισόθερμες προέκυψαν χρησιμοποιώντας ως τιμή υπολειπόμενης συγκέντρωσης αυτήν που παρέμεινε στην υδατική φάση μετά την συνολική απομάκρυνση και όχι αυτήν που προκύπτει ως διαφορά της αρχικής συγκέντρωσης μείον την προσροφημένη. Η διαφορετική αυτή

προσέγγιση έγκειται στην αντιστρεπτότητα των δυο διεργασιών της προσρόφησης και της αναγωγής, με την παρούσα επιλογή να βασίζεται στο γεγονός πως στόχος είναι η εξαγωγή συντελεστών διαχωρισμού οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην περίπτωση μοντελοποίησης της μεταφοράς του ρύπου όπως αυτή επηρεάζεται από τις γεωχημικές αλληλεπιδράσεις στον υδροφόρα.

4.2. Προσρόφηση Cr(VI) στον γκαιτίτη

4.2.1. Επίδραση του pH

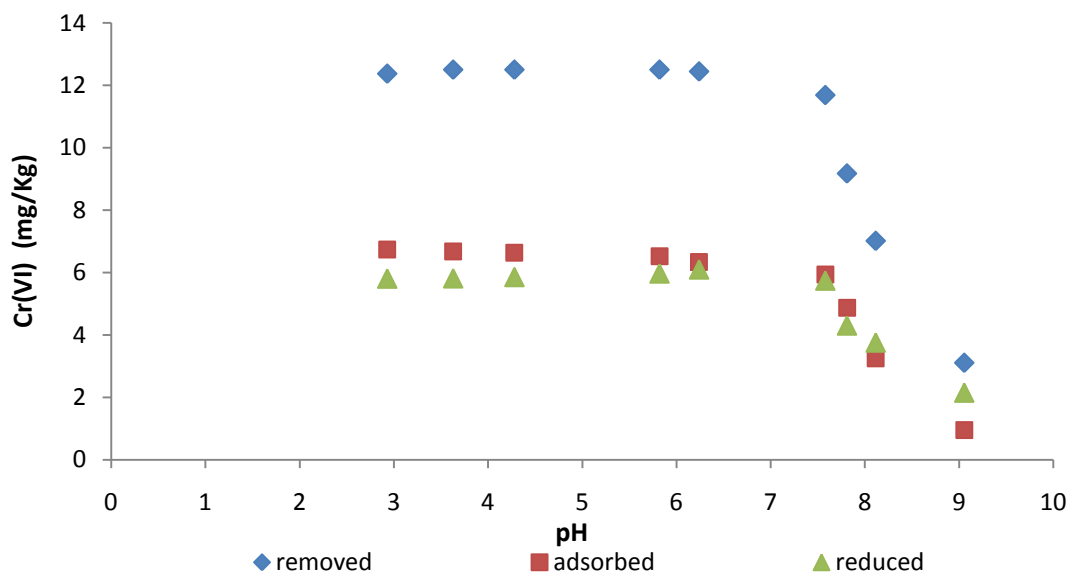
Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση του pH στην απομάκρυνση και κατ' επέκταση στην προσρόφηση του Cr(VI) στον γκαιτίτη. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η αύξηση της τιμής του pH οδήγησε σε μείωση της απομάκρυνσης του Cr(VI) από το διάλυμα από μια τιμή του pH και έπειτα (Διάγραμμα 7).



Διάγραμμα 7. Απομάκρυνση του Cr(VI) από τον γκαιτίτη συναρτήσει του pH.

Όπως παρατηρούμε από το παραπάνω διάγραμμα, για τιμές pH στο εύρος 4-7 επετεύχθη πλήρης απομάκρυνση του Cr(VI) ενώ για μεγαλύτερες τιμές η απομάκρυνση εμφάνισε μείωση μέχρι και 20% περίπου για pH ίσο με 9. Για να προσδιοριστεί ο τρόπος της απομάκρυνσης πραγματοποιήθηκαν batch μετρήσεις, όπως και στην περίπτωση του αιματίτη, με σκοπό την εκρόφηση του προσροφημένου Cr(VI) ανυψώνοντας την τιμή του pH στο 10 σε διαλύματα που

περιείχαν τον γκαιτίτη που λήφθηκε μετά την προσθήκη του Cr(VI). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα.

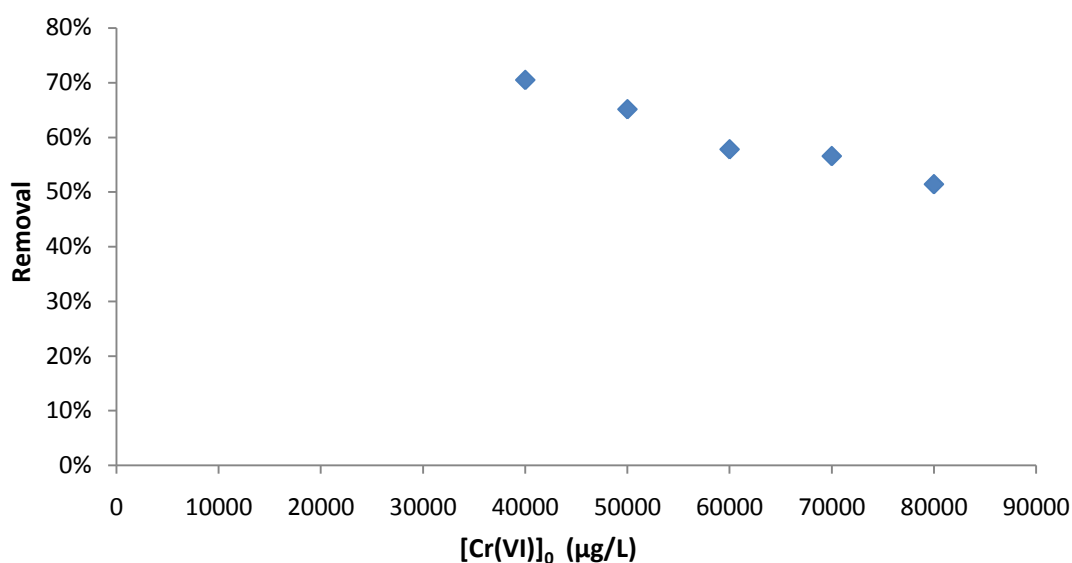


Διάγραμμα 8. Προσρόφηση του Cr(VI) ($[Cr(VI)]_0 = 250 \mu\text{g/L}$) στον γκαιτίτη.

Τα αποτελέσματα της εκρόφησης έδειξαν πως η απομάκρυνση του Cr(VI) από το διάλυμα δεν ήταν μια πλήρως αντιστρεπτή διαδικασία και συνεπώς δε μπορεί να αποδοθεί μόνο στην προσρόφηση. Για το λόγο αυτό, η αναγωγή η οποία είναι μια μη αντιστρεπτή διαδικασία, θεωρείται πως συμβάλει στην απομάκρυνση του Cr(VI). Η επίδραση του pH στην αναγωγή και στην προσρόφηση του Cr(VI) από τον αιματίτη φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα (Διάγραμμα 8). Όπως παρατηρείται οι καμπύλες τις προσρόφησης και της αναγωγής παρουσιάζουν την ίδια τάση με αυτή της συνολικής απομάκρυνσης. Συνεπώς και οι δυο διεργασίες εξαρτώνται από την τιμή του pH του διαλύματος. Το προσροφημένο Cr(VI) φαίνεται να ανέρχεται στο μισό περίπου του συνολικά απομακρυσμένου Cr(VI) καθώς η ποσότητά του φαίνεται να είναι σχεδόν ίση με εκείνη του ανηγμένου. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του γκαιτίτη παρατηρείται για τιμές pH έως 7 και είναι ίση με 7 mg/Kg περίπου. Αντίστοιχα, η μέγιστη αναγωγική ικανότητα του γκαιτίτη ανέρχεται στα 6 mg/Kg και είναι δυνατόν να αποδοθεί στην παρουσία ανόργανων παραγόντων όπως ο δισθενής σίδηρος (Fe(II)) ο οποίος οξειδώνεται ανάγοντας παράλληλα το εξασθενές χρώμιο προς τρισθενές.

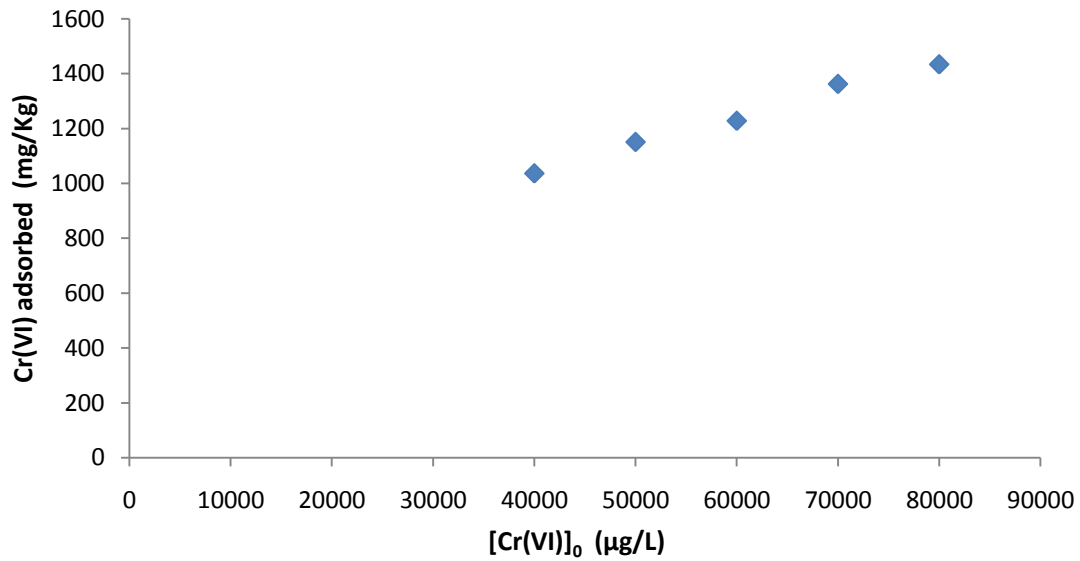
4.2.2. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) στην προσρόφηση του διερευνήθηκε σε ένα εύρος τιμών συγκεντρώσεων μεταξύ 40 και 80 mg/L Cr(VI), για τιμή pH ίση με 6. Όπως παρατηρείται από το Διάγραμμα 9 η απομάκρυνση του Cr(VI) από τον γκαιίτη μειώνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) στο εύρος των εξεταζόμενων συγκεντρώσεων, κατά 20% περίπου.



Διάγραμμα 9. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) κατά την απομάκρυνση του παρουσία γκαιίτη σε τιμή pH διαλύματος ίση με 6.

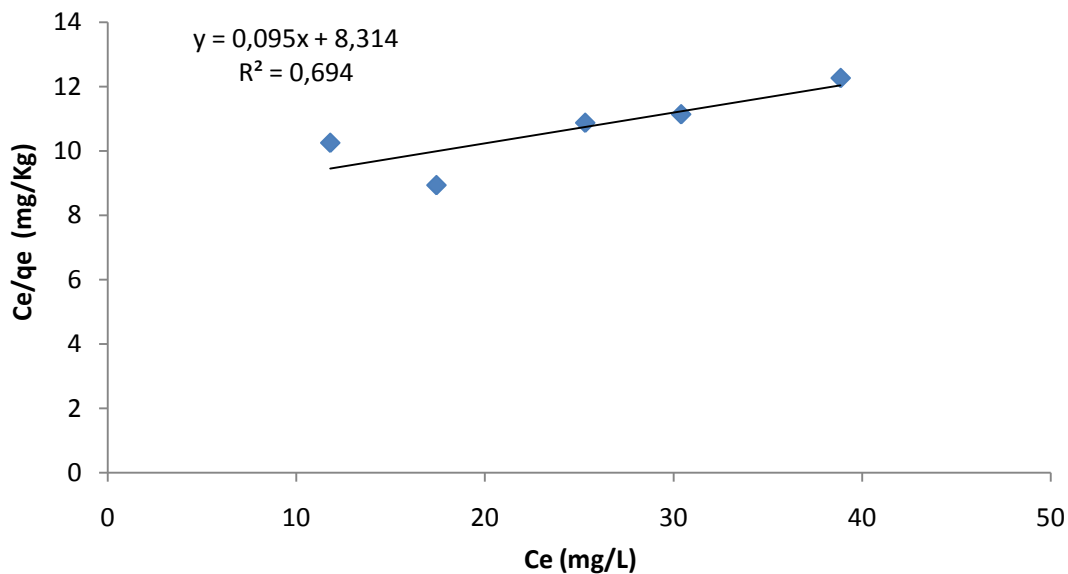
Όσον αφορά στην επίδραση της συγκέντρωσης του Cr(VI) στην προσρόφηση του στον γκαιίτη (Διάγραμμα 10) παρατηρείται πως για όλες τις τιμές pH που εξετάστηκαν η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) προκάλεσε αύξηση του προσροφημένου Cr(VI). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως ο γκαιίτης δεν έχει κορεστεί όσον αφορά την προσροφητική του ικανότητα καθώς στην περίπτωση αυτή θα παρατηρούνταν η παρουσία πλατό στο διάγραμμα διατηρώντας έτσι σταθερή την προσροφημένη ποσότητα Cr(VI) ανεξαρτήτως μεταβολής της αρχικής συγκέντρωσης. Ωστόσο, λόγω της φθίνουσας αύξησης της προσροφημένης ποσότητας Cr(VI) που παρατηρείται κατά την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης είναι πιθανό να επέλθει σύντομα ο κορεσμός και συνεπώς η παρουσία του πλατό.



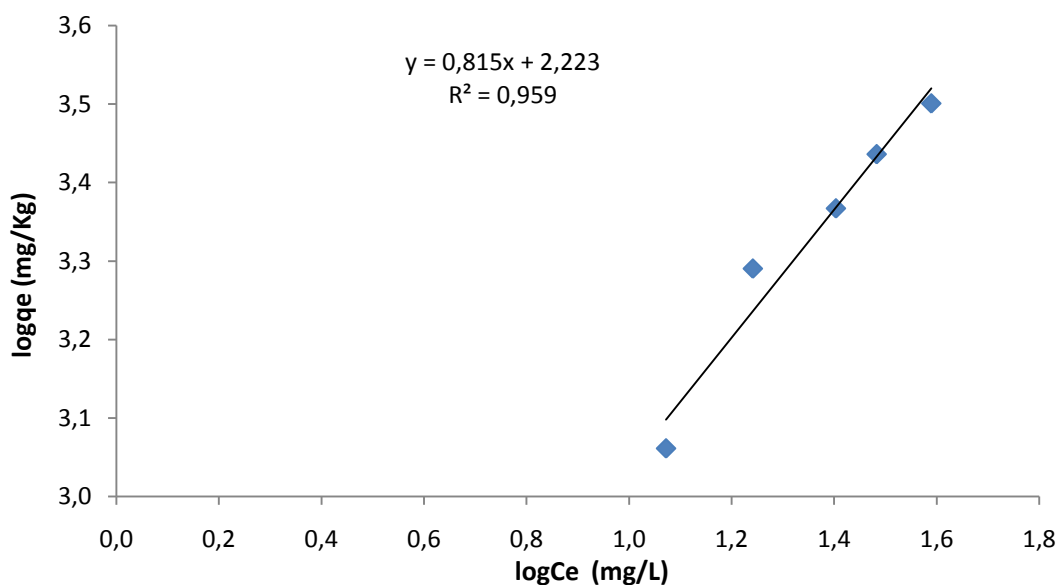
Διάγραμμα 10. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) κατά την προσρόφησή του σε γκαϊτίτη για pH διαλύματος ίσο με 6.

4.2.3. Ισόθερμες ρόφησης

Όπως και στην περίπτωση του αιματίτη μελετήθηκαν οι ισόθερμες ρόφησης κατά Langmuir και Freundlich για τιμή pH ίση με 6. Στα διαγράμματα 11 και 12, παρουσιάζονται οι ισόθερμες κατά Langmuir και Freundlich, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 11. Ισόθερμη Langmuir όσον αφορά την απομάκρυνση του Cr(VI) σε pH 6 και θερμοκρασία δωματίου (25°C).



Διάγραμμα 12. Ισόθερμη Freundlich όσον αφορά την απομάκρυνση του Cr(VI) σε pH 6 και θερμοκρασία δωματίου (25⁰C).

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι σταθερές κάθε ισόθερμης καθώς και οι παράγοντες συσχέτισης (R^2). Από τις τιμές του R^2 προκύπτει πως η ισόθερμη Freundlich περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα, υποδηλώνοντας έτσι την παρουσία ετερογενών επιφανειακών θέσεων στην επιφάνεια του γκαιτίτη. Επίσης, το γεγονός πως η τιμή του n υπερβαίνει τη μονάδα υποδηλώνει την προτιμητέα φύση της προσρόφησης.

Πίνακας 2. Σταθερές Langmuir και Freundlich για την απομάκρυνση του Cr(VI) για pH ίσο με 6 σε θερμοκρασία δωματίου (25⁰C).

| pH | Langmuir | | | Freundlich | | |
|----|-----------|----------|--------|------------|----------|--------|
| | Q (mg/Kg) | b (L/mg) | R^2 | K (mg/Kg) | n (L/mg) | R^2 |
| 6 | 1,04 | 0,12 | 0,6946 | 167,3 | 1,23 | 0,9596 |

5. Συμπεράσματα

Στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκε η προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου σε οξείδια σιδήρου. Πιο συγκεκριμένα παρασκευάστηκαν συνθετικός αιματίτης και γκαιτίτης, πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων για τον προσδιορισμό της προσροφητικής ικανότητας τους και μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής του pH και της συγκέντρωσης του χρωμίου στο ποσοστό της προσρόφησης. Από τα αποτελέσματα της μελέτης συμπεραίνεται ότι :

- Για τιμές pH στο εύρος 4-7 επετεύχθη πλήρης απομάκρυνση του Cr(VI) ενώ για μεγαλύτερες τιμές η απομάκρυνση μειώθηκε στο 60% περίπου στον αιματίτη και στο 20% περίπου στον γκαιτίτη, για pH ίσο με 9.
- Από τη διαδικασία της εκρόφησης, παρατηρήθηκε ότι η απομάκρυνση του Cr(VI) από το διάλυμα δεν ήταν μια πλήρως αντιστρεπτή διαδικασία και συνεπώς δε μπορεί να αποδοθεί μόνο στην προσρόφηση. Για το λόγο αυτό, η αναγωγή η οποία είναι μια μη αντιστρεπτή διαδικασία, θεωρείται πως συμβάλει στην απομάκρυνση του Cr(VI).
- Το προσροφημένο Cr(VI) στον αιματίτη, φαίνεται να ανέρχεται στα 2/3 περίπου του συνολικά απομακρυσμένου Cr(VI) καθώς η ποσότητά του φαίνεται να είναι διπλάσια από εκείνη του ανηγμένου. Στον γκαιτίτη αντίστοιχα, φαίνεται να ανέρχεται στο μισό περίπου του συνολικά απομακρυσμένου Cr(VI) καθώς η ποσότητά του φαίνεται να είναι σχεδόν ίση με εκείνη του ανηγμένου.
- Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του αιματίτη για τιμές pH έως 7 είναι ίση με 13 mg/kg ενώ του γκαιτίτη 7 mg/kg. Για τιμή pH 8, η προσροφητική ικανότητα του αιματίτη είναι ίση με 12 mg/kg ενώ του γκαιτίτη 5 mg/kg. Για τιμή pH 9, η προσροφητική ικανότητα του αιματίτη είναι ίση με 3 mg/kg ενώ του γκαιτίτη 1 mg/kg.
- Η μέγιστη αναγωγική ικανότητα τόσο του αιματίτη όσο και του γκαιτίτη ανέρχεται στα 6 mg/kg κάτι το οποίο είναι δυνατόν να αποδοθεί στην παρουσία ανόργανων παραγόντων όπως ο δισθενής σίδηρος (Fe(II)) ο οποίος οξειδώνεται ανάγοντας παράλληλα το εξασθενές χρώμιο προς τρισθενές.

- Η απομάκρυνση του Cr(VI) από τον αιματίτη και τον γκαιτίτη δεν επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) στο εύρος των εξεταζόμενων συγκεντρώσεων (20 έως 80 mg/L Cr(VI) για τον αιματίτη και 40 έως 80 mg/L Cr(VI) για τον γκαιτίτη) αλλά κυρίως από το pH του διαλύματος.
- Στην επίδραση της συγκέντρωσης του Cr(VI) στην προσρόφηση του τόσο στον αιματίτη όσο και στον γκαιτίτη, παρατηρείται πως για όλες τις τιμές pH που εξετάστηκαν η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) προκάλεσε αύξηση του προσροφημένου Cr(VI). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως και ο αιματίτης και ο γκαιτίτης δεν έχουν κορεστεί όσον αφορά την προσροφητική τους ικανότητα. Στην περίπτωση όμως του γκαιτίτη λόγω της φθίνουσας αύξησης της προσροφημένης ποσότητας Cr(VI) που παρατηρείται κατά την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης είναι πιθανό να επέλθει σύντομα ο κορεσμός.
- Στην περίπτωση του αιματίτη, η αύξηση της τιμής του pH του διαλύματος οδήγησε σε μείωση της προσροφημένης ποσότητας Cr(VI) για σταθερή τιμή αρχικής συγκέντρωσης υποδηλώνοντας έτσι την επίδραση του pH στην προσρόφηση του Cr(VI), καθώς αύξηση της τιμής του οδηγεί σε μείωση της ποσότητας των H⁺, η παρουσία των οποίων ενισχύει εν γένει τη σύνδεση των ανιόντων δημιουργώντας θετικά φορτισμένα επιφανειακά κέντρα τα οποία συνεισφέρουν στην επιφανειακή συμπλοκοποίηση.
- Από τις τιμές των παραγόντων συσχέτισης (R²) προκύπτει πως η ισόθερμη Freundlich περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα, υποδηλώνοντας έτσι την παρουσία ετερογενών επιφανειακών θέσεων στην επιφάνεια τόσο του αιματίτη όσο και του γκαιτίτη.
- Η μικρή διαφορά μεταξύ των τιμών του R² για τις ισόθερμες Freundlich και Langmuir στην περίπτωση του αιματίτη, δεν αποκλείει το σχηματισμό μονοστρώματος κατά την προσρόφηση του Cr(VI) στην επιφάνεια του.

Μελλοντική έρευνα

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης παρατηρήθηκε ότι και στα δύο οξειδία του σιδήρου, αύξηση της συγκέντρωσης του χρωμίου προκάλεσε αύξηση του προσροφημένου Cr(VI) γεγονός που υποδηλώνει πως κανένα από τα δύο οξειδία δεν έχει κορεστεί. Θα μπορούσαν λοιπόν να πραγματοποιηθούν πειράματα με σκοπό το προσδιορισμό εκείνης της συγκέντρωσης Cr(VI) η οποία είναι ικανή να προκαλέσει κορεσμό της προσροφητικής ικανότητας των οξειδίων.

Επίσης παρατηρήθηκε ότι η απομάκρυνση του Cr(VI) δεν οφείλεται μόνο στη διαδικασία της προσρόφησης αλλά και της αναγωγής. Η ανηγμένη ποσότητα δεν μετρήθηκε αλλά υπολογίστηκε με τη βοήθεια του ισοζυγίου (removal = adsorption + reduction). Μια λοιπόν ακόμα πρόταση για μελλοντική έρευνα είναι να πραγματοποιηθούν μετρήσεις XRF στο στερεό δείγμα, με σκοπό την επιβεβαίωση του ισοζυγίου (removal = adsorption + reduction), προκειμένου να υπολογιστεί η ποσότητα του ανηγμένου Cr(VI).

Στον γκαϊτίτη η συνολική απομάκρυνση και η προσρόφηση του Cr(VI), υπολογίστηκαν για τιμή pH ίση με 6. Θα μπορούσε να γίνει περαιτέρω έρευνα με σκοπό να παρατηρηθεί η επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα του γκαϊτίτη και για περισσότερες τιμές pH.

Μια τελευταία πρόταση για μελλοντική έρευνα είναι να πραγματοποιηθούν πειράματα με σκοπό τον προσδιορισμό της προσροφητικής ικανότητας των οξειδίων του σιδήρου παρουσία και άλλων μετάλλων στην υδατική φάση, εκτός του χρωμίου που επιλέξαμε να χρησιμοποιήσουμε στην παρούσα εργασία.

Βιβλιογραφία

1. (<http://geology.com/minerals/hematite.shtml>).
2. (<http://www.geo.auth.gr/106/>).
3. Abdel-Samad H., Watson P.R., 1997, An XPS study of the adsorption of chromate on goethite (α -FeOOH), *Applied Surface Science*, 108, 371-377.
4. Adegoke H.I., Adekola F.A., 2012, Equilibrium Sorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution Using Synthetic Hematite, *ISSN 1061-933X, Colloid Journal*, 74, No. 4, 420-426.
5. Ajouyed O., Hurel C., Ammari M., Ben Allal L., Marmier N., 2010, Sorption of Cr(VI) onto natural iron and aluminum (oxy)hydroxides: Effects of pH, ionic strength and initial concentration, *Journal of Hazardous Materials*, 174, 616-622.
6. Amacher M.C., Selim H.M., Iskandar I.K., 1988, Kinetics of chromium (VI) and cadmium retention in soils: a non linear multireaction model, *Soil Science Society of America Journal*, 52, 398-408.
7. Benjamin M.M., Bloom N.S., 1981. Effects of strong binding of anionic adsorbates on adsorption of trace metals on amorphous iron oxyhydroxide, *Adsorption from Aqueous Solutions* (Edited by P.H. Tewari), Plenum Press, New York, 4140.
8. Cornell R.M., Schwertmann U., 1996, *The Iron Oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, VCH, Weinheim, 395.
9. Cotterell M., 2004, *The Terracotta Warriors: The Secret Codes of the Emperor's Army*, Rochester: Bear and Company, [ISBN 1-59143-033-X](https://www.bearandcompany.com/books/978159143033x), 102.
10. Davis J.A., Leckie J.O., 1980, Surface ionization and complexation at the oxide water interface, 3. Adsorption of anions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 74, 32-43.
11. Fawcett E., 1988, Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium, *Reviews of Modern Physics*, 60, 209.
12. Fendorf S., Eick M.J., Grossl P., Sparks D.L., 1997, Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 315-320.

13. Fendorf S.E, 1995, Surface reactions of chromium in soils and waters, *Geoderma, Elsevier science*, 67, 55-71.
14. Fletcher A.J., 2008, Adsorption, University of Strathclyde. <http://personal.strath.ac.uk/ashleigh.fletcher/adsorption.htm>
15. Garman S. M., Luxton T. P., Eick M. J., 2004, Kinetics of Chromate Adsorption on Goethite in the Presence of Sorbed Silicic Acid, *J. Environ. Qual.*, 33, 1703-1708.
16. Gee S.H., Hong Y.K., Sur J.C., Erikson D.W., Park M.H., Jeffers F., 2004, *IEEE Trans. Magnetism*, 40, 2691.
17. Greg S.J., Sing K.S., 1982, Adsorption, Surface Area and Porosity, *Academic Press, 2nd Edition*.
18. Griffin R.A., Au A.K., Frost R.R., 1977, *J. Environ. Sci. Health*, 12, 431.
19. Hejri Z., Koohestanian E., Adebil M. R., FarahBakhsh I., 2015, The Experimental Study of the Effect of Hematite Iron Oxide (α -Fe₂O₃) Nanostructure on Reducing Polluter's Chromium and Arsenic from Aqueous Solutions, *J. Appl. Environ. Biol. Sci.*, 4(11S), 38-46.
20. Hsia T., Lo S., Lin C., Lee D., 1993, Chemical and spectroscopic evidence for specific adsorption of chromate on hydrous iron-oxide, *Chemosphere*, 26, 1897-1904.
21. Jacobs J.A., Testa S.M, 2005, Overview of Chromium (VI) in the Environment, Background and History, *Chromium (VI) Handbook* (Edited by Guertin J., Jacobs J.A., Avakian C.P.), CRC Press, Ch,1.
22. Jagadevan S., 2012, A novel hybrid nano zerovalent iron initiated oxidation-Biological degradation approach for remediation of recalcitrant waste metalworking fluids, *water research*, 46(7), 2395-2404.
23. Kelepetzis E., Galanos E., Mitsis I., 2013, Origin, mineral speciation and geochemical baseline mapping of Ni and Cr in agricultural topsoils of Thiva Valley (central Greece), *Journal of Geochemical Exploration*, 125, 56-68.
24. Kosmulski M., 2002, *J. Colloid Interface Sci.*, 253, 77.
25. Laboratory of Physical Chemistry at the University of Athens <http://jupiter.chem.uoa.gr/pchem/courses/labs/notes/151-170.pdf>

26. Lazaridis N. K., Charalambous Ch., 2005, Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solutions by composite alginate-goethite beads, *Water Research*, 39, 4385-4396.
27. Liao S., Wang J., Zhu D., Rena L., Lu J., Geng M., Langdon A., 2007, *Appl. Clay Sci.*, 38, 43–50.
28. Mertz W., 1974, Chromium as a dietary essential for man, *Trace Elements Metabolism* (Edited by Hoekstra W. G., Suttie J. W., Ganther K. E. and Mertz W.), 2, 185-198.
29. Mesuere K., Fish W., 1992, Chromate and oxalate adsorption on goethite. 2. Surface complexation modeling of competitive adsorption, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2365–2370.
30. Mesuere K., Fish W., 1992, Chromate and oxalate adsorption on goethite. 1. Calibration of Surface Complexation Models, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2357–2364.
31. Mohapatra M., Sahoo S.K., Anand S., Das R.P., 2006, *J. Colloid Interf. Sci.*, 298, 6–12.
32. Motzer W.E., 2005, Chemistry, Geochemistry, and Geology of Chromium and Chromium Compounds, *Chromium(VI) Handbook* (Edited by Guertin J., Jacobs J.A., Avakian C.P.), CRC Press, Ch,2.
33. Mustafa S., Khan S., Zaman M. I., Husain S. Y., 2009, The role of Pb²⁺ ions doping in the mechanism of chromate adsorption by goethite, *Applied Surface Science*, 255, 8722-8729.
34. O'Reilly S.E., Strawn D.G., Sparks D.L., 2001, Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65 (1), 67–77.
35. Peryea F.J., Kammereck R., 1997, Phosphate-enhanced movement of arsenic out of lead arsenate-contaminated topsoil and through uncontaminated subsoil, *Water Air Soil Pollut.*, 93 (1–4), 243–254.
36. Rai D., Eary L.E., Zachara J.M., 1989, Environmental chemistry of Chromium, *The Science of the Total Environment*, 86, 15-23.
37. Rai D., Zachara J.M., Eary L.E., Ainsworth C.C., Amonette J.E., Cowan C.E., Szelmezcza R.W., Resch C.T., Schmidt R.L., Girvin D.C., Smith S.C., 1988,

- Chromium Reactions in Geologic Materials, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California, EA-5741.
38. Rai D., Zachara J.M., Eary L.E., Girvin D.C., Moore D.A., Resch C.T., Sass B.M., Schmidt R.L., 1986, Geochemical Behavior of Chromium Species, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California, EA-4544.
 39. Rai D., Zachara J.M., Schwab A.P., Schmidt R.L., Girvin D.C., Rogers J.E., 1984, Chemical attenuation rates, coefficients, and constants in leachate migration, Vol. 1, A critical review, Final Report EPRI EA-3356, E.P.R.I., Palo Alto, California.
 40. Richard F.C., Bourg A.C.M., 1991, Aqueous Geochemistry of chromium: a review, *WaterResources*, 25, 7, 807-816.
 41. Sass B.M., Rai D., 1987, Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solutions, *Inorganic Chemistry*, 26, 2228-2232.
 42. Schwertmann U., Cornell R.M., 1991, Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization, VCH, Weinheim, Germany.
 43. Selim H.M., Amacher M.C., Iskandar I.K., 1989, Modeling the transport of chromium(VI) in soil columns, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 996–1004.
 44. Singh D.B., Gupta G.S., Prasad G., Runpainwar D.C., 1993, Environmental Science and Engineering and Toxicology: Toxic/ Hazardous Substances and Environmental Engineering, *J. ENVIRON. SCI. HEALTH*, A28(8), 1813-1826.
 45. Sposito G., 1989, The chemistry of soils, *Oxford university press*, New York, Oxford.
 46. Stollenwerk K.G., Grove D.B., 1985, Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer near Telluride, Colorado, *Journal of Environmental Quality*, 14, 150-155.
 47. Stollenwerk K.G., Grove D.B., 1985, Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer near Telluride, Colorado. *J. Environ. Qual.*, 14, 150–155.
 48. Tettas K.C., 2012, Geogenic chromium in groundwater of Greece, with emphasis on Asopos river basin, *National Technical University of Athens*, Athens.

49. Thakur D.N., Das B., 1987, Studies on adsorption of molybdate by precipitated phosphate of aluminum(III) and iron(III) by calcium carbonate, *J. Indian Chem. Soc.*, 64, 81-83.
50. USEPA, 2008, Basic regulations about drinking water.
51. Van Beinum W., Meeussen J.C.L., van Riemsdijk W.H., 2006, Competitive sorption and diffusion of chromate and sulphate in a flow system with goethite in gel beads, *Journal of Contaminant Hydrology*, 86, 262-278.
52. Van der Gast C.J., Thompson I.P., 2005, Effects of pH amendment on metal working fluid wastewater biological treatment using a defined bacterial consortium. *Biotechnology and bioengineering*, 89(3), 357-366.
53. Villalobos M., Trotz M.A., Leckie J.O., 2001, Surface complexation modeling of carbonate effects on the adsorption of Cr(VI), Pb(II), and U(VI) on goethite, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (19), 3849–3856.
54. Waltham C.A., Eick M.J., 2002. Kinetics of arsenic adsorption on goethite in the presence of sorbed silicic acid, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66 (3), 818–825.
55. Weng C.H., Huang C.P., Allen H.E., Sandas P.F., 2001, *J. Environ. Eng.*, 127, 1124.
56. Wu W.C., Wang S.L., Tzou Y.M., Chen J.H., Wang M.K., 2007, *Appl. Catal. B*, 75, 272–280.
57. Zachara J.M., Ainsworth C.C., Cowan C.E., Resch C.T., 1989, Adsorption of chromate by subsurface soil horizons, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 418–428.
58. Zachara J.M., Girvin D.C., Schmidt R.L., Resch C.T., 1987, Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in presence of major groundwater ions, *Environmental Science and Technology*, 21, 589-594.
59. Zachara J.M., Girvin D.C., Schmidt R.L., Resch C.T., 1987, Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions, *Environ. Sci. Technol.*, 21 (6), 589–594.
60. Zhang Y., Yang M., Huang X., 2003, *Chemosphere*, 51, 945–952.
61. Γιδαράκος Ε., 2006, Επικίνδυνα Απόβλητα, Θεσσαλονίκη, Εκδ. Ζυγός.

