



**Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Σχολή Πολιτικών Μηχανικών  
Τομέας Υδατικών Πόρων & Περιβάλλοντος**

**Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου και  
φωσφορικών ιόντων σε οφιολιθικό έδαφος  
και οξειδία του σιδήρου**

**Διπλωματική Εργασία  
Λαγκουβάρδος Κωνσταντίνος**

**Επιβλέπων: Δερματάς Δημήτριος  
Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.**

**Αθήνα, 2016**

## Ευχαριστίες

Για την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους ανθρώπους, οι οποίοι συνέβαλαν σημαντικά και με διάφορους τρόπους στην εκπόνησή της.

Ως εκ τούτου θα ήθελα πρωτίστως να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή Δ. Δερματά, για την ανάθεση αυτής της εργασίας και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε. Η βοήθειά του ήταν πολύτιμη και το συνεχές ενδιαφέρον που επέδειξε, με ενθάρρυνε να συνεχίσω με σταθερούς ρυθμούς, ενώ οι επισημάνσεις και οι διορθώσεις του ήταν καθοριστικές για την διαμόρφωση της παρούσας έρευνας.

Επίσης, ιδιαιτέρως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Θανάση Μπούρα, του ΕΜΠ για τη συστηματική καθοδήγησή του. Το συνεχές ενδιαφέρον και η άφογη συνεργασία που είχαμε με βοήθησαν να ξεπεράσω οποιαδήποτε δυσκολία, με την οποία ήρθα αντιμέτωπος. Ήταν πάντα δίπλα μου για την επίλυση όλων των αποριών και ο ρόλος του ήταν καθοριστικός στην εξέλιξη αυτής της εργασίας.

Ένα ευχαριστώ σε όλους τους ερευνητές του εργαστηρίου της Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του ΕΜΠ για την άφογη συνεργασία και το χρόνο που πρόθυμα μου αφιέρωσαν, καθώς και για τη διάθεση του απαραίτητου χώρου για την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την διαρκή τους υποστήριξη, ενθάρρυνση και υπομονή καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, όπως και τους κοντινούς ανθρώπους και φίλους μου, για τη συνεισφορά τους στη διεκπεραίωση αυτής της εργασίας.

Λαγκουβάρδος Κωνσταντίνος  
Αθήνα  
Νοέμβριος 2016

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	10
2.1. Γενικά στοιχεία χρωμίου .....	10
2.1.1. Ιδιότητες του χρωμίου .....	10
2.1.2. Μορφές χρωμίου στο γεωπεριβάλλον.....	10
2.1.3. Ενώσεις χρωμίου .....	12
2.2. Διεργασίες που επηρεάζουν τη μεταφορά του χρωμίου στο έδαφος .....	13
2.2.1. Διαλυτότητα/καθίζηση .....	13
2.2.2. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.....	13
2.2.3. Προσρόφηση/εκρόφηση .....	15
2.3. Προσρόφηση.....	17
2.3.1. Ορισμός και γενικά στοιχεία .....	17
2.3.2. Συμπλοκοποίηση σε επιφανειακές λειτουργικές ομάδες .....	19
2.3.3. Ισόθερμες προσρόφησης .....	20
2.4. Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου στον αιματίτη.....	22
2.4.1. Γενικά στοιχεία αιματίτη .....	22
2.4.2. Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου στον αιματίτη.....	23
2.4.3. Επίδραση του pH.....	24
2.4.4. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου .....	27
2.4.5. Επίδραση της ιοντικής ισχύος.....	29
2.4.6. Ισόθερμες προσρόφησης .....	31
2.4.7. Επίδραση της παρουσίας φωσφορικών στην προσρόφηση του χρωμίου .....	33
2.5. Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου στον γκαιτίτη .....	37
2.5.1. Γενικά στοιχεία γκαιτίτη.....	37
2.5.2. Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου στον γκαιτίτη .....	37
2.5.3. Επίδραση του pH.....	42
2.5.4. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου .....	44
2.5.5. Επίδραση της ιοντικής ισχύος.....	45
2.5.6. Κινητικές προσρόφησης .....	46
2.5.7. Επίδραση της παρουσίας φωσφορικών στο διάλυμα .....	47
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	54
3.1. Παρασκευή αιματίτη .....	54

3.2.	Παρασκευή γκαιίτη.....	54
3.3.	Ταυτοποίηση των παρασκευασθέντων οξειδίων του σιδήρου και ορυκτολογική ανάλυση του εδαφικού δείγματος.....	54
3.4.	Batch πειράματα για την διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας των εξεταζόμενων υλικών σε εξασθενές χρώμιο.....	55
3.4.1.	Επίδραση του pH.....	56
3.4.2.	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI).....	57
3.4.3.	Προσρόφηση φωσφορικών.....	57
4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	59
4.1.	Προσρόφηση Cr(VI) και PO <sub>4</sub> σε οφιολιθικό έδαφος.....	59
4.2.	Προσρόφηση Cr(VI) στον αιματίτη.....	62
4.2.1.	Επίδραση του pH.....	62
4.2.2.	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI).....	63
4.2.3.	Ανταγωνιστική προσρόφηση φωσφορικών και Cr(VI) στον αιματίτη.....	64
4.3.	Προσρόφηση Cr(VI) στον γκαιίτη.....	68
4.3.1.	Επίδραση του pH.....	68
4.3.2.	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI).....	69
4.3.3.	Ανταγωνιστική προσρόφηση φωσφορικών και Cr(VI) στον γκαιίτη.....	70
4.4.	Σύγκριση οφιολιθικού εδάφους-αιματίτη-γκαιίτη.....	75
4.4.1.	Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Cr(VI).....	76
4.4.2.	Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Cr(VI) με ταυτόχρονη παρουσία φωσφορικών ιόντων.....	77
4.4.3.	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην προσρόφηση του Cr(VI).....	78
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	79
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	82

## Περίληψη

Το χρώμιο είναι ένα μέταλλο με ευρεία χρήση σε χημικές και μεταλλουργικές βιομηχανίες. Ωστόσο, η εμφάνιση του χρωμίου στα υπόγεια νερά μπορεί να είναι, είτε ανθρωπογενούς είτε γηγενούς προέλευσης. Η παρουσία του γηγενούς χρωμίου αποδίδεται σε γεωλογικούς σχηματισμούς (υπερβασικά πετρώματα και οφιολιθικά συμπλέγματα), οι οποίοι αποτελούνται από ορυκτά που περιέχουν χρώμιο. Αν και το χρώμιο εμφανίζει διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις, οι κυριότερες μορφές εμφάνισης στο γεωπεριβάλλον είναι η τρισθενής (Cr(III)) και η εξασθενής (Cr(VI)) οξειδωτική κατάσταση. Μπορεί το Cr(III) να είναι απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό, αφού συμμετέχει στη διατροφική διαδικασία, το Cr(VI) όμως είναι αρκετά επικίνδυνο για τον άνθρωπο, καθώς έχει χαρακτηριστεί ως πιθανό καρκινογόνο και δυνητικός ρυπαντής τόσο του εδάφους όσο και των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η προσρόφηση του Cr(VI) σε οφιολιθικό έδαφος και σε δύο οξειδία του σιδήρου, τα οποία απαντώνται συχνά σε οφιολιθικά εδάφη, τον αιματίτη και τον γκαιτίτη. Τα οξειδία αυτά είναι ικανά να προσροφήσουν το Cr(VI) στις γεωχημικές συνθήκες που επικρατούν στο υπόγειο νερό επηρεάζοντας έτσι τη μεταφορά του στους υπόγειους υδροφορείς. Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση παραμέτρων όπως το pH του υδατικού μέσου, η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) και η παρουσία φωσφορικών ιόντων, τα οποία μπορούν να δράσουν ανταγωνιστικά στην προσρόφηση του Cr(VI).

Από τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε ότι η μεταβολή του pH εμφανίζει μεγάλη επίδραση στην προσρόφηση του Cr(VI) τόσο στο οφιολιθικό έδαφος όσο και στα οξειδία του σιδήρου, καθώς με την αύξηση του pH παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της προσρόφησης των ανιόντων. Επιπλέον, διαπιστώθηκε πως η προσρόφηση του Cr(VI) επηρεάστηκε από την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) στο εύρος των εξεταζόμενων συγκεντρώσεων, 10-70 ppm Cr(VI). Παρατηρήθηκε πως για όλες τις τιμές pH που εξετάστηκαν, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) προκάλεσε αύξηση του προσροφημένου Cr(VI) στον αιματίτη. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι ο αιματίτης δεν έχει κορεστεί όσον αφορά την προσροφητική του ικανότητα σε αντίθεση με τον γκαιτίτη, στον οποίο παρατηρείται κορεσμός, αφού η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) πάνω από μία τιμή δεν επηρεάζει την προσροφημένη ποσότητα του Cr(VI).

Τέλος, διαπιστώθηκε πως η παρουσία φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα μπορεί να αποτελέσει ένα σημαντικό ανταγωνιστικό παράγοντα ως προς την προσρόφηση του χρωμίου, αφού η προσρόφησή του μειώθηκε αισθητά κατά την κοινή παρουσία τους στο διάλυμα. Οι πιθανές αιτίες για τη μείωση της προσρόφησης είναι α) ο ανταγωνισμός των δύο ανιόντων για τις συνήθως περιορισμένες θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια του προσροφητή καθώς και β) η μείωση του επιφανειακού φορτίου λόγω της προσρόφησης των ανιόντων στην επιφάνεια, η

οποία κατ'επέκταση έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ηλεκτροστατικής έλξης ανάμεσα στην στερεή επιφάνεια και στα ιόντα.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε προσπάθεια ώστε να προσδιοριστεί το ποσοστό παρουσίας των δύο οξειδίων στο συγκεκριμένο έδαφος που εξετάστηκε βάσει τόσο της ορυκτολογικής σύνθεσης του εδάφους όσο και της προσροφητικής ικανότητας των οξειδίων και του εδάφους.

## Abstract

Chromium is a metal with wide use in the chemical and metallurgical industries. However, the appearance of chromium in groundwater can be either of geogenic or anthropogenic origin. The presence of geogenic chromium is attributed to geological formations (ultrabasic rocks and ophiolitic complexes) which are consisted of minerals containing chromium in their matrix. Although chromium appears in various oxidation states, in the geoenvironment is mainly appeared with its trivalent (Cr(III)) and hexavalent (Cr(VI)) oxidation state. Although Cr(III), is a necessary nutrient for the human health, while Cr(VI) is quite dangerous to humans, and has been classified as possibly carcinogenic and as a potential contaminant for both soils and groundwater.

In this study we investigated the adsorption of Cr(VI) on ophiolitic soils and two iron oxides which are often found in ophiolitic territories, hematite and goethite. These oxides are capable of adsorbing Cr(VI) under the geochemical conditions in groundwater affecting thus its transport in the aquifers. Furthermore the influence of parameters such as the pH of the aqueous medium, the Cr(VI) initial concentration and the presence of phosphate ions which can act antagonists adsorption of Cr(VI).

The experimental results showed that Cr(VI) adsorption is greatly affected by pH values at every adsorbent tested, ophiolitic soil and iron oxides. The increase of pH values caused significant decrease of Cr(VI) adsorption. Furthermore, it was found that Cr(VI) adsorption was affected by the initial Cr(VI) concentration in the range of 10-70 ppm Cr(VI). In addition, it was observed that for all pH values tested the increase of the initial Cr(VI) concentration caused increase of the adsorbed Cr(VI) in hematite. This is possibly due to the unsaturation of hematite in terms of adsorption capacity. This phenomenon is not the case for goethite, since the adsorbed Cr(VI) was kept constant despite increasing its initial concentration.

Finally, it was observed that the presence of phosphates in the solution can act as an important competitive factor since Cr(VI) adsorption was significantly decreased during their presence in the solution. Two possible reasons for this decrease are a) the competition of the two anions for limited adsorption sites on the adsorbent surface, and b) the decrease of the surface charge due to the adsorption of the anions on the surface which further decrease the electrostatic interactions between the solid surface and the anions.

Finally, it was made an effort to determine the presence of the two oxides in the tested ophiolitic soil. The determination was based on both the mineralogical composition of the soil and the adsorption capacity of the adsorbents.

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εμφάνιση του χρωμίου στα υπόγεια νερά μπορεί να είναι, είτε γηγενούς είτε ανθρωπογενούς προέλευσης. Η παρουσία του γηγενούς χρωμίου μπορεί να οφείλεται σε γεωλογικούς σχηματισμούς, οι οποίοι αποτελούνται από ορυκτά που περιέχουν χρώμιο, όπως ο χρωμίτης. Ο χρωμίτης είναι οξείδιο του χρωμίου και του σιδήρου και αποτελεί το κύριο εμπορικό μέταλλευμα του χρωμίου. Εμφανίζεται συνήθως με τη μορφή εύθρυπτων μαζών σε υπερβασικά κυρίως πετρώματα, με ολιβίνη, πυροξένους, σερπεντίνη, μαγνητίτη, μαγνητοπυρίτη, ουβαροβίτη, κεμερερίτη, κορούνδιο κ.α. (<http://www.geo.auth.gr/106/>). Σήμερα αποδεικνύεται ότι τα επίπεδα γηγενούς Cr(VI) δεν ξεπερνούν συγκεντρώσεις της τάξης των 100 µg/L, κάτι που δεν ισχύει για τις περιπτώσεις της ανθρωπογενούς ρύπανσης, όπου μπορούν να φτάσουν σε πολλαπλάσιες τιμές, της τάξης των ppm. Τα υπερβασικά πετρώματα και συγκεκριμένα οι σερπεντινίτες συνδέονται συνήθως με υψηλές συγκεντρώσεις τρισθενούς χρωμίου ακόμα και μέχρι 60.000 mg/kg. Τα πετρώματα αυτά χαρακτηρίζονται επίσης από σημαντικές συγκεντρώσεις μαγνησίου (Mg), νικελίου (Ni) και κοβαλτίου (Co) (Oze et al., 2004). Παρότι το Cr(III) είναι η κύρια οξειδωτική κατάσταση στα περισσότερα ορυκτά που απαντώνται σε αυτά τα πετρώματα, η αλληλεπίδρασή τους με το υπόγειο νερό μπορεί να αποδώσει υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI), ικανές να υπερβούν το όριο των 50 µg/L, το οποίο έχει θεσμοθετηθεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization, 1993). Το γεγονός αυτό οφείλεται στις διεργασίες διάβρωσης, οι οποίες καθιστούν το Cr(III) διαθέσιμο προς οξείδωση κυρίως κατά την παρουσία οξειδίων του μαγγανίου (π.χ., δ-MnO<sub>2</sub>), το οποίο εν τέλει απελευθερώνεται ως Cr(VI) στο υπόγειο νερό (Oze et al., 2007).

Όσον αφορά τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, ενώσεις χρωμίου χρησιμοποιούνται εκτενώς στη βιομηχανία, και συγκεκριμένα στη βυρσοδεψία, στη μεταλλουργία (επιχρωμίωση χάλυβα και δημιουργία κραμάτων), στην κατασκευή υλικών ηλεκτροσυγκόλλησης, στην παραγωγή χρωστικών και υφάνσιμων υλών κ.α. (Richard and Bourg, 1991). Η μη ασφαλής διάθεση των παραγόμενων αποβλήτων από τις παραπάνω δραστηριότητες μπορεί να προκαλέσει ρύπανση των υπογείων υδάτων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ρύπανσης από χρώμιο ανθρωπογενούς προέλευσης στον Ελλαδικό χώρο αποτελεί η περιοχή του Ασωπού ποταμού, όπου συγκεντρώνονται βιομηχανίες που χρησιμοποιούν χρώμιο στην παραγωγική τους διαδικασία.

Η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου, Cr(VI), στο υπόγειο νερό αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν την ποιότητά του και πρόσφατα έχει γνωρίσει μεγάλη δημοσιότητα στην Ελλάδα. Οι κυριότερες μορφές του χρωμίου, που απαντώνται στο φυσικό περιβάλλον, είναι η τρισθενής (Cr(III)) και η εξασθενής (Cr(VI)). Ενώ το χρώμιο στην τρισθενή του μορφή, Cr(III), είναι απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό, στην εξασθενή του μορφή, Cr(VI), είναι επικίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Για τον λόγο αυτό απαραίτητος είναι ο προσδιορισμός των



περιοχών εμφάνισης του Cr(VI) και η μελέτη των διεργασιών που επηρεάζουν την μορφή και την μεταφορά του στους υδροφορείς.

Στο υδάτινο περιβάλλον το εξασθενές χρώμιο εμφανίζεται με τη μορφή ανιόντος κυρίως ως χρωμικά ανιόντα ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), είτε ως όξινα χρωμικά ( $\text{HCrO}_4^-$ ) είτε ως διχρωμικά ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) αναλόγως την τιμή του pH του υδάτινου μέσου. Συνήθως οι τιμές pH του υπόγειου νερού κυμαίνονται μεταξύ 6 και 9, και το Cr(VI) εμφανίζεται με τη μορφή των χρωμικών. Διάφορες μελέτες έχουν αποδείξει υψηλή συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του Cr(VI) και του ολικού Cr ( $\text{Cr}_{\text{tot}}$ ) σε υδροφορείς με παρουσία οφιολιθικών πετρωμάτων, επιβεβαιώνοντας έτσι το γεγονός πως το Cr(VI) είναι αυτό που εν τέλει μεταφέρεται στο υπόγειο νερό (Dermatas et al., 2015, Fantoni et al., 2002, Margiotta et al., 2012). Η αναγωγή και η προσρόφηση/εκρόφηση είναι οι κύριες διεργασίες οι οποίες επηρεάζουν τη μεταφορά του Cr(VI) (Economou-Eliopoulos, 2014).

Στους υπόγειους υδροφορείς η αναγωγή του Cr(VI) πραγματοποιείται από την παρουσία δισθενούς σιδήρου, σουλφιδίων και οργανικής ύλης (Fendorf, 1995), ενώ πιθανή είναι και η βακτηριακή αναγωγή (Oliver et al., 2003, Xiao et al., 2014). (Υδρ)οξειδία των μετάλλων, κυρίως σιδήρου και αργιλίου είναι τα κύρια ορυκτά τα οποία είναι υπεύθυνα για την προσρόφηση του Cr(VI) στο έδαφος (Ajouyed et al., 2010, Álvarez-Ayuso et al., 2007, Fernández-Pazos et al., 2013, Otero et al., 2015, Zachara et al., 1987). Η προσρόφηση είναι μία διεργασία άμεσα εξαρτώμενη από την τιμή του pH καθώς ελέγχεται από την τιμή του σημείου μηδενικού φορτίου (PZC) της επιφάνειας του ορυκτού, που πρόκειται να προσροφήσει το χρώμιο. Σε  $\text{pH} < \text{PZC}$ , οι επιφάνεις φορτίζονται θετικά με αποτέλεσμα η προσρόφηση να ευνοείται με την μείωση της τιμής του pH. Για τιμές pH μεγαλύτερες από το σημείο PZC η προσρόφηση ελαχιστοποιείται λόγω των ηλεκτροστατικών απωθήσεων μεταξύ των χρωμικών ανιόντων και της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας (Sposito, 1989). Τα (υδρ)οξειδία του σιδήρου, όπως ο γκαιτίτης ( $\text{Fe}^{3+}\text{OOH}$ ) (Abdel-Samad and Watson, 1997, Ajouyed et al., 2010, Mishra et al., 2012), ο φερρουδρίτης ( $(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) (Tzou et al., 2003) και ο αιματίτης ( $(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3$ ) (Adegoke and Adekola, 2012, Ajouyed et al., 2010, Hejri et al., 2015) θεωρούνται ως σημαντικοί προσροφητές του Cr(VI) λόγω του υψηλού PZC. Ο μαγνητίτης ( $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ ) είναι επίσης ένα σύνηθες ορυκτό ικανό να προσροφήσει και μετέπειτα να ανάγει το Cr(VI) στην επιφάνειά του (Peterson et al., 1996, Jung et al., 2007, Choi et al., 2008).

Η παρούσα εργασία έχει ως σκοπό να διερευνήσει την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου σε δύο οξειδία του σιδήρου, τον αιματίτη και τον γκαιτίτη. Τα οξειδία αυτά απαντώνται συχνά σε οφιολιθικά εδάφη επηρεάζοντας έτσι τη μεταφορά του χρωμίου (Becquer et al., 2003, Bonifacio et al., 1997, Caillaud et al., 2004, Fandeur et al., 2009, Kelepertzis et al., 2013). Επίσης, εξετάζεται η επίδραση παραμέτρων όπως το pH του διαλύματος, η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) και η παρουσία φωσφορικών ιόντων, τα οποία μπορούν να δράσουν αναταγωνιστικά στην προσρόφηση του Cr(VI).

## 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1. Γενικά στοιχεία χρωμίου

#### 2.1.1. Ιδιότητες του χρωμίου

Το χημικό στοιχείο χρώμιο οφείλει το όνομα του στην ελληνική λέξη “χρώμα”, λόγω των έγχρωμων ενώσεων που σχηματίζει. Αποτελεί το 24<sup>ο</sup> χημικό στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα και είναι χημικό στοιχείο μετάπτωσης με σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό 24. Ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων και στην ομάδα 6B του Περιοδικού Πίνακα. Το χρώμιο υπό κανονικές συνθήκες (20°C-25°C) έχει γκρι χρώμα και είναι ένα μέταλλο σκληρό, άσμο και με υψηλό σημείο τήξης (Motzer et al., 2005). Βρίσκεται πολύ συχνά στο φλοιό της γης, καθώς αποτελεί το 21<sup>ο</sup> στοιχείο στην αντίστοιχη κατάταξη, με μέση περιεκτικότητα 100 ppm.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι μαγνητικές ιδιότητες του χρωμίου, αφού είναι το μοναδικό στερεό στοιχείο μετάπτωσης, το οποίο δεν έλκεται μαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου ή χαμηλότερη όταν βρίσκεται ελεύθερο στη φύση. Από τους 38°C και πάνω, το χρώμιο επέρχεται σε παραμαγνητική κατάσταση (Fawcett και Eric, 1988).

#### 2.1.2. Μορφές χρωμίου στο γεωπεριβάλλον

Οι δύο πιο σταθερές μορφές του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον είναι το τρισθενές (Cr(III)) και το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)). Το τρισθενές χρώμιο αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για τον οργανισμό μας, καθώς συμμετέχει στη διατροφική διαδικασία και συγκεκριμένα στο μεταβολισμό της γλυκόζης, των πρωτεϊνών και των λιπών. Αντίθετα το εξασθενές χρώμιο είναι πολύ επικίνδυνο στοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό, αφού είναι καρκινογόνο, τοξικό, ιδιαίτερα οξειδωτικό και διαβρωτικό.

Οι «οδοί» μέσω των οποίων μπορεί το εξασθενές χρώμιο να εισέλθει και να προκαλέσει προβλήματα στον ανθρώπινο οργανισμό είναι τρεις, και πιο συγκεκριμένα μέσω (α) της κατάποσης, (β) της δερματικής επαφής και (γ) της εισπνοής. Η κατάποση μεγάλης ποσότητας Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει σοβαρές ασθένειες, να προσβάλλει το γαστρεντερικό σύστημα, να προκαλέσει πόνο στην κοιλιακή χώρα, αιμορραγία και εμετό. Σε αυξημένες συγκεντρώσεις, της τάξεως των 0,1 mg/g, το εξασθενές χρώμιο μπορεί να προκαλέσει ακόμη και θάνατο (Mertz 1974, USEPA 2008). Για το λόγο αυτόν έχουν θεσπιστεί συγκεκριμένα όρια για τη συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό. Για παράδειγμα στην Ελλάδα το όριο είναι 50 µg/L (Κ.Υ.Α ΔΥΓ2/Γ.Π/38295/2007 (ΦΕΚ 630 Β'/26-4-2007)) όπως και στην Γερμανία και την Ιαπωνία, ενώ στις Η.Π.Α. η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση Cr(VI) στο πόσιμο νερό είναι 0,1 mg/L (Jacobs et al., 2005).

Μέσω της εισπνοής υψηλών συγκεντρώσεων Cr(VI) είναι δυνατή η εμφάνιση προβλημάτων στο αναπνευστικό σύστημα, και ειδικότερα μπορεί να προκαλέσει έντονο βήχα, δύσπνοια και άσθμα. Αν η έκθεση σε Cr(VI) είναι χρόνια μπορεί να έχει επιπτώσεις στο ανοσοποιητικό και γαστρεντερικό σύστημα, στα νεφρά και το συκώτι (USEPA, 2008). Μελέτες έχουν αποδείξει ότι το Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καρκίνο στον πνεύμονα, ενώ αν η μέγιστη συγκέντρωση στον αέρα δεν ξεπερνάει τα  $0,0001 \text{ mg/m}^3$  δεν υπάρχει κίνδυνος για επιβλαβείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία (USEPA, 2008). Με την δερματική επαφή το χρώμιο προκαλεί ευαισθησία, δερματικά έλκη και δερματίτιδα.

Στο φυσικό περιβάλλον το χρώμιο εμφανίζεται κυρίως σε τρεις μορφές:

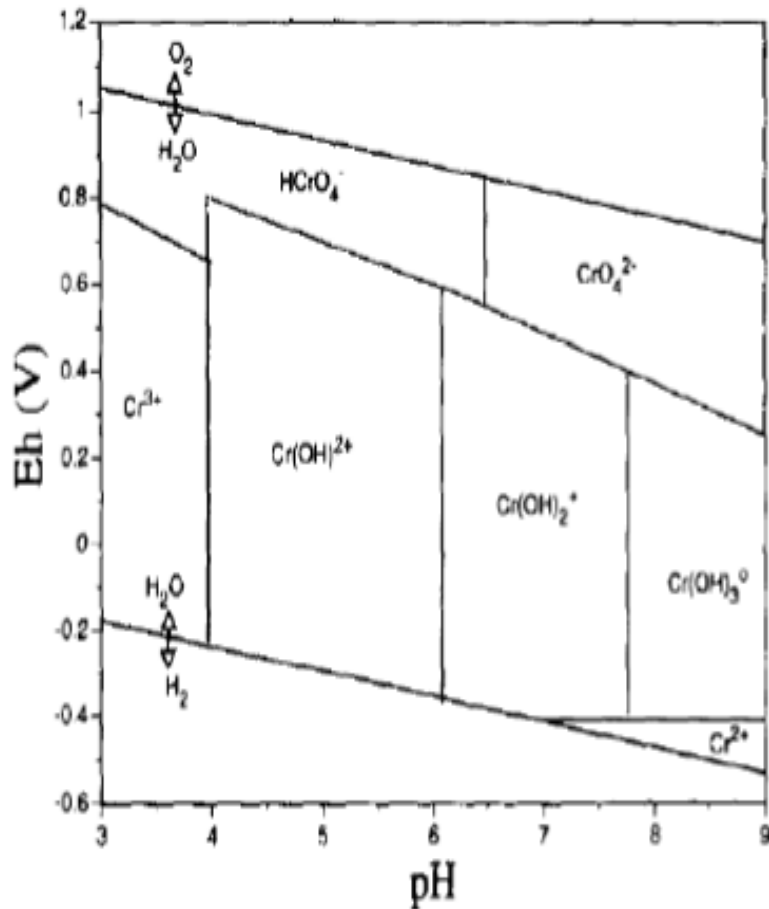
- Cr(0) στο μεταλλικό και φυσικό χρώμιο
- Cr(III) σε ενώσεις χρωμίου ( $\text{Cr}^{3+}$ )
- Cr(VI) σε χρωμικές ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) και διχρωμικές ενώσεις ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )

Συνήθως, η ύπαρξη του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον είναι αποτέλεσμα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Το στοιχειακό χρώμιο εντοπίζεται σπάνια στη φύση, αν και αναφορές αποδεικνύουν την ύπαρξη του σε εγκλείσματα μεταλλικού χρωμίου, σε μετεωρίτες και σε διαμάντια. Το τρισθενές χρώμιο αποτελεί την πιο σταθερή μορφή του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον και σχηματίζει σταθερούς δεσμούς με το υδροξύλιο. Οι ενώσεις που δημιουργούνται ποικίλουν ανάλογα με το pH τους, με τις σημαντικότερες ενώσεις να είναι:

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

Εκτός από το υδροξύλιο το τρισθενές χρώμιο δημιουργεί δεσμούς και με υποκαταστάτες αυτού, όπως  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  και  $\text{CO}_3^{2-}$  (Rai et al., 1989).

Όσον αφορά το εξασθενές χρώμιο, συνήθεις μορφές του είναι το  $\text{HCrO}_4^-$  και το  $\text{CrO}_4^{2-}$  (Rai et al., 1989). Το εξασθενές χρώμιο παρουσιάζεται κυρίως σε σπάνια ορυκτά με πιο γνωστό τον κροκοϊτή ( $\text{PbCrO}_4$ ).



**Σχήμα 2.1.** Μορφές χρωμίου ανάλογα με το pH και το Eh (Fendorf, 1995)

Στο παραπάνω σχήμα παρουσιάζονται οι μορφές του χρωμίου ανάλογα με το οξειδοαναγωγικό δυναμικό και το pH. Παρατηρείται λοιπόν ότι το τρισθενές χρώμιο αποτελεί τη συνηθέστερη μορφή σε αναγωγικά περιβάλλοντα, ενώ το εξασθενές σε έντονα οξειδωτικές συνθήκες (Fendorf, 1995).

### 2.1.3. Ενώσεις χρωμίου

Το χρώμιο μπορεί να εμφανιστεί σε διάφορες ενώσεις με αριθμούς οξείδωσης από -2 ως +6. Κύριο χαρακτηριστικό όλων των ενώσεων του χρωμίου είναι το έντονο χρώμα, που καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα, από το ιώδες ως το βαθύ κόκκινο. Οι πιο συνηθισμένες ενώσεις του χρωμίου είναι:

- οι ενώσεις του δισθενούς χρωμίου, οι οποίες είναι ασταθείς και ισχυρά αναγωγικές
- οι ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου, οι οποίες είναι οι πλέον σταθερές ενώσεις
- οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, κυρίως χρωμικά και διχρωμικά άλατα, που είναι ασταθείς ενώσεις σε ισχυρά οξειδωτικά περιβάλλοντα.

Επίσης το χρώμιο μπορεί να δημιουργήσει ενώσεις με αμέταλλα, όπως το οξυγόνο, το χλώριο αλλά και άλλα, όπως και με πολυατομικά ανιόντα (νιτρικά, θειικά κ.α.). Κάποιες από αυτές τις ενώσεις είναι το τριβρωμιούχο χρώμιο, το νιτρικό χρώμιο, το υδροξείδιο του χρωμίου και το οξείδιο του χρωμίου (Motzer et al., 2005). Όλες οι ενώσεις του χρωμίου είναι σημαντικά πυκνότερες από το νερό, αφού το ειδικό βάρος τους κυμαίνεται από 1,77 για το ένυδρο θειικό χρώμιο, έως 6,1 για το σεληνιούχο χρώμιο(II).

## **2.2. Διεργασίες που επηρεάζουν τη μεταφορά του χρωμίου στο έδαφος**

Η μεταφορά του χρωμίου στο έδαφος επηρεάζεται από συγκεκριμένες διεργασίες, και πιο συγκεκριμένα από αυτές της διαλυτότητας/καθίζησης, των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων και της προσρόφησης/εκρόφησης.

### **2.2.1. Διαλυτότητα/καθίζηση**

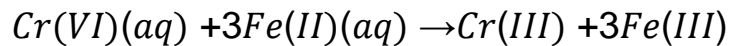
Η διαλυτότητα του χρωμίου είναι μία διεργασία που επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την χημεία του νερού (pH νερού, ύπαρξη ανταγωνιστικών ιόντων, παράγοντες συμπλοκοποίησης) και την ύπαρξη φυσικών στερεών που μπορούν να λειτουργήσουν ως προσροφητές (Richard και Bourg, 1991).

Παρατηρείται λοιπόν ότι σε ουδέτερο προς αλκαλικό περιβάλλον οι στερεές ενώσεις του χρωμίου καθιζάνουν άμεσα, με αποτέλεσμα η διαλυτότητα του τρισθενούς χρωμίου να διατηρείται σε αρκετά χαμηλά επίπεδα. Σε ουδέτερο προς ελαφρώς όξινο περιβάλλον το τρισθενές χρώμιο απομακρύνεται με τη διαδικασία της προσρόφησης από τη διαλυτή φάση, ενώ σε έντονα όξινο περιβάλλον (pH<5) η διαλυτότητα του τρισθενούς χρωμίου κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα (ακόμη και μεγαλύτερη από 0,003 mg/m<sup>3</sup>) κι έτσι η κινητικότητά του αυξάνεται. Η κινητικότητα του εξασθενούς χρωμίου τώρα, ελέγχεται κυρίως από την αναγωγή του σε τρισθενές και από την προσρόφησης του.

### **2.2.2. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις**

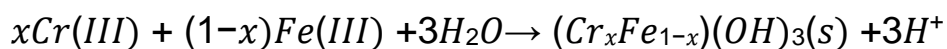
Η κινητικότητα του χρωμίου επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την μεταβολή της οξειδωτικής του κατάστασης. Η μεταβολή αυτή μπορεί να οφείλεται είτε στην επί τόπου μεταβολή των οξειδοαναγωγικών συνθηκών, είτε στη μεταφορά του χρωμίου σε περιβάλλον με διαφορετικές οξειδοαναγωγικές συνθήκες (Richard και Bourg, 1991). Το εξασθενές χρώμιο αποτελεί ένα έντονο οξειδωτικό στοιχείο. Μέσω της αντίδρασής του με οργανικές ύλες, θειούχα άλατα και οξείδια του σιδήρου, τα οποία βρίσκονται στο περιβάλλον του, προκαλείται η αναγωγή του σε τρισθενές χρώμιο (Rai et al., 1989). Έτσι η κινητικότητα του χρωμίου πλέον, εξαρτάται από την διαλυτότητα του τρισθενούς χρωμίου.

Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές μπορεί να πραγματοποιηθεί από δισθενή σίδηρο Fe(II) αλλά και από διαλυμένη οργανική ύλη. Στην πρώτη περίπτωση τα προϊόντα της αντίδρασης με το δισθενή σίδηρο είναι δυσδιάλυτες ενώσεις, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η απομάκρυνση του χρωμίου από την διαλυτή φάση και να μειώνεται η πιθανότητα μετατροπής του εκ νέου σε εξασθενές Cr(VI). Η γενική εξίσωση της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές από δισθενή σίδηρο έχει την παρακάτω μορφή (Fendorf, 1995):



Η παραπάνω αντίδραση είναι γενικά γρήγορη (διάρκειας 5 λεπτών), εκτός από την περίπτωση όπου ο σίδηρος προέρχεται από ορυκτά, τα οποία περιέχουν οξειδία του σιδήρου (αιματίτης και βιοτίτης). Σε αυτήν την περίπτωση η αντίδραση μπορεί να διαρκέσει από μερικές ώρες έως και μέρες (Rai et al., 1989).

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



Ένας ακόμη παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη στην αναγωγή του χρωμίου από το δισθενή σίδηρο είναι ότι σε ένα οξυγονωμένο σύστημα η παρουσία του οξυγόνου οδηγεί στην άμεση οξειδωση του δισθενή σιδήρου Fe(II) σε τρισθενή Fe(III). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα σε ένα τέτοιο σύστημα τη μειωμένη επίδραση του σιδήρου στην αναγωγή του χρωμίου. Έχει βέβαια αποδειχθεί ότι το χρώμιο οξειδώνει ταχύτερα το σίδηρο από το οξυγόνο, κι έτσι ο δισθενής σίδηρος μπορεί να επιδράσει σημαντικά στην απομάκρυνση του χρωμίου από ένα οξυγονωμένο υδάτινο σύστημα, με την προϋπόθεση πως ο σίδηρος εμπεριέχεται σε ορυκτά (αιματίτης και βιοτίτης) (Fendorf, 1995). Σε ένα οξυγονωμένο σύστημα η αναγωγή του χρωμίου πραγματοποιείται μόνο από το διαλυτό σίδηρο (Rai και Eary, 1989) και συνεπώς αυτό που καθορίζει την αναγωγή του χρωμίου είναι ο βαθμός της διαλυτότητας του ορυκτού. Βέβαια κάτι τέτοιο δεν ισχύει στην περίπτωση της επιφανειακής συμπλοκοποίησης του εξασθενούς χρωμίου σε ορυκτό, όπου η αναγωγή του χρωμίου πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια στερεάς και υγρής φάσης (Fendorf, 1995). Όπως ήδη αναφέρθηκε στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σπουδαίο ρόλο έχουν ο δισθενής σίδηρος Fe(II) αλλά και οι οργανικές ενώσεις. Ειδικά σε όξινα εδάφη η συμμετοχή και των δύο στο φαινόμενο της αναγωγής είναι εξίσου σημαντική (Fendorf, 1995).

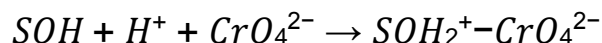
Η διαδικασία της αναγωγής του χρωμίου μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο από ζωντανούς οργανισμούς όσο και από υπολείμματα της οργανικής δραστηριότητας. Αναγωγικά μέσα είναι επίσης δυνατό να αποτελέσουν και οργανικά μόρια χαμηλού μοριακού βάρους. Τα προϊόντα της αναγωγής του χρωμίου από οργανικές ενώσεις είναι κυρίως διαλυτές οργανικές ενώσεις τρισθενούς χρωμίου, γεγονός που διευκολύνει την μεταφορά του χρωμίου και την μετέπειτα μετατροπή του ξανά σε εξασθενές σε περιβάλλον με έντονα οξειδωτικούς παράγοντες (Fendorf, 1995). Η αντίδραση της αναγωγής ευνοείται σε περιβάλλον το οποίο χαρακτηρίζεται από όξινες συνθήκες.

Υπάρχει πάντα ο κίνδυνος της οξειδωσης του τρισθενούς χρωμίου και η μετατροπή του σε εξασθενές. Και αναφέρεται ως κίνδυνος διότι λαμβάνει χώρα στο γεωπεριβάλλον η μετατροπή του φαινομενικά μη επιβλαβούς τρισθενούς χρωμίου Cr(III) σε εξασθενές Cr(VI), το οποίο είναι ιδιαίτερα τοξικό και επικίνδυνο για τον ανθρώπινο οργανισμό. Βέβαια η διαδικασία αυτή της οξειδωσης του χρωμίου είναι αρκετά δύσκολο να πραγματοποιηθεί στο περιβάλλον, αφού ο αριθμός των οξειδωτικών παραγόντων είναι πολύ μικρός, κάτι που οφείλεται στο υψηλό οξειδοαναγωγικό δυναμικό που απαιτείται για αυτήν τη μετατροπή (Rai et al., 1989). Από διάφορες μελέτες έχει αποδειχθεί ότι ο ρυθμός της οξειδωσης του τρισθενούς χρωμίου από το διαλυμένο οξυγόνο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, είναι ιδιαίτερα χαμηλός. Αυτό λοιπόν υποδηλώνει πως οι πιθανότητες οξειδωσης του τρισθενούς χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον από την παρουσία διαλυμένου οξυγόνου είναι ελάχιστες (Richard και Bourg, 1991).

### **2.2.3. Προσρόφηση/εκρόφηση**

Η τρίτη διεργασία που συμμετέχει στη μεταφορά του χρωμίου στο έδαφος είναι η προσρόφηση. Το τρισθενές χρώμιο προσροφάται αρκετά γρήγορα από τα διάφορα συστατικά του εδάφους, όπως τα αργυλικά ορυκτά, την άμμο και τα οξειδία του σιδήρου και του μαγγανίου. Για παράδειγμα έχει καταμετρηθεί ότι το 90% του τρισθενούς χρωμίου προσροφάται από αργιλικά ορυκτά και οξειδία του σιδήρου σε χρονικό διάστημα περίπου 24 ωρών. Στη διαδικασία της προσρόφησης έχουν επίδραση κάποιοι παράγοντες, όπως το pH και η περιεκτικότητα σε οργανική ύλη του εδάφους. Η αύξηση λοιπόν αυτών των παραγόντων οδηγεί στην αύξηση του βαθμού της προσρόφησης του τρισθενούς χρωμίου. Αντίθετα η εμφάνιση ανόργανων κατιόντων και οργανικών υποκατάστατων στο διάλυμα οδηγεί στην μείωση της προσρόφησης (Richard και Bourg, 1991).

Όσον αφορά το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)) η προσρόφησης του γίνεται κυρίως από ορυκτά, στις επιφάνειες των οποίων είναι εκτεθειμένες ανόργανες ομάδες υδροξυλίων. Τέτοια ορυκτά είναι τα οξειδία του σιδήρου, του αργιλίου, κάποια αργιλικά ορυκτά αλλά και φυσικά εδάφη και κολλοειδή (Davies and Leckie, 1980, Benjamin and Bloom, 1981, Zachara et al., 1987, Rai et al., 1988). Η αντίδραση που περιγράφει την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου είναι:



Η παραπάνω αποτελεί την εξίσωση επιφανειακής συμπλοκοποίησης του χρωμίου, όπου με SOH δηλώνεται η στερεά φάση που περιέχει την ομάδα των υδροξυλίων και αποτελεί μέρος των οξειδίων του σιδήρου ή του αλουμινίου ή πυριτικών στρωμάτων. Με  $SOH_2^+$  και  $CrO_4^{2-}$  δηλώνεται το σχηματιζόμενο επιφανειακό σύμπλοκο (Rai et al., 1989).

Η προσρόφηση το εξασθενούς χρωμίου από ένα ίζημα ή έδαφος είναι συνάρτηση ενός συνόλου παραγόντων με κυριότερους:

- το pH του διαλύματος
- τη συγκέντρωση επιφανειακών κέντρων (mol SOH/g υλικού)
- την τιμή των σταθερών ισορροπίας για τους διάφορους προσροφητές για κάποιο φυσικό υλικό.

Η συγκέντρωση των επιφανειακών κέντρων και το είδος του προσροφητή αποτελούν τους βασικούς παράγοντες που επηρεάζουν την ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου που προσροφάται. Κυρίαρχοι προσροφητές του χρωμίου για όξινες προς ουδέτερες συνθήκες σε οξειδωτικά εδάφη και υπόγεια νερά είναι τα οξείδια του σιδήρου. Ως προσροφητές μπορούν να θεωρηθούν επικαλύψεις σε ένα στρώμα στερεού ή ξεχωριστοί κόκκοι που εμπεριέχονται σε αυτό. Δεδομένου ότι οι ομάδες των υδροξυλίων έχουν συγκεκριμένη τιμή ανά μονάδα επιφάνειας ορυκτού, η συγκέντρωση των επιφανειακών κέντρων σε συγκεκριμένο προσροφητή εξαρτάται από το ποσοστό της ειδικής επιφάνειας που εκτίθεται.

Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές έρευνες από μελετητές σχετικά με την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου. Κάποια πολύτιμα συμπεράσματα από αυτές (Benjamin and Bloom 1981, Rai et al. 1984,1986,1988, Stollenwrek and Grove, 1985, Zachara et al. 1987) είναι:

- με την αύξηση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου μειώνεται το κλάσμα της προσρόφησης, αλλά αυξάνεται η πυκότητα της προσρόφησης,
- όσο μεγαλύτερη η ιοντική ισχύς του διαλύματος που εμπεριέχει χρώμιο τόσο μικρότερη η προσρόφηση του χρωμίου. Αυτό οφείλεται στη μείωση της δύναμης που έλκει τα ανιόντα χρωμίου και την επιφάνεια των στερεών, λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων (Richard και Bourg, 1991).

Επίσης μελέτες πραγματοποιήθηκαν ειδικότερα πάνω στην διαδικασία της προσρόφησης ως αντίδραση. Παρατηρήθηκε λοιπόν πως η αντίδραση της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου χωρίζεται σε δύο στάδια διαφορετικού ρυθμού (Amacher et al. 1988). Με την υπόθεση ότι οι γρήγορα αναστρέψιμες



αντιδράσεις καταλήγουν σε ισορροπία εντός ενός 24ώρου, διαπιστώθηκε πως η αντίδραση της προσρόφησης δεν είναι πλήρως αναστρέψιμη. Αυτό γιατί παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση δεν έφθανε σε ισορροπία ούτε και μετά από διάστημα δύο εβδομάδων. Δεν ήταν βέβαια εφικτό να προσδιοριστούν τα αίτια αυτού του φαινομένου. Έτσι έγιναν υποθέσεις και δικαιολογήθηκε το φαινόμενο με τη διαδικασία της ειδικής ρόφησης, δηλαδή του χημικού δεσμού μεταξύ του χρωμίου και του προσροφητή (Amacher et al. 1988), αλλά και την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές (Stollenwrek και Grove 1985) από οργανική ύλη στο έδαφος.

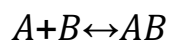
## 2.3. Προσρόφηση

### 2.3.1. Ορισμός και γενικά στοιχεία

Ο όρος προσρόφηση χρησιμοποιείται για την περιγραφή του φαινομένου της συσσώρευσης αέριων ή υγρών συστατικών μιγμάτων στην επιφάνεια ή στην εσωτερική επιφάνεια στερεών με πόρους. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να χωριστεί σε δύο υπο-φαινόμενα:

- το φαινόμενο της προσρόφησης (adsorption), το οποίο αναφέρεται στην συγκράτηση από την εξωτερική επιφάνεια του στερεού
- το φαινόμενο της απορρόφησης (absorption), το οποίο αναφέρεται στην συγκράτηση από την εσωτερική επιφάνεια του στερεού.

Επειδή και τα δύο φαινόμενα διέπονται από τους ίδιους νόμους και η διαφοροποίησή τους είναι ιδιαίτερα δύσκολη, συνήθως για την περιγραφή τους χρησιμοποιείται ο γενικότερος όρος της ρόφησης (sorption). Ο όρος ρόφηση λοιπόν περιγράφει τη συγκράτηση ουσιών τόσο από την εξωτερική όσο και από την εσωτερική επιφάνεια του στερεού. Πλέον οι όροι ρόφηση και προσρόφηση χρησιμοποιούνται για την περιγραφή του ίδιου φαινομένου (Ε. Γιδαράκος, 2006). Ένας άλλος ορισμός της προσρόφησης είναι η καθαρή συσσώρευση ύλης στη διεπιφάνεια μεταξύ της στερεάς και της υδατικής φάσης ενός διαλύματος. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να παρασταθεί με μία χημική αντίδραση της μορφής:



όπου Α το προσρόφημα, δηλαδή η ύλη που συσσωρεύεται στην διεπιφάνεια, Β ο προσροφητής, δηλαδή η στερεή επιφάνεια στην οποία συσσωρεύεται η ύλη και ΑΒ η ένωση προσρόφησης. Ανάλογα με τον τύπο και το είδος των δεσμών η ρόφηση διακρίνεται σε φυσική, χημική και ηλεκτροστατική ή ρόφηση ανταλλαγής (Ε. Γιδαράκος, 2006).

#### Φυσική ρόφηση

Η συσσώρευση της χημικής ουσίας προκαλείται από τις δυνάμεις Van der Waals ή παρόμοιες δυνάμεις ανάμεσα στη χημική ουσία και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. Δεν παρατηρείται ανταλλαγή ηλεκτρονίων και υφίσταται

συγκεκριμένη περιοχή συγκράτησης. Κάποια βασικά χαρακτηριστικά της φυσικής και της χημικής ρόφησης, που βοηθούν στη διάκρισή τους, είναι:

- Δεν πραγματοποιείται ανταλλαγή ηλεκτρονίων ακόμα και στην περίπτωση που το μόριο υποστεί πόλωση από το στερεό.
- Τα προσροφημένα μόρια σχηματίζουν σε χαμηλές συγκεντρώσεις μονοστοιβάδες και σε υψηλές συγκεντρώσεις πολλαπλές στοιβάδες.
- Η διαδικασία είναι αντιστρεπτή και ταχεία.
- Η θερμότητα της 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.

#### Χημική ρόφηση

Η συσσώρευση της χημικής ουσίας προκαλείται με τη δημιουργία χημικών δεσμών, δηλαδή ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ χημικής ουσίας και συγκεκριμένο μέρος της επιφάνειας.

- Πραγματοποιείται ανταλλαγή ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να δημιουργείται χημικός δεσμός μεταξύ ουσίας και στερεού.
- Τα προσροφημένα μόρια σχηματίζουν μονή στοιβάδα.
- Η διαδικασία 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 ειδική με την έννοια ότι η χημική ουσία προσροφάται επιλεκτικά σε συγκεκριμένα υποστρώματα.
- Ο αριθμός των προσροφημένων μορίων είναι αμετάβλητος σε μεγάλη περιοχή θερμοκρασιών (Laboratory of Physical Chemistry at the University of Athens).

#### Ηλεκτροστατική ρόφηση

- Η συσσώρευση της χημικής ουσίας προκαλείται υπό την επίδραση ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων ανάμεσα στη χημική ουσία και των φορτισμένων λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας.

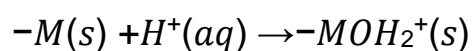
Μία χαρακτηριστική ιδιότητα της στερεάς φάσης ενός υλικού είναι το πορώδες και εκφράζει την παρουσία ιόντων μεταξύ των υπερμοριακών εσωτερικών δομών του. Πολλά υλικά δεν διαθέτουν εξ αρχής πορώδες αλλά σχηματίζεται με την εφαρμογή διαφόρων τεχνικών, όπως με τη συγκόλληση σωματιδίων και με την απομάκρυνση μέρους της μάζας του στερεού (Greg και Sing, 1982). Η διαδρομή που ακολουθούν

τα προσροφημένα μόρια ξεκινά από τους μακροπόρους, απ' όπου περνούν στους μεσοπόρους, για να καταλήξουν στους μικροπόρους. Το μικροπορώδες αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος της εσωτερικής επιφάνειας, οι ελκτικές δυνάμεις είναι πιο ισχυρές και οι πόροι πληρούνται σε χαμηλές πιέσεις, με αποτέλεσμα το μεγαλύτερο ποσοστό της ρόφησης να πραγματοποιείται σε αυτό. Αυτό βέβαια δεν αναιρεί το γεγονός ότι η ρόφηση καθορίζεται από τον ολικό όγκο και το μέγεθος των πόρων (Greg και Sing, 1982). Η επιφάνεια του στερεού μπορεί να χαρακτηριστεί εξωτερική όταν περιλαμβάνει εξογκώματα ή εσοχές, το πλάτος των οποίων είναι μεγαλύτερο από το βάθος τους, ενώ στην αντίθετη περίπτωση μπορεί να χαρακτηριστεί ως εσωτερική.

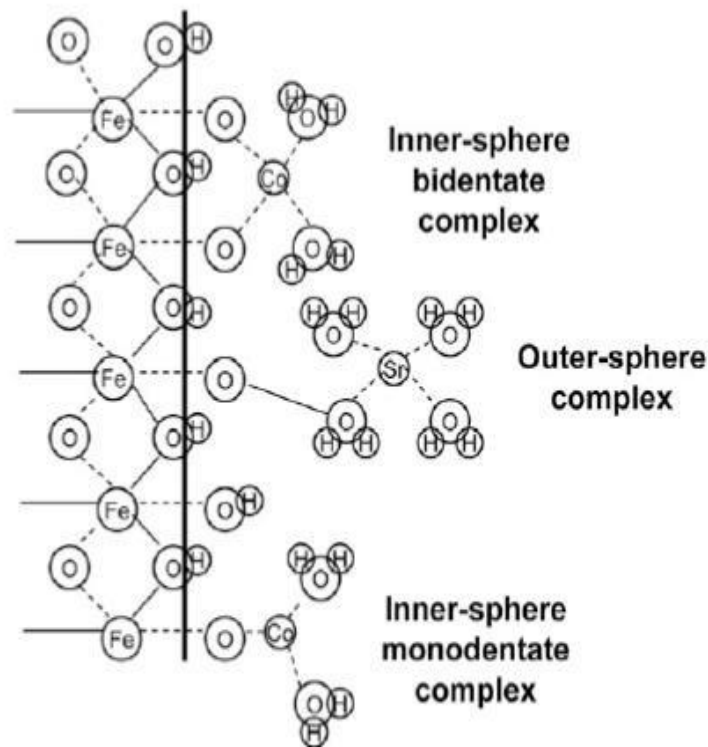
### 2.3.2. Συμπλοκοποίηση σε επιφανειακές λειτουργικές ομάδες

Ως επιφανειακές λειτουργικές ομάδες ορίζονται οι μοριακές ομάδες της επιφάνειας ενός στερεού που έρχονται σε επαφή με το διάλυμα. Το φαινόμενο μελετήθηκε από τον Lewis, ο οποίος ονόμασε κέντρο οξέος το συνδυασμό ενός κατιόντος μετάλλου (οξύ) με ένα μόριο νερού. Υποστήριξε επίσης ότι τα ένυδρα οξειδία των μετάλλων εκθέτουν όξινες πλευρές στο διάλυμα. Τα θετικά φορτισμένα μόρια του νερού έχουν την ιδιότητα να ανταλλάζουν ανιόντα με το διάλυμα και να σχηματίζουν σταθερούς δεσμούς με τα κατιόντα των μετάλλων. Οι επιφανειακές λειτουργικές ομάδες λοιπόν αποκτούν έναν ιδιαίτερα δραστικό ρόλο.

Επιφανειακή συμπλοκοποίηση ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία μία επιφανειακή λειτουργική ομάδα αντιδρά με ένα ιόν ή ένα διαλυμένο μόριο του εδαφικού διαλύματος, και σχηματίζει μία σταθερή μοριακή ένωση. Το αποτέλεσμα της συμπλοκοποίησης είναι η δημιουργία του επιφανειακού συμπλόκου (Sposito, 1989). Η επιφανειακή λειτουργική ομάδα που προκαλεί την αντίδραση είναι η ομάδα υδροξυλίων, που εκτίθεται στην εξωτερική επιφάνεια του ορυκτού, και παρουσιάζει μεγάλη αφθονία και δραστικότητα (Sposito, 1989). Η παραπάνω αντίδραση περιγράφεται με την ακόλουθη εξίσωση:



Σε εδαφικές δομές διακρίνονται δύο είδη επιφανειακών συμπλόκων. Το πρώτο είναι όταν πραγματοποιείται συμπλοκοποίηση σε εσωτερική στοιβάδα, όπου δεν παρεμβάλλονται μόρια νερού ανάμεσα στο επιφανειακό ενεργό κέντρο και το ιόν ή το μόριο που δεσμεύεται στο σύμπλοκο. Το δεύτερο είναι όταν η συμπλοκοποίηση γίνεται σε εξωτερική στοιβάδα, όπου παρεμβάλλεται τουλάχιστον ένα μόριο νερού. Ενδεικτικό είναι το παρακάτω σχήμα.

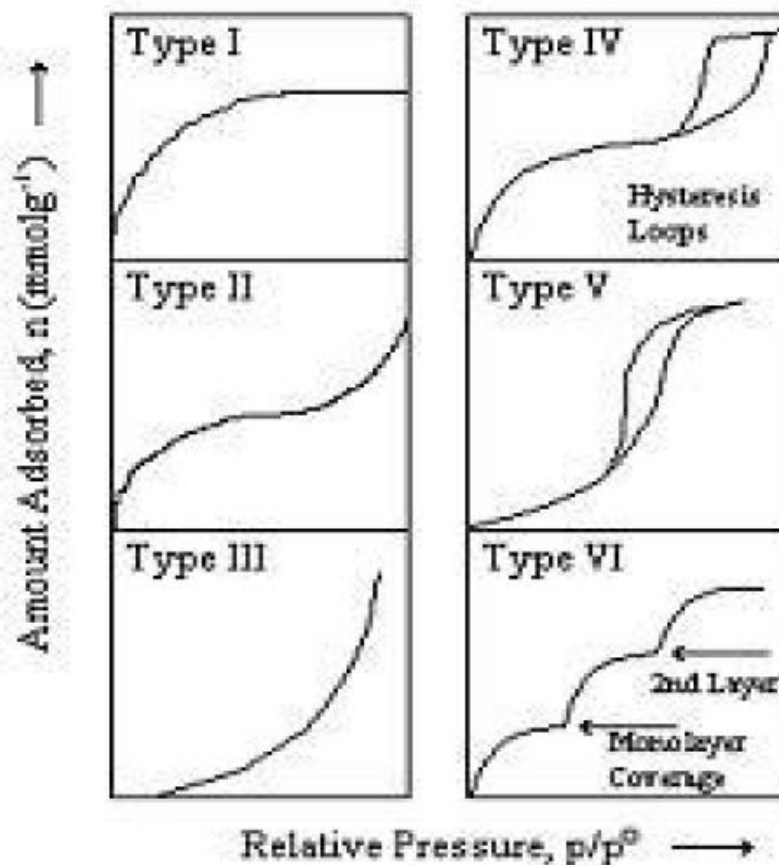


**Σχήμα 2.2.** Κατηγορίες συμπλόκων (Goldberg *et al.*, 2007).

Τα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας χαρακτηρίζονται από αστάθεια και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Από την άλλη τα σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη σταθερότητα και περιλαμβάνουν αποκλειστικά ιοντικούς ή ομοιοπολικούς δεσμούς ή ακόμα και συνδυασμό των δύο (Sposito, 1989). Τέλος υπάρχει και η περίπτωση να μην έχουμε τη δημιουργία συμπλόκου αλλά να υπάρχουν ιόντα διαχωριζόμενα από την επιφανειακή λειτουργική ομάδα, τα οποία να κινούνται ελεύθερα στο διάλυμα και κοντά στο στερεό. Αυτό συμβαίνει όταν το ιόν απλά μηδενίζει το επιφανειακό φορτίο, και έχει επικρατήσει να λέγεται ότι γίνεται προσρόφηση στη στοιβάδα διάχυσης ιόντων (Sposito, 1989).

### 2.3.3. Ισόθερμες προσρόφησης

Οι ισόθερμες προσρόφησης χρησιμοποιούνται για την ποσοτική περιγραφή του φαινομένου της προσρόφησης. Αποτελούν μαθηματικές σχέσεις, που αποτυπώνονται σε διάγραμμα, και συνδέουν τη συγκέντρωση της ουσίας που περιέχεται στο διάλυμα με την προσροφημένη συγκέντρωση στο στερεό σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και ύστερα από την επίτευξη ισορροπίας. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι διάφοροι τύποι διαγραμμάτων των ισόθερμων προσρόφησης.



**Σχήμα 2.3.** Πρότυπα διαγράμματα ισόθερμων προσρόφησης (Fletcher, 2008).

Διαπιστώνεται ότι διακρίνονται έξι τύποι ισόθερμων προσρόφησης (Fletcher, 2008), οι οποίοι είναι:

- Ισόθερμη τύπου I. Ονομάζεται ισόθερμη Langmuir και παρουσιάζεται κυρίως σε μικροπορώδη υλικά με σχετικά μικρή επιφάνεια. Είναι κοίλη προς τον άξονα  $P/P_0$  και τείνει ασυμπτωτικά σε μία τιμή προσροφημένης ποσότητας όταν η σχετική πίεση τείνει στη μονάδα.
- Ισόθερμη τύπου II (αντιστρεπτή ισόθερμη). Αντιπροσωπεύει μία μη διακριτή μονομοριακή-πολυμοριακή ρόφηση σε ετερογενή επιφάνεια. Οι Emmett και Brunauer υποστήριξαν πως το σημείο καμπής αντιπροσωπεύει το τέλος του μονομοριακού στρώματος και την αρχή της δημιουργίας του πολυμοριακού στρώματος.
- Ισόθερμη τύπου III. Αυτός ο τύπος θεωρείται πολύ σπάνιος και εμφανίζει ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφητών και της προσροφημένης ουσίας, αφού οι ενέργειες ρόφησης είναι μικρότερες των ενεργειών υγροποίησης των προσροφημένων αερίων. Παρατηρείται ότι δεν παρουσιάζει σημείο καμπής αφού το διάγραμμα είναι κοίλο προς τον άξονα της προσροφημένης ποσότητας.
- Ισόθερμη τύπου IV. Παρατηρείται μία αύξηση της κλίσης του διαγράμματος στις υψηλότερες σχετικές πιέσεις. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού της προσρόφησης με την πλήρωση

των πόρων. Υπάρχει σημείο καμπής στο διάγραμμα που δηλώνει το τέλος της δημιουργίας της πρώτης μονοστοιβάδας. Εμφανίζεται κυρίως για μεσοπορώδεις βιομηχανικούς προσροφητές. Όταν ο κλάδος της ισόθερμης ρόφησης δεν συμπίπτει με τον κλάδο της εκρόφησης έχουμε τη δημιουργία των βρόγχων υστέρησης. Οι βρόγχοι υστέρησης είναι αποτέλεσμα της τριχοειδούς συμπύκνωσης που πραγματοποιείται στους μεσοπόρους και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του μεγέθους των πόρων.

- Ισόθερμη τύπου V. Και σε αυτήν την περίπτωση έχουμε ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ προσροφητή και προσροφημένης ουσίας. Εμφανίζεται και αυτή για μεσοπρώδεις βιομηχανικούς προσροφητές. Παρατηρούνται επίσης βρόγχοι υστέρησης, που στην συγκεκριμένη μορφή είναι συνέπεια της πλήρωσης των μικροπόρων.
- Ισόθερμη τύπου VI. Πρόκειται για βηματική πολυστρωματική ρόφηση σε ομογενή, μη πορώδη επιφάνεια. Το άλμα σε κάθε βήμα μπορεί να είναι σταθερό ή μεταβλητό, και αντιπροσωπεύει την μονοστρωματική κάλυψη για κάθε στοιβάδα ρόφησης.

## 2.4. Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου στον αιματίτη

### 2.4.1. Γενικά στοιχεία αιματίτη

Ο αιματίτης είναι ένα οξείδιο του σιδήρου με χημική σύνθεση  $Fe_2O_3$ . Προέρχεται από ιζηματογενή, μεταμορφωμένα και πυριγενή πετρώματα και είναι μία κοινή πέτρα που υπάρχει σε αφθονία στην επιφάνεια της γης και σε διάφορες τοποθεσίες σε όλο τον κόσμο. Κάποτε η εξόρυξή του γινόταν σε χιλιάδες τοποθεσίες ανά τον κόσμο. Πλέον αυτή πραγματοποιείται μόνο σε συγκεκριμένα μέρη, όπου υπάρχουν μεγάλα κοιτάσματα και μεγάλες εταιρίες έχουν τον κατάλληλο εξοπλισμό για την εξόρυξη και την επεξεργασία του ορυκτού. Τα μέρη αυτά είναι κυρίως η Κίνα, η Βραζιλία, ο Καναδάς, η Αυστραλία, η Ρωσία, η Ουκρανία, η Ινδία, η Νότιος Αφρική, η Βενεζουέλα και οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής.

Ως ορυκτό έχει πολλές χρήσεις αλλά η σημαντικότερη είναι ως μέταλλευμα σιδήρου. Ο αιματίτης χρησιμοποιείται επίσης για την παρασκευή χρωστικών ουσιών, παρασκευασμάτων για το διαχωρισμό βαρέων μέσων και την προστασία από ακτινοβολίες (<http://geology.com/minerals/hematite.shtml>). Ο αιματίτης έχει ποικιλία ως προς την εμφάνιση και κυρίως το χρώμα. Μπορεί να βρεθεί σε κόκκινο, καφέ, μαύρο, γκρι ακόμα και σε ασημί χρώμα. Σε κάθε περίπτωση βέβαια παράγει ένα κόκκινο χαρακτηριστικό, κάτι που βοηθάει στην αναγνώρισή του. Και η λάμψη του δεν είναι σταθερή, αφού μπορεί να κυμαίνεται από γήινη έως και μεταλλική.

Η καθαρή σύνθεση του αιματίτη είναι περίπου 70% σίδηρος και 30% οξυγόνο κατά βάρος. Στη φύση όμως είναι εξαιρετικά σπάνιο έως και ακατόρθωτο να παρουσιαστεί αυτή η καθαρή σύνθεση του ορυκτού και έτσι εμφανίζεται σε

στρώσεις πολλών επιπέδων όπου εναλλάσσονται αιματίτης και σχιστόλιθος ή αιματίτης και διοξείδια του πυριτίου. Αυτοί οι σχηματισμοί είναι γνωστοί ως «κλιμακωτοί σχηματισμοί σιδήρου».

Αρκετά πιθανή είναι επίσης η κοινή παρουσία σε δείγματα του αιματίτη και του μαγνητίτη. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το δείγμα να έλκεται από έναν κοινό μαγνήτη, κάτι που δεν θα ίσχυε αν το δείγμα ήταν από καθαρό αιματίτη. Μπορούν λοιπόν να γίνουν εσφαλμένες εκτιμήσεις για κάποιο δείγμα ότι είναι μαγνητίτης ενώ αποτελείται από αιματίτη. Όταν ένα δείγμα παρουσιάζει κοκκινωπό χαρακτηριστικό και έλκεται από μαγνήτη είναι πολύ πιθανό να είναι συνδυασμός αιματίτη και μαγνητίτη (<http://geology.com/minerals/hematite.shtml>).

#### **2.4.2. Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου στον αιματίτη**

Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου σε αιματίτη έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών μελετών, από τις οποίες έχουν προκύψει πολλά και χρήσιμα συμπεράσματα. Η προσροφητική ικανότητα του αιματίτη για εξασθενές χρώμιο έχει μελετηθεί για διαφορετικά pH, συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες.

Στη μελέτη των Adegoke et al. (2012) χρησιμοποιήθηκε συνθετικός αιματίτης για να προσδιοριστεί η προσρόφηση των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης, του χρόνου επαφής, του pH, του ιοντικού σθένους και της θερμοκρασίας. Οι ισόθερμες προσρόφησης προσαρμόστηκαν σε δύο κινητικά μοντέλα για την εκπόνηση της μελέτης. Για την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης διεξήχθησαν πειράματα προσθέτοντας 20 mg αιματίτη σε διάλυμα χρωμίου συγκέντρωσης από 1 έως 100 mg/L για μία τιμή pH γύρω στο 3. Για την επίδραση του pH αντίστοιχα προστέθηκε η ίδια ποσότητα αιματίτη σε διάλυμα χρωμίου 20 mg/L και σε ένα εύρος τιμών 2-10. Η επίδραση του χρόνου επαφής, όπως και του ιοντικού σθένους, μελετήθηκε με παρόμοια δείγματα για τιμή του pH ίση με 3 και για τις δύο περιπτώσεις, ενώ το ιοντικό σθένος κυμαινόταν σε ένα εύρος από 0,005-2 mol/dm<sup>3</sup>.

Ο αιματίτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν συνθετικός και η σύνθεσή του ήταν παρόμοια με αυτή των Schwertmann και Cornell (Cornell et al., 1996). Το pH του δείγματος ήταν 9,06 και το PZC κυμαινόταν σε ένα εύρος pH από 9,06-9,35, τιμές που επαληθεύονται και από αντίστοιχες μελέτες του Kosmulski (Kosmulski, 2002). Το ποσοστό απόδοσης του δείγματος ήταν 81,3% και η πυκνότητά του 1,417 g/cm<sup>3</sup>. Ο συνθετικός αυτός αιματίτης αποτελούταν από σωματίδια με μέσο μέγεθος 40 nm, κάτι το οποίο συμφωνεί με ό,τι υποστήριξαν και οι Gee et al. (35-45 nm) (2004) και Griffin et al. (30-50 nm) (1977).

Στη μελέτη των Ajouyed et al. (2010) χρησιμοποιήθηκε έτοιμος αιματίτης και ερευνήθηκε η επίδραση του pH, του ιοντικού σθένους και της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου στην προσρόφηση αυτού στον αιματίτη σε θερμοκρασία δωματίου. Το pH κυμαινόταν σε ένα εύρος τιμών από 2-10, η ιοντική

ισχύς λάμβανε τιμές 0,01, 0,05 και 0,1 M και η αρχική συγκέντρωση 0,1 και 0,5 mg/L.

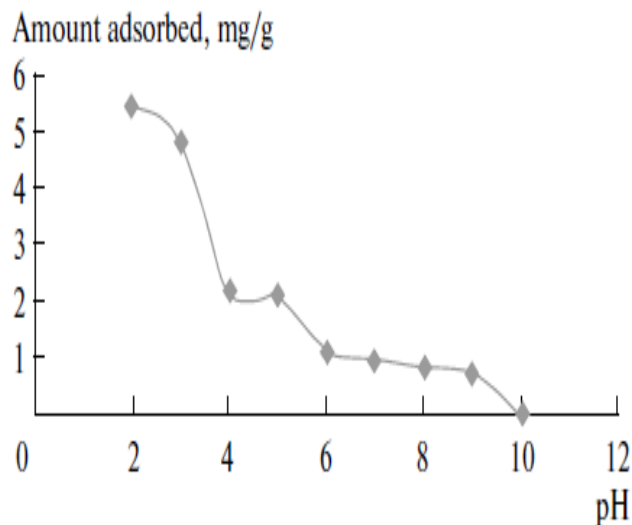
Με αφορμή τους κινδύνους που εμφανίζονται με την παρουσία του εξασθενούς χρωμίου σε υδατικά διαλύματα, οι Hejri et al. (2015) μελέτησαν την απομάκρυνση του χρωμίου από αυτά τα διαλύματα και τους παράγοντες που καθορίζουν αυτήν. Πραγματοποιήθηκαν σειρές πειραμάτων και διερευνήθηκε η επίδραση των νανοσωματιδίων του αιματίτη στην προσρόφηση του χρωμίου. Όπως και στις προηγούμενες μελέτες έγινε μια αξιολόγηση κάποιων παραγόντων, όπως του pH, του χρόνου επαφής και της θερμοκρασίας. Το pH ρυθμίστηκε σε συγκεκριμένες τιμές (3, 7, 8, 10).

Τέλος στη μελέτη των Singh et al. (1993) μελετήθηκε η σημαντικότητα του αιματίτη στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τα υδατικά διαλύματα. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία, αφού αποκτήθηκε, λειοτριβήθηκε και κοσκινίστηκε έτσι ώστε τα σωματίδιά του να έχουν μέγεθος 200 μm. Για τον προσδιορισμό της επίδρασης του pH, της θερμοκρασίας και της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου παρασκευάστηκαν δείγματα με σταθερό pH και συγκέντρωση στη θερμοκρασία των 40°C με διάλυμα που περιείχε αιματίτη σε συγκέντρωση 40 g/L. Η μέγιστη απομάκρυνση του χρωμίου ήταν 97% και παρατηρήθηκε σε 40°C και pH ίσο με 2,7 και συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου 19,23 μmol/L και αιματίτη 40 g/L. Θερμοδυναμικές παράμετροι αποδεικνύουν την αυθόρμητη και ενδόθερμη φύση της διαδικασίας.

#### **2.4.3. Επίδραση του pH**

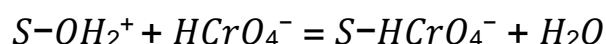
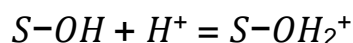
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το pH είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες σχετικά με την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στον αιματίτη. Έτσι όλες οι σχετικές μελέτες έχουν προσδιορίσει το βαθμό που επιδρά στο φαινόμενο αυτό. Σύμφωνα με τους Adegoke et al. (2012) η προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου στον αιματίτη ως συνάρτηση του pH φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.





**Σχήμα 2.4.** Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Cr(VI) στον αιματίτη (Adegoke et al., 2012).

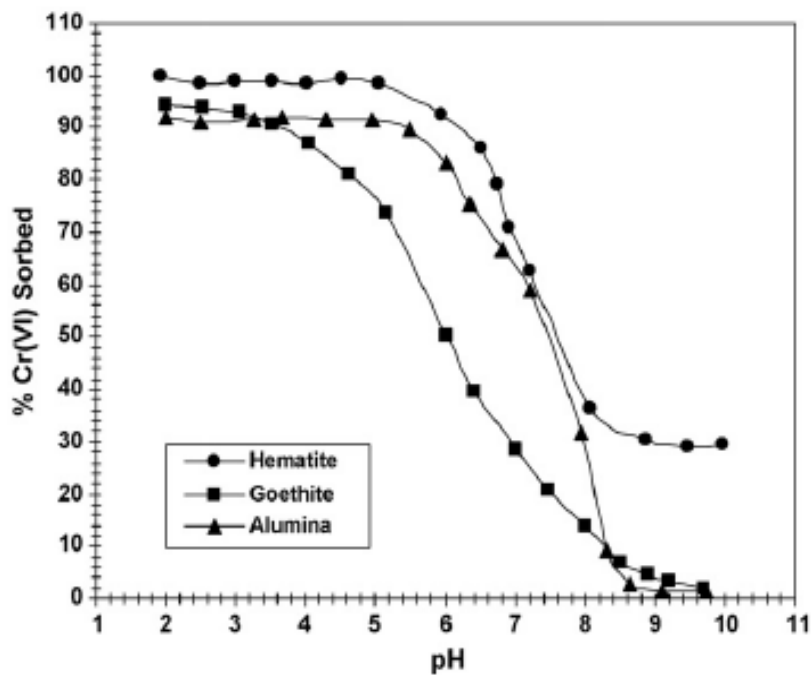
Η μέγιστη προσρόφηση παρατηρείται για τιμές του pH 2-3. Η προσροφημένη ποσότητα μειώνεται με την αύξηση του pH, ενώ για τιμές μεγαλύτερες του 9 η διαδικασία αναστέλλεται πλήρως. Η προσρόφηση των ιόντων πάνω σε ένυδρα στερεά, όπως οξειδία μετάλλων και ορυκτών αργίλου, είναι μια διαδικασία επιφανειακού συντονισμού που μπορεί να μοντελοποιηθεί θερμοδυναμικά ως μια σύνθετη αντίδραση μεταξύ των περιοχών επιφάνειας και προσρόφησης (Weng et al., 2001). Σε αυτήν την περίπτωση η μορφή του χρωμίου που προσροφάται είναι  $\text{HCrO}_4^-$ . Ο πιθανός μηχανισμός για την εξαρτώμενη από το pH προσρόφηση των ιόντων χρωμίου στον αιματίτη σε  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ , μπορεί να περιγραφεί ως εξής:



Η αποτελεσματικότερη προσρόφηση σε χαμηλά pH μπορεί να εξηγηθεί από την αυξημένη παρουσία των ιόντων  $\text{H}^+$ , τα οποία υπερφορτίζουν την επιφάνεια της προσρόφησης, που αρχικά είχε αρνητικό φορτίο. Έτσι αναπτύσσεται μία ισχυρή ηλεκτροστατική έλξη ανάμεσα στην επιφάνεια του προσροφητή και το  $\text{HCrO}_4^-$  με αποτέλεσμα αποδοτικότερη προσρόφηση.

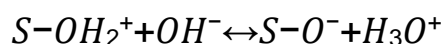
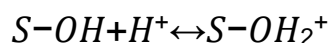
Για υψηλότερα pH τώρα, αυξάνονται τα σημεία της προσροφητικής επιφάνειας με αρνητικό φορτίο. Αυτό δεν ευνοεί την προσρόφηση των χρωμικών ιόντων, καθώς έχουμε ανταγωνισμό μεταξύ  $\text{OH}^-$  και  $\text{HCrO}_4^-$  για τις θέσεις προσρόφησης, γρήγορο σχηματισμό του στρώματος των ιόντων υδροξειδίου σε μια επιφάνεια και ανάπτυξη ισχυρής ηλεκτροστατικής απώθησης ανάμεσα στην επιφάνεια προσρόφησης και στα χρωμικά ιόντα.

Σε μία άλλη μελέτη, των Ajouyed et al. (2010), παρατηρήθηκε ότι η μέγιστη προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στον αιματίτη επιτυγχάνεται για τιμές του pH μικρότερες του 5. Με αύξηση του pH έχουμε μείωση της προσροφημένης ποσότητας. Επίσης βγήκε το συμπέρασμα πως για όλους τους προσροφητές η πιο ενεργή μορφή του εξασθενούς χρωμίου που προσροφάται είναι το  $\text{HCrO}_4^-$ . Το διάγραμμα του ποσοστού του προσροφημένου χρωμίου ως συνάρτηση του pH παρουσιάζεται παρακάτω. Με την αύξηση του pH φαίνεται μείωση στο βαθμό της προσρόφησης, όπως και το αντίστροφο, κάτι που εξηγήθηκε όπως και στην προηγούμενη μελέτη, με την ύπαρξη ηλεκτροστατικής απώθησης και έλξης αντίστοιχα.

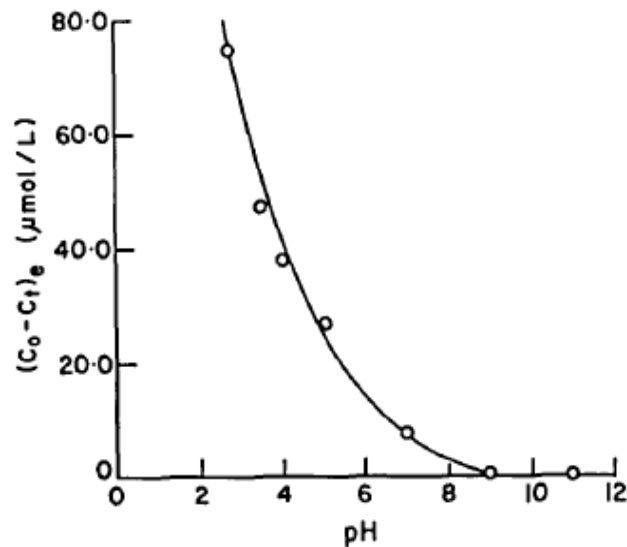
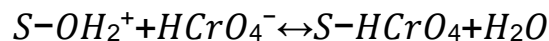


**Σχήμα 2.5.** Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Cr(VI) στον αιματίτη (Ajouyed et al., 2010).

Οι Singh et al. (1993), στα πειράματά τους παρατήρησαν όπως φαίνεται και στο σχήμα ότι η μέγιστη προσρόφηση σημειώθηκε γύρω στο pH 2-3. Καθώς το pH αυξάνεται ο βαθμός της προσρόφησης μειώνεται φτάνοντας στην ελάχιστη τιμή για τιμή του pH γύρω στο 9. Σε ένα υδατικό μέσο τα οξείδια των μετάλλων καλύπτονται με ομάδες υδροξυλίων  $\text{S-OH}$ . Η πρωτονίωση και αποπρωτονίωση των επιφανειακών υδροξυλίων μπορεί να δώσει:



Το σημαντικό βήμα μπορεί να περιλαμβάνει έναν σχηματισμό επιφανειακού συμπλόκου:

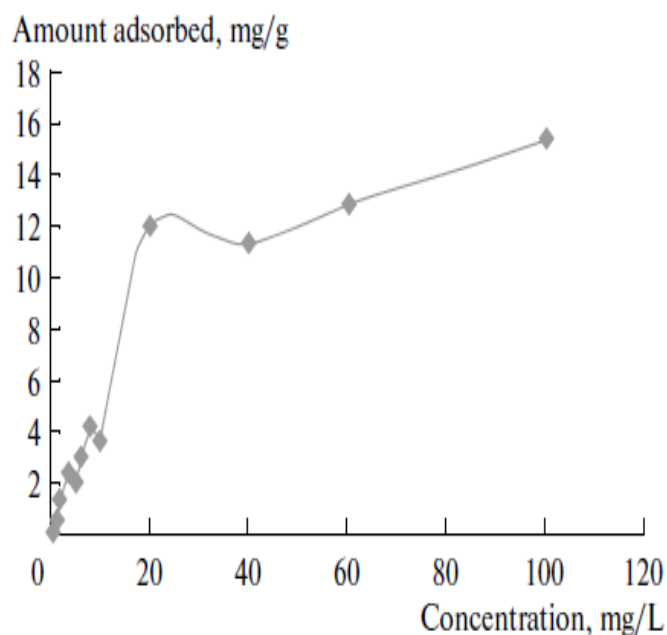


**Σχήμα 2.6.** Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Cr(VI) στον αιματίτη (Singh et al., 1993).

#### 2.4.4. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου

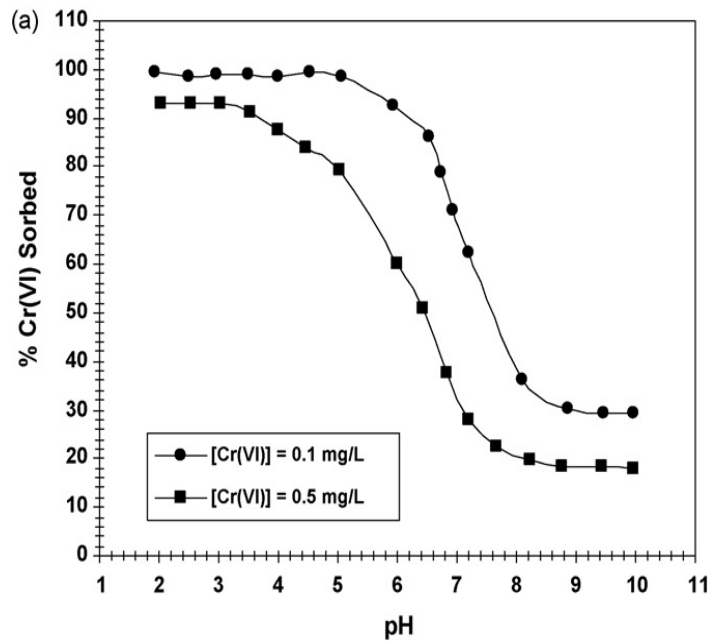
Ένας ακόμη πολύ σημαντικός παράγοντας, που επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στον αιματίτη, είναι η αρχική συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων. Επομένως και το συγκεκριμένο αντικείμενο μελετήθηκε από πολλούς ερευνητές. Σύμφωνα με τους Adegoke et al. (2012) η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου στην προσρόφηση του από τον αιματίτη παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα, το οποίο απεικονίζει την προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης.

Από την μελέτη των Adegoke et al. (2012) διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση του Cr(VI) ήταν σε μεγάλο βαθμό εξαρτώμενη από την αρχική συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα. Η προσρόφηση στις διαθέσιμες επιφανειακές θέσεις αυξήθηκε με την αντίστοιχη αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων χρωμίου, μέχρι να επιτευχθεί η αρχική συγκέντρωση των 20 mg/L. Για αυτήν την οριακή τιμή, η ισορροπία επιτυγχάνεται γρήγορα, έτσι ώστε η περαιτέρω αύξηση της προσρόφησης είναι ασήμαντη (Adegoke et al., 2012).



**Σχήμα 2.7.** Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση του Cr(VI) στον αιματίτη (Adegoke et al., 2012).

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. (2010), διαπίστωσαν ότι η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου σε αιματίτη εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις αρχικές τιμές συγκέντρωσης μεταλλικών ιόντων και της τιμής 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).

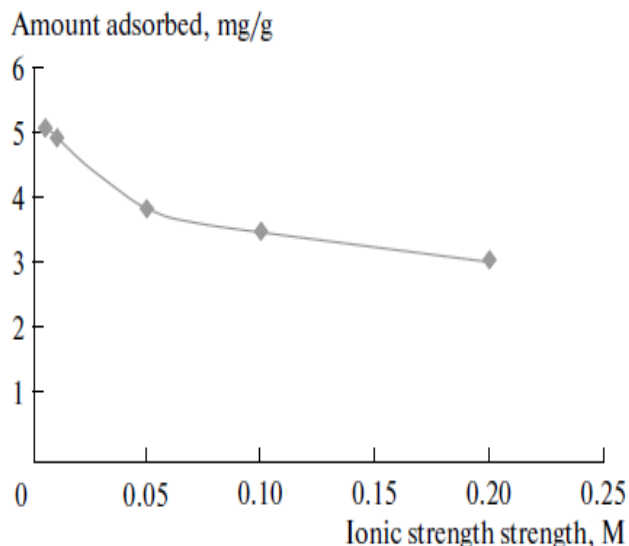


**Σχήμα 2.8.** Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) στην προσρόφηση του στον αιματίτη (Ajouyed et al., 2010).

Στο παραπάνω σχήμα απεικονίζεται η ποσοστιαία προσρόφηση του χρωμίου για δύο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις ως συνάρτηση του pH του διαλύματος.

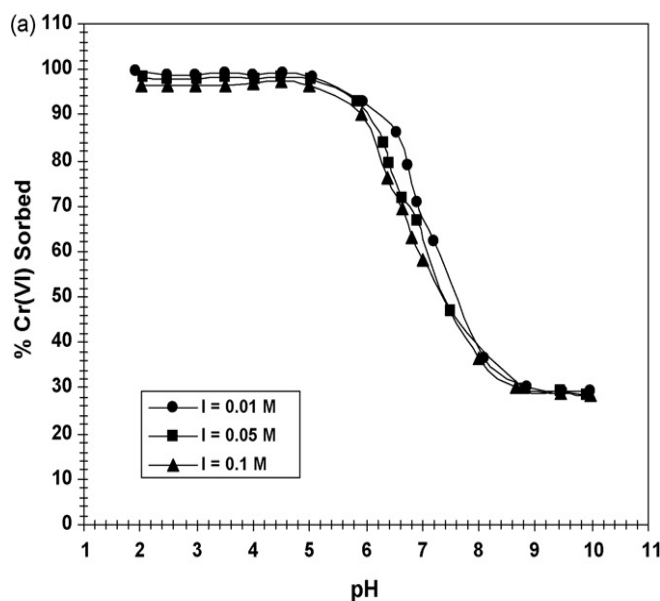
#### 2.4.5. Επίδραση της ιοντικής ισχύος

Ένας επιπλέον παράγοντας, για τον οποίο μελετήθηκε η επίδρασή του στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στον αιματίτη, αποτέλεσε η ιοντική ισχύς. Στην μελέτη των Adegoke et al. (2012) ερευνήθηκε η προσρόφηση στον αιματίτη του χρωμίου σε πέντε διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος (0,005-0,2 mol/L)  $\text{NaNO}_3$ . Όπως παρατηρήθηκε, αύξηση της ιοντικής ισχύος προκαλεί μείωση του ρυθμού προσρόφησης, κάτι που συμφωνεί με παλαιότερες έρευνες. Παρατηρείται και στο παρακάτω διάγραμμα ότι η προσροφημένη ποσότητα εξασθενούς χρωμίου μειώνεται από 5 mg/g περίπου σε 3 mg/g.



**Σχήμα 2.9.** Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση του Cr(VI) στον αιματίτη (Adegoke et al., 2012).

Σε μελέτη των Ajouyed et al. (2010) αναλύθηκε η προσρόφηση του χρωμίου στον αιματίτη για τρεις διαφορετικές τιμές της ιοντικής ισχύος και για ένα εύρος pH 2 έως 10. Τα αποτελέσματα αποτυπώνονται στο παρακάτω διάγραμμα.



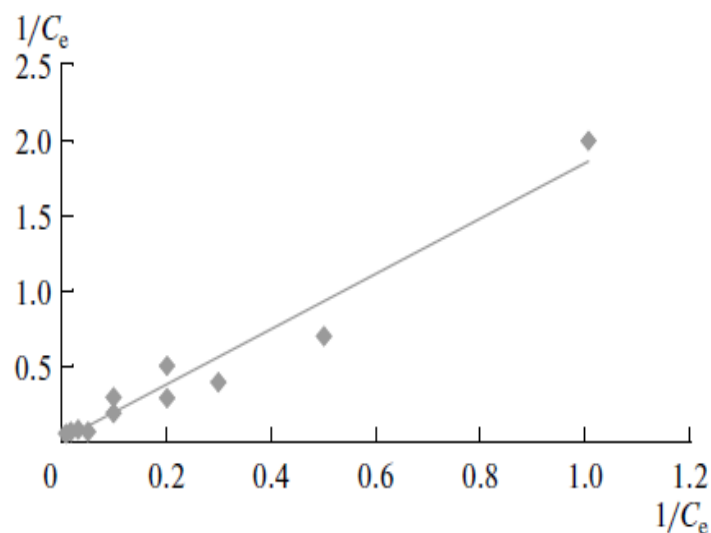
**Σχήμα 2.10.** Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση του Cr(VI) στον αιματίτη (Ajouyed et al., 2010).

Γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η προσρόφηση του χρωμίου στον αιματίτη επηρεάζεται σχεδόν αποκλειστικά από την τιμή του pH και είναι ανεξάρτητη από την τιμή της ιοντικής ισχύος του διαλύματος. Σε γενικές γραμμές η επίδραση του pH είναι πολύ σημαντική στο μηχανισμό απορρόφησης με επιφανειακή συμπλοκοποίηση, ενώ η επίδραση της ιοντικής ισχύος είναι πολύ σημαντική στο μηχανισμό απορρόφησης με ανταλλαγή ιόντων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα σύμπλοκα της εξωτερικής

στοιβάδας είναι αρκετά πιο επιρρεπή σε μεταβολές της ιοντικής ισχύος από τα σύμπλοκα της εσωτερικής στοιβάδας, αφού τα ιόντα του ηλεκτρολύτη τοποθετούνται στο ίδιο επίπεδο για σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας. Σύμφωνα με τα παραπάνω βγαίνει το συμπέρασμα ότι η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου τον αιματίτη κυριαρχείται από την επιφανειακή συμπλοκοποίηση παρά την ανταλλαγή ιόντων σε σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας (Ajouyed et al., 2010).

#### 2.4.6. Ισόθερμες προσρόφησης

Στην μελέτη των Adegoke et al. (2012) διαπιστώθηκε ότι η ισόθερμος Langmuir είναι το πιο κατάλληλο μοντέλο για την περιγραφή του φαινομένου της προσρόφησης των ιόντων χρωμίου στον αιματίτη και χρησιμοποιήθηκε ώστε να εκτιμηθεί η προσροφητική ικανότητα του υλικού. Στην εξίσωση Langmuir υπάρχουν δύο σταθερές, η  $Q_m$  και η  $b$ . Η πρώτη αντιπροσωπεύει τη μέγιστη χωρητικότητα της προσρόφησης (mg/g) και η δεύτερη τη σταθερά συγγένειας προσρόφησης (mg/L). Η γραφική παράσταση των ποσοτήτων  $1/Q_e$  και  $1/C_e$  προέκυψε μία ευθεία γραμμή όπως φαίνεται παρακάτω.



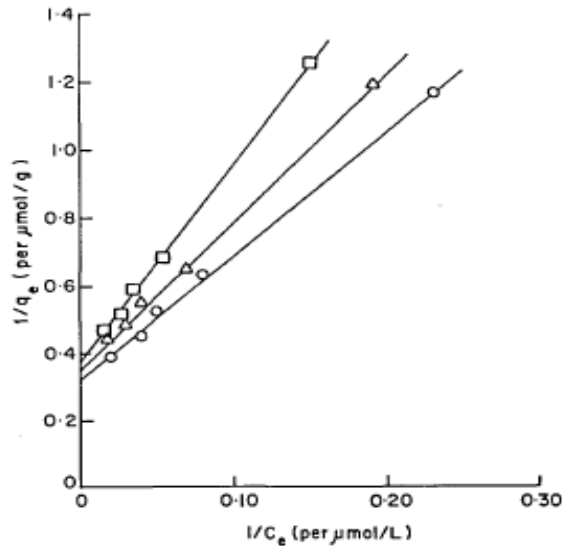
**Σχήμα 2.11.** Ισόθερμος Langmuir για την προσρόφηση του Cr(VI) στον αιματίτη (Adegoke et al., 2012).

Στην πειραματική διαδικασία των Singh et al. (1993), τα δεδομένα ισορροπίας για την προσρόφηση του χρωμίου σε αιματίτη στους 20, 30 και 40°C τοποθετήθηκαν στην ισόθερμη Langmuir (Thakur και Das, 1987):

$$1/q_e = 1/X_m + 1/(K*X_m)*1/C_e$$

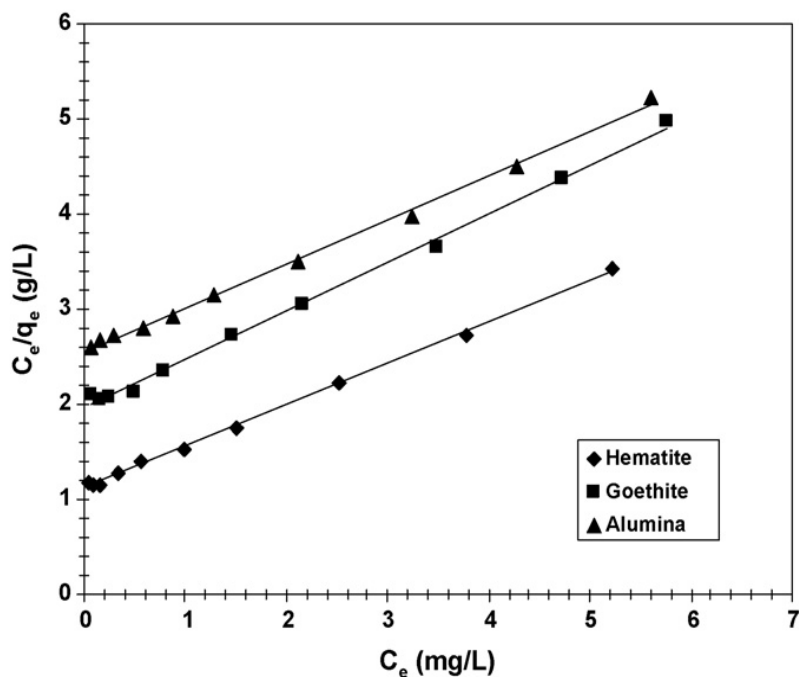
όπου,  $C_e$  (μmol/L) και  $q_e$  (μmol/g) αντιπροσωπεύουν τη συγκέντρωση και την ποσότητα του προσροφημένου χρωμίου σε ισορροπία, αντίστοιχα, και  $K$  και  $X_m$  είναι σταθερές Langmuir που σχετίζονται με τη σταθερά ισορροπίας ή την ενέργεια

των δεσμών και μέγιστη απορρόφηση, αντίστοιχα. Η γραμμική φύση των  $1/q_e$  έναντι  $1/C_e$  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 2.12.** Ισόθερμος Langmuir για την προσρόφηση του Cr(VI) στον αιματίτη (Singh et al., 1993).

Τέλος στη μελέτη των Ajouyed et al. (2010) ερευνήθηκε η προσαρμογή της προσρόφησης του χρωμίου στον αιματίτη σε δύο μοντέλα, το Langmuir και το Freundlich. Για το πρώτο ισχύουν τα παραπάνω και μετά τη πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε παράχθηκε το παρακάτω διάγραμμα.



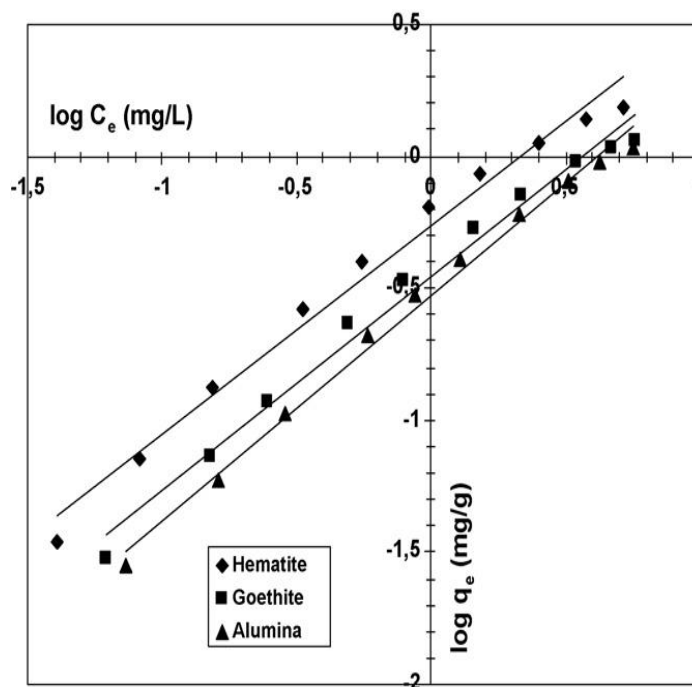
**Σχήμα 2.13.** Ισόθερμος Langmuir για την προσρόφηση του Cr(VI) (Ajouyed et al., 2010).



Για να υπακούει το φαινόμενο στην ισόθερμη Langmuir θα πρέπει το διάγραμμα του  $C_e$  με τον όρο  $C_e/q_e$  να προκύπτει ευθεία γραμμή. Από την ευθεία αυτή (κλίση και σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα  $C_e/q_e$ ) λαμβάνονται οι σταθερές της εξίσωσης Langmuir  $Q$  και  $b$ . Η ισόθερμος Freundlich εκφράζεται με την εμπειρική εξίσωση:

$$q_e = K_f (C_e)^{1/n}$$

όπου  $k_f$  και  $n$  οι χαρακτηριστικές σταθερές του συστήματος και εκφράζουν την ικανότητα και την ένταση της προσρόφησης αντίστοιχα. Με βάση αυτήν την εξίσωση σχηματίστηκε το παρακάτω διάγραμμα.



**Σχήμα 2.14.** Ισόθερμος Freundlich για την προσρόφηση του Cr(VI) (Ajouyed et al., 2010).

Σε αντιστοιχία με την Langmuir κι εδώ οι σταθερές της εξίσωσης ( $k_f$  και  $n$ ) προκύπτουν από την ευθεία (κλίση και σημείο τομής), με τη διαφορά ότι εδώ οι άξονες δηλώνουν τους λογάριθμους των ποσοτήτων ισορροπίας της εξίσωσης.

#### 2.4.7. Επίδραση της παρουσίας φωσφορικών στην προσρόφηση του χρωμίου

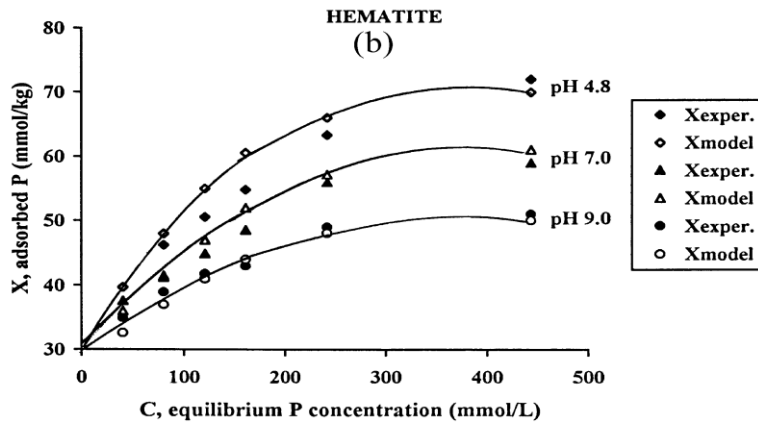
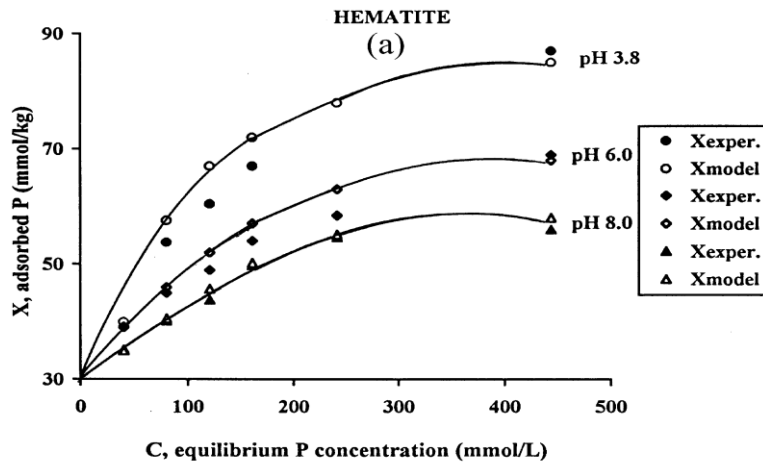
Ένας ακόμη πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη διαδικασία της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στην επιφάνεια του αιματίτη είναι η παρουσία άλλων ανταγωνιστικών ιόντων στο διάλυμα. Από τους πιο γνωστούς «ανταγωνιστές» του χρωμίου για τις θέσεις προσρόφησης είναι τα φωσφορικά

ιόντα, γι' αυτό και η προσρόφηση των τελευταίων στα οξειδία του σιδήρου έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών μελετών.

Ένα κομμάτι της μελέτης των Carabante et al. (2012) ήταν η προσρόφηση του αρσενικού στα οξειδία του σιδήρου. Έτσι ερευνήθηκε και η επιρροή άλλων ιόντων, και συγκεκριμένα των φωσφορικών στη διαδικασία της προσρόφησης. Μετά από πειράματα βγήκε το συμπέρασμα ότι η προσρόφηση του αρσενικού (παρόμοια συμπεριφορά με το χρώμιο) και των φωσφορικών σε οξειδία του σιδήρου έχει πολλές ομοιότητες και δέχεται την ίδια επίδραση από γενικότερους παράγοντες, όπως το pH και η ιοντική ισχύς. Όταν όμως υπάρχει ταυτόχρονη παρουσία των δύο ουσιών στο διάλυμα οι ισορροπίες μεταβάλλονται. Όταν έχει δηλαδή ήδη προσροφηθεί μια ποσότητα αρσενικού στην επιφάνεια των οξειδίων του σιδήρου (π.χ. αιματίτης), μια ενδεχόμενη προσρόφηση φωσφορικών στην ίδια επιφάνεια θα ήταν κατά πολύ μειωμένη απ' ότι αν δεν υπήρχε η ποσότητα του αρσενικού. Στην αντίστοιχη περίπτωση που ποσότητα φωσφορικών έχει ήδη προσροφηθεί, μια ενδεχόμενη προσρόφηση αρσενικού δεν παρουσιάζει την ίδια μείωση όπως η προηγούμενη διαδικασία. Όπως φαίνεται λοιπόν το αρσενικό παρουσιάζει μεγαλύτερη συγγένεια για προσρόφηση με τα οξειδία του σιδήρου από τα φωσφορικά ιόντα (Carabante et al., 2012).

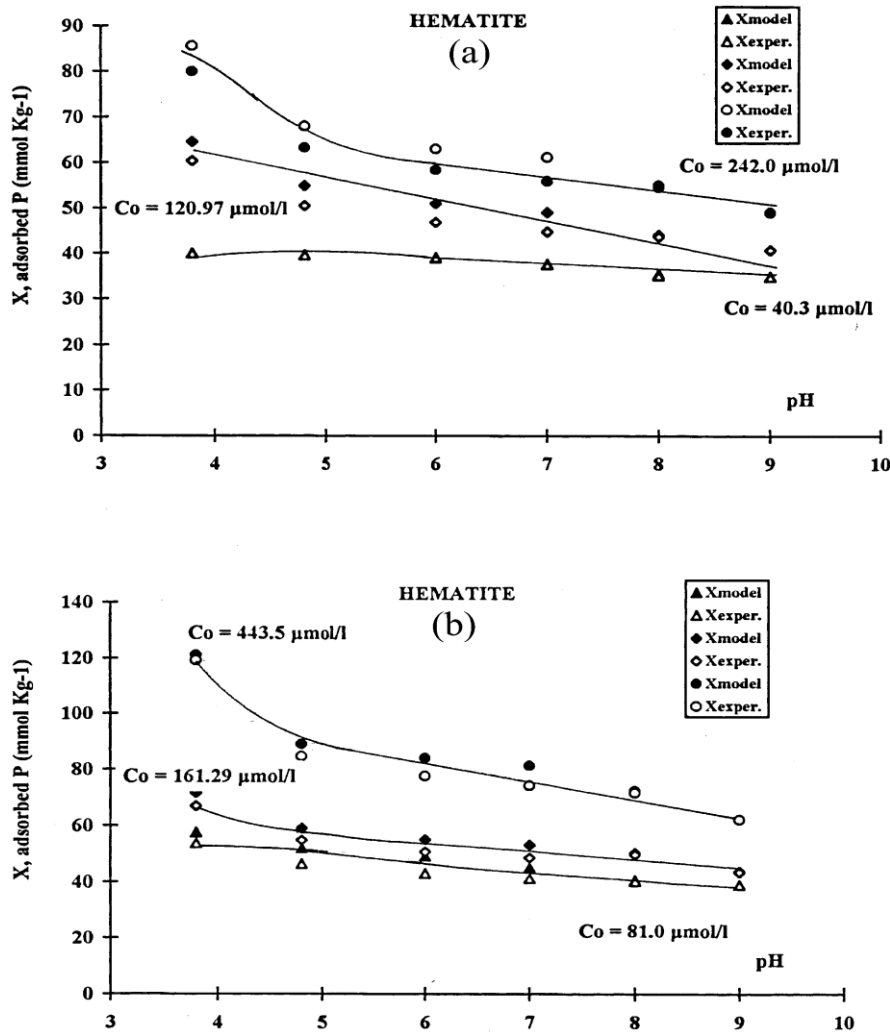
Σε μελέτη των Dimirkou et al. (2002) ερευνήθηκε η προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων στην επιφάνεια του αιματίτη, του μπεντονίτη και σε ένα σύστημα αιματίτη-μπεντονίτη. Παρουσιάζονται παρακάτω τα διαγράμματα της προσρόφησης των φωσφορικών στον αιματίτη για ένα εύρος pH 3,8-9 ως συνάρτηση της συγκέντρωσης ισορροπίας των φωσφορικών. Από τα διαγράμματα φαίνεται η ομοιότητα της διαδικασίας της προσρόφησης των φωσφορικών με αυτή του χρωμίου, όπως παρουσιάστηκε παραπάνω.

Είναι φανερό ότι η προσρόφηση των φωσφορικών αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης στο διάλυμα. Επίσης το διάγραμμα δείχνει πως υπάρχει μία μέγιστη προσρόφηση των φωσφορικών στον αιματίτη για μία τιμή του pH ανάμεσα στο 3,8 και 4,8. Για τιμές του pH 4,8 έως 8 η προσρόφηση μειώνεται δραματικά, ενώ για τιμές του pH μεγαλύτερες του 8, η προσρόφηση ήταν περιορισμένη.



**Σχήμα 2.15.** Προσρόφηση των φωσφορικών στον αιματίτη ως συνάρτηση της συγκέντρωσης ισορροπίας των φωσφορικών (Dimirkou et al., 2002).

Η προσρόφηση των φωσφορικών στον αιματίτη ως συνάρτηση του pH παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα. Όπως φαίνεται η προσρόφηση μειώνεται με την αύξηση του pH.



**Σχήμα 2.16.** Προσρόφηση των φωσφορικών στον αιματίτη ως συνάρτηση του pH (Dimirkou et al., 2002).

Όπως γίνεται αντιληπτό από τα παραπάνω διαγράμματα αλλά και από άλλες μελέτες (Evert J. Elzinga et al, 2007, Ioannou et al., 1997), η διαδικασία της προσρόφησης των φωσφορικών ιόντων παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με την προσρόφηση του χρωμίου. Είναι προφανές λοιπόν ότι η μία διαδικασία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την άλλη. Το αποτέλεσμα αυτής της επίδρασης είναι η μείωση της προσροφημένης ποσότητας της μίας ουσίας όταν υπάρχει ταυτόχρονη παρουσία των δύο ουσιών σε κοινό διάλυμα.

Οι αιτίες αυτού του φαινομένου έχουν αναλυθεί και οι ερευνητές έχουν καταλήξει στις εξής δύο. Αρχικά η ποσότητα που προσροφάται μειώνεται γιατί υπάρχει μεγάλος ανταγωνισμός για τις περιορισμένες θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια του ορυκτού. Η δεύτερη αιτία είναι το μειωμένο θετικό δυναμικό της επιφάνειας από την προσρόφηση κάποιων ανιόντων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της ηλεκτροστατικής έλξης ανάμεσα στην επιφάνεια και τα υπόλοιπα ιόντα, κι έτσι μειώνεται αισθητά η περαιτέρω ικανότητα του προσροφητικού υλικού για προσρόφηση των ουσιών (Antelo et al., 2007).

## 2.5. Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου στον γκαιίτη

### 2.5.1. Γενικά στοιχεία γκαιίτη

Ο γκαιίτης αποτελεί ένα ένυδρο οξειδίο του σιδήρου ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), το οποίο είναι ένα από τα πιο κοινά ορυκτά του εδάφους, των ορυκτών κοιτασμάτων, καθώς και των ηπειρωτικών και θαλάσσιων ιζημάτων. Απαντάται σε εδάφη σε όλες τις κλιματολογικές συνθήκες, και λόγω αυτής της φυσικής αφθονίας, διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στο βιογεωχημικό κύκλο των ιχνοστοιχείων στο έδαφος και στο υδάτινο περιβάλλον. Ο γκαιίτης που συναντάται στη φύση είναι ένα υλικό με κρυσταλλική δομή, το οποίο διαθέτει μεγάλη ειδική επιφάνεια και ανοιχτή δομή, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η προσρόφηση και η δέσμευση των ιόντων των διαλυμάτων από το υλικό. Ως εκ τούτου ο φυσικός γκαιίτης συνήθως περιέχει έναν αριθμό μεταλλικών κατιόντων, όπως  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{3+}$  κ.α., τα οποία υπάρχουν ως προσμίξεις στην κρυσταλλική δομή του. Αυτές οι ισομορφικές υποκαταστάσεις είναι φανερό ότι τροποποιούν τις δομικές παραμέτρους των στερεών και τις χημικές ιδιότητές τους (Mustafa et al., 2009).

Οι προσμίξεις αυτές του φυσικού γκαιίτη με μεταλλικά ιόντα έχουν αποτελέσει αντικείμενο μελετών, όπως και η επίδραση των μεταλλικών ιόντων ( $\text{Al}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$  κ.α.) στις ιδιότητες του φυσικού γκαιίτη. Οι μελέτες αυτές έχουν αποδείξει ότι η ισομορφική αυτή υποκατάσταση του σιδήρου από τα μεταλλικά ιόντα είναι δυνατή μόνο για συγκεκριμένη αναλογία μετάλλου και σιδήρου. Για ποσότητες των μετάλλων μεγαλύτερες από αυτήν για την οποία επιτυγχάνεται η συγκεκριμένη αναλογία παρατηρείται ο σχηματισμός διαφορετικών φάσεων (εκτός του γκαιίτη) (Mustafa et al., 2009).

Ο γκαιίτης συνήθως παρασκευάζεται με άμεση κατακρήμνιση και έχει εμβαδόν επιφάνειας  $10\text{-}100\text{ m}^2/\text{g}$ . Είναι ένα υλικό με σκληρότητα που παίρνει τιμές από 5 έως 5,5 και πυκνότητα περίπου  $4,3\text{ g/cm}^3$ . Σύμφωνα με θερμικές καμπύλες (TG) ο γκαιίτης, ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων του, παρουσιάζει μια μεγάλη ενδοθερμική κορυφή σε θερμοκρασία ανάμεσα στους  $300\text{-}400^\circ\text{C}$ . Όσο αυξάνεται το μέγεθος των κόκκων του γκαιίτη (πιο χονδρόκοκκος γκαιίτης) τόσο αυξάνεται η θερμοκρασία όπου εμφανίζεται η ενδοθερμική κορυφή, η οποία όμως πάντα βρίσκεται στο προαναφερόμενο διάστημα.

### 2.5.2. Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου στον γκαιίτη

Η προσρόφηση των ανόργανων οξυανιόντων σε εδαφικές ορυκτές επιφάνειες έχει μεγάλη επίδραση στη θρέψη των φυτών και στην κινητικότητα των πειθαλλοντικών ρύπων κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Τα χρωμικά ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) αποτελούν ένα συνηθισμένο παράδειγμα οξυανιόντων με δυνατότητα προσρόφησης σε οξείδια των μετάλλων, και συγκεκριμένα του σιδήρου. Πολλοί μελετητές έχουν ερευνήσει την

χρησιμοποίηση του γκαϊίτη ως προσροφητικού μέσου για την απομάκρυνση των κατιόντων και των ανιόντων των μετάλλων. Αυτό οφείλεται στη δομή που διαθέτει ο γκαϊίτης και στην ενσωμάτωση των μεταλλικών ιόντων στους κρυστάλλους του.

Πολύ σημαντικός για την προσρόφηση των οξυανιόντων σε επιφάνειες των οξειδίων του εδάφους, όπως και ο γκαϊίτης, είναι ο ανταγωνισμός ανάμεσα στα διαφορετικά οξυανιόντα για τη ρόφησή τους στην ίδια επιφάνεια. Ο ανταγωνισμός αυτός μπορεί να μειώσει αισθητά την ποσότητα του προσροφημένου οξυανιόντος. Έτσι είναι πιθανή και η αύξηση του βαθμού της κινητικότητας των ρυπαντών στο έδαφος, όπως αποδείχτηκε από την μελέτη των Peryea και Kammereck (1997), σχετικά με την επίδραση των φωσφορικών ιόντων στην έκπλυση των αρσενικών ιόντων. Σε αντίστοιχες μελέτες οι Zachara et al. (1987,1989) και οι Villalobos et al. (2001) ερεύνησαν την επίδραση των θειικών, των πυριτικών και των ανθρακικών ιόντων στη ρόφηση των χρωμικών ιόντων. Το φαινόμενο αυτό δικαιολογείται εν μέρει από το γεγονός ότι με την προσρόφηση κάποιων ανιόντων προστίθεται αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα τη μικρότερη έλξη ανάμεσα στην επιφάνεια και τα επόμενα ανιόντα άρα και μικρότερη ρόφηση (van Beinum et al., 2006).

Ένα ακόμη σημείο που ερευνήθηκε, και για το οποίο βγήκαν χρήσιμα συμπεράσματα, είναι η σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας του καθαρού γκαϊίτη με αυτήν του γκαϊίτη με προσμίξεις άλλων μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα οι Liao et al. (2007) παρατήρησαν ότι ο γκαϊίτης με προσμίξεις βορίου έχει μεγαλύτερη ικανότητα απορρόφησης  $Mn^{2+}$  από τον καθαρό γκαϊίτη, κάτι που δικαιολογήθηκε από την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια του τελικού υλικού. Σε άλλη μελέτη οι Mohapatra et al. (2006) ερεύνησαν την προσροφητική ικανότητα του γκαϊίτη με προσμίξεις με  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$ , σε  $As(V)$ , και κατέληξαν ότι είναι αυξημένη σε σχέση με αυτήν του καθαρού γκαϊίτη. Αυτό όμως δεν οφείλεται αποκλειστικά στην αυξημένη ειδική επιφάνεια, αλλά και στη φύση και δομή των προσμίξεων των ιόντων, που επηρεάζει άμεσα τη συμπεριφορά του προσροφητή. Όσον αφορά τώρα τα χρωμικά ιόντα, με τα οποία ασχολείται η παρούσα εργασία, οι Mustafa et al. (2009) έφτασαν σε αντίστοιχο συμπέρασμα το 2009. Δηλαδή διαπίστωσαν πως ο γκαϊίτης με προσμίξεις  $Mn$  διαθέτει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε χρωμικά ιόντα, λόγω της αυξημένης ειδικής επιφάνειας.

Μία εξίσου σημαντική παρατήρηση αποτελεί η μεγάλη κινητικότητα που χαρακτηρίζει το χρώμιο. Αυτό οφείλεται στον μεγάλο ανταγωνισμό που υπάρχει ανάμεσα στα χρωμικά ιόντα και σε άλλα υποκατάστατά τους για τις θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια των ορυκτών. Μερικά υποκατάστατα είναι το θειικό άλας, ο διαλυμένος οργανικός αλλά και ανόργανος άνθρακας (Stollenwerk and Grove, 1985, Zachara et al., 1989, Mesuere and Fish, 1992, Garman et al., 2004).

Σχετικά τώρα με τη φύση της επιφάνειας του συμπλόκου ανάμεσα στα χρωμικά ιόντα και στον γκαϊίτη έχουν αναπτυχθεί διάφορες απόψεις. Για το συγκεκριμένο ζήτημα έχει χρησιμοποιηθεί μια σύγχρονη τεχνική μελέτης εδάφους, που ονομάζεται

XPS. Οι Abdel-Samad και Watson (1997) υποστήριξαν ότι ο δεσμός των χρωμικών ιόντων με τον γκαιίτη είναι ηλεκτροστατικός ή εξωτερικής στοιβάδας, και όχι ομοιοπολικός. Από την άλλη πλευρά οι Hsia et al. (1993) και οι Fendorf et al. (1997) με φασματοσκοπικές αναλύσεις απέδειξαν πως το χρώμιο δημιουργεί σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας με τον γκαιίτη.

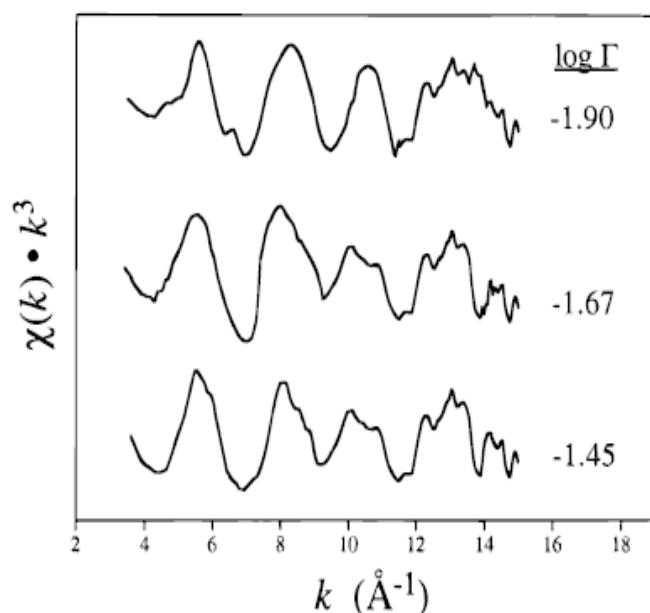
Όλα τα παραπάνω αποτελούν γενικές παρατηρήσεις για τη διαδικασία της προσρόφησης μεταλλικών ιόντων στον γκαιίτη. Πολλοί ερευνητές όμως ασχολήθηκαν πιο συγκεκριμένα με την προσρόφηση των χρωμικών ιόντων (εξασθενές χρώμιο) στην επιφάνεια του γκαιίτη.

Οι Abdel-Samad και Watson (1997) πραγματοποίησαν πειράματα προσρόφησης χρωμικών ιόντων στον γκαιίτη ως συνάρτηση του pH (4-11), χρησιμοποιώντας σταθερή συγκέντρωση προσρόφησης ( $C=1,4$  mM) σε σταθερή ιοντική ισχύ ( $I=0,05$  M) μαζί με νιτρικό νάτριο. Παρατηρήθηκε, όπως και σε προηγούμενες μελέτες ότι ο απαιτούμενος χρόνος για να επέλθει η ισορροπία προσρόφησης ήταν περίπου 10 ώρες, διάστημα στο οποίο έλαβε χώρα μεταβολή του pH μικρότερη από μισή μονάδα. Οι υπολογισμοί έδειξαν 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 γκαιίτη. Υπολειμματικές συγκεντρώσεις ιόντων Cr(VI) στην υγρή φάση προσδιορίστηκαν ποσοτικά με χρωματομετρική μέθοδο χρησιμοποιώντας diphenylcarbazide με  $pH \approx 1$ . Το μέγιστο ποσό του χρωμίου που προσροφήθηκε ήταν περίπου το 1/3 αυτού που υπήρχε διαθέσιμο στο διάλυμα (Abdel-Samad και Watson, 1997).

Οι van Beinum et al. (2006), σε μελέτη τους, ερεύνησαν την προσρόφηση τόσο των χρωμικών όσο και των θειικών ιόντων στην επιφάνεια του γκαιίτη. Υποστηρίχθηκε ότι η περιγραφή του χημικού μοντέλου της προσρόφησης αλλά και το φαινόμενο του ανταγωνισμού των δύο ειδών ιόντων βελτιώνεται με μια μείωση περίπου 20% της επιφάνειας του γκαιίτη. Τα αποτελέσματα της μελέτης των van Beinum et al. (2006), δείχνουν ότι η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων θα μειωνόταν κατά 20% έως 50% σε 1 mM θειικού άλατος. Βγήκε το συμπέρασμα πως η ανταλλαγή δεσμευμένων χρωμικών ιόντων για θειικά είναι μια σχετικά αργή διαδικασία. Αυτό στηρίχθηκε στην ομοιότητα που παρουσιάζει η διαδικασία της προσρόφησης των χρωμικών ιόντων με αυτήν του αρσενικού. Ενώ η προσρόφηση του αρσενικού στον γκαιίτη είναι μια γρήγορη διαδικασία, η εκρόφηση παρουσία φωσφορικών (O'Reilly et al., 2001) και η 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.

Οι Fendorf et al. (1997), σε μελέτη τους παρατήρησαν ότι με βάση τις αποστάσεις οξυανιόντος και Fe, υπάρχουν τρία διαφορετικά επιφανειακά σύμπλοκα στον

γκαιίτη για τα δύο οξυανιόντα, αρσενικά και χρωμικά. Σύμπλοκα με πρόσδεση ενός μόνο ατόμου (mono-dentate complex), διατομικά-διπυρηνικά σύμπλοκα (bidentate-binuclear complex) και διατομικά-μονοπυρηνικά σύμπλοκα (bidentate-mononuclear complex). Ως εκ τούτου, οι προσπάθειες για την μοντελοποίηση της δέσμησης των χρωμικών ή των αρσενικών ιόντων στον γκαιίτη πρέπει να λάβουν υπόψη το σχηματισμό μονατομικών συμπλοκών σε πολύ χαμηλές επικαλύψεις, μονατομικά 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 γκαιίτη (Fendorf et al., 1997).



**Σχήμα 2.17.** Αποτελέσματα EXAFS φασματοσκοπίας για την προσρόφηση χρωμικών ιόντων σε γκαιίτη, σε επιφανειακά φορτία ( $\log \Gamma_{Cr}$  mol/mol) -1,90, -1,67 και -1,45 (Fendorf et al., 1997).

Για τις τρεις επιφανειακές καλύψεις περίπου τέσσερα άτομα οξυγόνου συντονίζουν το κεντρικό άτομο Cr σε μια μέση απόσταση 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 είναι 3,59 Å για As-Fe και 3,63 Å για το Cr-Fe, και είναι χαρακτηριστικά γραμμικών διατάξεων, ενώ η γωνιακή κατανομή των τετρα-έδρο-οκταέδρων, προκύπτει από μια σύνθετη επιφάνεια μονατομικών συμπλοκών. Το μονατομικό 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 οξυανιόντος, είναι ενδιάμεσα των κορυφών και των γωνιακών αποστάσεων. Αντιπροσωπεύουν ένα διατομικό-διπυρηνικό σύμπλοκο στο οποίο οι γωνίες κατανομής οκτάεδρων-τετράεδρων δεν οδηγούν σε γραμμική διάταξη. Στις υψηλότερες επιφανειακές καλύψεις τόσο για το αρσενικό όσο και για το χρώμιο,



αυτές οι αποστάσεις είναι ενδεικτικές ενός διατομικού-μονοπυρυνικού συμπλόκου (Fendorf et al., 1997).

Από τα αποτελέσματα της μελέτης τους, οι Fendorf et al. (1997), 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-μονοπυρυνικό επιφανειακό σύμπλοκο παρατηρήθηκε επίσης στις υψηλότερες επιφανειακές καλύψεις (Fendorf et al., 1997).

Οι Garman et. al. (2004), στη δική τους μελέτη χρησιμοποίησαν γκαιίτη που συντέθηκε με οξειδωση 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. Παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός και η ποσότητα της προσρόφησης μειώνονταν με την αύξηση του pH και την αύξηση της συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος. Αυτό αποδόθηκε σε μείωση του δυναμικού της επιφάνειας του γκαιίτη στην προσρόφηση πυριτικού οξέως, καθώς και στον ανταγωνισμό για τις περιοχές επιφάνειας. Η παρουσία των φασικών υποκατάστατων, 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). Η αναστολή της προσρόφησης των χρωμικών ιόντων κυμάνθηκε από 3,1% (pH = 4, Si = 0,10 mM, χρωμικό = 0,10 mM) έως 83,3% (pH = 8, Si = 1,0 mM, χρωμικό = 0,05 mM).

Σε μία άλλη έρευνα, οι Lazaridis και Charalambous (2005), προσπάθησαν να προσδιορίσουν την απομάκρυνση ιόντων εξασθενούς και τρισθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα με τη χρήση σύνθετων σφαιριδίων αλγινικού και γκαιίτη. Η διαδικασία περιελάμβανε σειρές πειραμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες και τιμές pH. Παρατηρήθηκε ότι το υλικό παρουσίαζε μεγαλύτερη δεσμευτική ικανότητα και για τα δύο ιόντα του χρωμίου σε θερμοκρασίες από 20°C έως 60°C. Γενικά για το εξασθενές χρώμιο το υλικό παρουσίαζε σχετικά χαμηλή δεσμευτική ικανότητα, ενώ για το τρισθενές ήταν αυξημένη για τιμές του pH σε ένα εύρος από 2 έως 4. Το σύνθετο υλικό, που χρησιμοποιήθηκε στη διαδικασία, μετρήθηκε ότι διέθετε χωρητικότητα σε χρώμιο 50 mg χρωμίου ανά g υλικού. Επίσης από τις

θερμοδυναμικές παραμέτρους διαπιστώθηκε ότι η διαδικασία ήταν ενδόθερμη και αυθόρμητη σε θερμοκρασία δωματίου (Lazaridis και Charalambous, 2005).

Οι Mesuere και Fish (1992), στα πειράματά τους επιχείρησαν να ερευνήσουν την προσρόφηση χρωμικών και οξαλικών ιόντων σε γκαιίτη ως συνάρτηση του pH, της ιοντικής ισχύος και της συγκέντρωσης προσροφήματος και προσροφητικού. Εξετάστηκε λοιπόν η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων σε ένα εύρος pH από 4 έως 11, της ιοντικής ισχύος από 0,01 M έως 0,5 M, της συγκέντρωσης του προσροφήματος από 0,005 mM έως 5 mM και του προσροφητικού υλικού από 0,18 έως 1,8 g/L. Η ποσότητα του προσροφημένου εξασθενούς χρωμίου μετρήθηκε με τη βοήθεια της χρωματομετρικής μεθόδου diphenylcarbazide.

Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα χρωμικά ιόντα παρουσιάζουν υψηλότερη συγγένεια από τα οξαλικά με την επιφάνεια του γκαιίτη. Αυτό γιατί, ανεξαρτήτως του pH, τα χρωμικά ιόντα ανέστειλλαν την προσρόφηση των οξαλικών στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν πως η προσρόφηση των οργανικών οξέων μπορεί να ενισχύσει την κινητικότητα των χρωμικών ιόντων στο έδαφος, ενώ η ανταγωνιστική προσρόφηση ανόργανων οξυανιόντων μπορεί απότομα να μειώσει την προσρόφηση οργανικών οξέων, ασκώντας σημαντική επίδραση στο ρυθμό διάβρωσης των ορυκτών. 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 (Mesuere και Fish, 1992).

### **2.5.3. Επίδραση του pH**

Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε όλες τις μελέτες επιχειρήθηκε η έρευνα της προσρόφησης των χρωμικών ιόντων ως συνάρτηση του pH. Οι Abdel-Samad και Watson (1997) μέτρησαν την προσρόφηση του χρωμίου με τη βοήθεια του σήματος XPS. Μέγιστη απορρόφηση παρατηρήθηκε για τιμή του pH ίση με 6,5. Για τιμές του pH μεγαλύτερες από 11 τα σήματα του χρωμίου ήταν μικρότερα από το όριο ανίχνευσης, κάτι που υποδεικνύει ότι δεν υπήρξε επιφανειακή προσρόφηση. Ο λόγος ήταν ότι η επιφάνεια του γκαιίτη σε αυτό το εύρος pH είναι αρνητικά φορτισμένη, κάτι που δεν διευκολύνει την προσρόφηση των ανιόντων του χρωμίου σε αυτήν.

Ακόμη κάτι που παρατηρήθηκε ήταν ότι σε τιμές του pH μεταξύ 9 και 10 η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων ήταν σημαντική. Αυτό υποδηλώνει πως ο γκαιίτης διαθέτει ιδιαίτερα υψηλό σημείο μηδενικού φορτίου. Επίσης, υπήρξε μεγάλη αύξηση στο σήμα του XPS του χρωμίου για τιμές του pH από 10,5 έως 6, κάτι που όπως είναι λογικό συνοδεύτηκε από μείωση του υπολειμματικού χρωμίου που μετρήθηκε στο διάλυμα.

Σε μεταλλικά οξείδια μέγιστη προσρόφηση ανιόντων των διπρωτικών οξέων τυπικά συμβαίνει σε ένα pH περίπου ίσο με τη δεύτερη σταθερά διάστασης οξέως. Έγινε η υπόθεση ότι η πλειοψηφία του χρωμίου προσροφάται ως εξασθενές, όμως υπάρχει παρουσία Fe(II) στο δείγμα του γκαιίτη που συντελεί στην αρχική προσρόφηση του χρωμίου ως τρισθενές μέσω μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Σε αυτό οφείλεται και η γνωστή μέθοδος αφαίρεσης του χρωμίου από υγρά απόβλητα με αναγωγή με ιόντα σιδήρου (Abdel-Samad και Watson, 1996).

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

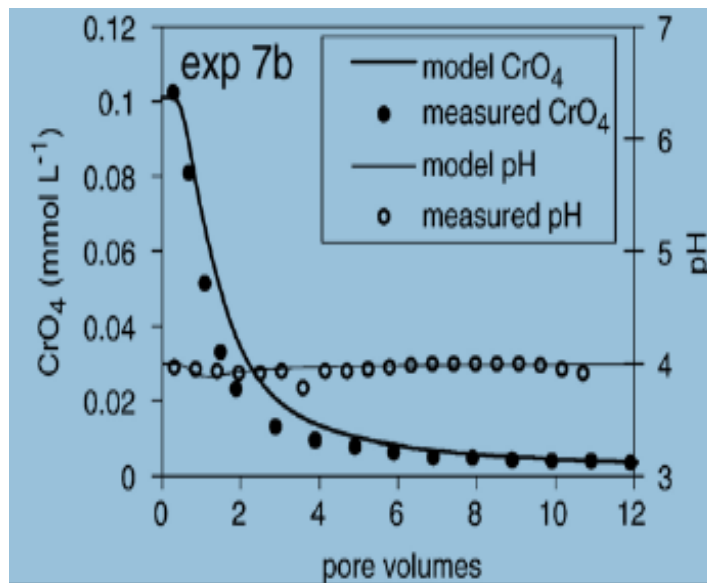
Οι Lazaridis και Charalambous (2005) πραγματοποίησαν τα πειράματα ρόφησης σε μία περιοχή pH από 2 έως 4. Όπως είναι λογικό η συγκέντρωση του προσροφημένου εξασθενούς χρωμίου αυξήθηκε με τη μείωση του pH σε τιμές κοντά στο 2. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στην επιφανειακή φόρτιση του γκαιίτη, η οποία γίνεται πιο θετική σε τιμές pH αρκετά κάτω από το σημείο μηδενικού φορτίου (PZC). Χαρακτηριστικά η ικανότητα ρόφησης αυξήθηκε από 20,5 σε 27,1 mg Cr ανά g προσροφητικού υλικού μειώνοντας την τιμή του pH από 4 σε 2 (Lazaridis και Charalambous, 2005).

Στη μελέτη των Mesuere και Fish (1992), η προσρόφηση των χρωμικών και οξαλικών ιόντων στον γκαιίτη σε χαμηλές συγκεντρώσεις διαλύματος αυξήθηκε από 0 ως 100% με τη μείωση του pH. Η προσρόφηση των δύο ανιόντων ήταν ιδιαίτερα σημαντική στις τιμές pH 9 και 10, αντανακλώντας το υψηλό PZC του προσροφητή. Η απουσία σημαντικής προσρόφησης πάνω από το PZC 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 έφτασε στο μέγιστο σε υψηλότερο pH.

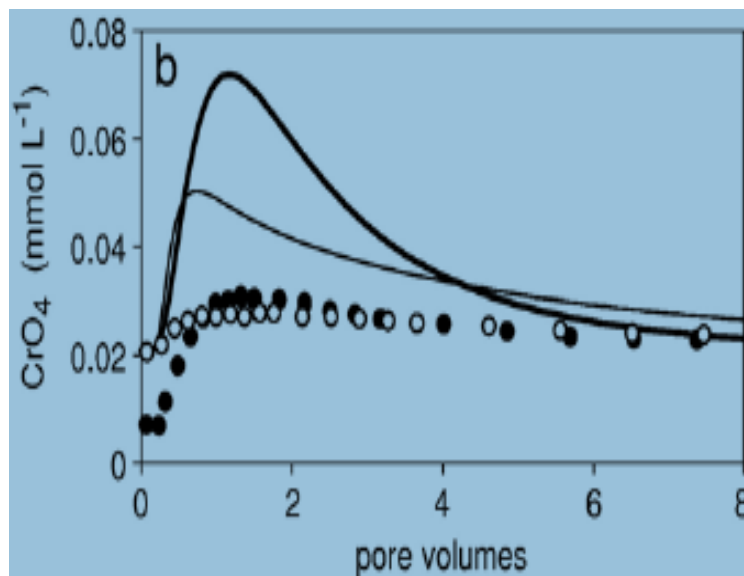
Το μοντέλο που χρησιμοποίησαν οι Mesuere και Fish (1992), προέβλεπε μια έντονη προσρόφηση από ισομοριακές συγκεντρώσεις 0,05 mM χρωμικών και οξαλικών ιόντων μεταξύ pH 6 και 8. Όταν και το οξαλικό και το χρώμιο υπήρχαν σε 0,2 mM το καθένα, η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων ήταν ανεπηρέαστη για pH μεγαλύτερα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

#### 2.5.4. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου

Σε πειράματα των van Beinum et al. (2006), η καμπύλη έκπλυσης των χρωμικών ιόντων παρουσιάζει ταχύτερη μείωση της συγκέντρωσής τους κατά τους πρώτους όγκους πόρου από ότι είχε προβλεφτεί από το μοντέλο. Αυτό δείχνει ότι υπάρχει λιγότερη εκρόφηση χρωμίου κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου από αυτή που το μοντέλο προβλέπει.



**Σχήμα 2.18.** Καμπύλη διήθησης και έκπλυσης χρωμικών ιόντων, μετρούμενων δεδομένων (van Beinum et al., 2006).



**Σχήμα 2.19.** Αντίδραση των θειικών ιόντων στη συγκέντρωση των χρωμικών, σε υψηλές ( $8 \cdot 10^{-5} \text{ L s}^{-1}$ ) και χαμηλές ( $10^{-5} \text{ L s}^{-1}$ ) ταχύτητες ροής (van Beinum et al., 2006).

Το παραπάνω σχήμα 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 προκαλείται κυρίως από την έκπλυση της υψηλότερης συγκέντρωσης στο διάλυμα τροφοδοσίας, και λιγότερο από την ανταλλαγή θειικών και χρωμικών ιόντων (Van Beinum et al., 2006).

Σε μία άλλη μελέτη των Mesuere και Fish (1992), πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων, όπου μεταβαλλόταν ο λόγος της συνολικής ποσότητας των οξαλικών ιόντων προς τη συνολική ποσότητα των χρωμικών ιόντων. Παρατηρήθηκε ότι καθώς ο λόγος αυτός αυξανόταν πέρα της μονάδας μέχρι και την τιμή 20, η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων κατεστάλη σημαντικά για χαμηλά pH. Πρέπει να σημειωθεί ότι για συγκέντρωση χρωμίου 0,01 mM και οξαλικών 0,8 mM, ακόμη και αν ο λόγος των ποσοτήτων είναι 20, η προσρόφηση του χρωμίου παραμένει ανεπηρέαστη από την ταυτόχρονη προσρόφηση των οξαλικών. Οι Mesuere και Fish (1992) χρησιμοποίησαν το μοντέλο TLM, το οποίο δεν διαφέρει σημαντικά από το μοντέλο DLM για πειραματικά δεδομένα. Η ουσιαστική διαφορά των δύο μοντέλων είναι η υποτιθέμενη διεπιφανειακή δομή.

Οι ισόθερμες έδειξαν ότι η προσρόφηση των οξαλικών ιόντων σε pH 4 και των χρωμικών σε pH 6,5, είναι ισόθερμες τύπου Langmuir, με προσρόφηση ανάλογη με 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).

### **2.5.5. Επίδραση της ιοντικής ισχύος**

Την επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση των χρωμικών ιόντων ερεύνησαν οι Mesuere και Fish (1992). Γενικά η ιοντική ισχύς δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την προσρόφηση των χρωμικών και οξαλικών ιόντων. Όταν αυξάνεται η ιοντική δύναμη μειώνεται η προσρόφηση των ανιόντων μειώνοντας το θετικό δυναμικό της επιφάνειας προσρόφησης σε pH μικρότερο από το PPZC. Το δυναμικό αυτό επηρεάζει το βαθμό της ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ της επιφάνειας και του προσροφήματος. Αυτή η επίδραση ωστόσο μειώνεται όσο αυξάνεται η συγγένεια ανάμεσα στην επιφάνεια και στο προσρόφημα. Το μοντέλο DLM προσομοιώνει καλά την επίδραση της ιοντικής δύναμης στην προσρόφηση

των χρωμικών ιόντων. Για ανιόντα με εγγενείς συγγένειες πρόσδεσης τουλάχιστον τόσο ισχυρής όσο εκείνες των χρωμικών στα μοντέλα DLM ουσιαστικά η ιοντική δύναμη επιδρά σε ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων υποβάθρου ηλεκτρολύτη (Mesuere και Fish, 1992).

### 2.5.6. Κινητικές προσρόφησης

Σε κάποιες μελέτες εξετάστηκαν οι κινητικές προσρόφησης σε σχέση με τους υπόλοιπους παράγοντες που επιδρούν στη διαδικασία της προσρόφησης των χρωμικών ιόντων στην επιφάνεια του γκαιίτη.

Οι Garman et al. (2004) προσπάθησαν να ερευνήσουν την προσρόφηση του χρωμίου αλλά και του πυριτικού οξέος στον γκαιίτη. Έτσι στα πειράματά τους εξετάστηκαν οι κινητικές προσρόφησης τόσο του χρωμίου όσο και του πυριτικού οξέος ως συνάρτηση του pH (4, 6 και 8), σε σταθερή ιοντική δύναμη (0,01M NaNO<sub>3</sub>) και σταθερή συγκέντρωση προσροφητικού υλικού (1 g/L). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ρυθμός προσρόφησης και η ποσότητα του προσροφημένου χρωμίου μειωνόταν με την αύξηση του pH. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μείωση του ρυθμού της προσρόφησης ήταν εντονότερη όταν χρησιμοποιήθηκε υψηλότερη αρχική συγκέντρωση διαλύματος χρωμίου. Το αποτέλεσμα αυτό εξηγήθηκε από το βαθμό πρωτονίωσης του μορίου του οξυανιόντος (Garman et al., 2004).

Όσον αφορά τώρα την ταυτόχρονη προσρόφηση χρωμίου και πυριτικού οξέος, διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση του πυριτικού οξέος μείωσε το ρυθμό και την προσροφημένη ποσότητα του χρωμίου. Αυτό συνέβη για όλες τις τιμές του pH και της αρχικής συγκέντρωσης του πυριτικού οξέος εκτός από την περίπτωση όπου το διάλυμα περιείχε 0,10 mM πυριτικό οξύ και βρισκόταν σε τιμή του pH ίση με 4. Ο λόγος αυτής της επίδρασης είναι η αποπρωτονίωση του μορίου του χρωμίου και κυρίως η αρνητική φόρτιση της επιφάνειας του γκαιίτη από την προσρόφηση των ανιόντων του πυριτικού οξέος. Το αποτέλεσμα αυτής της φόρτισης είναι η μείωση της ηλεκτροστατικής έλξης ανάμεσα στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και των ανιόντων του χρωμίου (Waltham και Eick, 2002). Βέβαια σε χαμηλότερες τιμές pH, και συγκεκριμένα μικρότερες του 6. Η προσρόφηση του πυριτικού οξέος είχε μικρή έως αμελητέα επίδραση στο δυναμικό του γκαιίτη, κι επομένως μικρή επίδραση και στην προσρόφηση του χρωμικών ιόντων.

Αντίστοιχα με το πυριτικό οξύ σε άλλες μελέτες χρησιμοποιήθηκαν άλλα ανταγωνιστικά οξυανιόντα, όπως θειικό οξύ, διαλυμένος οργανικός και ανόργανος άνθρακας (Stollenwerk and Grove, 1985, Zachara et al., 1989, Mesuere and Fish, 1992). Τα αποτελέσματα σε αυτές τις μελέτες κατέληξαν σε παρόμοια συμπεράσματα με αυτά των Garman et al. (2004). Δηλαδή ότι η ταυτόχρονη παρουσία ανταγωνιστικών οξυανιόντων μειώνει την ποσότητα του προσροφημένου χρωμίου ανάλογα πάντα με τη συγγένεια του προσροφήματος και της επιφάνειας που εκτίθεται.

Οι Lazaridis και Charalambous (2005) ερεύνησαν μία διαφορετική πλευρά των κινητικών της προσρόφησης του χρωμίου στον γκαϊτίτη και αυτή είναι η επίδραση που έχει στη διαδικασία της προσρόφησης το μέγεθος των προσροφητικών σωματιδίων. Διαπιστώθηκε ότι η επίδραση αυτή είναι σημαντική αφού υπάρχει αλλαγή των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης. Γενικά τα μικρότερα προσροφητικά σωματίδια προσφέρουν μεγαλύτερα ποσοστά προσρόφησης, κάτι που μπορεί να αποδοθεί στο ότι τα μικρότερα σωματίδια παρέχουν μεγαλύτερο εμβαδόν εξωτερικής επιφάνειας. Επίσης έγινε αντιληπτό πως το μέγεθος των σωματιδίων έχει μεγαλύτερη επίδραση στην έκπλυση του εξασθενούς χρωμίου παρά του τρισθενούς, κάτι που αποδίδεται στο διαφορετικό μηχανισμό της ρόφησης (Lazaridis, Charalambous, 2005).

### **2.5.7. Επίδραση της παρουσίας φωσφορικών στο διάλυμα**

Όπως έχει γίνει ήδη φανερό, ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την προσρόφηση των χρωμικών ιόντων στον γκαϊτίτη είναι η ταυτόχρονη παρουσία και άλλων ανταγωνιστικών ιόντων στο διάλυμα. Ένα από αυτά τα ανταγωνιστικά ιόντα, και με αυτό που η παρούσα εργασία ασχολείται, είναι τα φωσφορικά ιόντα. Η κοινή παρουσία αυτών με το χρώμιο σε διαλύματα και η αλληλεπίδρασή τους για τη διαδικασία της προσρόφησης έχει αποτελέσει αντικείμενο για πολλές έρευνες στο παρελθόν.

Οι Antelo et al. (2007) πραγματοποίησαν τη μελέτη τους πάνω στην προσρόφηση στην επιφάνεια του γκαϊτίτη των χουμικών οξέων, αλλά και τον ανταγωνισμό αυτών με τα φωσφορικά ιόντα για προσρόφηση. Με αυτήν τη βάση πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την προσρόφηση του χουμικού οξέος στον γκαϊτίτη για τιμές του pH 4,5, 7 και 10 και για τιμές της ιοντικής ισχύος 0,1 και 0,01 M . Επίσης ο ανταγωνισμός ανάμεσα στο χουμικό οξύ και τα φωσφορικά ιόντα αναλύθηκε λαμβάνοντας υπόψη τις ισόθερμες προσρόφησης και τα πειράματα ηλεκτροφόρησης. Επιπροσθέτως ερευνήθηκε και η επίδραση της σειράς με την οποία προστίθενται οι ουσίες στο διάλυμα στη διαδικασία της προσρόφησης. Έτσι βγήκε το συμπέρασμα ότι η ισορροπία επιτυγχάνεται γρηγορότερα όταν τα προσροφήματα προστίθενται ταυτόχρονα στο διάλυμα παρά όταν το ένα προστίθεται μετά το άλλο.

Πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με τη διαδικασία της προσρόφησης των φωσφορικών ιόντων σε ορυκτά οξείδια. Στις περισσότερες μελέτες έχουν χρησιμοποιηθεί οξείδια του σιδήρου (όπως και ο γκαϊτίτης). Αξιοσημείωτη είναι η μελέτη των Sibanda and Young (1986), όπου αναλύθηκε ο ανταγωνισμός των φωσφορικών ιόντων με τις χουμικές ουσίες για την επιφάνεια του γκαϊτίτη και του γιβσίτη, και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι χουμικές ουσίες μειώνουν την προσρόφηση των φωσφορικών.

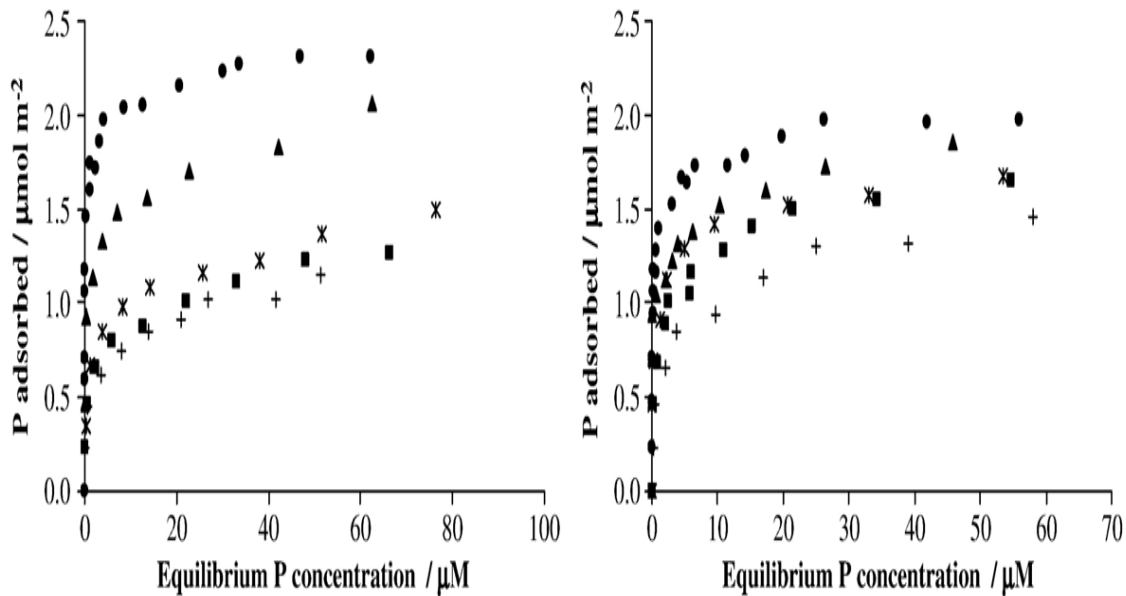
Οι Antelo et al. (2007) στα πειράματά τους προσπάθησαν να προσδιορίσουν την επίδραση της συγκέντρωσης των χουμικών ουσιών και της σειράς προσθήκης των προσροφημάτων στην προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων και του χουμικού οξέος σε ένα εύρος τιμών pH και ιοντικής δύναμης. Η προσέγγιση αυτή πραγματοποιήθηκε κυρίως σε ποιοτικό επίπεδο κι όχι τόσο σε ποσοτικό, καθώς η μοντελοποίηση δεν ήταν σε επίπεδο ώστε να είναι εφικτή η περιγραφή των αποτελεσμάτων. Τέλος έγινε ανάλυση, μέσω μελέτης ηλεκροφόρησης, για την επίδραση της ταυτόχρονης προσρόφησης των δύο ουσιών στο δυναμικό της επιφάνειας, κι έπειτα έγινε η σύγκριση με την ξεχωριστή προσρόφηση της κάθε ουσίας. Χρησιμοποιήθηκε γκαϊίτης για τον οποίο προσδιορίστηκε το σημείο μηδενικού φορτίου (PZC) σε μία τιμή 9,3 στην κλίμακα του pH, που έρχεται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες (Hiemstra and van Riemsdijk, 1996, Villalobos and Leckie, 2000).

Τα πειράματα ανταγωνισμού πραγματοποιήθηκαν για τιμές του pH 4,5 και 7 και για κάθε τιμή του pH έγιναν μετρήσεις για τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις του χουμικού οξέος και διαφορετικές ποσότητες διαλύματος των φωσφορικών έτσι ώστε η αρχική συγκέντρωση των ανιόντων να είναι μεταξύ 0,01 και 0,2 mM. Η συγκέντρωση του γκαϊίτη ήταν 0,6 g/L και η ιοντική δύναμη 0,1M και 0,01M. Για τη μελέτη της ανταγωνιστικής προσρόφησης έλαβαν μέρος τρία είδη πειραμάτων:

- Με ταυτόχρονη προσθήκη των προσροφημάτων.
- Αρχική προσρόφηση χουμικού οξέος και στη συνέχεια προσθήκη φωσφορικών.
- Αρχική προσρόφηση φωσφορικών και στη συνέχεια προσθήκη χουμικού οξέος.

Στο παρακάτω σχήμα αποτυπώνονται οι ισόθερμες προσρόφησης των φωσφορικών με την ταυτόχρονη παρουσία και του χουμικού οξέος και συγκρίνονται με τις ισόθερμες των φωσφορικών σε διάλυμα χωρίς χουμικό οξύ.

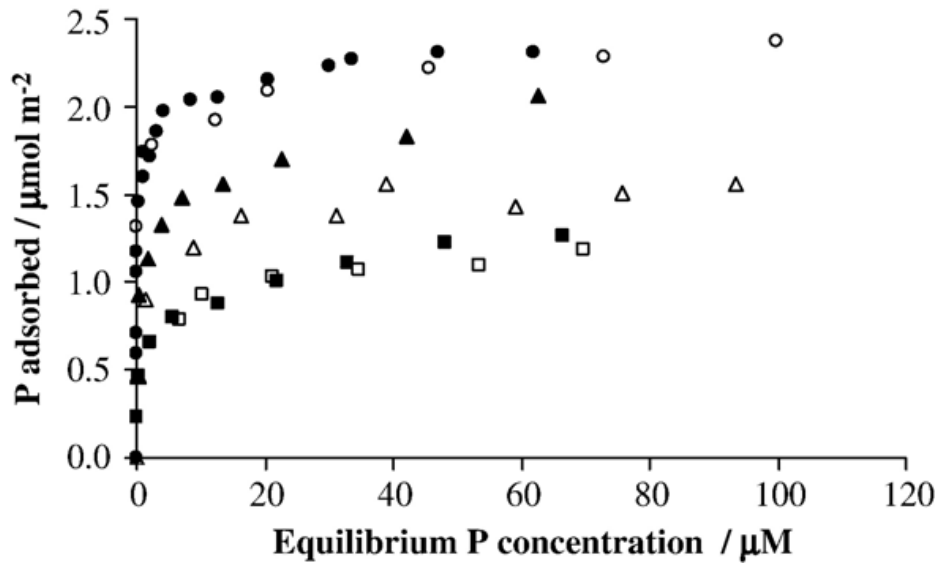




**Σχήμα 2.20.** Προσρόφηση φωσφορικών στον γκαϊτίτη με την παρουσία χουμικού οξέος. Αριστερά: pH 4.5, (•) 0, (▲) 40, (\*) 100, (■) 130, (+) 160 mg L<sup>-1</sup> of SHA. Δεξιά: pH 7.0, (•) 0, (▲) 40, (\*) 60, (■) 80, (+) 115 mg L<sup>-1</sup> of SHA.

Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα η προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων μειώθηκε καθώς αυξήθηκε η συγκέντρωση του χουμικού οξέος. Αυτό οφείλεται στον ανταγωνισμό των δύο ουσιών για τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια του γκαϊτίτη. Άλλη μία αιτία αυτού του φαινομένου είναι ότι με την προσρόφηση του αρνητικά φορτισμένου χουμικού οξέος μειώνεται το θετικό δυναμικό της επιφάνειας του γκαϊτίτη, κάτι που έχει ως συνέπεια τη μείωση της ηλεκτροστατικής έλξης ανάμεσα στην επιφάνεια του προσροφητή και στα αρνητικά φορτισμένα φωσφορικά ιόντα. Επίσης λόγω του σχετικά μεγάλου μεγέθους των μορίων του χουμικού οξέος εμποδίζεται η προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων και μειώνονται οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια του υλικού.

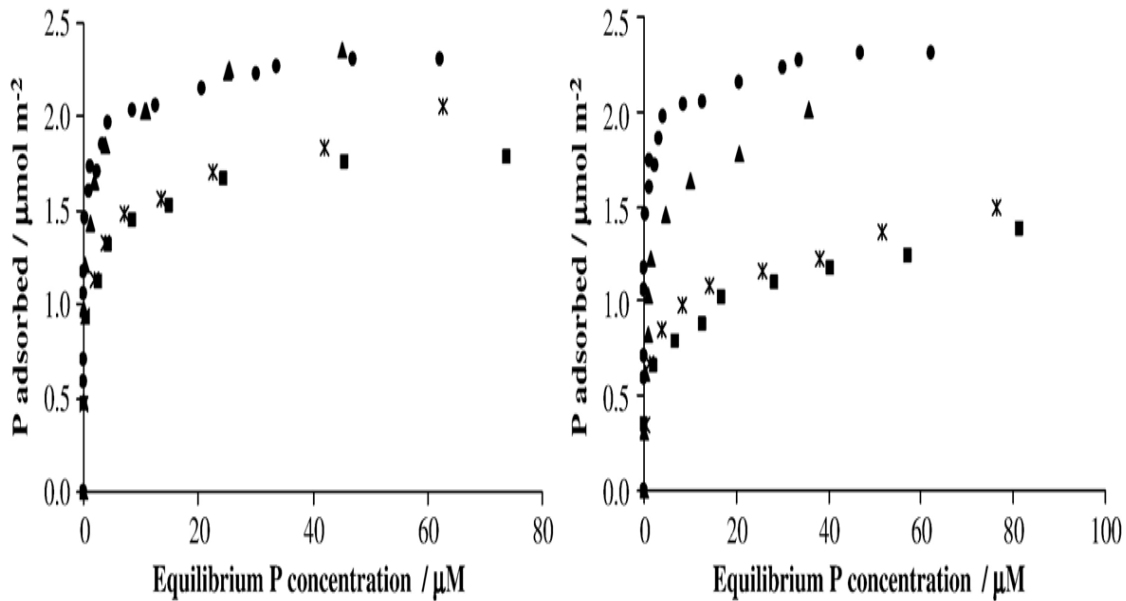
Άλλο ένα συμπέρασμα που βγαίνει από τα παραπάνω διαγράμματα είναι ότι η παρουσία χουμικού οξέος επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό την προσρόφηση των φωσφορικών σε χαμηλότερα pH παρά σε υψηλότερα. Πιο συγκεκριμένα το χουμικό οξύ μειώνει την προσρόφηση των φωσφορικών κατά 45% για τιμή του pH 4,5, ενώ για τιμή 7,5 η μείωση έφτασε το 25%. Αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι μεγαλύτερη ποσότητα χουμικού οξέος προσροφάται σε χαμηλότερα pH. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα της επίδρασης της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση των φωσφορικών με ταυτόχρονη παρουσία χουμικού οξέος.



**Σχήμα 2.21.** Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση των φωσφορικών με την παρουσία χουμικού οξέος για pH 4,5. Γεμισμένα σύμβολα 0,1 M, κενά σύμβολα 0,01 M. (○) 0, (▲) 40, (■) 130 mg L<sup>-1</sup> of SHA.

Χωρίς την παρουσία χουμικού οξέος η ιοντική ισχύς έχει αμελητέα επίδραση στην προσρόφηση, γεγονός που επαληθεύεται από προηγούμενες μελέτες (Antelo et al., 2005). Η ιοντική ισχύς επιδρά σε διαφορετικούς βαθμούς στην προσρόφηση των φωσφορικών ανάλογα με τη συγκέντρωση του χουμικού οξέος. Για χαμηλές συγκεντρώσεις χουμικού οξέος όταν μειώνεται η ιοντική ισχύς μειώνεται και η προσρόφηση των φωσφορικών, ενώ για υψηλές συγκεντρώσεις η ιοντική δύναμη φαίνεται να μην έχει επίδραση στη διαδικασία της προσρόφησης. Αυτό οφείλεται στο συνδυασμό δύο παραγόντων. Από τη μία στις αλλαγές που υφίσταται η διαδικασία της προσρόφησης του χουμικού οξέος από τη μεταβολή της ιοντικής ισχύος και από την άλλη στις αλλαγές στη διαμόρφωση του προσροφημένου χουμικού οξέος.

Η επίδραση της σειράς προσθήκης των δύο ουσιών (φωσφορικά και χουμικό οξύ) στο διάλυμα παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα. Κάθε γράφημα του σχήματος αντιπροσωπεύει τις ισόθερμες προσρόφησης των φωσφορικών για δεδομένη συγκέντρωση χουμικού οξέος.



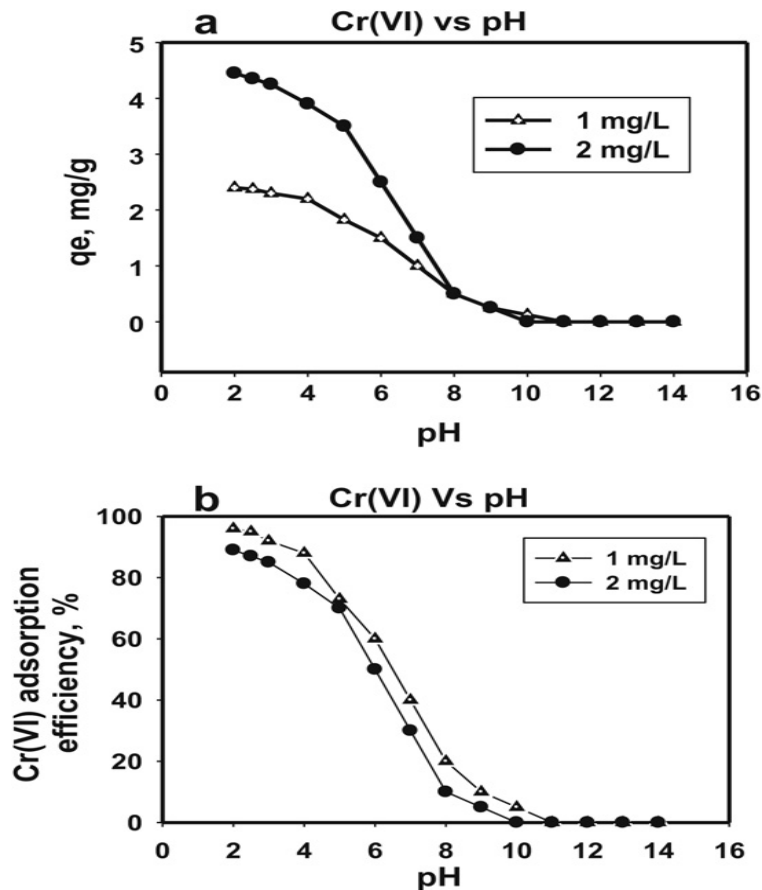
**Σχήμα 2.22.** Επίδραση της σειράς προσθήκης των ουσιών στην προσρόφηση των φωσφορικών στον γκαϊπίτη για τιμή pH 4,5 και ιοντική ισχύ 0,1 M. Αριστερά: 40 mg L<sup>-1</sup> of SHA. Δεξιά: 100 mg L<sup>-1</sup> of SHA (•) με απουσία SHA, (▲) αρχικά προσθήκη φωσφορικών, (\*) ταυτόχρονη προσθήκη, (■) αρχικά προσθήκη SHA.

Αν και αποτελέσματα που λαμβάνονται από την ταυτόχρονη προσθήκη των δύο ουσιών φαίνονται να συμπίπτουν με αυτά της προσρόφησης του χουμικού οξέος, δεν συμβαίνει το ίδιο με αυτά της προσρόφησης των φωσφορικών.

Σε άλλες μελέτες σχετικά με τον ανταγωνισμό δύο διαφορετικών ουσιών για προσρόφηση στην ίδια επιφάνεια ορυκτού έχουν διατυπωθεί διαφορετικές απόψεις. Οι Grafe et al. (2001) υποστήριξαν ότι δεν υπάρχουν διαφορές στη διαδικασία της προσρόφησης ανάλογα με τη σειρά προσθήκης των προσροφημάτων, τα οποία στη συγκεκριμένη μελέτη ήταν το αρσενικό και το χουμικό οξύ. Αντίθετα οι Violante et al. (1989) και οι He et al. (1999) εντόπισαν διαφορές στην ανταγωνιστική προσρόφηση των φωσφορικών με άλλα οργανικά οξέα ανάλογα με τη σειρά προσθήκης τους.

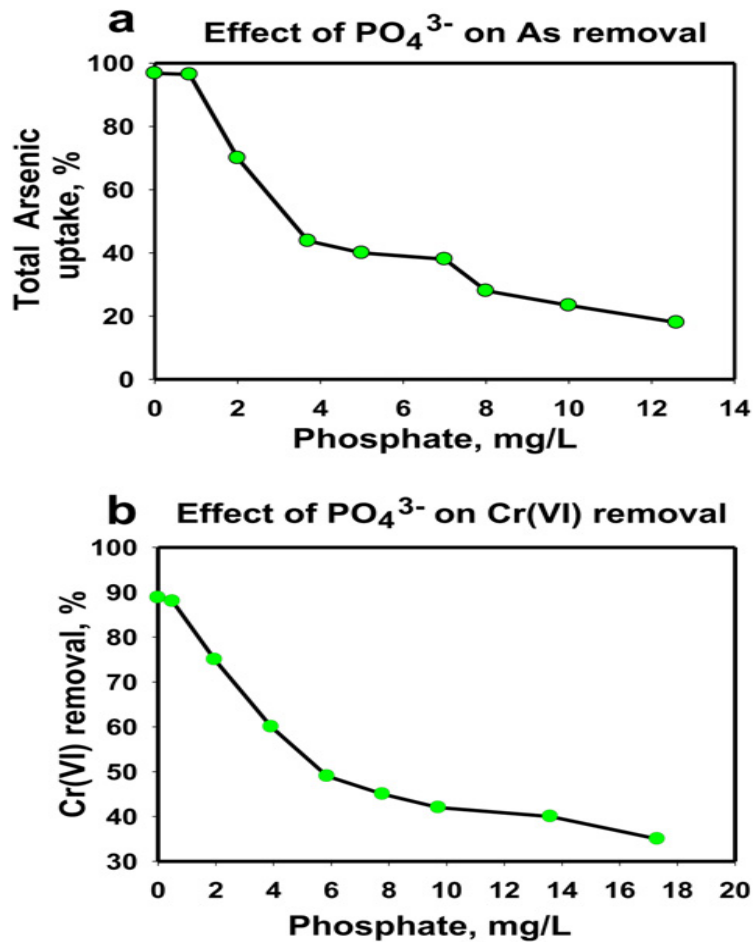
Σε άλλη μελέτη οι Yanful et al. (2010) διερεύνησαν την προσρόφηση του αρσενικού και του χρωμίου στην επιφάνεια του μαγνητίτη-μαγεμίτη. Επίσης, μελέτησαν την επίδραση ανταγωνιστικών ιόντων στην παραπάνω διαδικασία της προσρόφησης. Σύμφωνα με τους Hu et al. (2004), η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στον μαγνητίτη είναι συνδυασμός της ηλεκτροστατικής έλξης ανάμεσα στην επιφάνεια του ορυκτού και των αρνητικά φορτισμένων ιόντων αλλά και της ανταλλαγής ιόντων σε διάφορες συνθήκες του pH. Τώρα σύμφωνα με τους Tuutijärvi et al. (2009) και Hu et al. (2005), ο μαγεμίτης μπορεί επίσης να μειώσει τη συγκέντρωση του χρωμίου από τα υδατικά διαλύματα με κύριο μηχανισμό την ηλεκτροστατική έλξη των δύο επιφανειών. Αυτή η διαδικασία είναι άμεσα εξαρτημένη από το pH, την αρχική συγκέντρωση και τη θερμοκρασία.

Ακόμη η παρουσία ορθοφωσφορικών ιόντων εμποδίζει την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου, μέσω του ανταγωνισμού για τις θέσεις προσρόφησης. Σύμφωνα με τους Tzou et al. (2003), τα φωσφορικά έχουν μεγάλη επίδραση στην κράτηση του χρωμίου στα συστατικά του εδάφους, όχι μόνο με τον ανταγωνισμό για τις θέσεις στην επιφάνεια αλλά και με την απομάκρυνση του ήδη προσροφημένου εξασθενούς χρωμίου. Ενδεικτικά παρουσιάζονται παρακάτω τα διαγράμματα προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στην επιφάνεια του ορυκτού ως συνάρτηση του pH, ώστε να φανεί παρακάτω η επίδραση της παρουσίας των φωσφορικών.



**Σχήμα 2.23.** Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Cr(VI) στον μαγνητίτη-μαγεμίτη (Yanful et al., 2010).

Όπως υποστηρίχτηκε σε άλλες μελέτες (Zhang et al., 2004 και Gao and Mucci, 2001), η παρουσία φωσφορικών σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο διάλυμα μειώνει αισθητά την ικανότητα απορρόφησης των οξειδίων του σιδήρου. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα.



**Σχήμα 2.24.** Επίδραση της παρουσίας των φωσφορικών α) στην απομάκρυνση του αρσενικού για pH ίσο με 6,5 και b) στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου για pH ίσο με 4 (Yanful et al., 2010).

Τα διαγράμματα δείχνουν ότι το ποσοστό του προσροφημένου αρσενικού και χρωμίου μειώνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των φωσφορικών. Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες, όπου το ορυκτό στο οποίο συγκρατούνται τα ιόντα είναι ο γκαϊπίτης, κι έχουν προκύψει τα ίδια συμπεράσματα (Zhang et al. 2004, Gao και Mucci 2001, Hingston et al. 1971, Manning και Goldberg 1996).

### **3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

Στο πλαίσιο της εργασίας ήταν απαραίτητη η παρασκευή των δύο υλικών που χρησιμοποιήθηκαν, δηλαδή του αιματίτη και του γκαιίτη.

#### **3.1. Παρασκευή αιματίτη**

Για την παρασκευή αιματίτη σε ποτήρια ζέσεως όγκου 1000 ml προστέθηκαν απιονισμένο νερό και 2 ml HCl 1M. Τα ποτήρια ζέσεως τοποθετήθηκαν σε θερμαντικές πλάκες στους 98°C μέχρι να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία του διαλύματος. Στη συνέχεια προστέθηκαν 10,81 gr  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και τα ποτήρια καλύφθηκαν με αλουμινόχαρτο και παρέμειναν σε φούρνο για 10 μέρες στους 98°C. Στο ίζημα που προέκυψε μετά τις 10 μέρες εφαρμόστηκε η τεχνική της διαπίδυσης για να απομακρυνθεί η περίσσεια του υδροχλωρίου. Το στερεό που παραλήφθηκε παρέμεινε σε φούρνο για μερικές ώρες στους 60 °C ώστε να ξηρανθεί και τέλος λειοτριβήθηκε για να υπάρξει ομοιογένεια.

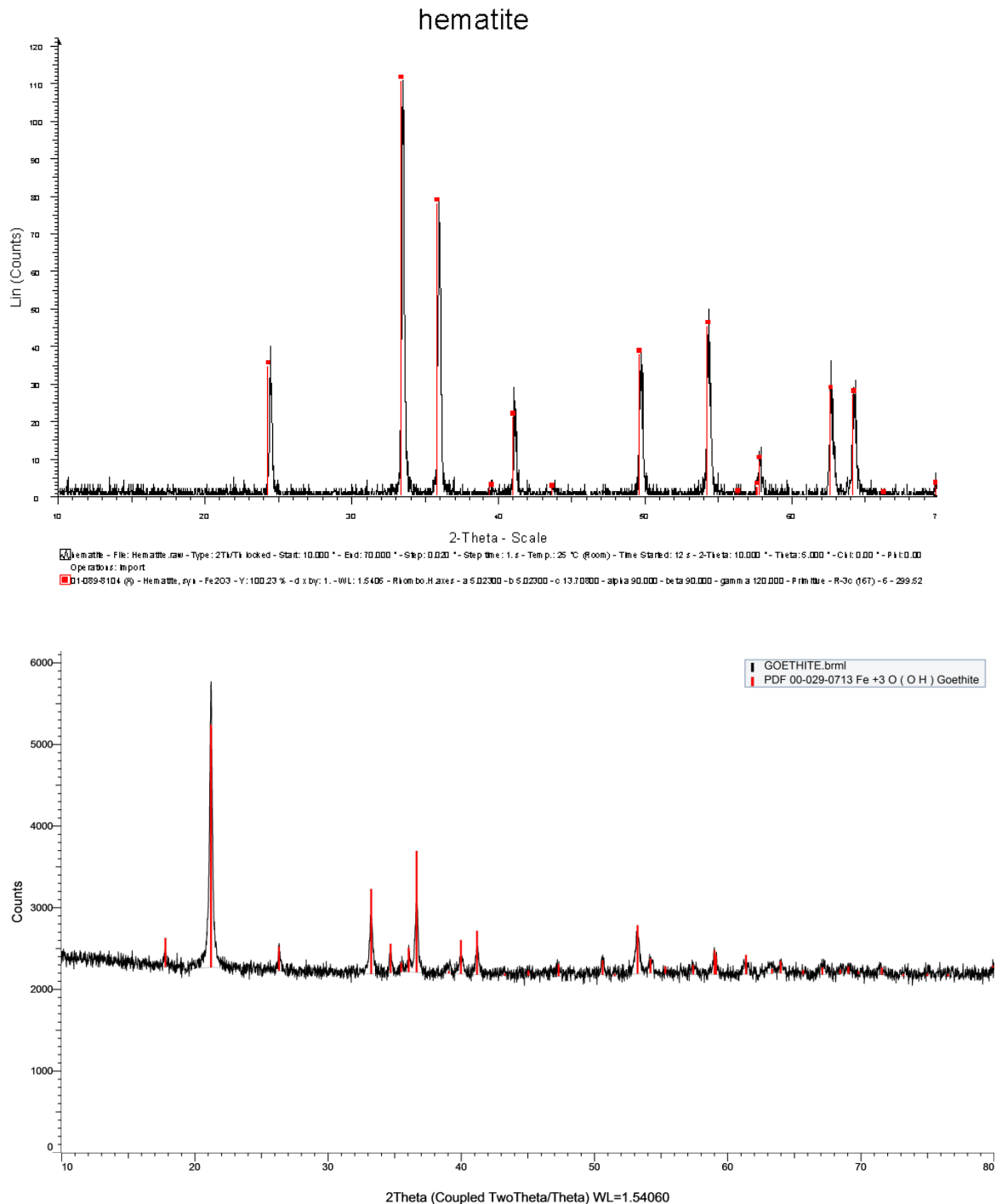
#### **3.2. Παρασκευή γκαιίτη**

Για την παρασκευή συνθετικού γκαιίτη, αναμίχθηκαν υπό ισχυρή μαγνητική ανάδευση και με ταυτόχρονη εμφύσηση αερίου αζώτου, 100 ml διαλύματος ένυδρου νιτρικού σιδήρου ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) συγκέντρωσης 1M και 180 ml διαλύματος καυστικού νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 5M. 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 γκαιίτης με τη διαδικασία της γήρανσης. Το ίζημα που προέκυψε μετά τη γήρανση υπέστη έκπλυση με απιονισμένο νερό σε φυγοκεντρικό διαχωριστή στις 2500 στροφές ανά λεπτό προκειμένου να απομακρυνθεί η περίσσεια του καυστικού νατρίου. Το στερεό που παραλήφθηκε μετά την παραπάνω τεχνική, ξηράνθηκε στους 60°C για 24 ώρες, λειοτριβήθηκε για ομογενοποίηση και αποθηκεύτηκε σε ειδικό δειγματοφορέα.

#### **3.3. Ταυτοποίηση των παρασκευασθέντων οξειδίων του σιδήρου και ορυκτολογική ανάλυση του εδαφικού δείγματος**

Προκειμένου να προσδιοριστεί ποιοτικά η ορυκτολογική σύνθεση του εδαφικού δείγματος πραγματοποιήθηκε δοκιμή περίθλασης ακτινών-X (X-Ray Diffraction). Για τη δοκιμή χρησιμοποιήθηκε συσκευή Brucker D8 Focus. Όσον αφορά στο εδαφικό δείγμα η ανάλυση είχε προηγηθεί στην μελέτη των Dermatas et al (2015). Για την ταυτοποίηση των οξειδίων του σιδήρου το δείγμα τοποθετήθηκε στη συσκευή για 5 ώρες, για εύρος γωνιών από 3° έως 80°. Η ταυτοποίηση των ορυκτών έγινε με τη βοήθεια του λογισμικού Crystallographica και της βάσης δεδομένων American

Mineralogist Crystal Structure Database (<http://webmineral.com/>). Για κάθε ορυκτό υπάρχει ένα εύρος γωνιών, στις οποίες γίνεται περίθλαση των ακτίνων Χ, με μεγαλύτερη ένταση (κορυφές). Ο προσδιορισμός του ορυκτού γίνεται με την ταυτοποίηση των κορυφών αυτών με τα αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα.



Σχήμα 3.1. Διάγραμμα ανάλυσης των δειγμάτων των οξειδίων του σιδήρου με XRD.

### 3.4. Batch πειράματα για την διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας των εξεταζόμενων υλικών σε εξασθενές χρώμιο

Στόχος της εργασίας ήταν ο προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας σε εξασθενές χρώμιο, του αιματίτη και του γκαιπίτη. Για το σκοπό πραγματοποιήθηκαν σειρές πειραμάτων μελετώντας την επίδραση του pH, της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου και της ανταγωνιστικής προσρόφησης με τα φωσφορικά ιόντα στο ποσοστό της προσρόφησης. Παρακάτω περιγράφονται οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν σε κάθε σειρά πειραμάτων. Ο λόγος υγρού διαλύματος προς στερεού υλικού ήταν σταθερός και ίσος με 0,1 (L/g).

### 3.4.1. Επίδραση του pH

Σε ποτήρια ζέσεως 100 ml προστέθηκαν 0,1 gr του εκάστοτε οξειδίου του σιδήρου (αιματίτη και γκαιπίτη) και διαμορφώνεται διάλυμα συνολικού όγκου 10 ml. Το διάλυμα περιλαμβάνει ηλεκτρολύτη NaCl, Cr(VI) σε μορφή διαλύματος  $K_2Cr_2O_7$  5 ppm και διάλυμα οξέος ή βάσης (HCl και NaOH). Η ποσότητα του Cr(VI) ήταν σταθερή και ίση με 0,5 ml ή αλλιώς συγκέντρωση 250 ppm. Συμπληρώθηκε ποσότητα οξέος ή βάσης ώστε να επιτευχθεί συγκεκριμένη τιμή pH. Ο υπόλοιπος όγκος μέχρι τα 10 ml συμπληρώθηκε με NaCl 0,01M. Με τον τρόπο αυτό δημιουργήθηκαν τα δείγματα, τα οποία εξετάστηκαν ως προς την προσρόφηση των υλικών στο επιθυμητό εύρος pH (3-9). Μετά την παρασκευή των δειγμάτων, αυτά τοποθετήθηκαν σε επιτραπέζιο αναδευτήρα για 24 ώρες σε 150 rpm και σε θερμοκρασία 25 °C (Σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.2. Επιτραπέζιος αναδευτήρας.

Στη συνέχεια μετρήθηκε το pH κάθε δείγματος με τη βοήθεια βαθμονομημένου pH-μετρου. Σε όλα τα δείγματα έγινε διήθηση και σφαιρικές των 10 ml συμπληρώθηκαν με 7,5 ml από το διηθημένο δείγμα. Σε κάθε σφαιρική προστέθηκαν 1 ml διαλύματος  $H_2SO_4$  (συγκέντρωσης 1M), 1 ml διαλύματος  $NaH_2PO_4$  (συγκέντρωσης 4M) και 0,2 ml διαλύματος 1,5-diphenylcarbazide. Η κάθε σφαιρική συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Τέλος η ποσότητα του χρωμίου στα δείγματα



μετρήθηκε με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου HACH DR/2800 στα 543 nm (Σχήμα 3.3).



**Σχήμα 3.3.** Φασματοφωτόμετρο της HACH DR/2800.

### **3.4.2. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI)**

Σχετικά με την επίδραση της αρχικής 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  $K_2Cr_2O_7$  αρχικής συγκέντρωσης 100 ppm. Η ποσότητα αυτή του Cr(VI) ήταν σε ένα εύρος 1-7 ml ή αλλιώς συγκέντρωση από 10 έως 70 ppm.

### **3.4.3. Προσρόφηση φωσφορικών**

Εκτός από την προσροφητική ικανότητα του αιματίτη και του γκαιτίτη σε Cr(VI) μελετήθηκε και η ικανότητα των δύο οξειδίων του σιδήρου να προσροφούν φωσφορικά. Έτσι μελετήθηκε η προσρόφηση του Cr(VI) και των φωσφορικών όταν περιλαμβάνονται αμφότερα σε κοινό διάλυμα και η επίδραση του ενός στην προσρόφηση του άλλου. Ο λόγος υγρού διαλύματος προς στερεού υλικού ήταν σταθερός και ίσος με 0,1 (L/g).

#### Επίδραση pH

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια με την προσρόφηση του Cr(VI) με τη διαφορά ότι αντί για 0,5 ml διαλύματος Cr τοποθετήθηκαν 0,9 ml διαλύματος  $NaH_2PO_4$  συγκέντρωσης 100 ppm ή αλλιώς συγκέντρωση 9 ppm φωσφορικών σε συνολικό όγκο 10 ml. Αφού πραγματοποιήθηκε αραίωση των διηθημένων δειγμάτων, σφαιρικές των 50 ml συμπληρώθηκαν με 10 ml δείγματος, 2,5 ml διαλύματος HCl 2M και 8 ml από αντιδραστήριο με ασκορβικό οξύ (το

αντιδραστήριο περιέχει διάλυμα μολυβδαινικού αμμωνίου, διάλυμα τρυγικού κάλιο-αντιμονυλίου και θειϊκό οξύ 5M). Οι σφαιρικές πληρώθηκαν με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Τέλος η ποσότητα των φωσφορικών στα δείγματα μετρήθηκε με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου HACH DR/2800 στα 882 nm.

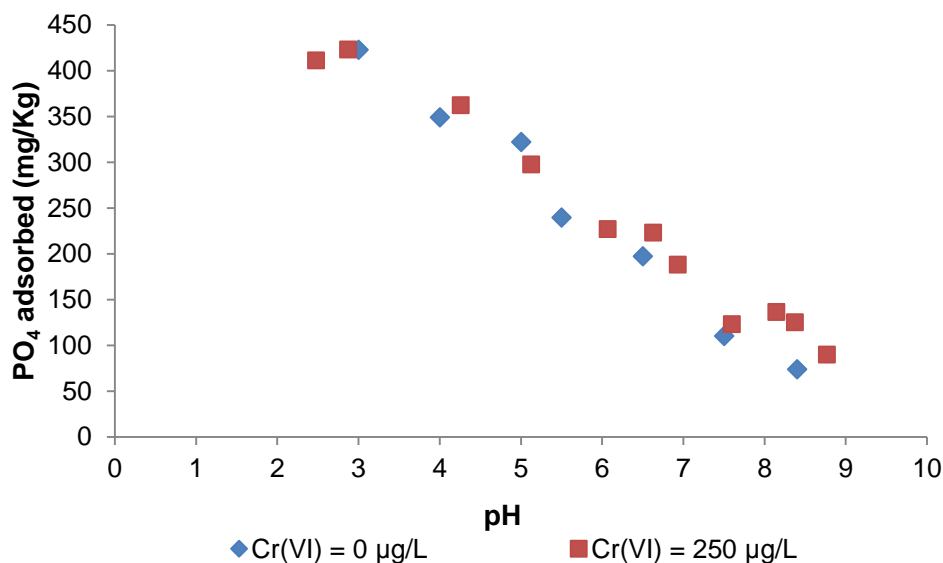
#### Αλληλεπίδραση Cr(VI)-φωσφορικών

Η ενότητα αυτή εφαρμόστηκε σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο η συγκέντρωση του Cr(VI) ήταν σταθερή και ίση με 250 ppb. Παρασκευάστηκαν λοιπόν δείγματα με σταθερή συγκέντρωση Cr(VI) και φωσφορικών και μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα των υλικών σε ένα δεδομένο εύρος pH (4-8). Στο δεύτερο στάδιο η συγκέντρωση των φωσφορικών ήταν πάλι σταθερή και ίση με 9 ppm ενώ η συγκέντρωση του Cr(VI) ήταν μεταβλητή από 10 έως 70 ppm. Η διαδικασία με την οποία μετρήθηκαν οι ποσότητες των φωσφορικών και του Cr(VI) στα δείγματα ήταν η ίδια όπως παραπάνω.

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 4.1. Προσρόφηση Cr(VI) και PO<sub>4</sub> σε οφιολιθικό έδαφος

Πραγματοποιήθηκε μελέτη για τη διαδικασία της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου και των φωσφορικών ιόντων σε οφιολιθικό έδαφος. Στο παρακάτω λοιπόν διάγραμμα παρουσιάζεται η επίδραση του pH στην προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων σε οφιολιθικό έδαφος με και χωρίς την παρουσία χρωμικών ιόντων στο δείγμα. Η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων ήταν σταθερή και ίση με 9 ppm και του εξασθενούς χρωμίου 250 ppb, όταν υπήρχε στο διάλυμα.



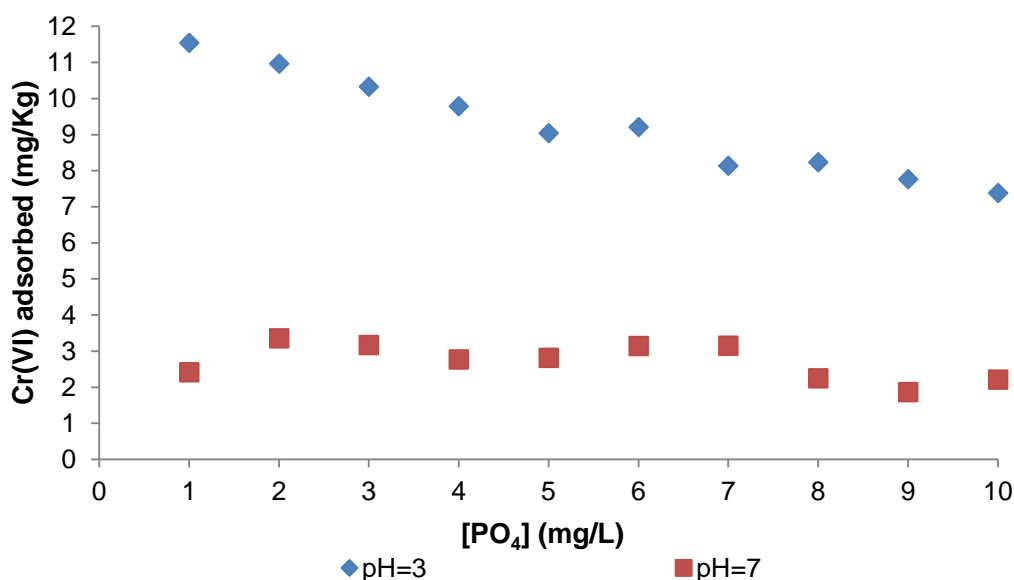
**Διάγραμμα 4.1.** Προσρόφηση φωσφορικών (9 ppm) σε οφιολιθικό έδαφος κατά την παρουσία και μη εξασθενούς χρωμίου (250 ppb).

Από το διάγραμμα καθίσταται σαφές ότι μία μεταβολή στην τιμή του pH έχει μεγάλη επιρροή στην προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων, αφού όσο αυξάνεται το pH μειώνεται η προσροφημένη ποσότητα των φωσφορικών στην επιφάνεια του στερεού. Αυτό συμβαίνει και στις δύο περιπτώσεις, δηλαδή τόσο όταν υπάρχει συγκέντρωση χρωμικών ιόντων όσο και όταν στο διάλυμα περιέχονται μόνο φωσφορικά ιόντα. Η μείωση αυτή είναι σχεδόν η ίδια και στις δυο περιπτώσεις και ίση με 80% περίπου και οφείλεται στην παρουσία ιόντων H<sup>+</sup> στα χαμηλά pH, και αντίθετα στην παρουσία OH<sup>-</sup> σε υψηλά pH. Σε χαμηλά pH αυξάνεται το θετικό δυναμικό της επιφάνειας του στερεού, με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη ηλεκτροστατική έλξη ανάμεσα στην επιφάνεια και τα αρνητικά φορτισμένα φωσφορικά ιόντα. Αντίθετα σε υψηλές τιμές του pH μειώνεται η ηλεκτροστατική έλξη ανάμεσα στην επιφάνεια και τα φωσφορικά ιόντα λόγω του ανταγωνισμού για τις θέσεις προσρόφησης μεταξύ φωσφορικών ιόντων και OH<sup>-</sup>.

Κάτι ακόμα που παρατηρείται από το Διάγραμμα 4.1 είναι η πολύ μικρή έως αμελητέα επίδραση της παρουσίας του εξασθενούς χρωμίου στην προσρόφηση των

φωσφορικών ιόντων. Αυτό συμπεραίνεται από την σχετική ταύτιση των δύο γραφημάτων και οφείλεται στην αρκετά μεγαλύτερη συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων (9 ppm) από τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου (250 ppm). Θεωρητικά αν οι εξεταζόμενες συγκεντρώσεις των φωσφορικών και των χρωμικών είχαν μικρότερη διαφορά θα αναμενόταν μείωση της προσρόφησης των φωσφορικών ιόντων λόγω του ισχυρότερου ανταγωνισμού των δύο εξεταζόμενων ιόντων ως προς τις θέσεις προσρόφησης αλλά και λόγω του μειωμένου θετικού δυναμικού της επιφάνειας του στερεού (Antelo et al., 2007).

Έγινε ακόμη προσπάθεια να προσδιοριστεί η επιρροή της παρουσίας των φωσφορικών ιόντων κατά την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου σε οφιολιθικό έδαφος. Υπολογίστηκε έτσι η προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου στην επιφάνεια του στερεού ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στο δείγμα, η οποία μεταβαλλόταν από 1 mg/L έως 10 mg/L. Παρουσιάζονται λοιπόν παρακάτω τα αποτελέσματα εκφρασμένα σε mg χρωμικών ιόντων ανά kg στερεού εδάφους για δύο τιμές του pH (3 και 7).



**Διαγραμμα 4.2.** Προσρόφηση Cr(VI) σε οφιολιθικό έδαφος συναρτήσει της συγκέντρωσης των φωσφορικών, για τιμές pH 3 και 7.

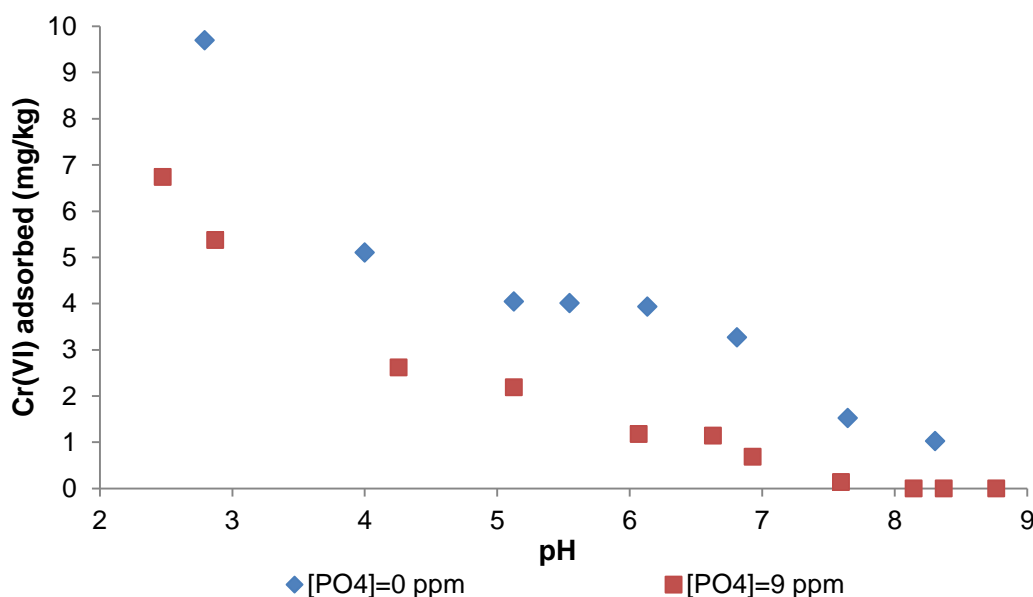
Αυτό που εύκολα γίνεται αντιληπτό από το διάγραμμα είναι ότι για όλες τις τιμές της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου για pH ίσο με 7 είναι πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη για τιμή του pH ίση με 3. Αυτή η διαφορά φτάνει από 70% για συσκέτρωση φωσφορικών 10 mg/L έως και 80% για συσκέτρωση 1 mg/L.

Κάτι άλλο που επίσης παρατηρείται είναι η αλλαγή στη συμπεριφορά του εξασθενούς χρωμίου αν συγκριθούν τα γραφήματα για τις δύο διαφορετικές τιμές του pH. Για τιμή του pH ίση με 3 η προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου μειώνεται σταδιακά με την αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών

ιόντων και η μείωση αυτή φτάνει το 36%. Η μεταβολή αυτή στην προσρόφηση του χρωμίου οφείλεται στον ανταγωνισμό των δύο ειδών ιόντων για τις θέσεις προσρόφησης και από το μειωμένο θετικό δυναμικό της επιφάνειας (Antelo et al., 2007). Από την άλλη φαίνεται ότι για pH ίσο με 7 η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων δεν επηρεάζει την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου. Έτσι για όλες τις συγκεντρώσεις των φωσφορικών η προσροφημένη ποσότητα του χρωμίου μοιάζει να παραμένει σταθερή.

Αυτή η διαφορά στη συμπεριφορά του χρωμίου οφείλεται στο γεγονός ότι σε χαμηλές τιμές του pH, λόγω της αυξημένης παρουσίας  $H^+$  στο διάλυμα, ευνοείται η διαδικασία της προσρόφησης των ανιόντων του χρωμίου από την επιφάνεια, η οποία διαθέτει αυξημένο θετικό δυναμικό. Λογικό όμως είναι ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων η προσρόφηση των χρωμικών μειώνεται λόγω του ανταγωνισμού. Αντιθέτως σε υψηλές τιμές του pH η διαδικασία της προσρόφησης παρεμποδίζεται από την παρουσία  $OH^-$  στο διάλυμα, που μειώνει το θετικό δυναμικό της επιφάνειας και αυξάνει τον ανταγωνισμό για τις θέσεις προσρόφησης. Ταυτόχρονα η παρουσία των φωσφορικών αυξάνει τον ανταγωνισμό για τις θέσεις προσρόφησης και λόγω της αρκετά μεγαλύτερης συγκέντρωσής τους στο διάλυμα προκαλείται σταθερή προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου σε όλο το εύρος συγκεντρώσεών τους. Φαίνεται έτσι ότι το pH έχει μεγαλύτερη επίδραση στη διαδικασία της προσρόφησης συγκριτικά με την παρουσία των φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα.

Μελετήθηκε επίσης η επίδραση του pH στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου σε οφιολιθικό έδαφος με και χωρίς την παρουσία φωσφορικών ιόντων στο δείγμα. Η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου ήταν 250 ppb και των φωσφορικών ιόντων 9 ppm. Από τα αποτελέσματα που λήφθηκαν προέκυψε το παρακάτω διάγραμμα.



**Διαγραμμα 4.3.** Προσρόφηση Cr(VI) (250 ppb) σε οφιολιθικό έδαφος συναρτήσεϊ του pH, με και χωρίς την παρουσία φωσφορικών (9 ppm).

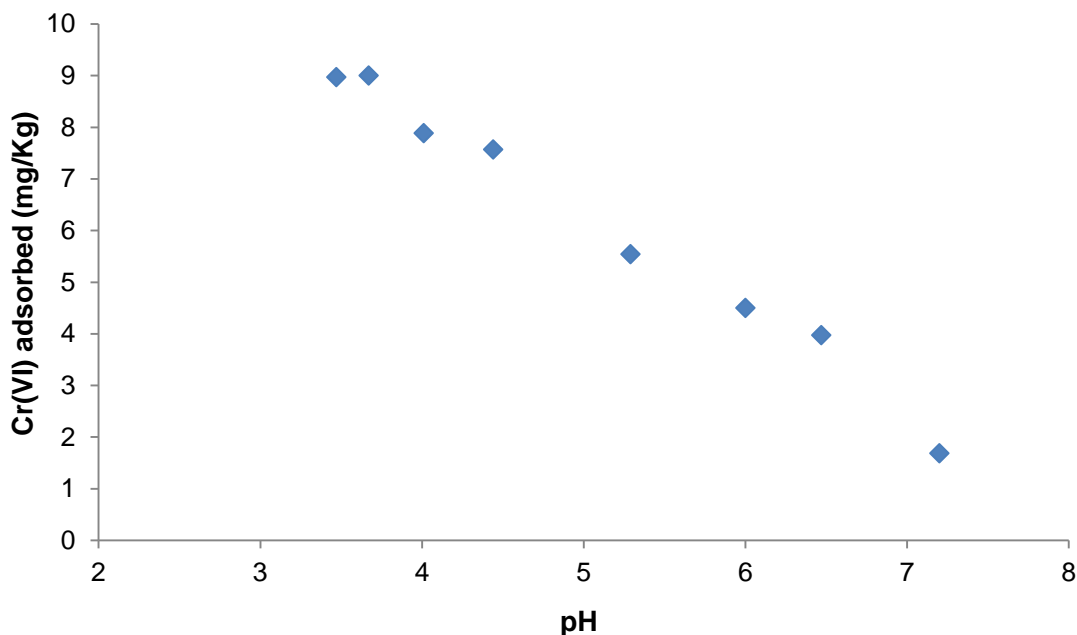
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Διαγράμματος 4.3 η τιμή του pH επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου σε οφιολιθικό έδαφος. Συμπεραίνεται ότι καθώς αυξάνεται το pH σημειώνεται σημαντική μείωση στην προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου. Πιο συγκεκριμένα για τιμή του pH ίση με 2,5 η προσρόφηση ανέρχεται σε 6,7 mg/kg και μειώνεται σταδιακά μέχρι που ουσιαστικά σταματάει για pH μεγαλύτερο του 7,5. Ανάμεσα στις τιμές pH 2,5 και 7 η μείωση φτάνει το ποσοστό του 90%. Η μείωση αυτή οφείλεται στους ίδιους λόγους με τους οποίους δικαιολογήθηκε η επίδραση του pH στην προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων.

## 4.2. Προσρόφηση Cr(VI) στον αιματίτη

### 4.2.1. Επίδραση του pH

Στην μελέτη που πραγματοποιήθηκε σχετικά με την επίδραση του pH στην προσρόφηση του Cr(VI) στον αιματίτη, αποδείχθηκε ότι αύξηση στην τιμή του pH οδηγεί σε μείωση της προσροφημένης ποσότητας του Cr(VI).

Παρατηρείται λοιπόν ότι για χαμηλές τιμές του pH η προσροφημένη συγκέντρωση του Cr(VI) είναι υψηλή (9 mg/kg για pH 3,5), ενώ όταν η τιμή του pH φτάσει σε υψηλότερες τιμές έχουμε αισθητή μείωση στην προσροφημένη συγκέντρωση (1,7 mg/kg για pH 7) της τάξεως του 81%. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.4 εκφρασμένα σε μονάδες mg χρωμίου ανά kg στερεού υλικού.

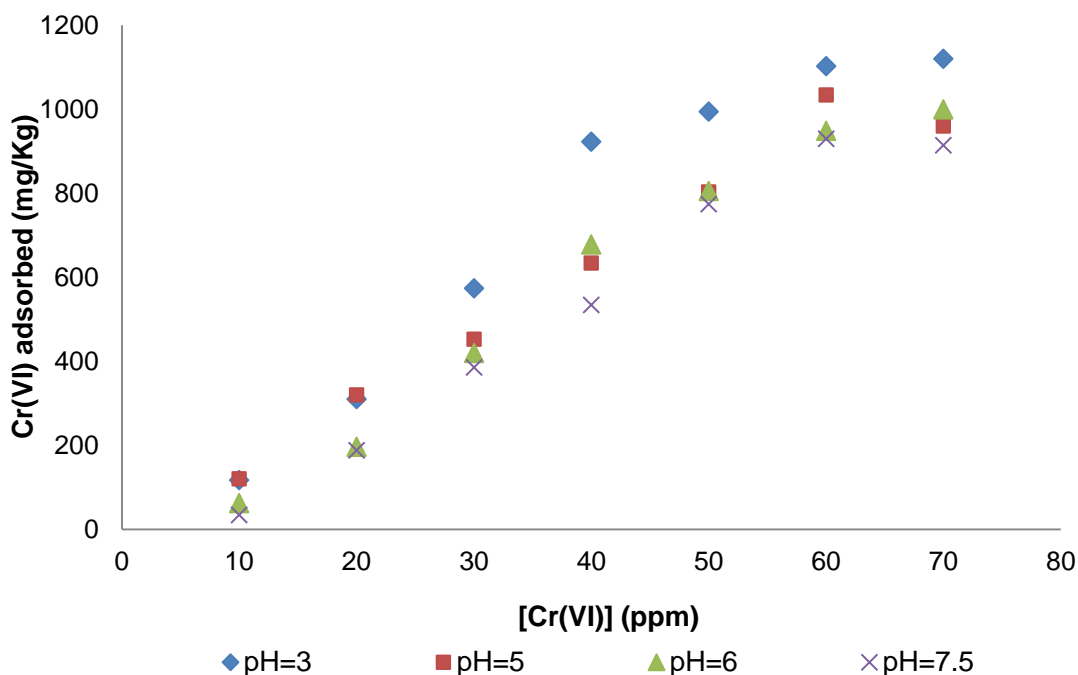


**Διάγραμμα 4.4.** Προσρόφηση Cr(VI) στον αιματίτη συναρτήσει του pH (mg/kg).

Τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τις αντίστοιχες μελέτες των Adegoke et al. (2012), Ajouyed et al. (2010) και Singh et al. (1993), στις οποίες υποστηρίχτηκε ότι με την αύξηση του pH του διαλύματος παρατηρείται σημαντική μείωση της προσροφημένης ποσότητας του εξασθενούς χρωμίου. Η μείωση αυτή οφείλεται στο ότι σε χαμηλές τιμές του pH υπάρχει αυξημένη παρουσία ιόντων  $H^+$ , η οποία αυξάνει το θετικό φορτίο της επιφάνειας προσρόφησης, με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη ηλεκτροστατική έλξη ανάμεσα στην επιφάνεια και τα αρνητικά φορτισμένα χρωμικά ιόντα. Αντίθετα σε υψηλότερες τιμές του pH αυξάνουν τα σημεία της επιφάνειας με αρνητικό φορτίο, άρα και η ηλεκτροστατική απώθηση ανάμεσα στην επιφάνεια και τα χρωμικά ιόντα, όπως επίσης αυξάνει και ο ανταγωνισμός για τις θέσεις της επιφάνειας προσρόφησης μεταξύ των  $OH^-$  και των ανιόντων χρωμίου.

#### 4.2.2. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI)

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στη διαδικασία της προσρόφησης του διερευνήθηκε σε ένα εύρος τιμών της συγκέντρωσης από 10 mg/L έως 70 mg/L για διαφορετικές τιμές του pH. Τα αποτελέσματα για τέσσερις διαφορετικές τιμές του pH (3, 5, 6 και 7,5) παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



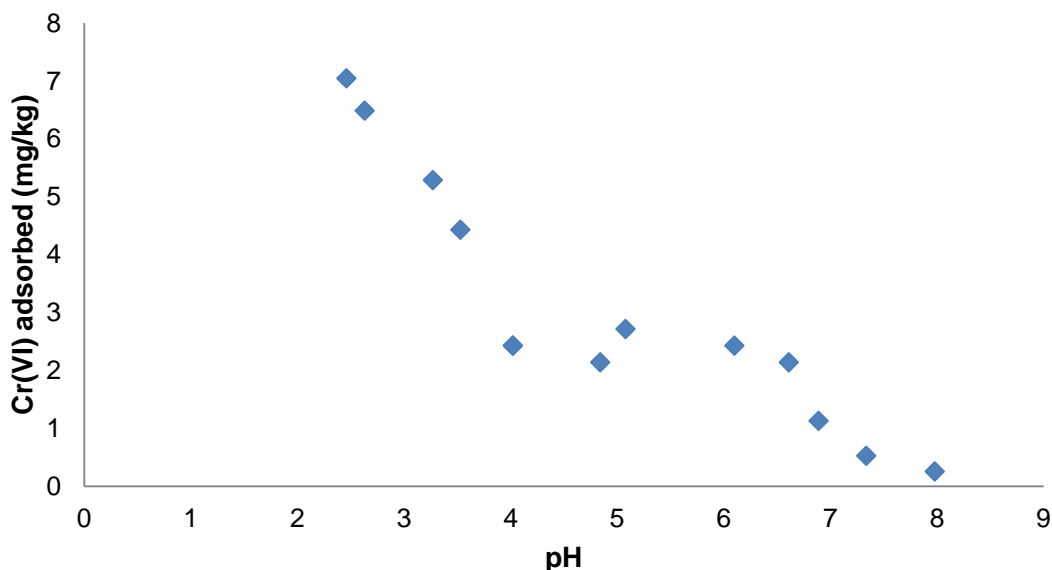
**Διάγραμμα 4.5.** Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) κατά την προσρόφησης του στον αιματίτη.

Όπως φαίνεται η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου προκαλεί αύξηση της προσροφημένης ποσότητας του χρωμίου για όλες τις τιμές

του pH. Η μη εμφάνιση πλατό στο διάγραμμα υποδηλώνει ότι ο αιματίτης δεν έχει κορεστεί ως προς την προσροφητική ικανότητά του. Αν υπήρχε κορεσμός του αιματίτη η προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου θα παρέμενε σταθερή ανεξάρτητα από τη μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου (θα υπήρχε δημιουργία πλατό). Για παράδειγμα στη μελέτη των Adegoke et al. (2012) παρατηρείται κορεσμός ως προς την προσροφητική ικανότητα του αιματίτη, αφού μετά την επίτευξη μίας συγκεκριμένης αρχικής συγκέντρωσης των χρωμικών ιόντων (20 mg/L) η μεταβολή της προσροφημένης ποσότητας παραμένει ανεπηρέαστη από την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης στο διάλυμα.

#### 4.2.3. Ανταγωνιστική προσρόφηση φωσφορικών και Cr(VI) στον αιματίτη

Αφού μελετήθηκε ξεχωριστά η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου και των φωσφορικών ιόντων στην επιφάνεια του αιματίτη, έγινε προσπάθεια να προσδιοριστεί η ανταγωνιστική προσρόφηση των δύο διαφορετικών ιόντων στο υλικό. Στο σημείο αυτό να επισημανθεί πως η προσροφητική ικανότητα του αιματίτη σε φωσφορικά δεν κατέστη δυνατό να προσδιοριστεί λόγω προβλημάτων που δημιουργούνταν κατά τη μέτρηση των φωσφορικών εξαιτίας του έντονου κόκκινου χρωματισμού του διαλύματος από τον αιματίτη. Έτσι στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου από τη συνολική συγκέντρωση των 250 ppb, που προστέθηκαν στο διάλυμα, εκφρασμένη σε mg χρωμίου ανά kg στερεού υλικού ως συνάρτηση του pH με ταυτόχρονη παρουσία στο διάλυμα συγκέντρωσης 9 ppm φωσφορικών ιόντων.



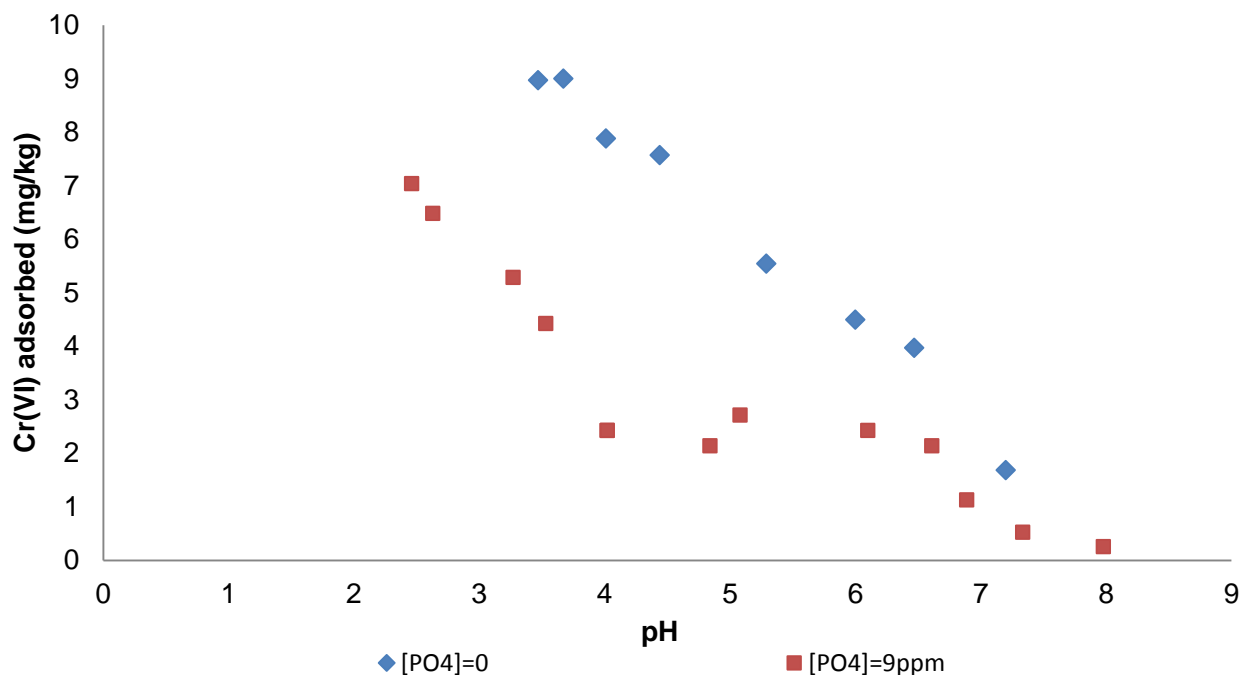
**Διάγραμμα 4.6.** Προσρόφηση του Cr(VI) στον αιματίτη συναρτήσει του pH με ταυτόχρονη παρουσία φωσφορικών.

Είναι εμφανές ότι το εξασθενές χρώμιο παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά σχετικά με τη μεταβολή του pH, τόσο όταν στο διάλυμα υπάρχει συγκέντρωση



φωσφορικών, όσο και όταν στο διάλυμα υπάρχουν μόνο χρωμικά ιόντα. Αυτό φαίνεται από τη μείωση που παρουσιάζει η προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου καθώς αυξάνεται το pH και στις δύο περιπτώσεις. Ο λόγος που σημειώνεται αυτή η μείωση έχει διατυπωθεί από τους Adegoke et al. (2012), Ajouyed et al. (2010) και Singh et al. (1993) και έχει αναλυθεί παραπάνω.

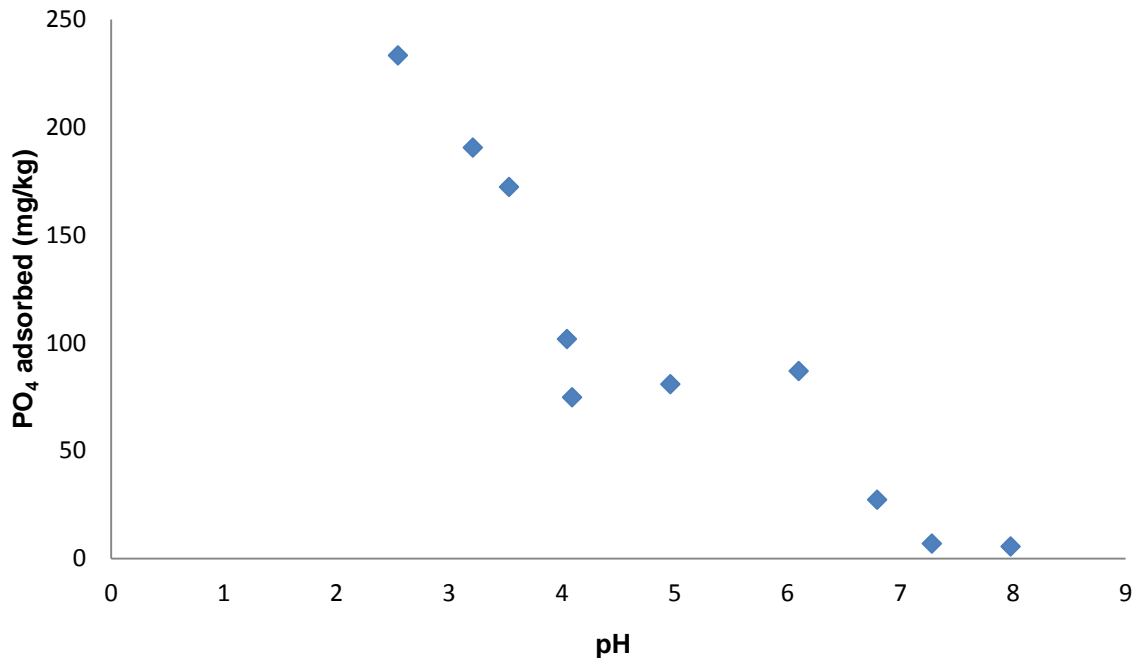
Η διαφορά ανάμεσα στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου με ταυτόχρονη παρουσία φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα και στην ίδια διαδικασία μόνο με χρωμικά ιόντα φαίνεται από τη σύγκριση των αντίστοιχων διαγραμμάτων (Διάγραμμα 4.4 και 4.6). Παρατηρείται λοιπόν ότι η προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου είναι μειωμένη στην περίπτωση της ταυτόχρονης παρουσίας χρωμικών και φωσφορικών ιόντων σε σχέση με την προσρόφηση του χρωμίου από διάλυμα χωρίς φωσφορικά ιόντα. Η διαφορά αυτή γίνεται περισσότερο κατανοητή από το παρακάτω διάγραμμα, όπου εμφανίζονται και οι δύο περιπτώσεις.



**Διάγραμμα 4.7.** Προσρόφηση του Cr(VI) στον αιματίτη συναρτήσει του pH με και χωρίς την παρουσία φωσφορικών στο διάλυμα.

Παρατηρείται έτσι ότι για όλες τις τιμές του pH η παρουσία των φωσφορικών ιόντων επιδρά στη διαδικασία της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στον αιματίτη. Η μείωση της προσροφημένης ποσότητας του εξασθενούς χρωμίου οφείλεται κατά κύριο λόγο σε δύο παράγοντες σύμφωνα με τους Antelo et al. (2007). Ο πρώτος είναι ο περιορισμένος αριθμός των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του ορυκτού και ο δεύτερος είναι ότι με την προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων μειώνεται το θετικό δυναμικό της επιφάνειας της προσρόφησης με αποτέλεσμα τη μείωση της ηλεκτροστατικής έλξης ανάμεσα στην επιφάνεια και τα αρνητικά φορτισμένα χρωμικά ιόντα. Όπως γίνεται αντιληπτό από το κοινό

διάγραμμα των δύο διαδικασιών (Διάγραμμα 4.7), η μείωση της προσρόφησης είναι αρκετά σημαντική για όλες τις τιμές του pH. Χαρακτηριστικά για τιμή του pH ίση με 5 η μείωση ανέρχεται σε 51%, ενώ για τιμή του pH ίση με 4 η μείωση είναι της τάξεως του 70%.

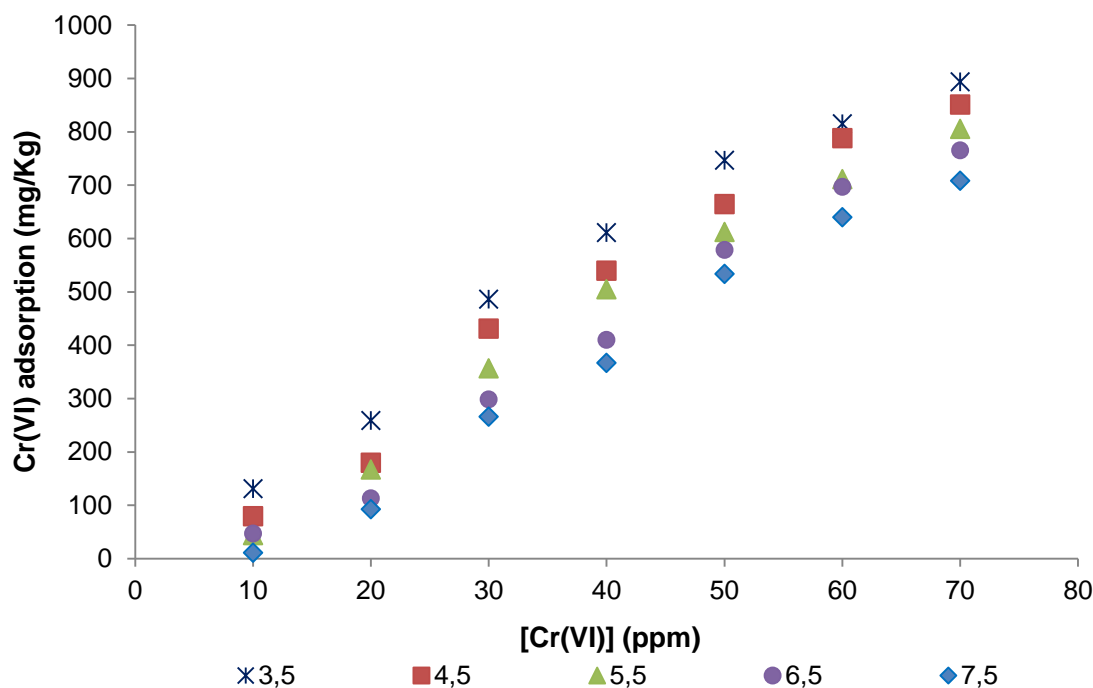


**Διάγραμμα 4.8.** Προσρόφηση των φωσφορικών στον αιματίτη συναρτήσει του pH με ταυτόχρονη παρουσία Cr(VI) (250 ppb).

Στο Διάγραμμα 4.8 παρουσιάζεται η προσροφημένη ποσότητα των φωσφορικών ιόντων ως συνάρτηση του pH όταν το διάλυμα περιέχει και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου (250ppb). Παρατηρείται ότι η διαδικασία της προσρόφησης των φωσφορικών ιόντων παρουσιάζει ομοιότητες με την αντίστοιχη των χρωμικών ιόντων, αφού εμφανίζουν την ίδια συμπεριφορά σε ενδεχόμενη μεταβολή του pH του διαλύματος (Dimirkou et al., 2002). Έτσι καθώς αυξάνεται η τιμή του pH του διαλύματος μειώνεται η προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων.

Σημαντική επίσης είναι η επίδραση της ύπαρξης της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στο διάλυμα καθώς μειώνεται η προσροφημένη ποσότητα των φωσφορικών ιόντων σε σχέση με την αντίστοιχη διαδικασία, στην οποία στο διάλυμα δεν περιέχεται ποσότητα χρωμικών ιόντων.

Έγινε προσπάθεια επίσης να προσδιοριστεί η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στη διαδικασία της προσρόφησης των χρωμικών και φωσφορικών ιόντων στην επιφάνεια του αιματίτη, όταν στο διάλυμα περιέχονται και τα δύο είδη διαφορετικών ιόντων. Τα αποτελέσματα της παραπάνω έρευνας φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα, όπου παρουσιάζεται η προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσής του (Διάγραμμα 4.9).



**Διάγραμμα 4.9.** Προσρόφηση Cr(VI) στον αιματίτη συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσής του με ταυτόχρονη παρουσία φωσφορικών (mg/kg).

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου μελετήθηκε σε ένα εύρος τιμών από 10 mg/L έως 70 mg/L και για πέντε τιμές του pH (3,5, 4,5, 5,5, 6,5 και 7,5). Όπως αποτυπώνεται από το Διάγραμμα 4.9 η συμπεριφορά που ακολουθεί το χρώμιο σε μία ενδεχόμενη αύξηση της αρχικής συγκέντρωσής του είναι η ίδια με αυτή που είχε όταν το διάλυμα δεν περιείχε συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων. Φαίνεται έτσι ότι για όλες τις τιμές του pH η προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσής του, και επίσης όπως είναι λογικό για την ίδια τιμή της αρχικής συγκέντρωσης η προσροφημένη ποσότητα μειώνεται με την αύξηση της τιμής του pH. Από το διάγραμμα δεν είναι εμφανής η δημιουργία πλατό για καμία τιμή του pH, κάτι που υποδηλώνει ότι ο αιματίτης δεν έχει φτάσει σε στάδιο κορεσμού.

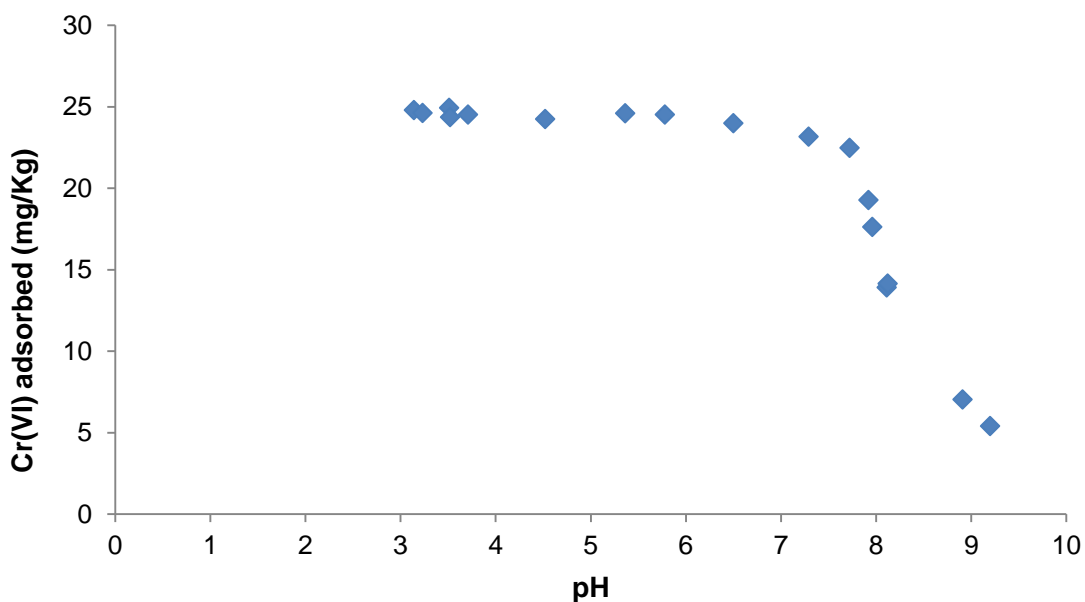
Σημαντική είναι ακόμη η επίδραση της παρουσίας των φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα. Η επίδραση αυτή γίνεται ευκολότερα κατανοητή αν γίνει η σύγκριση μεταξύ του Διαγράμματος 4.5 και του Διαγράμματος 4.9, καθώς στο πρώτο παρουσιάζεται η προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσής του χωρίς την παρουσία φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα, ενώ στο δεύτερο με την παρουσία των φωσφορικών ιόντων. Παρατηρείται λοιπόν ότι στην περίπτωση που στο διάλυμα υπάρχει συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων η προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου είναι αισθητά μειωμένη σε σχέση με την περίπτωση που το διάλυμα περιέχει μόνο χρωμικά ιόντα. Η σύγκριση

αυτή απαιτεί βέβαια σταθερές τις υπόλοιπες συνθήκες, δηλαδή την τιμή του pH και την αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Για παράδειγμα για pH ίσο με 7,5 και αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 70 mg/L η μείωση είναι περίπου 22%, αφού η προσροφημένη ποσότητα μειώνεται από 914 mg/kg σε 709 mg/kg. Αντίστοιχα για το ίδιο pH αλλά για αρχική συγκέντρωση ίση με 40 mg/L η μείωση φτάνει το 31% περίπου. Τα αίτια αυτής της πτώσης της προσροφημένης ποσότητας έχουν αναλυθεί από τους Antelo et al. (2007) και είναι η μικρή διαθεσιμότητα των θέσεων προσρόφησης και η μειωμένη ηλεκτροστατική έλξη ανάμεσα στην επιφάνεια και τα χρωμικά ιόντα λόγω του μειωμένου θετικού δυναμικού της επιφάνειας.

### 4.3. Προσρόφηση Cr(VI) στον γκαιίτη

#### 4.3.1. Επίδραση του pH

Η επιρροή που έχει η τιμή του pH του διαλύματος στη διαδικασία της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου μελετήθηκε και για την επιφάνεια του γκαιίτη. Τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα, στο οποίο αποτυπώνεται η προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου ως συνάρτηση του pH, το οποίο κυμαινόταν σε ένα εύρος τιμών από 3 έως 9.



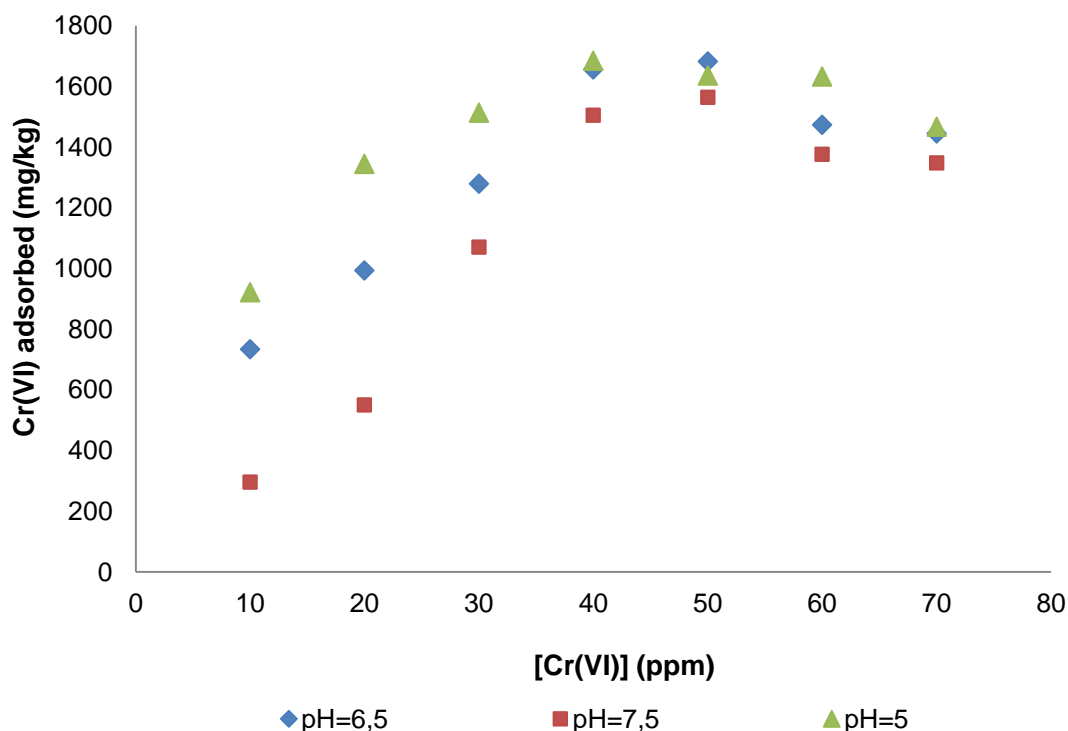
**Διάγραμμα 4.10.** Προσρόφηση Cr(VI) στον γκαιίτη συναρτήσει του pH.

Η ποσότητα του προσροφημένου εξασθενούς χρωμίου είναι εκφρασμένη σε mg χρωμίου ανά kg στερεού υλικού. Φαίνεται έτσι ότι για τιμές του pH μέχρι και σχεδόν 7 ο γκαιίτης καταφέρνει να προσροφήσει όλη την ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου, που υπήρχε στο διάλυμα. Όταν όμως η τιμή του pH γίνει μεγαλύτερη από 7 παρατηρείται μία απότομη πτώση στην προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου, τέτοια ώστε για pH ίσο με 9 η ποσότητα του χρωμίου που προσροφήθηκε

να είναι μόλις το 20% περίπου της συνολικής ποσότητας. Κάτι που επίσης παρατηρείται και έχει ιδιαίτερη σημασία είναι πως η προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου για τιμές του pH κοντά στο 9 είναι αρκετά σημαντικές. Αυτό υποδηλώνει ότι ο προσροφητής, δηλαδή ο γκαιίτης, έχει αρκετά υψηλό σημείο μηδενικού φορτίου (PZC), κάτι που έχει ήδη σχολιαστεί από υπάρχουσες μελέτες των Abdel-Samad και Watson (1997) και Mesuere και Fish (1992).

#### 4.3.2. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI)

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στη διαδικασία της προσρόφησης του διερευνήθηκε σε ένα εύρος τιμών της συγκέντρωσης από 10 mg/L έως 70 mg/L για διαφορετικές τιμές του pH. Τα αποτελέσματα για τρεις διαφορετικές τιμές του pH (5, 6,5 και 7,5) παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



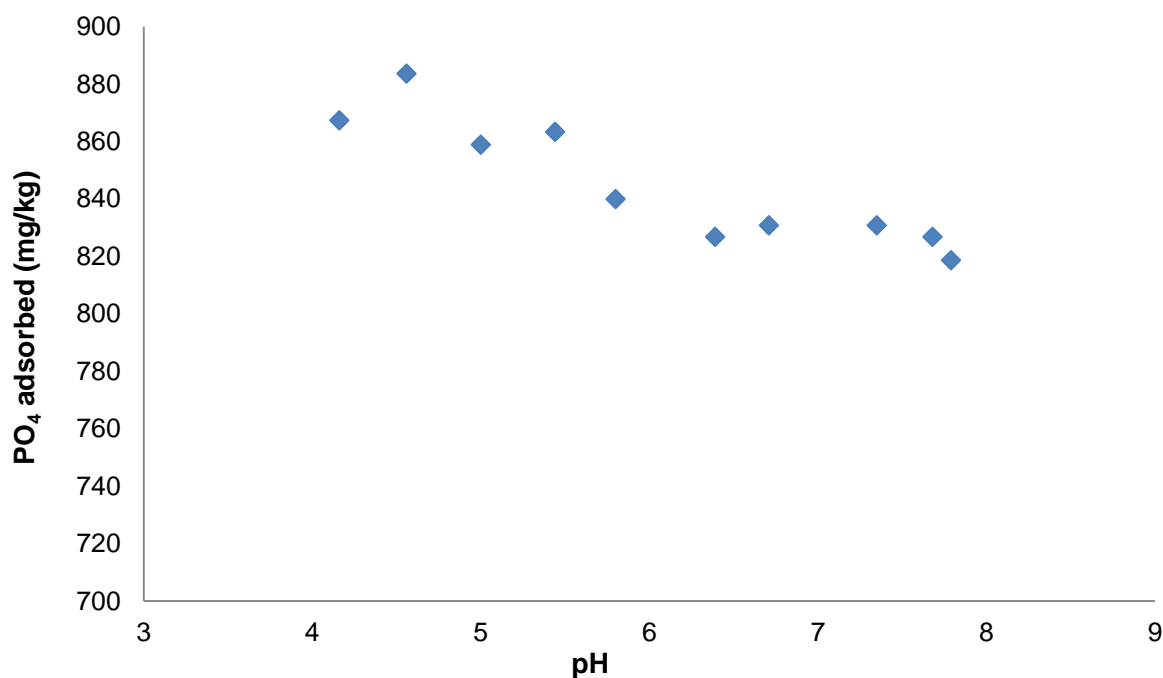
**Διάγραμμα 4.11.** Προσρόφηση Cr(VI) στον γκαιίτη συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI).

Από το διάγραμμα φαίνεται ότι για αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου έως 40 mg/L, αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης συνεπάγεται αύξηση στην προσροφημένη ποσότητα των χρωμικών ιόντων. Επίσης, για συγκεκριμένη αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου έχουμε μείωση της ποσότητας που προσροφήθηκε καθώς αυξάνεται το pH του διαλύματος. Όταν όμως η αρχική συγκέντρωση του χρωμίου γίνει μεγαλύτερη από 40 mg/L, παρατηρείται στο διάγραμμα η δημιουργία πλάτος. Αυτό σημαίνει ότι σε μία ενδεχόμενη αύξηση στην αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου η προσροφημένη ποσότητά του

παραμένει ανεπηρέαστη. Έτσι υποδηλώνεται ότι έχει επέλθει ο κορεσμός για το υλικό, αφού όσο και να αυξηθεί η αρχική συγκέντρωση του χρωμίου δεν μεταβάλλεται η ποσότητα που προσροφάται από την επιφάνεια του ορυκτού.

#### 4.3.3. Ανταγωνιστική προσρόφηση φωσφορικών και Cr(VI) στον γκαιίτη

Πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων με σκοπό τον προσδιορισμό του βαθμού επίδρασης του pH στη διαδικασία της προσρόφησης των φωσφορικών ιόντων στην επιφάνεια του γκαιίτη. Τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα σε μονάδες mg φωσφορικών ιόντων ανά kg προσροφητή.



**Διάγραμμα 4.12.** Προσρόφηση φωσφορικών (9 ppm) στον γκαιίτη συναρτήσεως του pH.

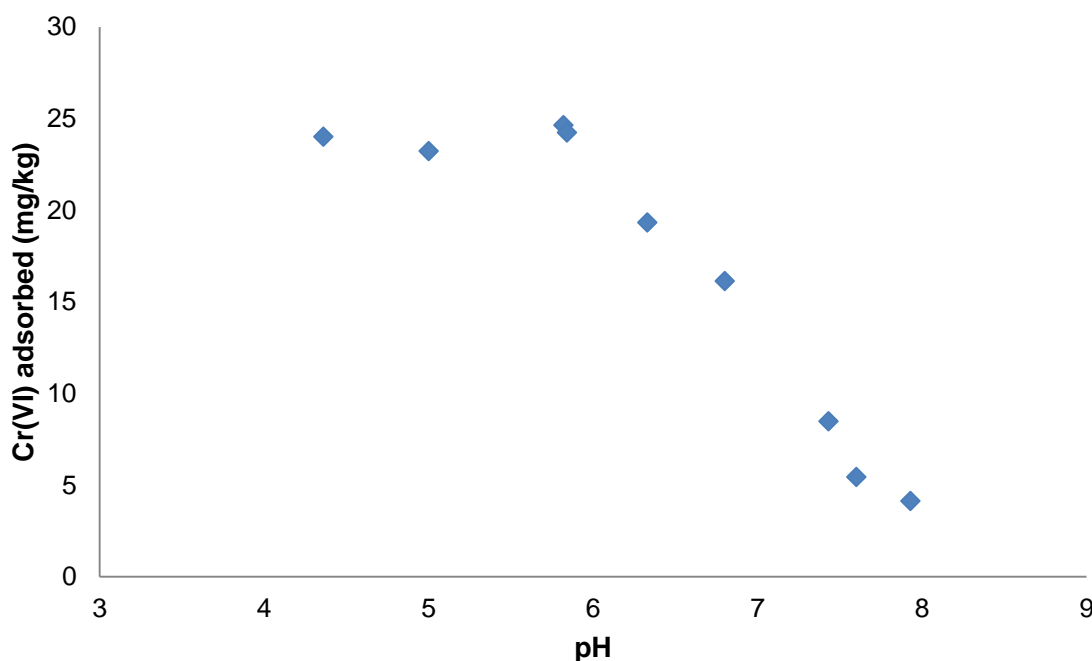
Από το διάγραμμα συμπεραίνεται ότι τα φωσφορικά ιόντα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με το εξασθενές χρώμιο όσον αφορά την επίδραση του pH στην προσρόφησή τους στον γκαιίτη. Αυτό γιατί καθώς αυξάνεται το pH του διαλύματος έχουμε μείωση της προσροφημένης ποσότητας, και συγκεκριμένα από 883 mg/kg για pH ίσο με 4,5 σε 818 για τιμή του pH ίση με 7,8 (μείωση ίση με 7%). Η μείωση αυτή οφείλεται στους ίδιους λόγους για τους οποίους σημειώνεται η αντίστοιχη μείωση στο εξασθενές χρώμιο.

Γίνεται αντιληπτό βέβαια ότι η μεταβολή αυτή είναι πολύ μικρότερη από τη μείωση που παρατηρήθηκε στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου, η οποία ήταν αποτέλεσμα της αύξησης του pH. Η διαφορά αυτή οφείλεται στη μεγάλη συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων (9 ppm) που προστέθηκαν στο διάλυμα, σε αντίθεση με την αρκετά μικρότερη συγκέντρωση των χρωμικών ιόντων (250 ppb) στην αντίστοιχη σειρά πειραμάτων. Είναι λογικό λοιπόν η μεταβολή του pH να μην

έχει την ίδια επίδραση στα δύο διαφορετικά είδη ιόντων, και έτσι στην περίπτωση των φωσφορικών η επιρροή του pH μπορεί να θεωρηθεί ακόμη και αμελητέα.

Έπειτα από τη μελέτη της προσροφητικής κανότητας του γκαιίτη για τα δύο διαφορετικά είδη ιόντων ξεχωριστά, μελετήθηκε και η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου αλλά και των φωσφορικών ιόντων στην περίπτωση που περιέχονται σε κοινό διάλυμα. Ερευνήθηκε λοιπόν ο βαθμός της επίδρασης των ίδιων παραγόντων στη διαδικασία της προσρόφησης, δηλαδή του pH και της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου, όπως αυτοί αναλύθηκαν παραπάνω.

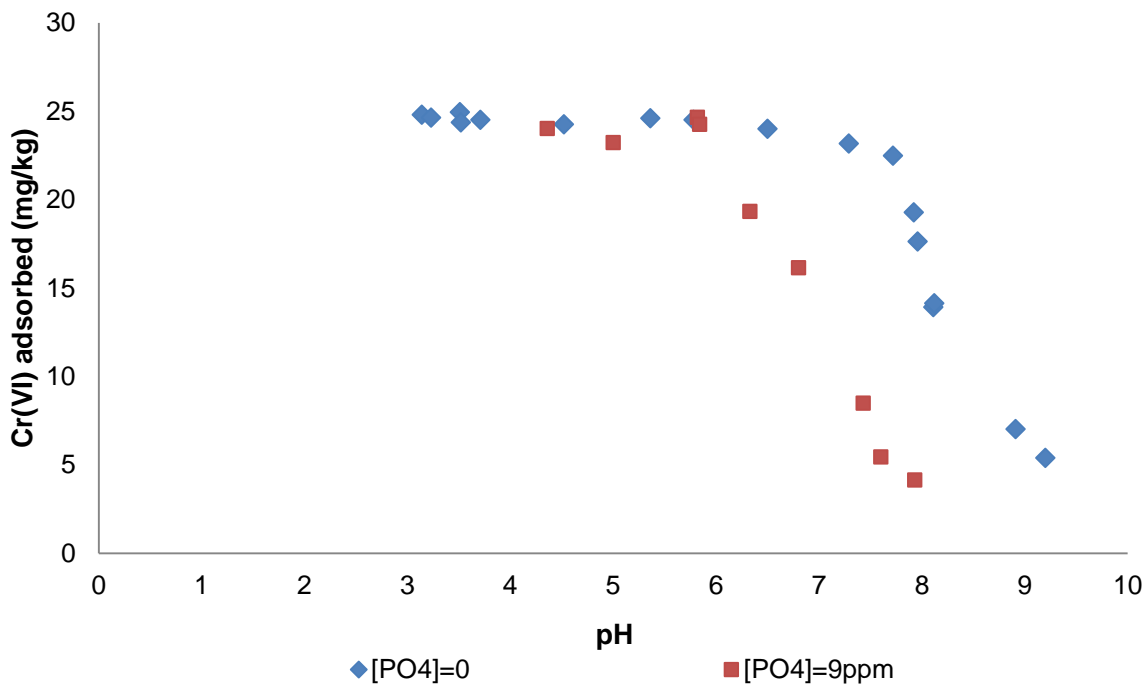
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου ως συνάρτηση του pH σε μονάδες mg χρωμίου ανά kg γκαιίτη, στην περίπτωση όμως που το διάλυμα περιείχε και σταθερή συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων και ίση με 9 ppm.



**Διάγραμμα 4.13.** Προσρόφηση του Cr(VI) στον γκαιίτη συναρτήσει του pH με ταυτόχρονη παρουσία φωσφορικών.

Όπως είναι εμφανές από το παραπάνω διάγραμμα η παρουσία της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων δεν μεταβάλλει ουσιαστικά τη συμπεριφορά που έχει το εξασθενές χρώμιο στη διαδικασία της προσρόφησης του στην επιφάνεια του γκαιίτη, όταν μεταβάλλεται η τιμή του pH του διαλύματος. Παρατηρείται λοιπόν ότι για τιμές του pH μικρότερες του 6 η προσρόφηση είναι αρκετά σημαντική, ενώ για μεγαλύτερες τιμές του pH σημειώνεται απότομη μείωση στην προσροφημένη ποσότητα. Σε σύγκριση έτσι με τη συμπεριφορά που είχε το εξασθενές χρώμιο όταν δεν υπήρχε η παρουσία των φωσφορικών ιόντων, συμπεραίνουμε ότι η διαφορά έγκειται στο σημείο που ξεκινά η απότομη πτώση της προσροφημένης ποσότητας. Αυτό καθώς και οι υπόλοιπες διαφορές στις δύο διαδικασίες φαίνονται καλύτερα στο

παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 4.14), όπου παρουσιάζεται η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του pH με και χωρίς την παρουσία των φωσφορικών ιόντων.

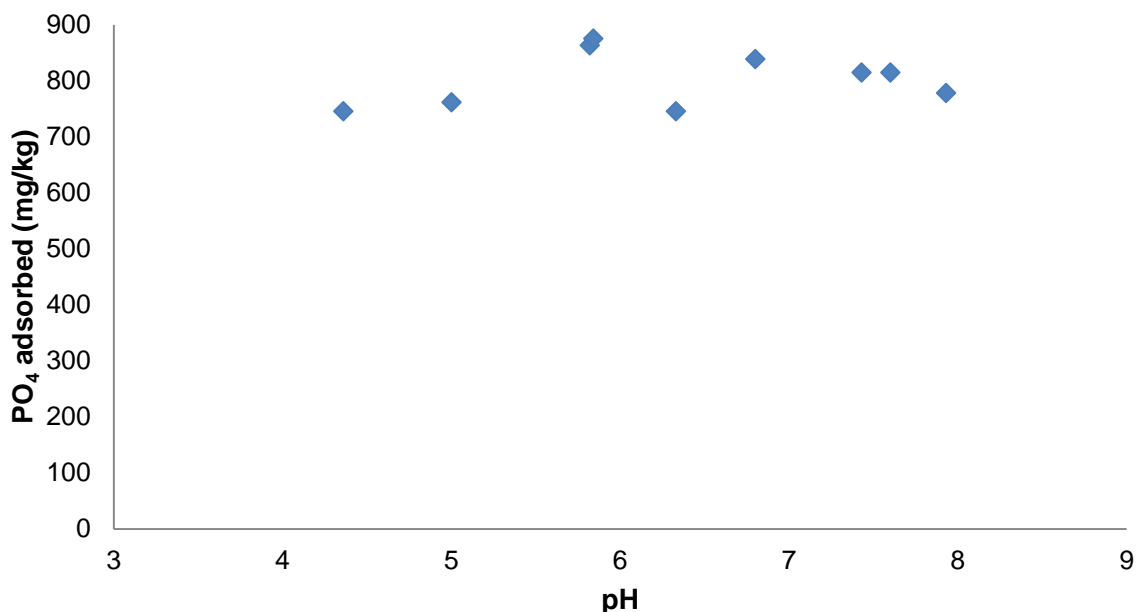


**Διάγραμμα 4.14.** Προσρόφηση του Cr(VI) στον γκαιίτη συναρτήσει του pH με και χωρίς την παρουσία φωσφορικών στο διάλυμα.

Η απότομη μείωση της προσροφημένης ποσότητας του εξασθενούς χρωμίου στην περίπτωση της κοινής παρουσίας του με τα φωσφορικά ιόντα συμβαίνει για pH ίσο με 6, σε αντίθεση με την περίπτωση που στο διάλυμα δεν υπάρχει συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων, όπου η μείωση γίνεται για pH ίσο με 7. Κάτι που επίσης φαίνεται στο διάγραμμα είναι η σημαντική μείωση στην προσροφημένη ποσότητα των χρωμικών ιόντων ανάμεσα στις δύο περιπτώσεις. Πιο συγκεκριμένα για τιμή του pH ίση με 7,5 η μείωση φτάνει το 63% και για pH ίσο με 8 το 82%. Αυτό οφείλεται στη μικρή διαθεσιμότητα των θέσεων προσρόφησης και στο μειωμένο θετικό δυναμικό της επιφάνειας από την προσρόφηση των αρνητικά φορτισμένων φωσφορικών ιόντων (Antelo et al, 2007). Τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τις μελέτων των Antelo et al. (2007), Yanful et al. (2010), Zhang et al. (2004), Gao και Mucci (2001), Hingston et al. (1971) και Manning και Goldberg (1996).

Έγινε προσπάθεια να προσδιοριστεί η επίδραση της κοινής παρουσίας φωσφορικών και χρωμικών ιόντων στην προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων στην επιφάνεια του γκαιίτη. Δημιουργήθηκε λοιπόν το παρακάτω διάγραμμα που απεικονίζει την προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων στον γκαιίτη ως συνάρτηση του pH, όταν στο διάλυμα υπήρχε και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου (250 ppb).

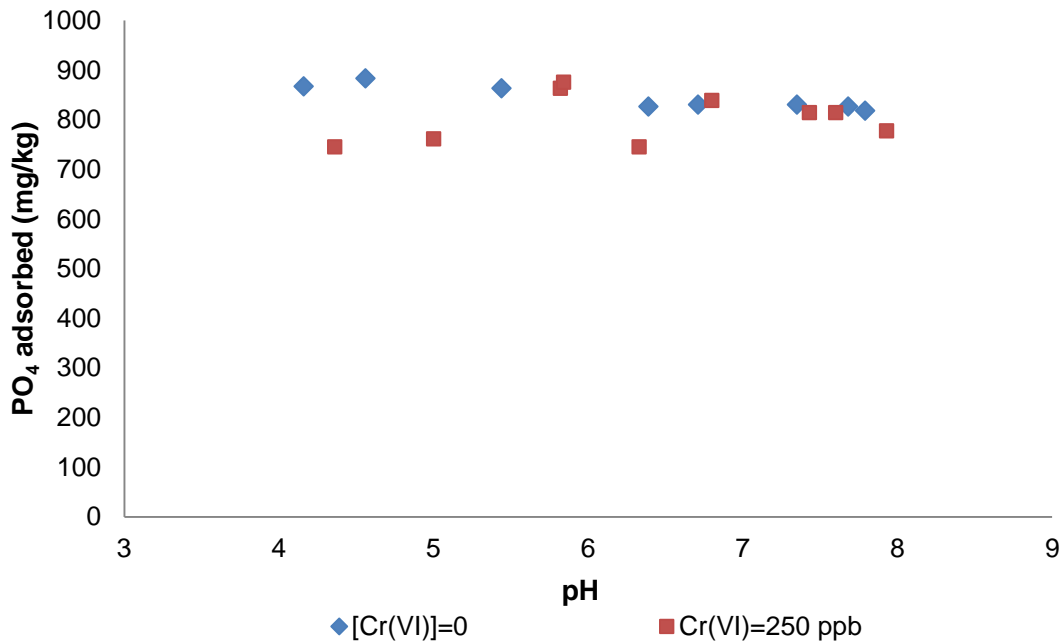




**Διάγραμμα 4.15.** Προσρόφηση των φωσφορικών στον γκαιίτη συναρτήσει του pH με ταυτόχρονη παρουσία Cr(VI) (250 ppb).

Φαίνεται ότι η διαδικασία της προσρόφησης δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή του pH του διαλύματος, κάτι που οφείλεται κυρίως στη μεγάλη συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων που προστέθηκε στο διάλυμα. Η μεγάλη αυτή συγκέντρωση (9 ppm) έτσι δεν επιτρέπει στην τιμή του pH να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό τη διαδικασία της προσρόφησης, κάτι που παρατηρήθηκε στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου λόγω της μικρής συγκέντρωσης των χρωμικών ιόντων (250 ppb).

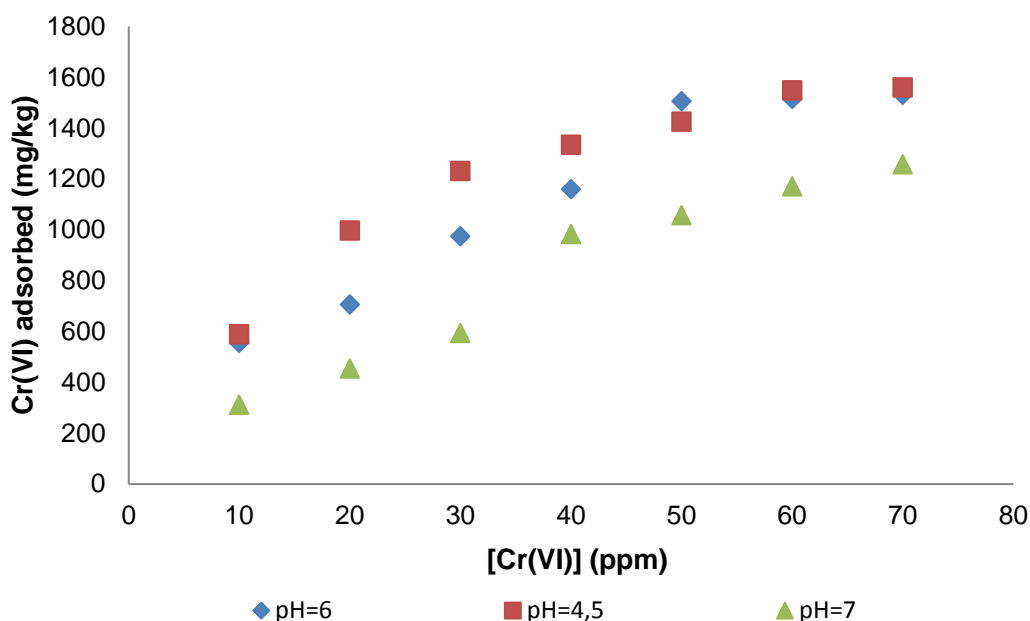
Δημιουργήθηκε ακόμη το κοινό διάγραμμα της προσρόφησης των φωσφορικών ιόντων στην επιφάνεια του γκαιίτη με και χωρίς την παρουσία εξασθενούς χρωμίου στο διάλυμα (Διάγραμμα 4.16).



**Διάγραμμα 4.16.** Προσρόφηση των φωσφορικών στον γκαιίτη συναρτήσει του pH με και χωρίς την παρουσία Cr(VI).

Γίνεται αντιληπτό από το διάγραμμα αυτό που έχει ήδη αναφερθεί, ότι λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων (9 ppm) στο διάλυμα και της αντίστροφα μικρής των χρωμικών (250 ppb) η επίδραση των τελευταίων στη διαδικασία της προσρόφησης των φωσφορικών είναι σχεδόν αμελητέα. Παρατηρείται λοιπόν ότι τα δύο γραφήματα έχουν πολύ μικρές διαφορές μεταξύ τους, γεγονός που συνεπάγεται ελάχιστη μείωση στην προσροφημένη ποσότητα των φωσφορικών ιόντων (10% για τιμή του pH ίση με 6,4). Σε θεωρητικό επίπεδο αν η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων ήταν αρκετά μικρότερη η επιρροή του pH αλλά και της παρουσίας του εξασθενούς χρωμίου στο διάλυμα θα ήταν μεγαλύτερη και θα είχαμε σημαντικότερη μείωση στην προσρόφηση στον γκαιίτη, όπως υποστηρίχτηκε από τους Antelo et al. (2007) και τους Sibanda και Young (1986).

Τέλος επιχειρήθηκε η μελέτη της ανταγωνιστικής προσρόφησης χρωμικών και φωσφορικών ιόντων σχετικά με την επίδραση που έχει η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στη διαδικασία αυτή. Έτσι υπολογίστηκε η προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου σε μονάδες mg χρωμίου ανά kg γκαιίτη ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου, που περιείχε το διάλυμα. Η έρευνα πραγματοποιήθηκε σε ένα εύρος αρχικών συγκεντρώσεων από 10 mg/L έως 70 mg/L και για τρεις διαφορετικές τιμές της κλίμακας του pH (4,5, 6 και 7). Με τον τρόπο αυτό δημιουργήθηκε το παρακάτω διάγραμμα.



**Διάγραμμα 4.17.** Προσρόφηση Cr(VI) στον γκαιτίτη συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσής του με ταυτόχρονη παρουσία φωσφορικών (9 ppm).

Από το Διάγραμμα 4.17 φαίνεται ότι μέχρι το σημείο που η αρχική συγκέντρωση είναι 40 mg/L, η αύξηση της προσροφημένης ποσότητας καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου είναι αρκετά μεγάλη. Στη συνέχεια έχουμε τη δημιουργία πλατό στο διάγραμμα, κάτι που είχε παρατηρηθεί και στο αντίστοιχο διάγραμμα χωρίς την παρουσία φωσφορικών ιόντων (Διάγραμμα 4.11). Αυτό σημαίνει ότι για περαιτέρω αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης η προσροφημένη ποσότητα παραμένει ανεπηρέαστη. Επίσης όπως είναι λογικό για σταθερή αρχική συγκέντρωση η προσρόφηση του χρωμίου μειώνεται με την αύξηση της τιμής του pH.

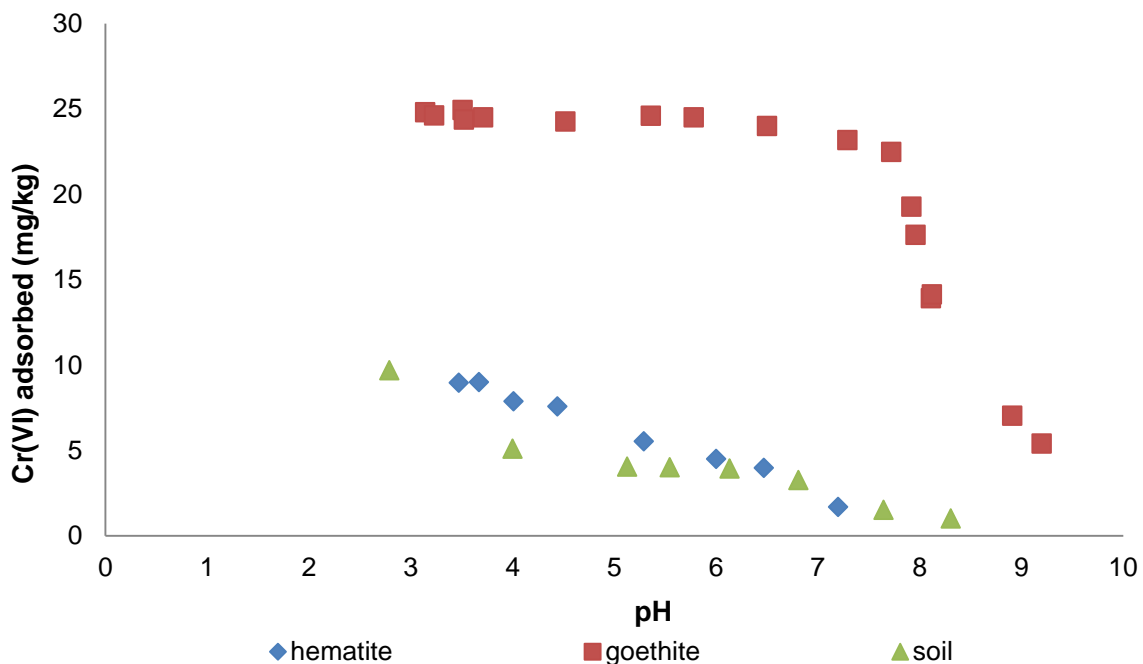
Τέλος, είναι εμφανής η επίδραση της παρουσίας των φωσφορικών ιόντων αν γίνει μία σύγκριση του Διαγράμματος 4.11 και του Διαγράμματος 4.17. Παρατηρείται λοιπόν μία αισθητή μείωση στην προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου στην περίπτωση της κοινής παρουσίας στο διάλυμα χρωμικών και φωσφορικών ιόντων. Τα αίτια αυτής της πτώσης της προσροφημένης ποσότητας έχουν αναλυθεί από τους Antelo et al. (2007) και είναι η μικρή διαθεσιμότητα των θέσεων προσρόφησης και η μειωμένη ηλεκτροστατική έλξη ανάμεσα στην επιφάνεια και τα χρωμικά ιόντα λόγω του μειωμένου θετικού δυναμικού της επιφάνειας από την προσρόφηση των αρνητικά φορτισμένων φωσφορικών ιόντων. Χαρακτηριστικά για τιμή του pH ίση με 7 και αρχική συγκέντρωση ίση με 40 mg/L η μείωση φτάνει το 35% και για pH ίσο με 6 και ίδια αρχική συγκέντρωση το ποσοστό μείωσης είναι 30%.

#### 4.4. Σύγκριση οφιολιθικού εδάφους-αιματίτη-γκαιτίτη

Επιχειρήθηκε τέλος να πραγματοποιηθεί μία σύγκριση της διαδικασίας της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στις διαφορετικές επιφάνειες των ορυκτών, δηλαδή ανάμεσα στα δύο οξείδια του σιδήρου (αιματίτης και γκαιτίτης) και στο οφιολιθικό έδαφος. Η σύγκριση αυτή έγινε πάνω στην επίδραση του pH στην προσρόφηση με και χωρίς την παρουσία συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων και στην επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου για μία τιμή του pH ίση με 7,5. Η τιμή αυτή του pH επιλέχθηκε καθώς αποτελεί μια συνήθη τιμή η οποία απαντάται στο γεωπεριβάλλον.

#### 4.4.1. Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Cr(VI)

Αρχικά παρουσιάζεται σε κοινό διάγραμμα η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου ως συνάρτηση της τιμής του pH στον αιματίτη, στον γκαιτίτη και σε οφιολιθικό έδαφος. Η συγκέντρωση των χρωμικών ιόντων που προστέθηκε στο διάλυμα και στις τρεις περιπτώσεις ήταν 250 µg/L.

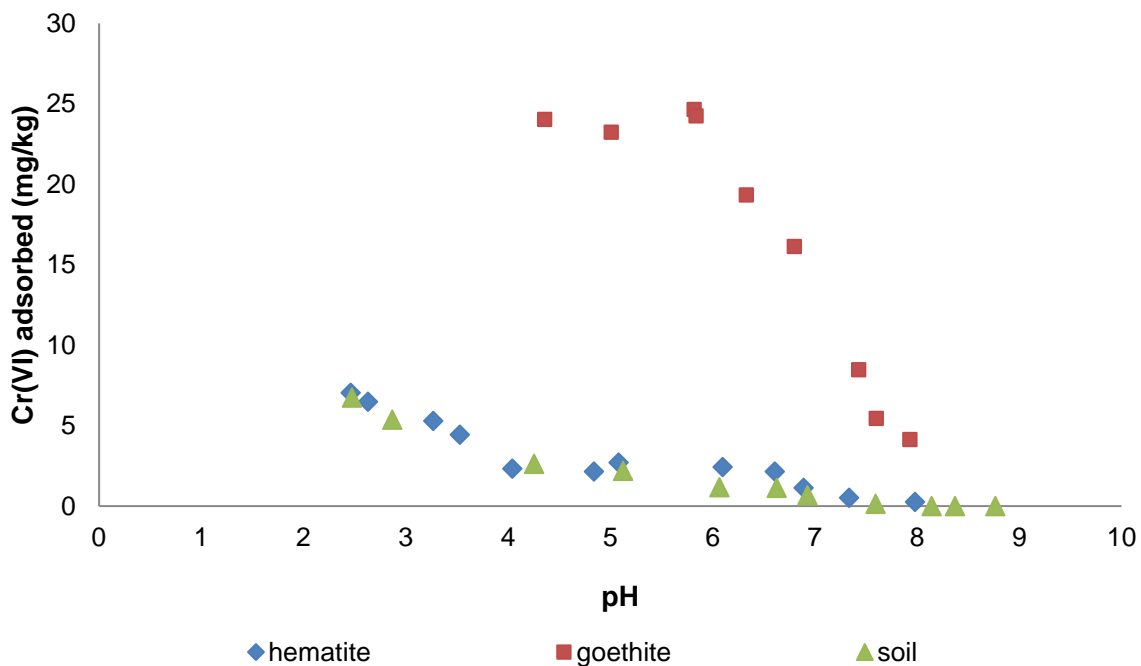


**Διάγραμμα 4.18.** Σύγκριση της προσρόφησης του Cr(VI) συναρτήσει του pH.

Παρατηρείται ότι και για τρεις επιφάνειες η αύξηση της τιμής του pH προκαλεί τη μείωση της προσροφημένης ποσότητας του εξασθενούς χρωμίου. Στον γκαιτίτη βέβαια αυτή η μείωση είναι απότομη και ξεκινά όταν το pH ξεπεράσει την τιμή 7, αφού μέχρι εκεί φαίνεται το στερεό να προσροφά σχεδόν όλη τη μάζα του χρωμίου. Αντίθετα στον αιματίτη και στο οφιολιθικό έδαφος η μείωση είναι σταδιακή, ακόμα και από τις χαμηλές τιμές του pH, για τις οποίες η επιφάνεια συγκρατεί ένα μόνο ποσοστό της συγκέντρωσης των χρωμικών ιόντων (περίπου το 40%). Φαίνεται λοιπόν η συμπεριφορά του εδάφους στη μεταβολή του pH να ταιριάζει περισσότερο με αυτήν του αιματίτη, καθώς τα δύο αντίστοιχα γραφήματα σχεδόν ταυτίζονται.

#### 4.4.2. Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Cr(VI) με ταυτόχρονη παρουσία φωσφορικών ιόντων

Στη συνέχεια παρουσιάζεται σε κοινό διάγραμμα η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου ως συνάρτηση της τιμής του pH στον αιματίτη, στον γκαιίτη και σε οφιολιθικό έδαφος, όταν όμως στο διάλυμα περιέχεται και σταθερή συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων (9 mg/L). Η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου ήταν και σε αυτήν την περίπτωση ίση με 250 μg/L.

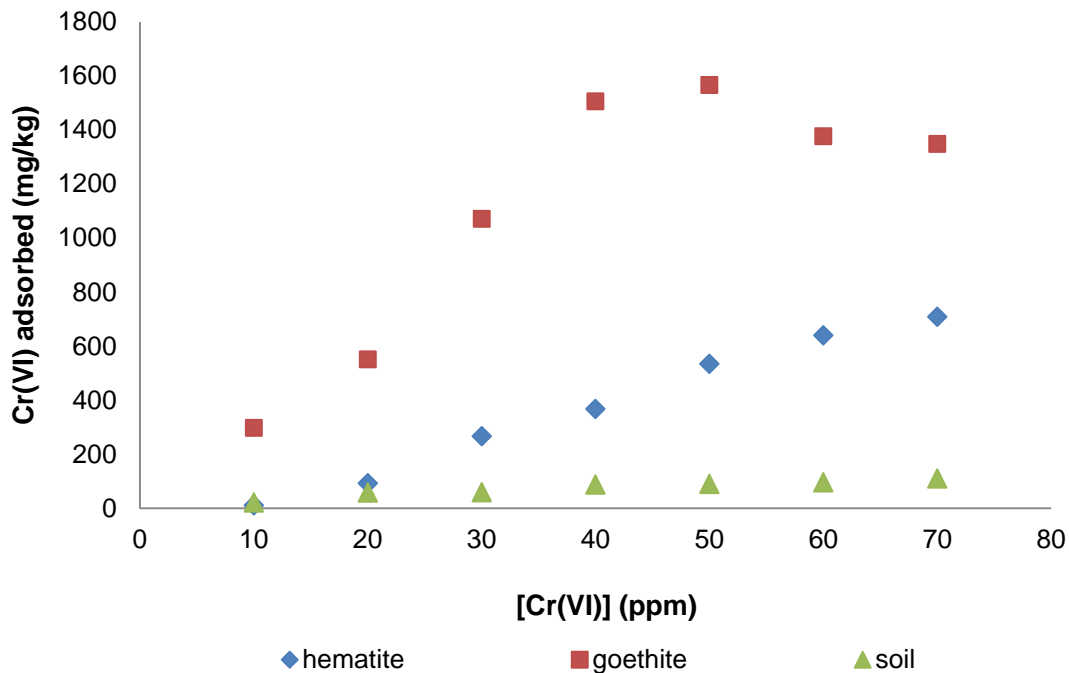


**Διάγραμμα 4.19.** Σύγκριση της προσρόφησης του Cr(VI) συναρτήσει του pH με ταυτόχρονη παρουσία φωσφορικών ιόντων (9 ppm).

Όπως έχει ήδη αναλυθεί και στα αντίστοιχα ξεχωριστά διαγράμματα για τις τρεις επιφάνειες, η παρουσία των φωσφορικών ιόντων δεν αλλάζει τη συμπεριφορά του εξασθενούς χρωμίου κατά την προσρόφησης του όσον αφορά τη μεταβολή του pH. Είναι εμφανές λοιπόν κι εδώ ότι η αύξηση του pH επιφέρει τη μείωση της προσροφημένης ποσότητας του χρωμίου. Στην επιφάνεια του γκαιίτη και σε αυτήν την περίπτωση για χαμηλές τιμές του pH η προσρόφηση είναι ιδιαίτερα σημαντική (96%) και έπειτα με την αύξηση του pH σε τιμές μεγαλύτερες του 6 σημειώνεται απότομη πτώση. Από την άλλη όμως στον αιματίτη και στο έδαφος σε χαμηλά pH η προσροφημένη συγκέντρωση αποτελεί μόλις το 10% της συνολικής και σταδιακά μειώνεται μέχρι που η προσρόφηση γίνεται μηδενική. Κοινό χαρακτηριστικό και των τριών επιφανειών είναι ότι η παρουσία των φωσφορικών ιόντων μειώνει την προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου λόγω της ανταγωνιστικής προσρόφησης των δύο ειδών ιόντων. Κι εδώ όπως και στο Διάγραμμα 4.18 καθίσταται σαφής η ταύτιση της συμπεριφοράς του οφιολιθικού εδάφους με αυτήν του αιματίτη.

#### 4.4.3. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην προσρόφηση του Cr(VI)

Τέλος, παρουσιάζεται επίσης σε κοινό διάγραμμα η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσής του στον αιματίτη, στον γκαιτίτη και σε οφιολιθικό έδαφος για pH ίσο με 7,5. Η διαδικασία της προσρόφησης ερευνήθηκε σε ένα εύρος αρχικών συγκεντρώσεων από 10 mg/L έως 70 mg/L.



**Διάγραμμα 4.20.** Σύγκριση της προσρόφησης του Cr(VI) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσής του για pH ίσο με 7,5.

Από το Διάγραμμα 4.20 παρατηρείται ότι στην επιφάνεια του αιματίτη και του εδάφους με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου σημειώνεται αύξηση στην προσροφημένη ποσότητα του χρωμίου. Από την άλλη, στην περίπτωση του γκαιτίτη παρατηρείται ο σχηματισμός πλατό για τιμές συγκέντρωσης μεγαλύτερες των 40 mg/L. Η διαφορά έγκειται στο μέγεθος της προσροφητικής ικανότητας, όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό από το παραπάνω διάγραμμα. Τα αποτελέσματα από τα πειράματα στο οφιολιθικό έδαφος έδειξαν ότι η προσροφητική ικανότητα ήταν μικρή, στον αιματίτη κάπως μεγαλύτερη και στον γκαιτίτη αρκετά μεγάλη, όταν η αρχική συγκέντρωση από 10 mg/L αυξήθηκε σε 70 mg/L. Από τη δημιουργία πλατό στο διάγραμμα γίνεται η υπόθεση ότι η επιφάνεια του γκαιτίτη έχει κορεστεί ως προς την προσροφητική ικανότητα, κάτι που δεν παρατηρείται στον αιματίτη και το έδαφος.

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκε η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου και των φωσφορικών ιόντων σε οφιολιθικό έδαφος και σε οξειδία σιδήρου (αιματίτης και γκαιπίτης). Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάστηκαν εκτενώς τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας, που ακολουθήθηκε, και τα αντίστοιχα διάγραμματα. Από τα διαγράμματα αυτά και από τη σύγκριση αυτών βγαίνουν κάποια πολύ χρησιμα συμπεράσματα και μπορεί να ποσοτικοποιηθεί η παρουσία του κάθε οξειδίου του σιδήρου στο δείγμα του εδάφους.

Αρχικά όπως φαίνεται από όλα τα διαγράμματα, στα οποία παρουσιάζεται η προσρόφηση συναρτήσει του pH, και για τα δύο οξειδία του σιδήρου αλλά και για το έδαφος η μεταβολή του pH επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη διαδικασία της προσρόφησης. Παρατηρείται πως αύξηση στην τιμή το pH μειώνει την προσροφημένη ποσότητα τόσο του εξασθενούς χρωμίου όσο και των φωσφορικών ιόντων, με την επίδραση του pH να φαίνεται αρκετά μεγαλύτερη στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου συγκριτικά με αυτήν των φωσφορικών ιόντων. Μια πιθανή αιτία είναι η σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα. Η μείωση λοιπόν της προσρόφησης με την αύξηση του pH είναι εμφανής τόσο στον αιματίτη, όσο στον γκαιπίτη και στο οφιολιθικό έδαφος. Η διαφορά σημειώνεται στο γεγονός ότι η μείωση στον γκαιπίτη είναι απότομη από μία τιμή του pH και πάνω, ενώ στον αιματίτη και στο έδαφος η μείωση είναι σταδιακή σε όλο το εύρος των τιμών του pH που μελετήθηκε. Αξίζει ακόμη να σημειωθεί ότι στα διαγράμματα της προσρόφησης στην επιφάνεια του γκαιπίτη παρατηρείται ότι σε υψηλές τιμές του pH η προσρόφηση είναι σημαντική. Από την άλλη η προσρόφηση στην επιφάνεια του αιματίτη μειώνεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα για υψηλές τιμές του pH, κάτι που δικαιολογείται από το χαμηλότερο σημείο μηδενικού φορτίου (PZC) του αιματίτη από αυτό του γκαιπίτη.

Ο δεύτερος παράγοντας που ερευνηθήκε για την επίδρασή του στη διαδικασία της προσρόφησης ήταν η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Από τα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου ισοδυναμεί με αύξηση στην προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου είτε στο διάλυμα περιέχεται συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων είτε όχι. Η αύξηση αυτή παρατηρήθηκε για όλες τις τιμές του pH που μελετήθηκαν για τα δύο οξειδία του σιδήρου και για το οφιολιθικό έδαφος. Η διαφορά ανάμεσα στα δύο οξειδία του σιδήρου είναι ότι ο γκαιπίτης φαίνεται να έχει κορεστεί μετά από μία τιμή της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου, καθώς στο αντίστοιχο διάγραμμα παρατηρείται η δημιουργία πλατό. Αυτό σημαίνει πως η προσρόφηση μένει ανεπηρέαστη από επιπλέον αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης. Η δημιουργία πλατό δεν παρατηρείται στο διάγραμμα του αιματίτη, οπότε δεν έχουμε φτάσει σε στάδιο κορεσμού.

Ένα ακόμη αντικείμενο μελέτης αποτέλεσε η ανταγωνιστική προσρόφηση χρωμικών και φωσφορικών ιόντων στην επιφάνεια των ορυκτών. Από τα αποτελέσματα είναι φανερό η παρουσία ανταγωνιστικής προσρόφησης μεταξύ χρωμικών και φωσφορικών ιόντων. Η μείωση αυτή είναι αισθητά μεγαλύτερη στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από την προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων λόγω ξανά της μεγάλης διαφοράς των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν. Γεγονός αποτελεί ότι η αλληλεπίδραση χρωμικών και φωσφορικών ιόντων επηρεάζει τη διαδικασία της προσρόφησης τόσο στην επιφάνεια του αιματίτη και του γκαιτίτη όσο και στην επιφάνεια του οφιολιθικού εδάφους. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το διάγραμμα, στο οποίο αποτυπώνεται η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου σε οφιολιθικό έδαφος ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων για δύο διαφορετικές τιμές του pH. Φαίνεται ότι για χαμηλές τιμές του pH η αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων μειώνει την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου, ενώ για υψηλά pH η προσροφημένη ποσότητα του χρωμίου παραμένει σχεδόν σταθερή όσο και να αυξηθεί η συγκέντρωση των φωσφορικών. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η επίδραση του pH στη διαδικασία της προσρόφησης είναι μεγαλύτερη από αυτήν της παρουσίας φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα.

Πραγματοποιήθηκε επίσης σύγκριση στις διαδικασίες της προσρόφησης ανάμεσα στα δύο οξείδια του σιδήρου και στο οφιολιθικό έδαφος. Από τη σύγκριση αυτή παρατηρήθηκε ότι ο αιματίτης παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το οφιολιθικό έδαφος.

Επιπροσθέτως αξίζει να διερευνηθεί τι συμβαίνει στις πραγματικές συνθήκες του περιβάλλοντος. Είναι γνωστό ότι στους υπόγειους υδροφορείς του περιβάλλοντος η τιμή του pH κυμαίνεται ανάμεσα στο 7 και στο 8 (Dermatas et al., 2015). Οπότε γίνεται η προσπάθεια να προσδιοριστεί η προσροφητική ικανότητα των ορυκτών σε αυτές τις τιμές του pH. Από το διάγραμμα, στο οποίο παρουσιάζεται η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του pH, συμπεραίνεται ότι για τιμή του pH ίση με 7,5 η προσροφητική ικανότητα του αιματίτη σε εξασθενές χρώμιο είναι 1,7 mg/kg, του γκαιτίτη 23,2 mg/kg και του εδάφους ανέρχεται στα 1,5 mg/kg. Παρατηρείται λοιπόν ότι ο γκαιτίτης διαθέτει πολύ μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα (περίπου 14 φορές) τόσο από τον αιματίτη όσο και από το έδαφος. Η διαφορά αυτή σημειώνεται και στην περίπτωση της κοινής παρουσίας χρωμικών και φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα η προσροφητική ικανότητα του γκαιτίτη σε εξασθενές χρώμιο για pH ίσο με 7,5 είναι 8,5 mg/kg, του αιματίτη 0,5 mg/kg και του οφιολιθικού εδάφους μόλις 0,1 mg/kg. Προφανώς σε αυτήν την περίπτωση η προσροφητική ικανότητα των ορυκτών είναι μειωμένη λόγω του ανταγωνισμού των χρωμικών και των φωσφορικών ιόντων για προσρόφηση. Εδώ όμως η προσροφητική ικανότητα του γκαιτίτη είναι 17 φορές μεγαλύτερη από του αιματίτη και 85 φορές από του εδάφους. Το ίδιο συμβαίνει και σχετικά με την προσροφητική ικανότητα των ορυκτών σε φωσφορικά ιόντα, καθώς του γκαιτίτη υπολογίστηκε 814 mg/kg ενώ του αιματίτη μόλις 7 mg/kg (116 φορές μικρότερη) και του εδάφους 123 mg/kg (7 φορές μικρότερη).



Τέλος, ενδιαφέρον παρουσιάζει η προσπάθεια να γίνει μία ποσοτικοποίηση της παρουσίας του κάθε οξειδίου του σιδήρου στο δείγμα του οφιολιθικού εδάφους. Θα υπολογιστούν έτσι τα πιθανά ποσοστά εμφάνισης του κάθε οξειδίου (αιματίτη και γκαιίτη) στο έδαφος με μια απλή προσέγγιση καθώς η ποσοτικοποίηση απαιτεί μια βαθύτερη διερεύνηση. Η ποσοτικοποίηση θα πραγματοποιηθεί όσο το δυνατόν πλησιέστερα στις πραγματικές συνθήκες του περιβάλλοντος (pH υπόγειων υδροφορέων 7-8). Έχει πραγματοποιηθεί ορυκτολογική μελέτη από τους Dermatas et al. (2015) στο δείγμα του οφιολιθικού εδάφους, από την οποία έχει προκύψει ότι το έδαφος αποτελείται από περίπου 27% άμορφα. Επίσης, από την ίδια μελέτη είναι γνωστό ότι το έδαφος αποτελείται από αιματίτη και άλλα ορυκτά τα οποία όμως δεν συμμετέχουν στη διαδικασία της προσρόφησης των χρωμικών και φωσφορικών ιόντων. Με τον τρόπο αυτό γίνεται σαφές ότι το σύνολο της προσροφημένης ποσότητας του εξασθενούς χρωμίου και των φωσφορικών ιόντων προσροφάται μόνο στην επιφάνεια των οξειδίων του σιδήρου, που περιέχονται στο έδαφος. Από τη βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι τέτοια εδάφη είναι πολύ πιθανό να περιέχουν και γκαιίτη. Για τιμή του pH ίση με 7,5 λοιπόν, βρέθηκε ότι η προσροφητική ικανότητα σε εξασθενές χρώμιο στο έδαφος είναι 1,5 mg/kg, στον αιματίτη 1,7 mg/kg και στον γκαιίτη 23,2 mg/kg. Υποθέτοντας ότι το ποσοστό των αμόρφων αποτελείται από αιματίτη και γκαιίτη και βάση της προσροφητικής ικανότητας των στερεών, εκτιμάται πως ο αιματίτης εμφανίζεται σε 5-πλάσια ποσότητα στο δείγμα του εδάφους (22,5% αιματίτης και 4,5% γκαιίτης περίπου).

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Abdel-Samad H., Watson P.R., 1997, An XPS study of the adsorption of chromate on goethite ( $\alpha$ -FeOOH), *Applied Surface Science*, 108, 371-377.
2. 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.
3. 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.
4. Álvarez-Ayuso E., García-Sánchez A., Querol X., 2007, Adsorption of Cr(VI) from synthetic solutions and electroplating wastewaters on amorphous aluminium oxide, *J. Hazard. Mater.*, 142, 191–198.
5. 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.
6. Antelo J., Arce F., Avena M., Fiol S., Lopez R., Macias F., 2007, Adsorption of a soil humic acid at the surface of goethite and its competitive interaction with phosphate, *Geoderma*, 138, 12-19.
7. Becquer T., Quantin C., Sicot M., Boudot J.P., 2003, Chromium availability in ultramaficsoils from New Caledonia, *Sci. Total Environ*, 301, 251–261.
8. 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.
9. Bonifacio E., Zanini E., Boero V., Franchini-Angela M., 1997, Pedogenesis in a soil catena on serpentinite in north-western Italy, *Geoderma* 75, 33–51.
10. Caillaud J., Proust D., Righi D., Martin F., 2004, Fe-rich clays in a weathering profile developed from serpentinite, *Clays Clay Miner.*, 52, 779–791.
11. Carabante I., 2012, Arsenic (V) Adsorption on Iron Oxide Implications for Soil Remediation and Water Purification, Luleå University of Technology, Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering.
12. Choi J., Jung Y., Lee W., 2008, Fe(II)-initiated reduction of hexavalent chromium in heterogeneous iron oxide suspension, *Korean J. Chem. Eng.*, 25, 764-769.
13. Chowdhury S.R., Yankful E.K., 2010, Arsenic and chromium removal by mixed magnetite/maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal, *Journal of Environmental Management*, 91, 2238-2247.
14. Cornell R.M., Schwertmann U., 1996, *The Iron Oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, VCH, Weinheim, 395.

15. 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.
16. Dermatas D., Mpouras T., Chrysochoou M., Panagiotakis I., Vatsaris C., Linardos N., Theologou E., Boboti N., Xenidis A., Papassiopi N., Sakellariou L., 2015, Origin and concentration profile of chromium in a Greek aquifer, *Journal of Hazardous Materials* 281, 35–46.
17. Dimirkou A., Ioannou A., Doula M., 2002, Preparation, characterization and sorption properties of phosphates of hematite, bentonite and bentonite-hematite systems, *Advances in Colloid and Interface Science*, 97, 37-61.
18. Economou-Eliopoulos M., Frei R., Atsarou C., 2014, Application of chromium stable isotopes to the evaluation of Cr(VI) contamination in groundwater and rock leachates from central Euboea and the Assopos basin (Greece), *Catena*, 122, 216-228.
19. Elzinga E. J., Sparks D.L., 2007, Phosphate adsorption onto hematite: An in situ ATR-FTIR investigation of the effects of pH and loading level on the mode of phosphate surface complexation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 308, 53-70.
20. Fandeur D., Juillot F., Morin G., Olivi L., Cognigni A., Ambrosi J.P., Guyot F., Fritsch E., 2009, Synchrotron-based speciation of chromium in an Oxisol from New Caledonia: Importance of secondary Fe-oxyhydroxides, *Am. Mineral.*, 94, 710–719.
21. Fantoni D., Brozzo G., Canepa M., Cipolli F., Marini L., Ottonello G., Zuccol-ini M.V., 2002, Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks, *Environ. Geol.*, 42, 871–882.
22. Fawcett E., 1988, Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium, *Reviews of Modern Physics*, 60, 209.
23. 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.
24. Fendorf S.E, 1995, Surface reactions of chromium in soils and waters, *Geoderma, Elsevier science*, 67, 55-71.
25. Fernández-Pazos M.T., Garrido-Rodríguez B., Nóvoa-Muñoz J.C., Arias-Estévez M., Fernández-Sanjurjo M.J., Núñez-Delgado A., Álvarez E., et al., 2013, Cr(VI) adsorption and desorption on soils and bio-sorbents, *Water, Air and Soil Pollution*, 224, 1366-1377.
26. Fletcher A.J., 2008, Adsorption, University of Strathclyde, <http://personal.strath.ac.uk/ashleigh.fletcher/adsorption.htm>
27. Gao Y., Mucci A., 2001, Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65 (14), 2361-2378.
28. 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.

29. Gee S.H., Hong Y.K., Sur J.C., Erikson D.W., Park M.H., Jeffers F., 2004, *IEEE Trans. Magnetics*, 40, 2691.
30. Grafe M., Eick M.J., Grossl P.R., 2001, Adsorption of Arsenate (V) and Arsenite (III) on Goethite in the Presence and Absence of Dissolved Organic Carbon, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65:1680–1687.
31. Greg S.J., Sing K.S., 1982, Adsorption, Surface Area and Porosity, *Academic Press, 2nd Edition*.
32. Griffin R.A., Au A.K., Frost R.R., 1977, *J. Environ. Sci. Health*, 12, 431.
33. Hejri Z., Koohestanian E., Adebil M. R., FarahBakhsh I., 2015, The Experimental Study of the Effect of Hematite Iron Oxide ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) Nanostructure on Reducing Polluter's Chromium and Arsenic from Aqueous Solutions, *J. Appl. Environ. Biol. Sci.*, 4(11S), 38-46.
34. Hiemstra T., Van Riemsdijk W. H., 1996, A Surface Structural Approach to Ion Adsorption: The Charge Distribution (CD) Model, *Journal of Colloid and Interface Science*, 179, 488-508.
35. Hingston, F.J., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1971. Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces. *Discuss. Faraday Soc.* 52, 334-342.
36. 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.
37. Hu, J., Guohua Chen, G., Lo, I.M.C., 2005. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Res.* 39, 4528-4536.
38. Ioannou A., Dimirkou A., 1997, Phosphate Adsorption on Hematite, Kaolinite, and Kaolinite–Hematite (k–h) Systems As Described by a Constant Capacitance Model, *Journal of Colloid and Interface Science*, 192, 119-128.
39. 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.
40. Jung Y., Choi J., Lee W., 2007, Spectroscopic investigation of magnetite surface for the reduction of hexavalent chromium, *Chemosphere*, 68, 1968–1975.
41. Kelepertzis 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), *J. Geochem. Explor.* 125, 56–68.
42. Kosmulski M., 2002, *J. Colloid Interface Sci.*, 253, 77.
43. Laboratory of Physical Chemistry at the University of Athens <http://jupiter.chem.uoa.gr/pchem/courses/labs/notes/151-170.pdf>
44. 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.
45. Liao S., Wang J., Zhu D., Rena L., Lu J., Geng M., Langdon A., 2007, *Appl. Clay Sci.*, 38, 43–50.

46. Manning, B.A., Goldberg, S., 1996. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 121-131.
47. Margiotta S., Mongelli G., Summa V., Paternoster M., Fiore S, 2012, Trace element distribution and Cr(VI) speciation in Ca-HCO<sub>3</sub> and Mg-HCO<sub>3</sub> spring waters from the northern sector of the Pollino massif, southern Italy, *J. Geochem. Exploration* 115, 1–12.
48. 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.
49. Mesuere K., Fish W., 1992, Chromate and oxalate adsorption on goethite. 2. Surface complexation modeling of competitive adsorption, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2365–2370.
50. Mesuere K., Fish W., 1992, Chromate and oxalate adsorption on goethite. 1. Calibration of Surface Complexation Models, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2357–2364.
51. Mishra B., 2012, Adsorption of hexavalent chromium onto goethite, National Institute of Technology Rourkela, Department of Mining Engineering.
52. Mohapatra M., Sahoo S.K., Anand S., Das R.P., 2006, *J. Colloid Interf. Sci.*, 298, 6–12.
53. 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.
54. Mustafa S., Khan S., Zaman M. I., Husain S. Y., 2009, The role of Pb<sup>2+</sup> ions doping in the mechanism of chromate adsorption by goethite, *Applied Surface Science*, 255, 8722-8729.
55. Oliver D.S., Brockman F.J., Bowman R.S., Kieft T.L., 2003, Microbial reduction of hexavalent chromium under vadose zone conditions, *J Environ Qual.*, 32, 317-24.
56. 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.
57. Otero M., Cutillas-Barreiro L., Nóvoa-Muñoz J.C., Arias-Estévez M., Fernández-Sanjurjo M.J., Álvarez-Rodríguez E., Núñez-Delgado A., 2015, Cr(VI) adsorption/desorption on untreated and mussel shell-treated soil materials: fractionation and effects of pH and chromium concentration, *Solid Earth*, 6, 372-383.
58. Oze C., Fendorf S., Bird D.K., Robert G., 2004, Chromium Geochemistry of Serpentine Soils, *Int. Geol. Rev.*, 46, 97–126.
59. Oze C., Bird D.K., Fendorf S., 2007, Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 104, 6544–6549.

60. Peterson M.L., Brown Jr. G.E., Parks G.A., 1996, Direct XAFS evidence for heterogeneous redox reaction at the aqueous chromium/magnetite interface, *Colloids Surf. A* 107, 77–88.
61. 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.
62. Rai D., Eary L.E., Zachara J.M., 1989, Environmental chemistry of Chromium, *The Science of the Total Environment*, 86, 15-23.
63. 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.
64. 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.
65. 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.
66. Richard F.C., Bourg A.C.M., 1991, Aqueous Geochemistry of chromium: a review, *WaterResources*, 25, 7, 807-816.
67. Sass B.M., Rai D., 1987, Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solutions, *Inorganic Chemistry*, 26, 2228-2232.
68. Schwertmann U., Cornell R.M., 1991, Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization, VCH, Weinheim, Germany.
69. 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.
70. Sibanda, H.M., and S.D. Young. 1986. Competitive adsorption of humus acids and phosphate on goethite, gibbsite, and two tropical soils. *J. Soil Sci.* 37:197–204.
71. 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.
72. Sposito G., 1989, The chemistry of soils, *Oxford university press*, New York, Oxford.
73. 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.
74. 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.
75. Tuutijärvi, T., Sillanpää, M., Lu, J., Chenb, G., 2009. As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 166, 1415-1420.

76. Tzou, Y.M., Wang, M.K., Loeppert, R.H., 2003. Effects of phosphate, HEDTA, and light sources on Cr(VI) retention by goethite. *Soil Sediment Contam. Int. J.* 12 (1), 69-84.
77. USEPA, 2008, Basic regulations about drinking water.
78. 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.
79. Villalobos M., Leckie J.O., 2000, Carbonate adsorption on goethite under closed and open CO<sub>2</sub> conditions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 3787-3802.
80. 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.
81. Violante A., Colombo C., Buondonno A., 1989, Competitive Adsorption of Phosphate and Oxalate by Aluminum Oxides, *Soil Sci. Soc. Am.*, 55, 65-70.
82. 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.
83. Weng C.H., Huang C.P., Allen H.E., Sandas P.F., 2001, *J. Environ. Eng.*, 127, 1124.
84. WHO (World Health Organization), 1993, Guidelines for Drinking-Water Quality, 2<sup>nd</sup> edition, vol. 1-Recommendations, Geneva.
85. Xiao W., Yang X., He Z., Li T., 2014, Chromium-resistant bacteria promote the reduction of hexavalent chromium in soils, *J Environ Qual.*, 43, 507-516.
86. Yanful E.K., Chowdhury S.R., 2010, Arsenic and chromium removal by mixed magnetiteemaghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal *Journal of Environmental Management*, 91, 2238-2247.
87. 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.
88. 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.
89. Zhang, W., Singh, P., Paling, E., Delides, S., 2004. Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores. *Minerals Eng.* 17, 517-524.
90. Γιδαράκος Ε., 2006, Επικίνδυνα Απόβλητα, Θεσσαλονίκη, Εκδ. Ζυγός.
91. <http://geology.com/minerals/hematite.shtml>
92. <http://www.geo.auth.gr/106/>