



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

**Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου και
ανόργανων ρύπων σε γκαϊτίτη**

**Διπλωματική Εργασία
Βυρίνη Αλεξάνδρα**

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

Αθήνα, 2018

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

Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου και ανόργανων ρύπων σε γκαιτίτη

Το περιεχόμενο της ανά χείρας διπλωματικής εργασίας αποτελεί προϊόν της δικής μου πνευματικής προσπάθειας. Η ενσωμάτωση σε αυτήν υλικού τρίτων, δημοσιευμένου ή μη, γίνεται με δόκιμη αναφορά στις πηγές, που δεν επιτρέπει ασάφειες ή παρερμηνείες.

**Διπλωματική Εργασία
Βυρίνη Αλεξάνδρα**

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

Αθήνα, 2018

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κύριο Δερματά Δημήτριο για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί του και με όλη την ομάδα του, πάνω σε ένα τόσο ενδιαφέρον και επίκαιρο θέμα.

Στη συνέχεια μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον υποψήφιο διδάκτορα και σύντομα εύχομαι διδάκτορα, Θανάση Μπούρα για όλη την βοήθεια που μου πρόσφερε καθ' όλη την μακρά διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην οικογένεια μου και στους κοντινούς μου ανθρώπους για την αμέριστη υποστήριξη και καθημερινή βοήθεια που μου πρόσφεραν σε όλο αυτό το χρονικό διάστημα όχι μόνο της διπλωματικής μου εργασίας αλλά και των σπουδών μου.

Περίληψη

Η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στο νερό είναι είτε γηγενούς, είτε ανθρωπογενούς προέλευσης και αποτελεί σημαντικό ρυπαντή των υδάτινων σωμάτων. Ανθρωπογενή ρύπανση εξασθενούς χρωμίου συναντάμε σε περιπτώσεις εκτενούς χρήσης του στην βιομηχανία όπου άμεσος αποδέκτης του είναι τα υπόγεια και επιφανειακά υδατικά σώματα και έμμεσα ο ανθρώπινος οργανισμός. Έτσι καθίσταται απαραίτητη η απορρύπανση του νερού και του εδάφους από το εξασθενές χρώμιο. Στα πλαίσια αυτής της προσπάθειας, η παρούσα εργασία διερευνά στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου αλλά και ανόργανων ρύπων στον γκαιίτη το οποίο είναι ένα οξειδίο του σιδήρου που σε όξινα κυρίως pH αποτελεί πολύ καλό προσροφητή ανιόντων, όπως είναι το εξασθενές χρώμιο, τα φωσφορικά και τα νιτρικά ιόντα.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλείποντος έργου με σκοπό τη διερεύνηση της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου και των φωσφορικών και νιτρικών ιόντων, στον γκαιίτη, καθώς επίσης και της πιθανής ανταγωνιστικής τους προσρόφησης. Ακόμη μελετήθηκε η επίδραση της ιοντικής ισχύος στον μηχανισμό προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου. Όσον αφορά το εξασθενές χρώμιο, η συγκέντρωση που επιλέχθηκε αντιπροσωπεύει την γηγενή ρύπανση, ενώ για τα φωσφορικά και νιτρικά ιόντα αντιπροσωπεύει την πιθανή ρύπανση από γεωργικές δραστηριότητες λόγω της αλόγιστης χρήσης λιπασμάτων.

Διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου αλλά και των φωσφορικών ιόντων στον γκαιίτη ευνοείται από το όξινο περιβάλλον του υδατικού δείγματος (pH=4-6) αφού με την ελάττωση του pH αυξάνεται η ηλεκτροστατική έλξη αναμεσα στα ανιόντα και στον γκαιίτη. Αντίθετα για τα νιτρικά ιόντα παρατηρείται ότι ο γκαιίτης δεν είναι ικανοποιητικός προσροφητής, γιατί αρχικά προτιμά την προσρόφηση ανιόντων μεγαλύτερου σθένους όπως τα χρωμικά, και στην συνέχεια τα νιτρικά συμπλοκοποιούνται στην εξωτερική στοιβάδα η οποία δημιουργεί ασθενή σύμπλοκα και άρα δεν ευνοεί την προσρόφηση τους στον γκαιίτη. Ακόμη διερευνήθηκε η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου, από την οποία συμπεραίνουμε ότι σε υδατικά περιβάλλοντα υψηλής ιοντικής ισχύος η προσρόφηση δυσχεραίνει, κάτι που μας μαρτυρά ότι ο κυρίαρχος μηχανισμός προσρόφησης είναι η συμπλοκοποίηση εξωτερικής στοιβάδας (outer-sphere), στην οποία οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις γίνονται ασθενέστερες με την αύξηση της ιοντικής ισχύος. Στην συνέχεια μελετήθηκε ο ανταγωνισμός των χρωμικών με τα φωσφορικά ιόντα, όπου διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση των χρωμικών επηρεάζεται πολύ λίγο από την παρουσία των φωσφορικών. Το ίδιο παρατηρήθηκε και για την προσρόφηση των φωσφορικών παρουσία χρωμικών ιόντων. Τα παραπάνω δικαιολογούνται επειδή οι μηχανισμοί προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου είναι εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας, ενώ των φωσφορικών είναι μόνο εσωτερικής. Συνεπώς τα χρωμικά ανταγωνίζονται με τα

φωσφορικά μόνο για της θέσεις στην εσωτερική στοιβάδα. Τέλος μελετήθηκε ο ανταγωνισμός ανάμεσα στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου και στα νιτρικά ιόντα, από την οποία συμπεραίνουμε ότι η υψηλή συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων επηρεάζει σε μικρό βαθμό την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στον γκαιίτη λόγω της μεγάλης διαφοράς συγκέντρωσης των δύο, ενώ η παρουσία των χρωμικών δεν επηρεάζει την προσρόφηση των νιτρικών ιόντων. Όμως λόγω προτίμησης του γκαιίτη σε προσροφητές μεγαλύτερου σθένους η προσρόφηση των νιτρικών ιόντων είναι χαμηλή ανεξαρτήτως της παρουσίας ή μη του εξασθενούς χρωμίου

Στην συνέχεια μελετήθηκαν τρία μοντέλα προσρόφησης με σκοπό την προσομοίωση της προσρόφησης των εξεταζόμενων ιόντων στον γκαιίτη αλλά και των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου, των φωσφορικών και νιτρικών ιόντων. Τα μοντέλα που μελετήθηκαν επιλέχθηκαν με βάση την συχνότητα εμφάνισης τους στην βιβλιογραφία και ήταν το Triple Layer Model (TLM) με Bidentate και Monodentate σύμπλοκα, το Diffuse Double Layer Model (DLM) και το Constant Capacitance Model (CCM). Από τα μοντέλα αυτά το TLM με Bidentate σύμπλοκα, ήταν αυτό που προσομοίαζε καλύτερα στα πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου, φωσφορικών ιόντων και νιτρικών ιόντων στον γκαιίτη κατά την ανταγωνιστική τους και μη, προσρόφηση κάτι που μας μαρτυρά ότι το εξασθενές χρώμιο κάνει σύμπλοκα Bidentate στην εσωτερική αλλά και στην εξωτερική στιβάδα. Ακόμη προσομοίαζε καλά και στην περίπτωση αύξησης της ιοντικής ισχύος.

Abstract

The presence of hexavalent chromium in groundwater is either of geogenic or anthropogenic origin, and is a major contaminant of water bodies. The anthropogenic pollution of hexavalent chromium is encountered in cases of its extensive industrial use. Its direct recipient is groundwater and surface water and indirectly the human body. It is necessary to decontaminate the soil and water from hexavalent chromium and this study investigates the adsorption of hexavalent chromium and inorganic contaminants on goethite. Goethite is an iron oxide that is a very good anion adsorbent, such as hexavalent chromium, phosphates and nitrates.

Batch experiments were performed in order to study the adsorption of hexavalent chromium, phosphates and nitrates on goethite as well as the competitive adsorption among them. In addition, the paper examines the influence of the ionic strength, on the adsorption of hexavalent chromium. The concentrations that were chosen for the hexavalent chromium reflects the geogenic contamination, while for phosphates and nitrates it represents the potential pollution from agricultural activities due to the extensive use of fertilizers.

According to the results of this paper, adsorption of Cr(VI) and phosphates on goethite is favored in the acidic environment (pH=4-6), since by lowering the pH the electrostatic attraction increases between the anions and goethite. In contrast, it is observed that goethite is not a good sorbent of nitrates, because initially it prefers the adsorption of higher valence anions such as chromates, and secondary the nitrates are forming outer-sphere surface complexes, which are weak and therefore does not favor their adsorption. The effect of ionic strength, on the adsorption of hexavalent chromium was also studied, and we observed that in high-ionic aqueous environments the adsorption is becoming weaker, indicating that the dominant adsorption mechanism is the outer-sphere surface complexes, in which the electrostatic forces become weaker with the increase in ionic strength. Subsequently, the competition of chromates and phosphates was studied, where it was found that adsorption of chromates is not influenced by the presence of phosphates. The same was observed for the adsorption of phosphates in the presence of chromate ions. The above are justified because hexavalent chromium makes both inner and outer-sphere surface complexes, while the phosphate make only inner-sphere, therefore hexavalent chromium and phosphates are only competing for the inner-sphere surface. Finally, from the competition of hexavalent chromium and nitrates on goethite we observed that the high concentration of nitrate ions slightly influences the adsorption of hexavalent chromium on goethite due to the large concentration difference between them. On contrast, the presence of chromates does not affect the adsorption of nitrate ions. As regarding nitrates the preference of goethite for higher

valence adsorbents, the nitrate adsorption is low, independently of the presence or absence of hexavalent chromium.

Furthermore, adsorption modeling of the aforementioned contaminants was performed to determine the adsorption mechanism as well as the reactions occurring during the adsorption of hexavalent chromium, phosphate and nitrate ions. The surface complexation models were selected based on their appearance in the literature and are the following, Triple Layer Model (TLM) with monodentate and bidentate complexes, Diffuse Layer Model (DLM) and Constant Capacitance Model (CCM). From these models, TLM with bidentate complexes was the one that best fitted the experimental results of the adsorption of hexavalent chromium, phosphate and nitrate ions on goethite, regardless of the competition between them or the change of ionic strength, which suggests that hexavalent chromium makes inner and outer sphere bidentate complexes.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	3
2.1. Γενικά στοιχεία χρωμίου	3
2.1.1. Ιδιότητες του χρωμίου	3
2.1.2. Μορφές χρωμίου στο γεωπεριβάλλον	3
2.1.3. Ενώσεις χρωμίου	4
2.1.4 Επίδραση του χρωμίου στον οργανισμό	5
2.2. Διεργασίες που επηρεάζουν τη μεταφορά του χρωμίου στο έδαφος	6
2.2.1. Διαλυτότητα/καθίζηση	6
2.2.2. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις	7
2.2.3. Προσρόφηση/εκρόφηση	8
2.3. Ρόφηση.....	8
2.3.1. Ορισμός και γενικά στοιχεία	8
2.3.2. Συμπλοκοποίηση σε επιφανειακές λειτουργικές ομάδες	10
2.3.3. Ισόθερμες προσρόφησης	11
2.4 Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου σε γκαϊίτη	13
2.4.1 Γενικά στοιχεία γκαϊίτη.....	13
2.4.2. Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου στον γκαϊίτη	13
2.4.3. Επίδραση του pH.....	15
2.4.4. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου	15
2.4.5. Επίδραση της ιοντικής ισχύος.....	16
2.4.6. Επίδραση της παρουσίας φωσφορικών και νιτρικών στην προσρόφηση του χρωμίου 17	
2.4.7. Κινητικές προσρόφησης	20
2.5. Μοντέλα προσομοίωσης προσρόφησης.....	20
2.5.1. Μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης	20
2.5.2. Triple Layer Model (TLM)	22
2.5.3. Diffuse Layer Model (DLM)	24
2.5.4. Constant Capacitance Model (CCM).....	25
2.5.5. Λογισμικό Visual MINTEQ.....	26
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	29
3.1. Χαρακτηρισμός γκαϊίτη.....	29
3.2. Προσδιορισμός Cr(VI), PO ₄ και NO ₃	29

3.3.	Batch πειράματα για την διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας	30
3.3.1.	Επίδραση του pH.....	32
3.3.2.	Επίδραση της ιοντικής ισχύος.....	32
3.3.3.	Προσρόφηση του Cr(VI)	32
3.3.4.	Προσρόφηση φωσφορικών.....	34
3.3.5.	Προσρόφηση νιτρικών	35
3.4	Χρήση λογισμικού Visual MINTEQ.....	36
4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	39
4.1.	Προσδιορισμός του σημείου μηδενικού φορτίου του γκαϊπίτη.....	39
4.2.	Προσρόφηση Cr(VI) στον γκαϊπίτη (Batch πειράματα).....	39
4.2.1.	Επίδραση του pH.....	39
4.2.1.1.	Επίδραση pH στην προσρόφηση του Cr(VI).....	40
4.2.1.2.	Επίδραση pH στην προσρόφηση των PO ₄	44
4.2.1.3.	Επίδραση pH στην προσρόφηση των NO ₃	47
4.2.2.	Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση του Cr(VI).....	48
4.2.3.	Ανταγωνιστική προσρόφηση PO ₄ και Cr(VI) στον γκαϊπίτη	49
4.2.3.1.	Επίδραση παρουσίας PO ₄ στην προσρόφηση του Cr(VI)	49
4.2.3.2.	Επίδραση παρουσίας Cr(VI) στην προσρόφηση των PO ₄	52
4.2.4.	Ανταγωνιστική προσρόφηση NO ₃ και Cr(VI) στον γκαϊπίτη	53
4.2.4.1.	Επίδραση παρουσίας NO ₃ στην προσρόφηση του Cr(VI).....	53
4.2.4.2.	Επίδραση παρουσίας Cr(VI) στην προσρόφηση των NO ₃	54
4.3.	Προσομοίωση προσρόφησης Cr(VI) σε γκαϊπίτη με χρήση του λογισμικού Visual MINTEQ	55
4.3.1.	Μοντέλο TLM.....	56
4.3.1.1.	Προσομοίωση προσρόφησης Cr(VI) με χρήση του μοντέλου TLM.....	57
4.3.1.2.	Προσομοίωση προσρόφησης PO ₄ με χρήση του μοντέλου TLM	61
4.3.1.3.	Προσομοίωση προσρόφησης NO ₃ με χρήση του μοντέλου TLM.....	64
4.3.2.	Μοντέλο DLM	65
4.3.2.1.	Προσομοίωση προσρόφησης Cr(VI) με χρήση του μοντέλου DLM	66
4.3.2.2.	Προσομοίωση προσρόφησης PO ₄ με χρήση του μοντέλου DLM.....	69
4.3.2.3.	Προσομοίωση προσρόφησης NO ₃ με χρήση του μοντέλου DLM.....	71
4.3.3.	Μοντέλο CCM.....	73
4.3.3.1.	Προσομοίωση προσρόφησης Cr(VI) με χρήση του μοντέλου CCM.....	74
4.3.3.2.	Προσομοίωση προσρόφησης PO ₄ με χρήση του μοντέλου CCM	77

4.3.3.3. Προσομοίωση προσρόφησης NO ₃ με χρήση του μοντέλου CCM.....	80
4.3.4. Σύγκριση μοντέλων	82
4.3.4.1. Σύγκριση μοντέλων προσρόφησης Cr(VI).....	82
4.3.4.2. Σύγκριση μοντέλων προσρόφησης PO ₄	85
4.3.4.3. Σύγκριση μοντέλων προσρόφησης NO ₃	88
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	91
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	93

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το εξασθενές χρώμιο αποτελεί ένα σημαντικό ρυπαντή του υπόγειου υδροφορέα και απαντάται είτε λόγω ανθρώπινης δραστηριότητας είτε λόγω της φυσικής παρουσίας του στο υπέδαφος. Η παρουσία του γηγενούς χρωμίου οφείλεται σε γεωλογικούς σχηματισμούς που αποτελούνται από ορυκτά που περιέχουν χρώμιο, όπως ο χρωμίτης. Σε αυτές τις περιπτώσεις η ρύπανση είναι εκτεταμένη αλλά σε μικρές συγκεντρώσεις που δεν ξεπερνούν τα 100μg/L. 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-MnO₂), το οποίο εν τέλει απελευθερώνεται ως Cr(VI) στο υπόγειο νερό.

Αντιθέτως, η ανθρωπογενής ρύπανση με εξασθενές χρώμιο οφείλεται στη χρήση του σε βιομηχανίες όπως βυρσοδεψία, μεταλλουργία, βιομηχανίες χρώματος κ.α. Σε αυτές τις περιπτώσεις η ρύπανση μπορεί να είναι ανεξέλεγκτη και σε μεγάλες συγκεντρώσεις της τάξης των mg/L. Ενώ το Cr(III), είναι απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό, το Cr(VI) είναι επικίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία και μπορεί πολύ εύκολα να επηρεάσει την ανθρώπινη υγεία, αφού μπορεί να προκαλέσει πλήθος προβλημάτων κυρίως στο γαστρεντερικό σύστημα. Για αυτόν τον λόγο έχουν θεσπιστεί όρια στο πόσιμο νερό και καθίσταται απαραίτητο να γίνουν μελέτες που αφορούν την απορρύπανση του υπόγειου νερού αλλά και τους μηχανισμούς μεταφοράς και μεταβολής της οξειδωτικής κατάστασης του συγκεκριμένου ρύπου στον νερό αλλά και στο εκάστοτε εδαφικό στοιχείο.

Στο υδάτινο περιβάλλον το εξασθενές χρώμιο εμφανίζεται με τη μορφή ανιόντος κυρίως ως χρωμικά ανιόντα (CrO₄²⁻), είτε ως όξινα χρωμικά (HCrO₄⁻) είτε ως διχρωμικά (Cr₂O₇²⁻) 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. 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 pH < PZC, οι επιφάνειες 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)οξείδια του σιδήρου, όπως ο γκαιίτης (Fe³⁺OOH) θεωρούνται σημαντικοί προσροφητές του Cr(VI) λόγω του υψηλού PZC τους.

Η ρύπανση των υδάτινων πόρων με άζωτο και φωσφόρο προκύπτει από την αλόγιστη χρήση των χημικών ουσιών και λιπασμάτων στις αγροτικές εκτάσεις και από την ανεξέλεγκτη απόρριψη αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων. Ως αποτέλεσμα η περίσσεια ανόργανου φωσφόρου και αζώτου καταλήγει στα επιφανειακά και υπόγεια νερά. Ο φωσφόρος οφείλεται είτε σε φυσικά ορυκτά κοιτάσματα είτε σε ανθρωπογενείς πηγές όπως είναι τα ανεπεξέργαστα και επεξεργασμένα λύματα, οι απορροές από γεωργικές περιοχές, η εφαρμογή ορισμένων λιπασμάτων και τα απορρυπαντικά. Τα φωσφορικά στα υδατικά διαλύματα υφίστανται με τρεις μορφές: ορθοφωσφορικά, πολυφωσφορικά και οργανικός φωσφόρος. Η ρύπανση με άζωτό οφείλεται κυρίως σε ανθρωπογενείς παράγοντες οι οποίοι σχετίζονται με την γεωργία, την βιομηχανία, τα αστικά και κτηνοτροφικά απόβλητα. Η περίσσεια αζώτου που δεν συγκρατείται από τα φυτά, πτητικοποιείται ή διέρχεται μέσω του εδάφους, όπου υπό αερόβιες συνθήκες συναντάται με την μορφή νιτρικών και υπό αναερόβιες ως αμμώνιο.

Η παρούσα εργασία έχει ως σκοπό να διερευνήσει την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στον γκαιίτη. Ο γκαιίτης απαντάται συχνά σε οφιολιθικά εδάφη επηρεάζοντας έτσι τη μεταφορά του χρωμίου. Έτσι πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλείποντος έργου (batch) για την διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας του γκαιίτη, σε σχέση με την μεταβολή pH του διαλύματος και η παρουσία φωσφορικών και νιτρικών ιόντων, τα οποία μπορούν να δράσουν ανταγωνιστικά στην προσρόφηση του Cr(VI). Επίσης, προκειμένου να προσομοιωθεί η διεργασία της προσρόφησης σε γεωπεριβάλλον με μεταβαλλόμενες γεωχημικές συνθήκες χρησιμοποιήθηκαν μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Visual MINTEQ για τον προσδιορισμό της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου, αλλά και των φωσφορικών και νιτρικών ιόντων στον γκαιίτη, ενώ τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης που επιλέχθηκαν ήταν τα Triple Layer Model (TLM), Constant Capacitance Model (CCM) και το Diffuse Layer Model (DLM). Η βαθμονόμηση των εξεταζόμενων μοντέλων έγινε χρησιμοποιώντας τα πειραματικά αλλά και βιβλιογραφικά δεδομένα.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Γενικά στοιχεία χρωμίου

2.1.1. Ιδιότητες του χρωμίου

Το Χρώμιο είναι μεταλλικό χημικό στοιχείο, με σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό 24, το οποίο ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης και στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων. Επίσης είναι το πρώτο στοιχείο της ομάδας 6B του περιοδικού πίνακα και έχει σημείο τήξης τους 1857.0°C και βρασμού τους 2672.0°C. Έχει ατομικό όγκο 7.23 cm³/mol και η πυκνότητα του στο 20°C είναι 7.19 g/ cm³. Το καθαρό χρώμιο σε κανονικές συνθήκες είναι γκρι, γυαλιστερό και σκληρό, στην φυσική του μορφή όμως εμφανίζεται σε εύρος χρωμάτων όπως κόκκινο, κίτρινο και πράσινου το οποίο δικαιολογεί και την προέλευση του ονόματος του που είναι από την ελληνική λέξη χρώμα. Τέλος εμφανίζεται σε βαθμούς οξειδωσης από -2 έως και +6 (Jacobs and Testa, 2005). Το χρώμιο εμφανίζεται ως κράμα σε διάφορα μέταλλα όμως η κύρια πηγή για εμπορική χρήση είναι ο χρωμίτης (FeCr₂O₄). Από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα το χρώμιο αποτέλεσε ένα από τα κύρια συστατικά στις βιομηχανίες χημικών, μεταλλουργικών και χρωμάτων.

2.1.2. Μορφές χρωμίου στο γεωπεριβάλλον

Το χρώμιο αποτελεί το 21^ο σε αφθονία χημικό στοιχείο στον φλοιό της Γης με συγκεντρώσεις της τάξης των 100 mg/l. Τα κοιτάσματα χρωμίου διακρίνονται γεωλογικά σε δύο τύπους, σωματόμορφα στα οποία ανήκει το 90% περίπου του γνωστού αποθέματος σε χρώμιο και σε αλπικού τύπου. Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου που εμφανίζονται στα επιφανειακά πετρώματα κυμαίνονται από 20mg/kg σε υπερόξινα πυριγενή πετρώματα, όπως είναι οι γρανίτες έως και 2000mg/kg σε υπερβασικά πυριγενή πετρώματα. Το μεγαλύτερο ποσοστό του ορυκτού χρωμίου προέρχεται από τον χρωμίτη, στον οποίο το ποσοστό του χρωμίου κατά μέσο όρο είναι 46.50% (Sposito, 1989).

Το χρώμιο το συναντάμε στα χρωμιούχα πετρώματα αλλά και σε δευτερεύοντα γεωχημικά περιβάλλοντα όπως στο έδαφος, στα ιζήματα αλλά και στο νερό των ποταμών και λιμνών. Οι συγκεντρώσεις όμως στο περιβάλλον μπορεί να διαφέρουν λόγω της ανθρωπογενούς βιομηχανικής δραστηριότητας όπως είναι η παραγωγή χημικών, η παρασκευή ανοξειδωτού χάλυβα, η διαδικασία επιμετάλλωσης και πολλές άλλες.

Όλες οι ενώσεις χρωμίου είναι σημαντικά πυκνότερες από το νερό με ειδικό βάρος που κυμαίνεται από 1.77 (για το ένυδρο θειικό χρώμιο) έως 6.10 (για το σεληνιούχο χρώμιο (II)). Επομένως, τα κορεσμένα πυκνά διαλύματα ενώσεων χρωμίου τείνουν να βυθίζονται στη στήλη των υπογείων υδάτων.

Το χρώμιο εμφανίζεται με αριθμούς οξειδωσης από -2 έως και +6 όμως στο γεωπεριβάλλον εμφανίζεται σε τρεις μορφές:

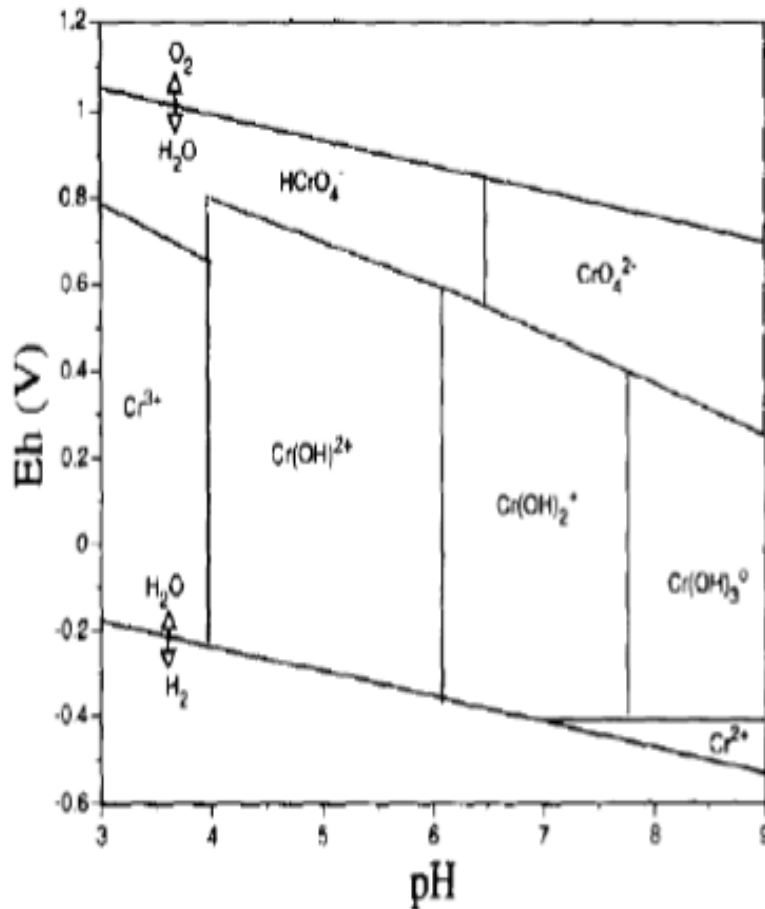
- Cr(0) στο μεταλλικό και φυσικό χρώμιο
- Cr(III) σε ενώσεις χρωμίου (Cr^{3+})
- Cr(VI) σε χρωμικές (CrO_4^{2-}) και διχρωμικές ενώσεις ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

2.1.3. Ενώσεις χρωμίου

Το χρώμιο μπορεί να εμφανιστεί σε ενώσεις με αμέταλλα (οξυγόνο, φθόριο, χλώριο κ.ά.), με πολυατομικά ανιόντα (π.χ. νιτρικά, θειικά) και οργανικές ενώσεις, σχηματίζοντας σχετικά σταθερές, διαλυτές και αδιάλυτες ενώσεις. Κάποιες από τις ενώσεις του χρωμίου σε σχέση με τον βαθμό οξειδωσης είναι:

- Cr(-II) ($\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$)
- Cr(-I) ($\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$)
- Cr(0) (Cr^0 , $\text{Cr}(\text{CO})_6$)
- Cr(I) (Διπυριδινικό χρώμιο (=L) $[\text{Cr}(\text{L})_3]$)
- Cr(II) (CrBr_2 , CrCl_2 , CrF_2 κ.α.) οι οποίες όμως είναι ασταθείς και έχουν την τάση να μεταπίπτουν στην φάση του τρισθενούς χρωμίου.
- Cr(III) (CrB , CrB_2 , CrCl_3 κ.α.) οι οποίες είναι σταθερές και εμφανίζονται κατά πλειονότητα στο γεωπεριβάλλον, κυρίως στον χρωμίτη.
- Cr(IV) (CrO_2 , CrF_4 κ.α.) οι οποίες δεν είναι συνήθεις στο φυσικό περιβάλλον.
- Cr(V) (CrO_4^{-3} κ.α.) οι οποίες κατά πλειονότητα δεν είναι σταθερές.
- Cr(VI) (BaCrO_4 , CaCrO_4 , K_2CrO_4 κ.α.) οι οποίες μετά τις ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου αποτελούν τις πιο συνήθεις και σταθερές ενώσεις του χρωμίου.

Τελικά οι δύο πιο συνήθεις ομάδες ενώσεων του χρωμίου είναι του τρισθενούς και εξασθενούς, οι παράγοντες που επηρεάζουν την συχνότητα και συγκέντρωση εμφάνισης τους είναι το pH και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του περιβάλλοντος.



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

Παρατηρείται ότι σε ανοξικές ή υπόξινες συνθήκες η συνηθέστερη μορφή είναι του τρισθενούς χρωμίου ενώ σε έντονα οξυγονωμένα περιβάλλοντα και για pH μεγαλύτερο του 7, υπερτερεί το εξασθενές χρώμιο (Bartlett, 1991; Kotas & Stasicka, 2000; Greg, Sing, 1982; Richard & Bourg, 1991).

Στα υδατικά μέσα το εξασθενές χρώμιο υπερτερεί στις μορφές των χρωμικών (CrO_4^{2-}), όξινα χρωμικά (HCrO_4^-) και διχρωμικών ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) και εξαρτάται κυρίως από το pH του υδατικού μέσου. Ποιο συγκεκριμένα στον υπόγειο υδροφόρα όπου το pH κυμαίνεται από 6 έως 9 το εξασθενές χρώμιο εμφανίζεται κυρίως στην μορφή των χρωμικών (Mpouras et al, 2017).

2.1.4 Επίδραση του χρωμίου στον οργανισμό

Ενώ το τρισθενές χρώμιο έχει αποδειχθεί απαραίτητο για τον ανθρώπινο μεταβολισμό και εμπεριέχεται σε πολλές τροφές, το εξασθενές είναι ιδιαίτερα τοξικό και ευδιάλυτο στο νερό άρα και κινητικό στο υπόγειο και επιφανειακό νερό. Ο συνδυασμός των παραπάνω με την αυξανόμενη χρήση του χρωμίου στην βιομηχανία κάνει την ρύπανση με εξασθενές χρώμιο δυνητικά πιο επικίνδυνη για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Οι τρόποι με τους οποίους μπορεί να εισέλθει το εξασθενές χρώμιο στον ανθρώπινο οργανισμό είναι τρεις, κατάποση, εισπνοή και δερματική επαφή. Ο κίνδυνός που εκτίθεται ο ανθρώπινος οργανισμός συσχετίζεται με τον χρονικό διάστημα της έκθεσης και την συγκέντρωση της έκθεσης. Για τους παραπάνω λόγους έχει θεσπιστεί ανώτατο όριο συγκέντρωσης ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό, στις Η.Π.Α., σύμφωνα με την υπηρεσία EPA δεν πρέπει να ξεπερνά το όριο των 0,1 mg/l (<https://www.epa.gov/dwstandardsregulations/chromium-drinking-water#what-are-regs>), ενώ στην Ελλάδα σύμφωνα με το παράρτημα Ι της υπουργικής απόφασης υπ' αριθμόν ΔΥΓ2/Γ.Π.οικ.38295/2007 - ΦΕΚ 630/Β/26-4-2007 το νερό δεν πρέπει να ξεπερνά τα 50 µg/l. Αν ξεπεραστούν τα όρια για μεγάλο χρονικό διάστημα μπορεί να προσβληθεί το γαστρεντερικό σύστημα, να προκαλέσει πόνους στην κοιλιακή χώρα ακόμη και αιμορραγία. Συγκεκριμένα μέσω της εισπνοής μεγάλων συγκεντρώσεων μπορεί να εμφανιστεί πρόβλημα στο αναπνευστικό σύστημα, δύσπνοια και άσθμα. Σύμφωνα με την αμερικάνικη υπηρεσία EPA το χρώμιο μπορεί να προκαλέσει και καρκίνο στον πνεύμονα και για αυτόν τον λόγο έχει θεσπιστεί και ανώτατο όριο ολικού χρωμίου στον αέρα που είναι 0,0001 mg/m³. Τέλος μέσω της δερματικής επαφής μπορεί να προκληθεί δερματίτιδα και γενικά ευαισθησίες στο δέρμα.

2.2. Διεργασίες που επηρεάζουν τη μεταφορά του χρωμίου στο έδαφος

Η συγκέντρωση του χρωμίου στους υδροφόρους ορίζοντες εξαρτάται από τους μηχανισμούς μεταφοράς του, όπως είναι η διαλυτότητα, η καθίζηση, οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και η προσρόφηση και εκρόφηση του χρωμίου από το έδαφος.

2.2.1. Διαλυτότητα/καθίζηση

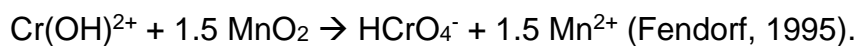
Ως διαλυτότητα ορίζουμε την ικανότητα μιας χημικής ουσίας να διαλυθεί σε μια άλλη. Στην περίπτωση του χρωμίου στα υδροφόρα συστήματα ο διαλύτης είναι το νερό, έτσι η διαλυτότητα του χρωμίου εξαρτάται από τις υπόλοιπες διαλυμένες ουσίες με τις οποίες μπορεί να αντιδράσει, από το pH, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό και την αρχική συγκέντρωση του χρωμίου. Ποιο συγκεκριμένα οι ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου θεωρούνται δυσδιάλυτες ενώσεις σε pH από 5.5 έως 12 όπου ανήκουν και στην πλειονότητα τους τα υδατικά συστήματα. Αντίθετα οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου θεωρούνται διαλυτές στο νερό άλλα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH και την συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου (Bartlett, 1991; Kotas & Stasicka , 2000; Sing, 1982; Richard & Bourg, 1991).

Ως καθίζηση ορίζουμε την δημιουργία ιζήματος σε κορεσμένα διαλύματα. Στην περίπτωση του χρωμίου γνωρίζουμε ότι οι περισσότερες ενώσεις είναι βαρύτερες από το νερό κάτι που σημαίνει ότι τα κορεσμένα πυκνά διαλύματα ενώσεων χρωμίου τείνουν να καθιζάνουν στη στήλη των υπογείων υδάτων (Jacobs and Testa, 2005).

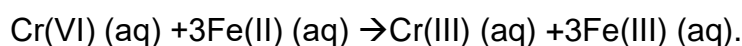
2.2.2. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

Οξειδοαναγωγές αντιδράσεις ονομάζουμε όλες τις αντιδράσεις που μεταβάλουν τον βαθμό οξειδωσης μιας χημικής ένωσης. Ποιο συγκεκριμένα οξειδωτικές αντιδράσεις είναι αυτές που αυξάνουν τον βαθμό οξειδωσης ενώ αναγωγικές είναι αυτές που τον μειώνουν. Σύμφωνα με τα παραπάνω οι κύριες μορφές ιόντων του χρωμίου που μπορούμε να συναντήσουμε στην φύση είναι αυτές του τρισθενούς και εξασθενούς, αυτό σημαίνει ότι στις αντιδράσεις οξειδωσης το τρισθενές μετατρέπεται σε εξασθενές ενώ στις αντιδράσεις αναγωγής συμβαίνει το αντίθετο (Fendorf, 1995). Το pH των εδαφών παίζει σημαντικό ρόλο και στις δύο διεργασίες καθώς η παραγωγή του Cr(VI) φαίνεται να ευνοείται σε εδάφη με αλκαλικό χαρακτήρα ενώ η αναγωγή του Cr(VI) από δότες ηλεκτρονίων ευνοείται σε όξινα pH.

Οι αντιδράσεις οξειδωσης του χρωμίου μπορούν να προκληθούν με την συμβολή των οξειδίων του Μαγγανίου ή του διαλυμένου οξυγόνου. Έχει αποδειχθεί ότι το χρώμιο οξειδώνεται ταχύτερα από τα οξείδια του μαγγανίου σε σχέση με το διαλυμένο οξυγόνο έτσι βασικότερο παράγοντα στην οξειδωση του τρισθενούς χρωμίου αποτελούν τα οξείδια του Μαγγανίου, ποιο συγκεκριμένα από την ένωση MnO₂ της οποίας η αντίδραση με το τρισθενές χρώμιο είναι:



Οι αντιδράσεις αναγωγής του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο μπορούν να προκληθούν με την βοήθεια οργανικής ύλης, σουλφιδών και ιόντων του σιδήρου (Fendorf, 1995). Οι αντιδράσεις αναγωγής με την βοήθεια οργανικής ύλης αποτελεί περιβαλλοντικά φιλική λύση στην μείωση του εξασθενούς χρωμίου όμως ενέχει τον κίνδυνο να μετατραπεί πάλι σε εξασθενές αν το τρισθενές έρθει πάλι σε επαφή με ενώσεις μαγγανίου. Σύμφωνα με αυτό, η αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές μέσω οργανικής ύλης πρέπει να γίνεται σε ελεγχόμενα περιβάλλοντα. Οι αντιδράσεις αναγωγής με οξειδιά του σιδήρου και ποιο συγκεκριμένα του δισθενούς σιδήρου αποτελεί εφικτή λύση στην μείωση του εξασθενούς χρωμίου. Η γενική σχέση της αντίδρασης είναι :



Ο δισθενής σίδηρος παίζει σημαντικό ρόλο στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στην φύση διότι αποτελεί ένα από τα κύρια στοιχεία σε εδάφη με ανοξικές συνθήκες, υπό την προϋπόθεση ότι το οξειδοαναγωγικό δυναμικό δεν ξεπερνά το +100 mV (Masscheleyn et al., 1992). Ποιο συγκεκριμένα εδάφη που έχουν υψηλά ποσοστά σε μέταλλα όπως Fe(OH)₂, FeS και FeS₂, παίζουν σημαντικό ρόλο στην αναγωγής του Cr(VI), και για αυτόν τον λόγο ένας τρόπος αντιμετώπισης της ρύπανσης από εξασθενές χρώμιο αποτελεί η αύξηση της περιεκτικότητας του εδάφους σε ορυκτά με δισθενή σίδηρο, όπως ο γκαιίτης, ο αιματίτης και ο βιοτίτης (Fendorf, 1995).

2.2.3. Προσρόφηση/εκρόφηση

Ο τρίτος μηχανισμός μεταφοράς χρωμίου στο έδαφος είναι αυτός της προσρόφησης/εκρόφησης. Σε όξινα ή ελαφρώς αλκαλικά περιβάλλοντα ο κυρίαρχος μηχανισμός μεταφοράς του εξασθενούς χρωμίου αποτελεί η προσρόφηση/ εκρόφηση. Ποιο συγκεκριμένα τα μέταλλα που συμβάλλουν στην προσρόφηση του Cr(VI) είναι αυτά που έχουν εκτεθειμένες ανόργανες ομάδες υδροξυλίων, όπως ο καολινίτης και ο μοντμοριλλονίτης.

2.3. Ρόφηση

2.3.1. Ορισμός και γενικά στοιχεία

Ο μηχανισμός της ρόφησης (sorption) περιγράφει τη μετάβαση μιας διαλυμένης ουσίας A από την υδατική φάση στη στερεά φάση. Ο αντίστροφος μηχανισμός λέγεται εκρόφηση (desorption). Η ρόφηση περιλαμβάνει την απορρόφηση (adsorption), όπου η A διαχέεται στο εσωτερικό της στερεάς φάσης, και την προσρόφηση (adsorption), όπου η A συγκεντρώνεται στην επιφάνεια της στερεάς φάσης. Οι μηχανισμοί ρόφησης εξαρτώνται σημαντικά από τα χαρακτηριστικά της κάθε ουσίας και της στερεάς φάσης. Η απορρόφηση (absorption) αποτελείται από δύο μηχανισμούς, την διάχυση σε πορώδεις εδαφικούς κόκκους και την διάχυση στο οργανικό κλάσμα του εδάφους που αποτελεί βασικό μηχανισμό για οργανικούς ρύπους. Η προσρόφηση (adsorption), αποτελείται από τρεις μηχανισμούς, την Φυσική, την Χημική και την Προσρόφηση ανταλλαγής ιόντων.

Πλέον οι όροι ρόφηση και προσρόφηση χρησιμοποιούνται για την περιγραφή του ίδιου φαινομένου, έτσι με τον όρο προσρόφηση θα εννοείται η καθαρή συσσώρευση ύλης στην διεπιφάνεια μεταξύ στερεάς και υδατικής φάσης ενός διαλύματος. Πιο συγκεκριμένα για τους μηχανισμούς προσρόφησης:

Φυσική: η φυσική προσρόφηση λαμβάνει χώρα στις επιφάνειες των στερεών, οφείλεται στις δυνάμεις Van der Waals και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την πορώδη διαμόρφωση και την ειδική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της φυσική ρόφησης είναι τα ακόλουθα

- Η διεργασία είναι αντιστρεπτή και ταχεία.
- Δεν υπάρχει μεταφορά ηλεκτρονίων.
- Τα προσροφημένα μόρια σχηματίζουν μονοστοιβάδες σε χαμηλές συγκεντρώσεις και πολλαπλές στοιβάδες σε υψηλότερες.
- Ο αριθμός των προσροφημένων μορίων είναι σημαντικός μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Η θερμότητα προσροφήσεως του αερίου είναι μικρή συνήθως 2 έως 3 φορές μικρότερα από την λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης και οπωσδήποτε μικρότερη από 20 kcal.

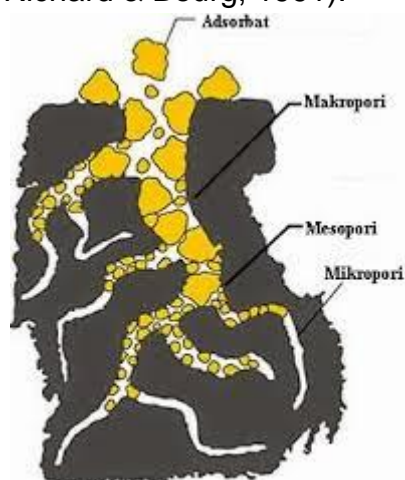
- Η διεργασία δεν είναι ειδική υπό την έννοια ότι ένα αέριο προσροφάται σε διάφορα υποστρώματα (υλικά).

Χημική : η χημική προσρόφηση λαμβάνει χώρα στις επιφάνειές των στερεών, οφείλεται στις δυνάμεις σθένους, όμοιες με εκείνες που απαιτούνται για τον σχηματισμό χημικών συμπλοκών και μπορεί να είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

- Η διεργασία είναι σπάνια αντιστρέψιμη.
- Έχουμε μεταφορά ηλεκτρονίων.
- Τα προσροφημένα μόρια σχηματίζουν μονοστοιβάδα.
- Ο αριθμός των προσροφημένων μορίων δεν μεταβάλλεται σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών.
- Η θερμοκρασία προσροφήσεως του αερίου είναι μεγάλη, συνήθως 2 έως 3 φορές μεγαλύτερη από την λανθάνουσα θερμοκρασία υγροποίησης και οπωσδήποτε > 20 kcal.
- Η διεργασία είναι σε μεγάλο βαθμό ειδική. (Labradory of Physical Chemistry at the University of Athens)

Ανταλλαγής ιόντων : Η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ αυτής και των φορτισμένων λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας (Bartlett, 1991; Kotas & Stasicka, 2000; Sing, 1982; Richard & Bourg, 1991).

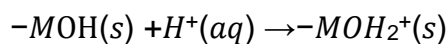
Τα προσροφημένα μόρια μεταφέρονται μέσω των μακροπόρων στους μεσοπόρους και τελικά εισέρχονται στους μικροπόρους. Οι μικροπόροι συνήθως αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της εσωτερικής επιφάνειας και συνεισφέρουν σε μεγάλο βαθμό στον ολικό όγκο των πόρων. Οι ελκτικές δυνάμεις είναι πιο ισχυρές και οι πόροι πληρούνται σε χαμηλές σχετικές πιέσεις στο μικροπορώδες (Bartlett, 1991; Kotas & Stasicka, 2000; Sing, 1982; Richard & Bourg, 1991).



Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση του πορώδους.

2.3.2. Συμπλοκοποίηση σε επιφανειακές λειτουργικές ομάδες

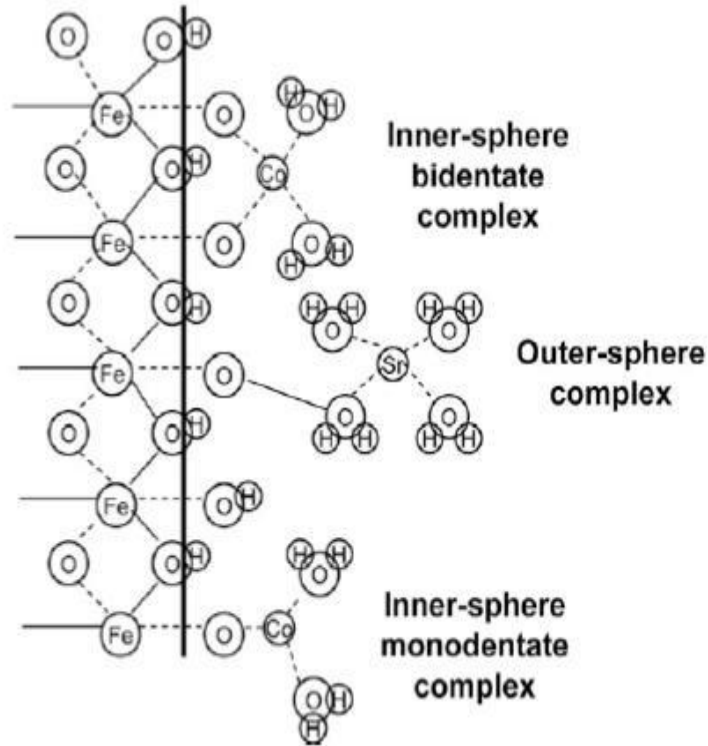
Οι μοριακές ομάδες στην επιφάνεια ενός στερεού που έρχονται σε επαφή με το διάλυμα ονομάζονται επιφανειακές λειτουργικές ομάδες. Ο συνδυασμός ενός κατιόντος μετάλλου με ένα μόριο νερού αποτελεί ένα κέντρο οξέος κατά τον Lewis, έτσι το κατιόν μετάλλου ονομάζεται οξύ Lewis. Ένα παράδειγμα μετάλλου με κέντρα οξέος Lewis είναι ο γκαιοίτης, δηλαδή εκθέτει όξινες κατά Lewis πλευρές στο διάλυμα. Αυτές οι επιφανειακές λειτουργικές ομάδες είναι αρκετά δραστικές καθώς τα θετικά φορτισμένα μόρια του νερού είναι σχετικά ασταθή και ανταλλάσσονται άμεσα με ανιόντα του διαλύματος, τα οποία μπορούν στη συνέχεια να σχηματίσουν σταθερούς δεσμούς με τα κατιόντα των μετάλλων.



Η ανόργανη επιφανειακή λειτουργική ομάδα με τη μεγαλύτερη αφθονία και δραστικότητα σε αργιλικά εδάφη είναι η υδροξυλομάδα, που εκτίθενται στην εξωτερική επιφάνεια ενός ορυκτού.

Συμπλοκοποίηση ονομάζεται η αντίδραση ανάμεσα στην επιφανειακή λειτουργική ομάδα και ένα ιόν ή ένα διαλυμένο μόριο του εδαφικού διαλύματος, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένας σταθερός δεσμός. Τα επιφανειακά σύμπλοκα χωρίζονται σε δύο ομάδες, εσωτερικής στοιβάδας (inner-sphere) και εξωτερικής στοιβάδας (outer-sphere). Πιο συγκεκριμένα στην επιφανειακή συμπλοκοποίηση εσωτερικής στοιβάδας δεν παρεμβάλλονται μόρια νερού μεταξύ του επιφανειακού ενεργού κέντρου και του ιόντος ή του μορίου που δεσμεύεται στο σύμπλοκο ενώ αν παρεμβάλλεται έστω και ένα μόριο νερού τότε είναι συμπλοκοποίηση εξωτερικής στοιβάδας. Τα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας είναι πιο ασταθή από τα εσωτερικής διότι περιλαμβάνουν ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις (Sposito, 1989).

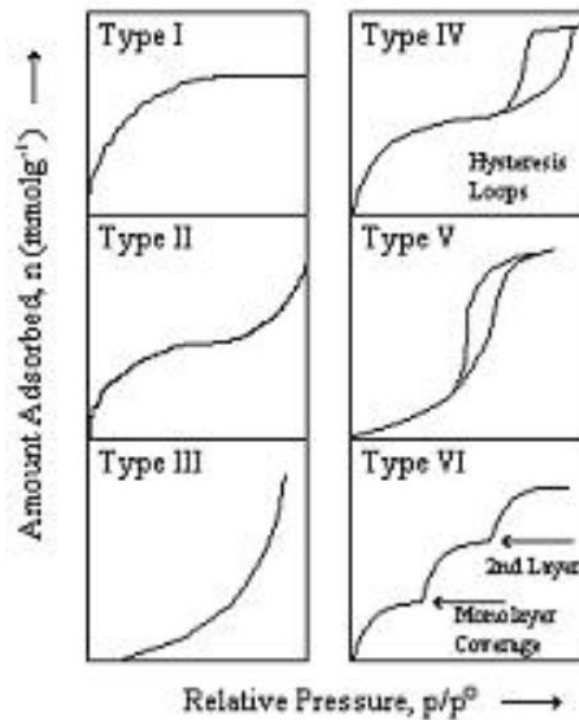
Τέλος, υπάρχει περίπτωση να υπάρχουν ιόντα διαχωρισμένα από την επιφανειακή λειτουργική ομάδα και να κινούνται ελεύθερα γύρω από την στερεή επιφάνεια του διαλύματος, αυτό συμβαίνει όταν το διαλυμένο ιόν δεν σχηματίζει σύμπλοκο αλλά μηδενίζει το επιφανειακό φορτίο σε μία περιοχή της επιφάνειας του στερεού. Τότε λέμε ότι το διαλυμένο ιόν προσροφάται στην στοιβάδα διάχυσης των ιόντων (Sposito, 1989).



Σχήμα 2.3: Κατηγορίες συμπλόκων (Goldberg et al., 2007).

2.3.3. Ισόθερμες προσρόφησης

Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης προκύπτουν από πειράματα ή μαθηματικές σχέσεις οι οποίες συνδέουν την υδατική συγκέντρωση (την μάζα μίας ουσίας προς τον όγκο του διαλύματος) και την συγκέντρωση στη στερεά φάση (την μάζα της ουσίας προς την μάζα της στερεάς φάσης) σε σχέση με την θερμοκρασία και την σχετική πίεση. Κατασκευάζεται πειραματικά ή υπολογιστικά, καμπύλη την οποία κατατάσσουμε σε μια από τις παρακάτω κατά Fletcher (2008) (<http://personal.strath.ac.uk/ashleigh.fletcher/adsorption.htm>):



Σχήμα 2.4: Πρότυπα διαγράμματα ισόθερμων προσρόφησης (Fletcher, 2008).

Ισόθερμος καμπύλη τύπου (I): Είναι αρκετά συνηθισμένες και κυριαρχεί σε υλικά με μεγάλο ποσοστό μικροπορώδους γιατί η προσρόφηση στους μικροπόρους συμβαίνει σε σχετικές πιέσεις κατώτερες του 0,1. Παρατηρείται ότι η διαδικασία της προσρόφησης έχει σχεδόν ολοκληρωθεί στο 50% της πίεσης.

Ισόθερμος καμπύλη τύπου (II): Είναι ποιο συνηθισμένες σε υλικά με σχετικά χαμηλό πορώδες, δηλαδή μικρό και μέσο πορώδες, αφού αρχικά η προσρόφηση είναι σχετικά εύκολη μέχρι η πίεση να έρθει στο 50% όπου παρατηρείτε μια απότομη αλλαγή στην κλίση η οποία οφείλετε στην μετάβαση από το μονομοριακό στρώμα στο πολυμοριακό.

Ισόθερμος καμπύλη τύπου (III): Είναι ποιο συνηθισμένες σε υλικά με πολύ χαμηλό πορώδες έως καθόλου άρα και σπάνια εμφανίζεται. Παρατηρείται ότι σε χαμηλή σχετική πίεση η προσροφούμενη ουσία είναι πολύ μικρή ενώ πάνω από μια συγκεκριμένη πίεση η διεργασία της προσρόφησης ξεκινά απότομα, αφού οφείλετε στο φαινόμενο cluster που εκφράζει ότι από την στιγμή που ένα μόριο της προσροφούμενης ουσίας εισέλθει στο υλικό η προσρόφηση ξεκινά απότομα και αυτό συμβαίνει κυρίως σε υψηλές σχετικές πιέσεις.

Ισόθερμος καμπύλη τύπου (IV): Συναντάται σε υλικά με κυρίαρχο μεσοπορώδες, παρατηρείτε ότι σε πιέσεις κατώτερες του 50% ο ρυθμός την προσρόφησης αυξάνετε έως ότου να υπάρξει κορεσμός με αποτέλεσμα ο ρυθμός να μειωθεί κάτι που συμβαίνει σε υψηλές σχετικές πιέσεις. Ακόμη παρατηρείται ότι δημιουργείται ένας

βρόγχος υστέρησης ο οποίος οφείλεται την τριχοειδή συμπύκνωση που πραγματοποιείται στους μεσοπόρους.

Ισόθερμος καμπύλη τύπου (V) : Εμφανίζονται σε υλικά με μέσο και μικρό πόρους και παρατηρείται ότι έχει κοινά χαρακτηριστικά με την καμπύλη τύπου III με την διαφορά ότι παρουσιάζει βρόχο υστέρησης.

Ισόθερμος καμπύλη τύπου (VI) : Αποτελεί υποθετική ισόθερμή που εκφράζει την βηματική πολυστρωματική ρόφηση σε ομογενή, μη πορώδη επιφάνεια.

2.4 Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου σε γκαιίτη

2.4.1 Γενικά στοιχεία γκαιίτη

Ο γκαιίτης [FeO(OH)] είναι ένα ένυδρο οξειδίο του σιδήρου (α -FeOOH) που συναντάται στα μεταλλεύματα σιδήρου και είναι γνωστός από τα αρχαία χρόνια για την δημιουργία του χρώματος της ώχρας. Το όνομά του προέρχεται από τον Γερμανό ποιητή J.W. Goethe (1749-1832) και οι πρώτες ακριβής περιγραφές έγιναν το 1806 με αφορμή την εξόρυξή του σε ορυχεία της Γερμανία. Ο γκαιίτης εμφανίζεται ως δευτερογενές ορυκτό σε πυριγενείς αποθέσεις, στον Βασάλτη, Ψαμμίτες, Ασβεστόλιθους και Αργίλους. Μεγάλες ποσότητες γκαιίτη συναντάμε στην Αυστραλία, Αγγλία, Κούβα και Ηνωμένες Πολιτείες. Η βασικότερη χρήση του είναι ως μετάλλευμα σιδήρου. (<https://www.britannica.com/science/goethite>)

Συναντάται σε χρώμα μαύρο, καφέ, κίτρινο-καφέ, κόκκινό-καφέ και κίτρινο. Έχει σκληρότητα 5-5.5, είναι αδιαφανές και έχει κατά μέσω όρο πυκνότητα 3.8, επίσης στην 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. (<http://www.minerals.net/mineral/goethite.aspx>)

Απαντάται συχνά στο γεωπεριβάλλον για αυτό και αποτελεί βασικό κομμάτι του βιοχημικού κύκλου των ιχνοστοιχείων στο έδαφος και στο υδάτινο περιβάλλον. Λόγο της μεγάλης προσροφητικής του ικανότητας σε ιόντα ο γκαιίτης συναντάται συχνά με ενώσεις μεταλλικών κατιόντων, όπως Al^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{3+} , Zn^{3+} , Cu^{3+} , Pb^{3+} κ.α. (Mustafa Et al, 2009).

Λόγο των ιδιοτήτων του γκαιίτη σε σχέση με τα ιόντα των μετάλλων ο γκαιίτης έχει μελετηθεί για την απομάκρυνση των βαρέων μεταλλικών ιόντων στο γεωπεριβάλλον.

2.4.2. Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου στον γκαιίτη

Όπως έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 2.1 η κύρια μορφή του εξασθενούς χρωμίου στο υδατικό περιβάλλον είναι στην μορφή των χρωμικών επίσης στο κεφάλαιο 2.2 και

2.4.1 αναφέρθηκαν τα πλεονεκτήματα των οξειδίων του σιδήρου όπως ο γκαιίτης, στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, μεταξύ αυτών και του εξασθενούν χρωμίου στο γεωπεριβάλλον. Για όλους αυτούς του λόγους ο γκαιίτης έχει μελετηθεί αρκετά ως προσροφητής του εξασθενούς χρωμίου. Κάποιες από τις μελέτες παρατίθενται παρακάτω.

Οι Hesham Abdel-Samad, Philip R. Watson (1996) μελέτησαν την προσρόφηση των χρωμικών στον γκαιίτη σε συνάρτηση με το pH, σε σταθερή ιοντική ισχύ ίση με $I=0,05M$, σταθερή συγκέντρωση στερεού ίση με $2g/l$ και σταθερή συγκέντρωση προσροφήματος ίση με $1,4mM$. Προσδιόρισαν την προσροφητική ικανότητα του γκαιίτη με την μέθοδο XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) με την οποία μέτρησαν την ποσότητα εξασθενούς χρωμίου που έχει μείνει στον προσροφητή αφού αυτός έχει περάσει από διαδικασία ξήρανσης. Στην συνέχεια τα ποσοστά της μεθόδου επιβεβαιώνονταν από την ποσότητα που μετρήθηκε στο διήθημα με την φωτομετρική μέθοδο. Τέλος παρατήρησαν ότι στο στερεό υπήρχαν μικρές ποσότητες εξασθενούς χρωμίου που είχαν αναχθεί σε τρισθενές και ότι η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου αυξανόταν καθώς μειωνόταν το pH, με την μέγιστη προσρόφηση να επιτυγχάνεται σε pH μικρότερα του 6,5 (Abdel-Samad & Watson, 1997).

Οι Lazridis, Charalambous (2005) μελέτησαν την απομάκρυνση του τρισθενούς και εξασθενούν χρωμίου μέσω της προσρόφησης σε συνθετικό αλγαλικό-γκαιίτη. Ο γκαιίτης έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς στην απομάκρυνση του εξασθενούν χρωμίου ενώ ο αλγανίτης στην απομάκρυνση του τρισθενούς. Οι παραπάνω συμπέραναν ότι η προσροφητική ικανότητα μειωνόταν με την αύξηση του pH από 2-4 (ρυπασμένος υδροφόρος ορίζοντας), αυξανόταν ελάχιστα με την μεταβολή της θερμοκρασίας από 20 σε 60 °C, η μέγιστη χωρητικότητα συνολικού χρωμίου του παραπάνω συνθετικού εδάφους ήταν $50mgCr/g$, ο μηχανισμός αποδείχθηκε ενδόθερμη σε θερμοκρασίες δωματίου, η προσρόφηση αυξανόταν με την αύξηση της ανάδευσης, μείωση της κοκκομετρίας και την αύξηση της συγκέντρωσης του στερεού. Σύμφωνα με την μελέτη των Lazaridis, Charalambous την μέγιστη επιρροή της προσροφητικής ικανότητας την έχει το pH (Lazaridis & Charalambous, 2005).

Σύμφωνα με την μελέτη των Mesuere and Fish (1992) οι οποίοι μελέτησαν την προσρόφηση των χρωμικών και των οξαλικών ιόντων σε γκαιίτη, η προσρόφηση των χρωμικών υπερτερούσε κάτω από τις περισσότερες συνθήκες σε σχέση με την προσρόφηση των οξικών ιόντων στον γκαιίτη. Ποιο συγκεκριμένα η συγκέντρωση του στερεού ήταν σταθερή και ίση με $18 gr/l$, της ιοντικής ισχύος $0,05M$, ενώ η συνολική συγκέντρωση των προσροφημάτων κυμαινόταν από $0,01M$ έως και $0,8M$. ακόμη έγινε προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων σύμφωνα με τα μοντέλα DLM και TLM, τα οποία ήταν αντιπροσωπευτικά σε όλο το εύρος των pH, εκτός των πειραματικών με χαμηλές συγκεντρώσεις των προσροφημάτων και ανταγωνιστικής τους προσρόφησης των χρωμικών και οξαλικών (Mesuere and Fish, 1992).

Σύμφωνα με τις παραπάνω μελέτες συμπεραίνεται ότι ο πιο σημαντικός παράγοντας στον μηχανισμό προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από τον γκαιίτη είναι το pH του υδατικού μέσου το οποίο σε ρυπασμένους υδροφόρους ορίζοντες είναι ως επί το πλείστον όξινο, στην συνέχεια μεγάλη επίδραση έχει και η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου σε σχέση πάντα με την συγκέντρωση του γκαιίτη που είναι ο προσροφητής. Ακόμη ένας παράγοντας είναι η ιοντική ισχύ του υδατικού μέσου η οποία όσο μεγαλώνει μειώνει την προσροφητική ικανότητα του γκαιίτη. Τέλος κάποιοι ακόμη παράγοντες που επηρεάζουν τον μηχανισμό της προσρόφησης είναι η κοκκομετρία του στερεού και η ταχύτητα ανάδευσης.

2.4.3. Επίδραση του pH

Το pH αποτελεί ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες στην διαδικασία της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από τον γκαιίτη. Το pH ορίζεται ως το δυναμικό υδρογόνου και ισούται με τον αρνητικό δεκαδικό λογάριθμο της συγκέντρωσης ιόντων υδρογόνου στο διάλυμα. Όσο μεγαλύτερο είναι το δυναμικό υδρογόνου τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου (H⁺) στο διάλυμα και άρα πιο όξινο. Όσο πιο όξινο είναι το υδατικό μέσο τόσο περισσότερο ευνοείται η προσρόφηση των χρωμικών από τον γκαιίτη, αφού τα χρωμικά είναι ανιόντα (HCrO₄⁻) και με την ελάττωση του pH αυξάνεται η ηλεκτροστατική έλξη αναμεσα στα χρωμικά και στον γκαιίτη.

Ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας επίδρασης στην προσρόφησης που σχετίζεται με το pH είναι το σημείο μηδενικού φορτίου (Point of Zero Charge) (PZC) το οποίο είναι χαρακτηριστικό του εδάφους και είναι το pH στο οποίο η τάσεις του υλικού μηδενίζονται. Το σημείο αυτό είναι σημαντικό στην διαδικασία της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων στον γκαιίτη γιατί εκφράζει το pH πάνω από το οποίο η επιφάνεια του υλικού είναι αρνητικά φορτισμένη και άρα δεν ευνοεί την προσρόφηση. Σύμφωνα με μελέτες, το PZC του γκαιίτη κυμαίνεται από 7.5 έως και 9.3, ποιο συγκεκριμένα οι Lumsdon & Evans, μέτρησαν το PZC του γκαιίτη 9.1 ενώ οι Filius et al. εμφάνισαν τιμές ανάμεσα σε 9.2 και 9.3, οι Villalobos & Leckie μέτρησαν το PZC ανάμεσα σε 9.0 και 9.2, επίσης σύμφωνα με τον Antelo et al PZC από 7,5 έως 9 είναι ένδειξη παρουσίας ανθρακικών αλάτων ή άλλων ανιόντων. Το υψηλό σημείο μηδενικού φορτίου του γκαιίτη είναι ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του σε σχέση με την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου γιατί δίνει την δυνατότητα προσρόφησης σε μεγάλο εύρος (Antelo et al., 2005).

2.4.4. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου

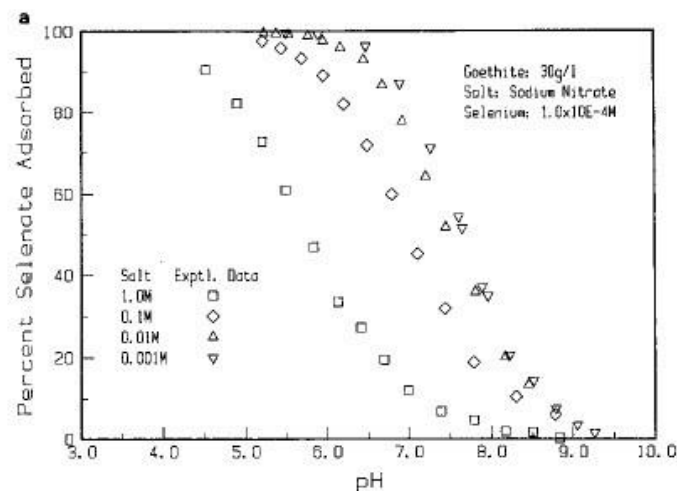
Η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από την πηγή ρύπανσης του υδροφορέα. Σε βιομηχανικές περιοχές που γίνεται εκμετάλλευση του χρωμίου οι συγκεντρώσεις που συναντιούνται είναι υψηλές σε σχέση με την ρύπανση που μπορεί να προκληθεί από γηγενείς παράγοντες. Η αρχική συγκέντρωση του

εξασθενούς χρωμίου είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες στον μηχανισμό προσρόφησης διότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση, ο κορεσμός του υλικού είναι πιο πιθανός, πιο συγκεκριμένα σύμφωνα με έρευνα των Lazaridis and Charalambous η συγκέντρωση κορεσμού του γκαιίτη σε συνολική ποσότητα χρωμίου είναι 50mg/g γκαιίτη.

2.4.5. Επίδραση της ιοντικής ισχύος

Η ιοντική ισχύς του διαλύματος εκφράζει τη μέση ιοντική πυκνότητα μέσα σε ένα διάλυμα και άρα, αποτελεί μέτρο των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων σε αυτό. Όσο μεγαλύτερη είναι η ιοντική ισχύς τόσο μεγαλύτερος είναι ο ανταγωνισμός των ιόντων για την προσρόφηση στην επιφάνεια του στερεού με αποτέλεσμα να μειώνεται η προσροφητική ικανότητα του γκαιίτη. Πιο συγκεκριμένα η αύξηση της ιοντικής ισχύος αυξάνει την παρουσία ανιόντων Cl^- στο διάλυμά με αποτέλεσμα να αυξάνονται τα σημεία της επιφάνειας του εδάφους με αρνητικό φορτίο, άρα και οι ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις μεταξύ της επιφάνειας και των αρνητικά φορτισμένων χρωμικών ιόντων, όπως επίσης αυξάνει και τον ανταγωνισμό για τις θέσεις της επιφάνειας προσρόφησης μεταξύ των Cl^- και των ανιόντων χρωμίου (Richard & Bourg, 1991).

Ακόμη σύμφωνα με τους Hayes et al (1987) οι οποίοι μελέτησαν την προσρόφηση του σεληνίου σε σχέση με την ιοντική ισχύ στον γκαιίτη, η αύξηση της ιοντικής ισχύος επηρεάζει αρνητικά την προσρόφηση. Τα πειράματα διεξήχθησαν με pH 3-10, συγκέντρωση σεληνίου ίση με 1×10^{-4} και συγκέντρωση στερεού ίσο με 30g/l. Η ιοντική ισχύς μελετήθηκε σε τιμές ίσες με 1M, 0.1M, 0.01M και 0.001M. στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η επίδραση της αύξησης της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση του σεληνίου (Hayes et al, 1988).



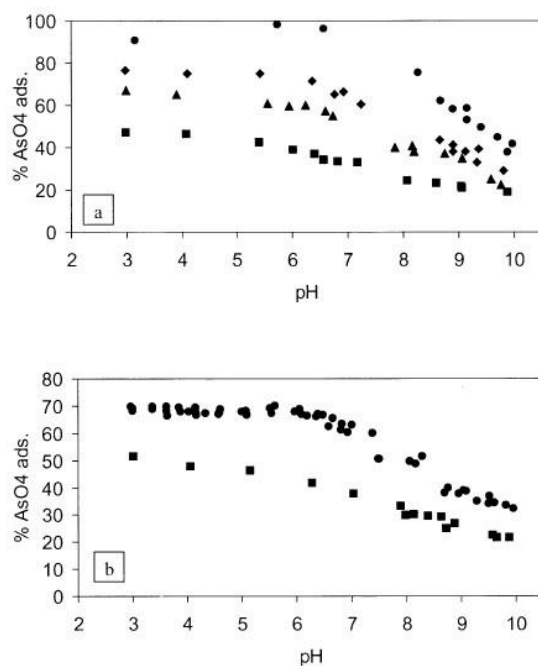
Σχήμα 2.5: Προσρόφηση σεληνίου στον γκαιίτη συνάρτηση του pH και της ιοντικής ισχύος (Hayes et al, 1988).

2.4.6. Επίδραση της παρουσίας φωσφορικών και νιτρικών στην προσρόφηση του χρωμίου

Η παρουσία φωσφορικών και νιτρικών επηρεάζει αρνητικά την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στο εδαφικό στοιχείο αφού εκτός από τα χρωμικά και τα νιτρικά και φωσφορικά ανταγωνίζονται μεταξύ τους για τις θέσεις στις επιφάνειες προσρόφησης του εδάφους, πιο συγκεκριμένα σύμφωνα με την έρευνά του Sposito (1989) γνωρίζουμε ότι τα σύμπλοκα που δημιουργούνται για την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου είναι εσωτερικής αλλά και εξωτερικής στοιβάδας ενώ τα φωσφορικά ιόντα δημιουργούν μόνο εσωτερικής στοιβάδας, τέλος τα νιτρικά ιόντα δημιουργούν μόνο εξωτερικής στοιβάδας σύμπλοκα και πιο ασταθή από αυτά των χρωμικών αφού ο γκαιίτης προσροφά πιο ευκολά ιόντα με μεγάλο σθένος. Έτσι παρατηρούμε ότι το εξασθενές χρώμιο ανταγωνίζεται με τα φωσφορικά για τις θέσεις στην εσωτερικής στοιβάδα και κάνουν ισχυρό δεσμό με τον προσροφητή ενώ αντίθετα τα χρωμικά ανταγωνίζονται με τα νιτρικά ιόντα για της θέσεις στην εξωτερικής στοιβάδα που είναι και πιο ασθενή επειδή περιλαμβάνουν ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις.

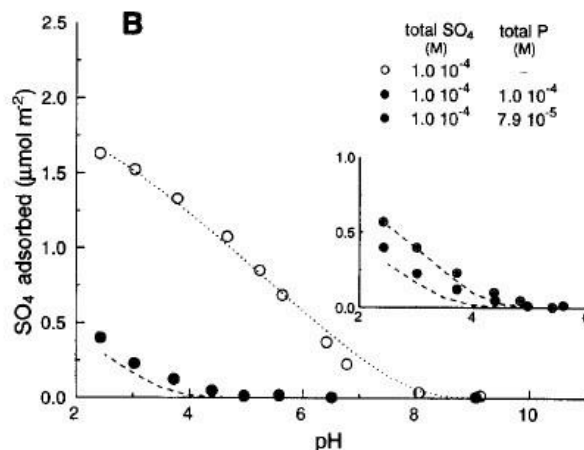
Η μελέτη της ανταγωνιστικής προσρόφησης του χρωμίου, φωσφορικών και νιτρικών βασίζεται στην περίπτωση ρύπανσης από εξασθενές χρώμιο και την παρουσία γεωργικής χρήσης γης η οποία δικαιολογεί την παρουσία φωσφορικών και νιτρικών.

Έρευνες έχουν γίνει από τους Gao and Mucci (2001) ώστε να εκτιμηθεί η επίδραση των φωσφορικών στην προσρόφηση του αρσενικού από τον γκαιίτη. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε εύρος pH 3-10 και ιοντικής ισχύος 0.1, 0.3 και 0.7M NaCl. Σύμφωνα με την παραπάνω έρευνα η επίδραση των φωσφορικών μεγαλώνει όσο η αναλογία φωσφορικών και αρσενικού μεγαλώνει κάτι που είναι λογικό αφού μεγαλύτερη ποσότητα φωσφορικών σε σχέση με το αρσενικό, ανταγωνίζονται για τις ίδιες θέσεις στον γκαιίτη. Μια ακόμη αξιοσημείωτη παρατήρησή είναι ότι σε pH μεγαλύτερα του 7 παρατηρείται ότι η αναλογία φωσφορικών και αρσενικού δεν επηρεάζει πολύ την προσρόφηση του αρσενικού που σημαίνει ότι δεν υπάρχει πλέον έντονος ανταγωνισμός αναμεσά στο αρσενικό και τα φωσφορικά, αφού σε pH μεγαλύτερα του σημείου μηδενικού φορτίου (PZC) του γκαιίτη οι απωστικές δυνάμεις γίνονται κυρίαρχες, με συνέπεια η προσρόφηση να μειώνεται (Gao & Mucci, 2003).



Σχήμα 2.6: ποσοστό προσρόφησης αρσενικού από τον γκαιίτη (234 mg/L) σε σχέση με το pH σε διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.7 mol/L NaCl με και χωρίς την παρουσία φωσφορικών α) $[AsO_4]_{\text{αρχ.}} = 9.0 \text{ mM}$ και $([PO_4]/[AsO_4])_{\text{αρχ.}}$ Από 1:1 (ρόμβοι), 2.5:1 (τρίγωνα) και 5:1 (τετράγωνα). β) $[AsO_4]_{\text{αρχ.}} = 22 \text{ mM}$ και $[PO_4]/[AsO_4]_{\text{αρχ.}} = 1:1$ (τετράγωνα). Χωρίς φωσφορικά: (κύκλοι) (Gao & Mucci, 2003).

Οι Geelhoud et al (1997) μελέτησαν την επιρροή στην προσρόφηση θειικών ανιόντων σε ταυτόχρονη παρουσία φωσφορικών στον γκαιίτη. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε pH 2-9, ιοντικής ισχύος 0.01M KNO_3 και σε συγκέντρωση στερεού 0.5g/l. Σύμφωνα με την έρευνα των Geelhoud et al, η προσρόφηση των θειικών ανιόντων σε παρουσία φωσφορικών ήταν πολύ μειωμένη διότι τα φωσφορικά είναι δυνατός ανταγωνιστής, σε σχέση με τα θειικά ανιόντα στην ίδια συγκέντρωση, στην προσρόφηση τους στην επιφάνεια του γκαιίτη. Στο σχήμα 2.6 φαίνεται ότι σε pH ίσο με 2 η προσρόφηση των θειικών ανιόντων είναι κατά 70% μικρότερη σε σχέση με την προσρόφηση χωρίς την παρουσία φωσφορικών ενώ σε pH ίσο με 4 η προσρόφηση με φωσφορικά μηδενίζεται σε σχέση με αυτήν χωρίς που είναι στο 74% της μέγιστης προσρόφησης (Geelhoud et al, 1997)



Σχήμα 2.7: Προσρόφηση SO_4 σε γκαϊπίτη συναρτήσει του pH με (μαύρες βούλες) και χωρίς (άδειες βούλες) την παρουσία φωσφορικών (Geelhoude et al, 1997)

Από τις παραπάνω μελέτες φαίνεται ότι η επίδραση των φωσφορικών στην ανταγωνιστική προσρόφηση είναι εμφανής και εξαρτάται από τον ανταγωνιστή, τις συγκεντρώσεις τους και το pH του διαλύματος. Όσον αφορά τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) θεωρείται ότι προσροφούνται στο στρώμα διάχυσης του προσροφητή, σχηματίζοντας επιφανειακά σύμπλοκα στην εξωτερική σφαιρίδα (outersphere) και πραγματοποιείται μέσω ηλεκτροστατικών έλξεων (Sposito, 1989).

Οι Khani & Nemati (2013) μελέτησαν την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων, του pH του διαλύματος, του χρόνου παραμονής και της θερμοκρασίας στην προσρόφηση των νιτρικών ιόντων σε συνθετικό οξείδιο σιδήρου. Σύμφωνα με του παραπάνω η προσρόφηση είναι μειούμενη καθώς η συγκέντρωση του στερεού, η θερμοκρασία και η αρχική συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων μειώνεται ενώ καθώς αυξάνεται το pH του διαλύματος η προσρόφηση ευνοείται (Khani & Nemati, 2013).

Επίσης οι Hamdi et al. (2013) μελέτησαν την προσρόφηση των νιτρικών ιόντων σε χουμικό έδαφος μέσω batch πειραμάτων. Τα δείγματα συλλέχθηκαν από διαφορετικά βάθη ώστε να προσδιοριστεί η επίδραση της οργανικής ύλης που αυξάνει με την αύξηση του βάθους, στην προσρόφηση των νιτρικών ιόντων. Τελικά συμπέραναν ότι η αυξημένη συγκέντρωση οργανικής ύλης ευνοεί την προσρόφηση, ποιο συγκεκριμένα η οργανική ύλη εκτοπίζει τα ιόντα των υδατικών διαλυμάτων από τις θετικά φορτισμένες επιφανειακές θέσεις των οξειδίων δίνοντας την δυνατότητα στα νιτρικά ιόντα να προσροφηθούν στην θέση τους. Ακόμη μελέτησαν την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης NO_3^- του λόγου στερεού/ υγρού και του χρόνου επαφής και συμπέραναν ότι η προσρόφηση ευνοείται από την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων και της αναλογίας στερεού/υγρού, τέλος μελετώντας τον χρόνο επαφής βρήκαν ότι ο απαιτούμενος χρόνος επίτευξης ισορροπίας στο διάλυμα αρχική συγκέντρωση NO_3^- είναι 120 λεπτά περίπου (Hamdi et al, 2013).

2.4.7. Κινητικές προσρόφησης

Η μέθοδος της προσρόφησης με σκοπό την απορρύπανση των υπογείων υδάτων έχει αποδειχθεί πολύ χρήσιμη. Για αυτόν τον λόγο η ανάγκη ανάπτυξης κινητικών με σκοπό την πρόβλεψη και σωστή επιλογή προσρόφησης είναι απαραίτητη. Έτσι μέσα στα περασμένα χρόνια έχουν αναπτυχθεί αρκετές κινητικές με σκοπό να μοντελοποιήσουν την διαδικασία της προσρόφησης, κάποιες από αυτές είναι του Langmuir, Pseudo order1, Pseudo order2, Pseudo order n, Elovich. Οι παραπάνω κινητικές έχουν προκύψει από συγκεκριμένες μελέτες και αναφέρονται σε συγκεκριμένη σχέση προσροφητή-προσροφήματος. Στην περίπτωση του γκαιίτη και του εξασθενούς χρωμίου η κινητική που έχει μελετηθεί περισσότερο είναι Langmuir διότι εκφράζει την προσρόφηση ιόντων από ιόντα μετάλλου (Largiette & Pasquiel, 2016)

Οι Lazaridis and Charalambous (2005) οι οποίοι μελέτησαν την προσροφητική ικανότητα του συνθετικού αλγιλικού γκαιίτη σε τρισθενές και εξασθενές χρώμιο αναφέρεται ότι χρησιμοποίησαν τις κινητικές Langmuir και Freundlich. Οι παραπάνω συμπεράναν ότι η κινητική Langmuir προσομοίαζε καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα σε σχέση με την Freundlich. Οι Mesuere and Fish (1992) σε έρευνα τους στην προσρόφηση χρωμικών από τον γκαιίτη παρατήρησαν ότι τα χρωμικά προσροφούνται στον γκαιίτη με βάση την κινητική Langmuir.

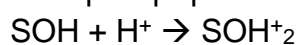
2.5. Μοντέλα προσομοίωσης προσρόφησης

2.5.1. Μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης

Ένα χημικό μοντέλο προσρόφησης έχει την απαίτηση να παρέχει πλήρη περιγραφή των σημαντικών παραγόντων που λαμβάνουν χώρα κατά την προσρόφηση και παράλληλα να είναι όσο το δυνατόν πιο απλοποιημένο και χημικά σωστό. Ο σκοπός του είναι να είναι ρεαλιστικό, αποτελεσματικό, περιεκτικό και να μπορεί να προβλέπει. Τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης λαμβάνουν υπόψιν τα είδη των επιφανειών τις χημικές αντιδράσεις, τις ισορροπίες μαζών και φορτίων και τα φορτία του προσροφητή αλλά και του προσροφήματος.

Τα μοντέλα προσρόφησης χωρίζονται σε δύο κατηγορίες την two-pk και one-pk. Στην κατηγορία two –pk τα ενεργά δραστικά κέντρα υφίστανται αντιδράσεις πρωτονίωσης και διάστασης: (Goldberg, 2004)

Αντίδραση πρωτονίωσης (protonation) :

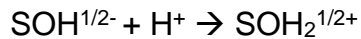


Αντίδραση διάστασης (dissociation)



Στην κατηγορία one-pk τα ενεργά δραστικά κέντρα υφίστανται μόνο αντίδραση πρωτονίωσης:

Αντίδραση πρωτονίωσης (protonation) :



Στα κατηγορία των two-pk ανήκουν τα μοντέλα, CCM (Constant Capacitance Model), TLM (Triple Layer Model) και DLM (Diffuse Double Layer Model). Στην κατηγορία των one-pk ανήκουν τα μοντέλα που βασίζονται στο μοντέλο του Stern όπως το CD-Music (Charge Distribution- Multisite Complexation Model) (Goldberg, 2004).

Μια ακόμη βασική κατηγοριοποίηση είναι σε σχέση με την διάταξη της συμπλοκοποίησης, όπου έχουμε δύο κατηγορίες τα inner-sphere και outer-sphere (εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας αντίστοιχα). Η κατηγοριοποίηση αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι ανάμεσα στα ενεργά δραστικά κέντρα και στο στοιχείο που προσροφάται υπάρχει ένα μόριο νερού. Στην περίπτωση που υπάρχει η συμπλοκοποίηση ανήκει στην κατηγορία των outer-sphere ενώ όταν δεν υπάρχει ανήκει στην inner-sphere (Goldberg, 2007).

Τα μοντέλα CCM και DLM χρησιμοποιούν την παραδοχή ότι έχουμε μόνο συμπλοκοποίηση εσωτερικής στοιβάδας ενώ το μοντέλο TLM θεωρεί ότι η συμπλοκοποίηση γίνεται και στην εσωτερική αλλά και στην εξωτερική στοιβάδα.

Όλα τα μοντέλα στηρίζονται στη συνθήκη ισορροπίας τους επιφανειακού φορτίου, η οποία εκφράζεται με την παρακάτω ισότητα:

$$\sigma_D + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} = 0$$

όπου σ_D : φορτίο εξισορρόπησης προέρχεται από τα ιόντα του διαλύματος που δε δεσμεύονται σε επιφανειακά σύμπλοκα, αλλά προσροφούνται από τα εδαφικά σωματίδια στη στοιβάδα διάχυσης.

σ_H : που ορίζεται ως η διαφορά των moles των πρωτονίων μείον τα moles των ιόντων υδροξειδίου που συμπλοκοποιούνται από επιφανειακές λειτουργικές ομάδες.

σ_{is} : είναι το καθαρό συνολικό φορτίο των ιόντων (εκτός των H^+ και OH^-), τα οποία δεσμεύονται στην εσωτερική στοιβάδα επιφανειακής συμπλοκοποίησης.

σ_{os} : είναι το καθαρό συνολικό φορτίο των ιόντων (εκτός των H^+ και OH^-), τα οποία δεσμεύονται στην εξωτερική στοιβάδα επιφανειακής συμπλοκοποίησης (Fendorf, 1995; Goldberg, 1992 & 2007; Richard & Bourg, 1991).

Σε κάθε μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης υπάρχει ένας διορθωτικός παράγοντας Coulomb, μέσω του οποίου λαμβάνεται υπόψη το επιφανειακό φορτίο κατά την επιφανειακή συμπλοκοποίηση. Οι διορθωτικοί αυτοί παράγοντες λαμβάνουν τη μορφή όρων ηλεκτροστατικού δυναμικού $e^{-F\psi_i/RT}$, όπου, ψ_i είναι το επιφανειακό δυναμικό (V), F είναι η σταθερά Faraday (C mol^{-1}), R είναι η μοριακή σταθερά των αερίων ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία (K). Προσδιορίσιμες παράμετροι για όλα τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης είναι:

- οι σταθερές ισορροπίας, K
- η πυκνότητα χωρητικότητας στοιβάδας, C
- η πυκνότητα των επιφανειακών ενεργών κέντρων (Fendorf, 1995; Goldberg, 1992 & 2007; Richard & Bourg, 1991).

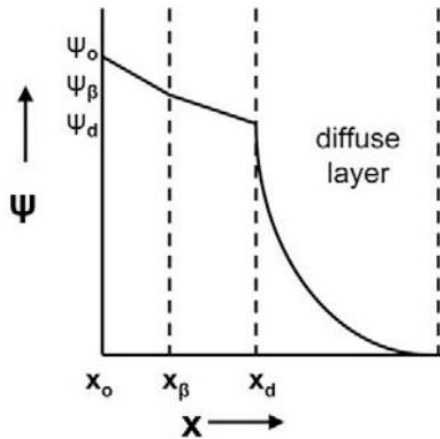
Πολλές μελέτες έχουν γίνει πάνω στην προσομοίωση της προσρόφησης με βάση τα παραπάνω μοντέλα, ποιο συγκεκριμένα λόγω αντικειμένου της παρούσας εργασίας, θα γίνει αναφορά στη χρήση των παραπάνω μοντέλων στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στον γκαιίτη.

Οι Villalobos et al. (2001) έκαναν αποκλειστικά χρήση του TLM για την προσομοίωση της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στον γκαιίτη και συμπέραναν ότι το μοντέλο έχει άριστη εφαρμογή στην περίπτωση υψηλών συγκεντρώσεων εδάφους ενώ στην περίπτωση των χαμηλών υποτιμούσε την ύπαρξη του άνθρακα στο διάλυμα (Villalobos et al, 2001).

Οι Mesuere and Fish (1992) χρησιμοποίησαν το TLM και το DLM για την προσρόφηση οξαλικών και χρωμικών στον γκαιίτη και συμπέραναν ότι και τα δύο μοντέλα προσομοίασαν ικανοποιητικά την προσρόφηση στην περίπτωση που υψηλής συγκέντρωσης στερεού ή στην περίπτωση μη ανταγωνιστικής προσρόφησης, ενώ στην περίπτωση του έντονου ανταγωνισμού για της θέσεις προσρόφησης του γκαιίτη τα μοντέλα δεν μπόρεσαν να προσομοιάσουν ικανοποιητικά την προσρόφηση (Mesuere & Fish, 1992).

2.5.2. Triple Layer Model (TLM)

Το μοντέλο TLM βασίζεται στην παραδοχή ότι η επιφάνεια του στερεού στην οποία γίνεται η προσρόφηση αποτελείται από 3 επίπεδα, στο πρώτο είναι στην άμεση επιφάνεια του στερεού (εσωτερικής στοιβάδας), ονομάζεται <<o=plane>> και στην οποία υπάρχουν τα ιόντα που καθορίζουν το δυναμικό στην επιφάνεια του στερεού (Ψ_0). Στο δεύτερο επίπεδο γίνεται η συμπλοκοποίηση της εξωτερικής στοιβάδας η οποία βρίσκεται σε κάποια απόσταση από την επιφάνεια του στερεού <<β-plane>> (Ψ_β). τέλος στο τρίτο επίπεδο είναι η στοιβάδα διάχυσης η οποία ονομάζεται <<d-plane>> και εκτείνεται στο υδατικό διάλυμα. Επίσης βασίζεται στις παραδοχές ότι οι συντελεστές ενεργητικότητας των ειδών στο υδατικό διάλυμα καθορίζονται από την ιοντική ισχύ του μέσου, τα σύμπλοκα που δημιουργούν τα ιόντα του ηλεκτρολύτη είναι σύμπλοκα στην εξωτερική στοιβάδα και ότι η επιφανειακή τάση του στερεού ισούται με το άθροισμα των σ_H , σ_{is} και σ_{os} (Goldberg et al, 2007).



Σχήμα 2.8 : Απεικόνιση της μεταβολής του δυναμικού συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια του στερεού σύμφωνα με τη θεωρία του TLM (Goldberg et al, 2007).

Στον πίνακα 2.1 φαίνονται οι γενικές εξισώσεις επιφανειακής συμπλοκοποίησης για το two- pH μοντέλο, ως M ορίζεται το κατιόν μετάλλου σθένους m^+ και ως L ορίζεται το ανιόν σθένους l^- (Goldberg et al, 2007).

Πίνακας 2.1 : Οι εξισώσεις των αντιδράσεων της εξωτερικής στοιβάδας που διέπουν το μοντέλο TLM φαίνονται παρακάτω.

$\text{SOH} + M^{m+} \leftrightarrow \text{SO}^-M^{m+} + H^+$	$K = \frac{[\text{SO}^-M^{m+}][H^+]}{[\text{SOH}][M^{m+}]} \cdot \exp\left[\frac{(m\psi_\beta - \psi_0)F}{RT}\right]$
$\text{SOH} + M^{m+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SO}^- \text{MOH}^{(m-1)} + 2H^+$	$K = \frac{[\text{SO}^- \text{MOH}^{(m-1)}][2H^+]}{[\text{SOH}][M^{m+}]} \cdot \exp\left[\frac{\{(m-1)\psi_\beta - \psi_0\}F}{RT}\right]$
$\text{SOH} + L^{l-} + H^+ \leftrightarrow \text{SOH}_2^+ - L^{l-}$	$K = \frac{[\text{SOH}_2^+ - L^{l-}]}{[\text{SOH}][L^{l-}][H^+]} \cdot \exp\left[\frac{(\psi_0 - l\psi_\beta)F}{RT}\right]$
$\text{SOH} + L^{l-} + 2H^+ \leftrightarrow \text{SOH}_2^+ - \text{HL}^{(l-1)-}$	$K = \frac{[\text{SOH}_2^+ - \text{HL}^{(l-1)-}]}{[\text{SOH}][L^{l-}][H^+]^2} \cdot \exp\left[\frac{\{\psi_0 - \psi_\beta(l-1)\}F}{RT}\right]$
$\text{SOH} + C^+ \leftrightarrow \text{SO}^-C^+ + H^+$	$K = \frac{[\text{SO}^-C^+][H^+]}{[\text{SOH}][C^+]} \cdot \exp\left[\frac{(\psi_\beta - \psi_0)F}{RT}\right]$
$\text{SOH} + H^+ + A^- \leftrightarrow \text{SOH}_2^+ - A^-$	$K = \frac{[\text{SOH}_2^+ - A^-]}{[\text{SOH}][H^+][A^-]} \cdot \exp\left[\frac{(\psi_0 - \psi_\beta)F}{RT}\right]$
$\text{SOH} + L^{l-} + H^+ + C^+ \leftrightarrow \text{SL}^{(l-1)-} + \text{H}_2\text{O}$	$K = \frac{[\text{SL}^{(l-1)-}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{SOH}][L^{l-}][H^+][C^+]} \cdot \exp\left[\frac{\{\psi_\beta - (l-1)\psi_0\}F}{RT}\right]$

Στον πίνακα 2.2 φαίνονται οι γενικές εξισώσεις επιφανειακής συμπλοκοποίησης στην εσωτερική στοιβάδα, ως C^+ ορίζεται το κατιόν και ως A^- ορίζεται το ανιόν του ηλεκτρολύτη (Goldberg et al, 2007).

Πίνακας 2.2: Οι εξισώσεις των αντιδράσεων της εσωτερικής στοιβάδας που διέπουν το μοντέλο TLM φαίνονται παρακάτω.

$\text{SOH} + \text{M}^{m+} \leftrightarrow \text{SOM}^{(m-1)} + \text{H}^+$	$K = \frac{[\text{SOM}^{(m-1)}][\text{H}^+]}{[\text{SOH}][\text{M}^{m+}]} \cdot \exp[(m-1)F\Psi/RT]$
$2\text{SOH} + \text{M}^{m+} \leftrightarrow (\text{SO})_2\text{M}^{(m-2)} + 2\text{H}^+$	$K = \frac{[(\text{SO})_2\text{M}^{(m-2)}][2\text{H}^+]}{[\text{SOH}]^2[\text{M}^{m+}]} \cdot \exp[(m-2)F\Psi/RT]$
$\text{SOH} + \text{L}^1 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{SL}^{(1-1)} + \text{OH}^-$	$K = \frac{[\text{SL}^{(1-1)}][\text{OH}^-]}{[\text{SOH}][\text{L}^1][\text{H}^+]} \cdot \exp[-(1-1)F\Psi/RT]$
$2\text{SOH} + \text{L}^1 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{S}_2\text{L}^{(1-2)} + 2\text{OH}^-$	$K = \frac{[\text{S}_2\text{L}^{(1-2)}][\text{OH}^-]^2}{[\text{SOH}]^2[\text{L}^1][\text{H}^+]} \cdot \exp[-(1-2)F\Psi/RT]$

Όπου

K: σταθερές ισορροπίας αντίδρασης

SOH: δραστικά κέντρα του εδαφικού στοιχείου

Ψ : δυναμικό σε σχέση με την απόσταση από την επιφάνεια του στερεού

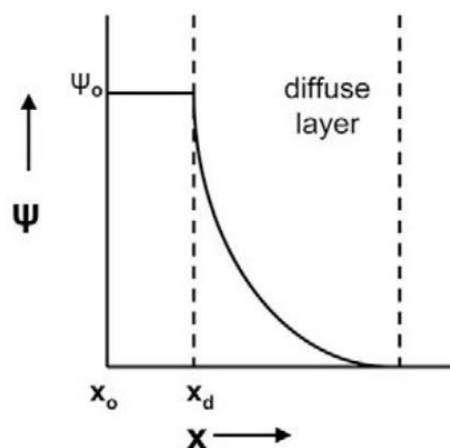
R: μοριακή σταθερά αερίων ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

T : απόλυτη θερμοκρασία (T)

Το κυρίως πλεονέκτημα του TLM μοντέλου σε σχέση με τα άλλα είναι ότι έχει την δυνατότητα προσομοίωσης επιφανειακών συμπλόκων, τόσο στην εσωτερική όσο και στην εξωτερική στοιβάδα.

2.5.3. Diffuse Layer Model (DLM)

Το μοντέλο DLM βασίζεται στην παραδοχή ότι η επιφάνεια στην οποία γίνεται η προσρόφηση αποτελείται από δύο επίπεδα. Το πρώτο επίπεδο είναι σε άμεση επαφή με την επιφάνεια του στερεού και είναι το επίπεδο στο οποίο γίνεται συμπλοκοποίηση εσωτερικής στοιβάδας (Ψ_0), το δεύτερο επίπεδο αποτελεί την στοιβάδα διάχυσης η οποία εκτείνεται στο υδατικό διάλυμα. Επίσης βασίζεται στις παραδοχές ότι τα ιόντα στην διπλοστοιβάδα είναι σημειακά φορτία και δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ αυτών, το φορτίο στην επιφάνεια των σωματιδίων του εδάφους είναι ομοιόμορφα κατανομημένο, η επιφάνεια του σωματιδίου του εδάφους θεωρείται πλάκα αρκετά μεγαλύτερη από το πάχος της διπλοστοιβάδας και ότι η περατότητα του μέσου είναι ανεξάρτητη της θέσης του προσροφώντος ιόντος (Goldberg et al, 2007).



Σχήμα 2.9 : Απεικόνιση της μεταβολής του δυναμικού συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια του στερεού σύμφωνα με τη θεωρία του DLM (Goldberg et al, 2007).

Στον πίνακα 2.3 φαίνονται οι γενικές εξισώσεις επιφανειακής συμπλοκοποίησης στην εσωτερική στοιβάδα (Goldberg et al, 2007).

Πίνακας 2.3 : Οι εξισώσεις των αντιδράσεων εσωτερικής στοιβάδας που διέπουν το μοντέλο DLM φαίνονται παρακάτω.

$\text{SOH} + \text{M}^{m+} \leftrightarrow \text{SOM}^{(m-1)} + \text{H}^+$	$K = \frac{[\text{SOM}^{(m-1)}][\text{H}^+]}{[\text{SOH}][\text{M}^{m+}]} \cdot \exp[(m-1)F\psi/RT]$
$2\text{SOH} + \text{M}^{m+} \leftrightarrow (\text{SO})_2\text{M}^{(m-2)} + 2\text{H}^+$	$K = \frac{[(\text{SO})_2\text{M}^{(m-2)}][2\text{H}^+]}{[\text{SOH}]^2[\text{M}^{m+}]} \cdot \exp[(m-2)F\psi/RT]$
$\text{SOH} + \text{L}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{SL}^{(l-1)} + \text{OH}^-$	$K = \frac{[\text{SL}^{(l-1)}][\text{OH}^-]}{[\text{SOH}][\text{L}^-][\text{H}^+]} \cdot \exp[-(l-1)F\psi/RT]$
$2\text{SOH} + \text{L}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{S}_2\text{L}^{(l-2)} + 2\text{OH}^-$	$K = \frac{[\text{S}_2\text{L}^{(l-2)}][\text{OH}^-]^2}{[\text{SOH}]^2[\text{L}^-][\text{H}^+]} \cdot \exp[-(l-2)F\psi/RT]$

Όπου M: κατιόν μετάλλου σθένους m^+

L: ανιόν σθένους l^-

K: σταθερές ισορροπίας αντίδρασης

SOH: δραστικά κέντρα του εδαφικού στοιχείου

ψ : δυναμικό σε σχέση με την απόσταση από την επιφάνεια του στερεού

R: μοριακή σταθερά αερίων ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

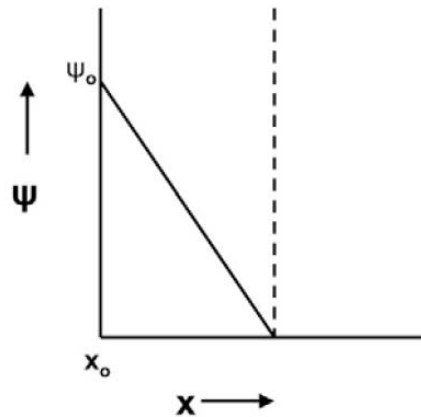
T : απόλυτη θερμοκρασία (T)

Η περίπτωση της μονής διπλοστοιβάδας δεν είναι αντιπροσωπευτική της πραγματικότητας, διότι τις περισσότερες φορές οι διπλοστοιβάδες παρακείμενων σωματιδίων αλληλεπικαλύπτονται (Mitchell, 1993).

Επίσης υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν το πάχος της διπλοστοιβάδας διάχυσης όπως είναι η πυκνότητα του επιφανειακού φορτίου, το επιφανειακό δυναμικό, η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, το σθένος του ιόντος, η διηλεκτρική σταθερά του μέσου και η θερμοκρασία (Mitchell, 1993).

2.5.4. Constant Capacitance Model (CCM)

Το μοντέλο CCM βασίζεται στις παραδοχές μια επιφάνειας προσρόφησης στην οποία πραγματοποιείται συμπλοκοποίηση εσωτερικής στοιβάδας, ότι η προσρόφηση πραγματοποιείται μέσω ενός μηχανισμού ανταλλαγής υποκατάστατων και ότι η σχέση ανάμεσα στο επιφανειακό φορτίο και στο επιφανειακό δυναμικό είναι γραμμική (Goldberg et al, 2007).



Σχήμα 2.10 : Απεικόνιση της μεταβολής του δυναμικού συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια του στερεού σύμφωνα με τη θεωρία του CCM (Goldberg et al, 2007).

Στον πίνακα 2.4 φαίνονται οι γενικές εξισώσεις επιφανειακής συμπλοκοποίησης στην εσωτερική στοιβάδα (Goldberg et al, 2007).

Πίνακας 2.4 : Οι εξισώσεις των αντιδράσεων εσωτερικής στοιβάδας που διέπουν το μοντέλο CCM φαίνονται παρακάτω.

$\text{SOH} + \text{M}^{m+} \leftrightarrow \text{SOM}^{(m-1)} + \text{H}^+$	$K = \frac{[\text{SOM}^{(m-1)}][\text{H}^+]}{[\text{SOH}][\text{M}^{m+}]} \cdot \exp[(m-1)F\Psi/RT]$
$2\text{SOH} + \text{M}^{m+} \leftrightarrow (\text{SO})_2\text{M}^{(m-2)} + 2\text{H}^+$	$K = \frac{[(\text{SO})_2\text{M}^{(m-2)}][2\text{H}^+]}{[\text{SOH}]^2[\text{M}^{m+}]} \cdot \exp[(m-2)F\Psi/RT]$
$\text{SOH} + \text{L}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{SL}^{(l-1)-} + \text{OH}^-$	$K = \frac{[\text{SL}^{(l-1)-}][\text{OH}^-]}{[\text{SOH}][\text{L}^-][\text{H}^+]} \cdot \exp[-(l-1)F\Psi/RT]$
$2\text{SOH} + \text{L}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{S}_2\text{L}^{(l-2)-} + 2\text{OH}^-$	$K = \frac{[\text{S}_2\text{L}^{(l-2)-}][\text{OH}^-]^2}{[\text{SOH}]^2[\text{L}^-][\text{H}^+]} \cdot \exp[-(l-2)F\Psi/RT]$

Όπου M : κατιόν μετάλλου σθένους m^+

L: ανιόν σθένους l^-

K: σταθερές ισορροπίας αντίδρασης

SOH: δραστικά κέντρα του εδαφικού στοιχείου

Ψ: δυναμικό σε σχέση με την απόσταση από την επιφάνεια του στερεού

R: μοριακή σταθερά αερίων ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

T: απόλυτη θερμοκρασία (T)

2.5.5. Λογισμικό Visual MINTEQ

Με σκοπό την προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων και την εύρεση του μοντέλου που τα αντιπροσωπεύει καλύτερα, έγινε εφαρμογή του λογισμικού Visual MINTEQ 3.0. Το Visual MINTEQ είναι ένα λογισμικό προσομοίωσης γεωχημικών συνθηκών και διεργασιών σε φυσικά ύδατα. Σκοπός του λογισμικού είναι ο προσδιορισμός της μορφής των ανόργανων συστατικών ενός υδροφορέα σε κατάσταση ισορροπίας, καθώς και των συγκεντρώσεών τους.

Το λογισμικό έχει την δυνατότητα να δεχθεί στην είσοδό του τα εξής:

- Το pH του διαλύματος
- Την ιοντική ισχύ
- Τα επιμέρους αντιδρώντα με τις συγκεντρώσεις τους

- Την θερμοκρασία

Τα προβλήματα που μπορεί να επιλύσει είναι :

- Υπολογισμός pH του διαλύματος
- Προσδιορισμός σχηματιζόμενων ενώσεων και των συγκεντρώσεων αυτών
- Υπολογισμός προσροφημένων ουσιών
- Ο υπολογισμός της ποσότητας βάσης ή οξέος που θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε σε διάλυμα με συστατικά γνωστών συγκεντρώσεων για μεταβολή του pH από μια δεδομένη αρχική τιμή σε επίσης γνωστή τελική.
- Ο προσδιορισμός της καμπύλης τιτλοδότησης με γνωστές συγκεντρώσεις των συστατικών ενός διαλύματος.

Όσον αφορά την προσρόφηση η οποία είναι και αντικείμενο της παρούσας εργασίας το λογισμικό δέχεται ως εισόδους τα εξής :

- Το πλήθος των επιφανειών προσρόφησης
- Υπάρχει η δυνατότητα επιλογής μοντέλου όπως TLM, CCM, DLM κ.α.
- Η συγκέντρωση του εδάφους (g/l)
- Ειδική επιφάνεια εδάφους (m^2/g)
- Χωρητικότητα εσωτερικής στοιβάδας (inner capacitance) (F/m^2)
- Χωρητικότητα εξωτερικής στοιβάδας (outer capacitance) (F/m^2)
- Η πυκνότητα των ενεργών κέντρων (mmol/l)
- Η βάση δεδομένων στην οποία έχουν αποθηκευτεί όλες οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε κάθε πείραμα προσρόφησης
- Η γεωμετρία του εδαφικού στοιχείου (επίπεδη, κυλινδρική, σφαιρική)

Για την κατασκευή της βάσης δεδομένων απαραίτητη είναι η εισαγωγή:

- Τα αντιδρώντα και προϊόντα με την στοιχειομετρία τους
- Η σταθερά ισορροπίας της συγκεκριμένης αντίδρασης ($\text{Log}(K)$)
- Το φορτίο του προϊόντος της αντίδρασης
- Τους διορθωτικούς παράγοντες Boltzmann (PSI_0 : εσωτερική στοιβάδα, PSI_b : εξωτερική στοιβάδα, PSI_d : για το στρώμα διάχυσης)

Οι έξοδοι του λογισμικού μπορεί να είναι οι εξής :

- Μπορεί να υπολογίσει για ένα υδατικό διάλυμα το pH
- Μπορεί να υπολογίσει την ιοντική ισχύ
- Μπορεί να υπολογίσει τη συγκέντρωση των ανιόντων και των κατιόντων στο διάλυμα και τις τιμές συγκεντρώσεων, για κάθε συστατικό που λαμβάνει μέρος στο πρόβλημα.

Δίνεται επίσης η επιλογή εμφάνισης της κατανομής των διαφόρων ειδών στο διάλυμα (View Species Distribution) (δηλαδή το ποσοστό κάθε συστατικού που βρίσκεται με μια συγκεκριμένη μορφή-είδος στο διάλυμα), του παράγοντα κορεσμού ενός συστατικού (Display Saturation Indices) και της κατανομής μάζας κάθε συστατικού στις διάφορες φάσεις (Equilibrated Mass Distribution), όπου παρατίθεται το ποσοστό του κάθε συστατικού που βρίσκεται σε διάλυση, έχει προσροφηθεί ή έχει καθιζάνει.

Για την περίπτωση πολύπλοκων προβλημάτων, όπου ένας ή περισσότεροι παράγοντες του προβλήματος μεταβάλλονται, όπως για παράδειγμα το pH ή η

συγκέντρωση κάποιου συστατικού, μπορεί να υπολογιστεί η επίδραση που έχει η μεταβολή αυτή στα υπόλοιπα συστατικά του διαλύματος (Selected sweep results).

Εκτός από υδατικά συστατικά, το πρόγραμμα δίνει επίσης τη δυνατότητα εισαγωγής αερίων (gases) ή στερεών (finite solids) συστατικών στο διάλυμα. Ακόμα, λαμβάνοντας υπόψη τη διαλυτότητα και τη συγκέντρωση κορεσμού, υπάρχει η δυνατότητα να προσδιοριστούν τα στερεά που είναι δυνατό να σχηματίζονται στο διάλυμα και να καθιζάνουν.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1. Χαρακτηρισμός γκαιίτη

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε χρήση γκαιίτη σε μορφή σκόνης, μοριακού βάρους 88.85g/mol και συγκέντρωσης 30-63% σε Fe.



Εικόνα 3.1: Γκαιίτης

Για τον χαρακτηρισμό του PZC (Point of Zero Charge) ή σημείο μηδενικού φορτίου του γκαιίτη έγινε τιτλοδότηση (Potentiometric titration). Έτσι παρασκευάστηκαν τρία διαλύματα γκαιίτη με αναλογία 10g/l ώστε να είναι ίδια με την αναλογία των πειραμάτων που διεξήχθησαν και ακόμη τρία χωρίς γκαιίτη. Τα τρία διαλύματα γκαιίτη περιείχαν διαφορετικές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη NaCl (0.01 M, 0.1 M και 1M) όπως αντίστοιχα και τα τρία χωρίς γκαιίτη. Η τιτλοδότηση έγινε προσθέτοντας ποσότητα βάσης σε μορφή NaOH (0.01 M) με βήμα 0.1 ml ώστε το pH να φτάσει στην τιμή 10, στην συνέχεια προστέθηκε ποσότητα οξέος σε μορφή HCl (0.01 M) με βήμα 0.1 ml με σκοπό η τιμή του pH να πέσει στο 4 και τέλος προστέθηκε ποσότητα βάσης με βήμα 0.1 ml ώστε το pH να επανέλθει στην αρχική του τιμή (χωρίς προσθήκη οξέος /βάσης). Μετά από κάθε προσθήκη οξέος ή βάσης υπήρξε αναμονή τουλάχιστον 5 λεπτών με σκοπό την σταθεροποίηση του pH. Αφού συλλέχθηκαν τα αποτελέσματα του πειράματος, κατασκευάστηκε το διάγραμμα pH σε σχέση με την αθροιστική ποσότητα οξέος ή βάσης που χρειάζεται ώστε να επιτευχθεί το συγκεκριμένο pH. Για την κατασκευή του διαγράμματος απαραίτητη ήταν η εύρεση της διαφοράς της ποσότητας οξέος ή βάσης σε συγκεκριμένη ιοντική ισχύ, με και χωρίς γκαιίτη.

3.2. Προσδιορισμός Cr(VI), PO₄ και NO₃

Παρασκευάστηκαν διαλύματα εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 5mg/l και 100mg/l με ανάμιξη σκόνης διχρωμικού καλίου (K₂Cr₂O₇), μοριακού βάρους 298.18 g/mol και απεσταγμένου νερού.

Παρασκευάσθηκαν διαλύματα φωσφορικών συγκέντρωσης 10mg/l και 100mg/l για τα οποία έγινε ανάμιξη σκόνης δισόξινου φωσφορικού νατρίου(NaH_2PO_4), μοριακού βάρους 141.96 g/mol σε απεσταγμένο νερό. Για την παρασκευή διαλύματος νιτρικών συγκέντρωσης 500 mg/l έγινε ανάμιξη στερεού Νιτρικού Νατρίου (NaNO_3), μοριακού βάρους 84.99 gr/mol με απεσταγμένο νερό.

3.3. Batch πειράματα για την διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας

Τα πειράματα διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Υδραυλικής και Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το χρονικό διάστημα του έτους 2017.

Για τον προσδιορισμό της προσροφητικής ικανότητας του γκαϊπίτη έγιναν πειράματα διαλείποντος έργου (Batch experiments) για τα οποία απαραίτητη ήταν η χρήση του παρακάτω εργαστηριακού εξοπλισμού:

- Αναλυτικός ηλεκτρονικός ζυγός Kern με ακρίβεια 0.001 γραμμάρια και μέγιστο όριο βάρους 360g.
- Κυλινδρικές φιάλες όγκου 100 ml.
- Βαθμονομημένο pH μέτρο.
- Γκαϊπίτης μοριακού βάρους 88.85 gr/mol.
- Διάλυμα εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 5mg/l σε μορφή διχρωμικού καλίου ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).
- Διάλυμα δισόξινου φωσφορικού νατρίου(NaH_2PO_4) συγκέντρωσης 10mg/l και 100mg/l.
- Διάλυμα Νιτρικού Νατρίου (NaNO_3) συγκέντρωσης 500 mg/l.
- Διάλυμα ηλεκτρολύτη NaCl συγκεντρώσεων 0.01 M και 0.1 M.
- Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος HCl συγκέντρωσης 0.01 M.
- Διάλυμα καυστικού νατρίου NaOH συγκέντρωσης 0.01 M.
- Επιτραπέζιος αναδευτήρας. (Εικόνα 3.2)
- Αντλία κενού.
- Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός HACH.



Εικόνα 3.2: Επιτραπέζιος αναδευτήρας

Οι σταθερές των πειραμάτων ήταν οι εξής:

- Για το εξασθενές χρώμιο η συγκέντρωση που επιλέχθηκε ήταν 250 $\mu\text{g/l}$ η οποία αντανakλά την ρύπανση λόγω γηγενούς παρουσίας χρωμίου στο υπέδαφος.
- Για τα φωσφορικά οι συγκεντρώσεις που επιλέχθηκαν ήταν 250 $\mu\text{g/l}$ και 8 mg/l οι οποίες αντανakλούν την φυσική και ανθρωπογενή αντίστοιχα ρύπανση του νερού σε φωσφορικά.
- Για τα νιτρικά η συγκέντρωση που επιλέχθηκε ήταν 50 mg/l η οποία αντανakλά την ανθρωπογενή ρύπανση νερού.
- Σε όλα τα πειράματα η συγκέντρωση στερεού ήταν ίση με 10 gr/l .
- Η θερμοκρασία στην οποία έγιναν τα πειράματα ήταν 25 ± 0.5 $^{\circ}\text{C}$.
- Το pH κυμαινόταν από 4 έως 9.5
- Η αναλογία στερεού / υγρού ήταν σταθερή και ίση με 10 g/l .

Η αναλογία στερεού υγρού επιλέχθηκε με βάση βιβλιογραφικές αναφορές. Ποιο συγκεκριμένα οι Antelo et al (2005) οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση του pH και τις ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση φωσφορικών και αρσενικού σε γκαιίτη επέλεξαν αναλογία στερεού υγρού ίση με 14 g/l . Αντίστοιχα οι Villalobos & Leckie (2001), οι οποίοι με σκοπό την μοντελοποίηση της επιφανειακής συμπλοκοποίησης της προσρόφησης ανθρακικού άλατος σε γκαιίτη, έκαναν πειράματα σε αναλογία στερεού υγρού ίση με 25 g/l . Τέλος οι Villalobos et al (2001) με σκοπό την μοντελοποίηση της επίδρασης της παρουσίας ανθρακικού άλατος στην επιφανειακή συμπλοκοποίηση του εξασθενούς χρωμίου, μόλυβδου και ουρανίου στον γκαιίτη έκαναν πειράματα διαλείποντος έργου με αναλογία στερεού υγρού ίση με 10 g/l .

Η πειραματική διαδικασία ήταν η εξής:

- Ζυγίζεται ποσότητα γκαιίτη 0.2 gr .

- Σε ποτήρι ζέσης προστίθεται, ανάλογα το πείραμα, ο γκαιίτης, το εξασθενές χρώμιο, ο ηλεκτρολύτης, τα φωσφορικά, τα νιτρικά και κατάλληλη ποσότητα οξέος ή βάσης με σκοπό την επίτευξη του σωστού pH.
- Στην συνέχεια τα δείγματα μένουν στην ανάδευση στις 150 στροφές το λεπτό (150rpm), για χρονικό διάστημα 24 ωρών, με σκοπό την επίτευξη της προσρόφησης.
- Αφού περάσουν οι 24 ώρες γίνεται μέτρηση του pH του δείγματος.
- Στην συνέχεια γίνεται διήθηση με χρήση αντλίας κενού, με σκοπό τον διαχωρισμό του εδαφικού υλικού από την υδατική φάση.
- Μετά την διήθηση γίνεται η μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου των φωσφορικών και νιτρικών στο υδατικό διάλυμα με της μεθόδους του 1,5-diphenilcarbazite, ασκορβικού οξέος και αναγωγής καδμίου αντίστοιχα.
- Τέλος γίνεται υπολογισμός της ποσότητας που προσροφήθηκε από τον γκαιίτη με την χρήση του παρακάτω τύπου

$$C_{\text{Προσροφημένο}} = C_{\text{Αρχικό}} - C_{\text{Στην υδατική φάση}}$$

3.3.1. Επίδραση του pH

Η μέτρηση του pH έγινε μετά την ανάδευση του δείγματος για 24 ώρες και πριν την διήθηση του. Για κάθε μέτρηση υπήρχε αναμονή τουλάχιστον 5 λεπτών με σκοπό την σταθεροποίηση του pH.

Η διαμόρφωση του σωστού pH γινόταν με την προσθήκη οξέος σε μορφή HCl συγκέντρωσης 0.01M ή βάσης μορφής NaOH συγκέντρωσης 0.01M με σκοπό την απόκτηση εύρους pH 4-10 σε κάθε πείραμα. Πριν την προσθήκη οξέος ή βάσης γινόταν μέτρηση του δείγματος ώστε να προσδιοριστεί το pH του δείγματος. Το pH εξαρτιόταν κάθε φορά από τα επιμέρους αντιδρώντα του διαλύματος, για παράδειγμα το υδατικό διάλυμα που περιείχε μόνο γκαιίτη και ηλεκτρολύτη 0.01M είχε pH ίσο με 7.3 ενώ όταν έγινε προσθήκη εξασθενούς χρωμίου η τιμή του έπεφτε σημαντικά, το ίδιο παρατηρείται και στην περίπτωση προσθήκης φωσφορικών ή νιτρικών.

3.3.2. Επίδραση της ιοντικής ισχύος

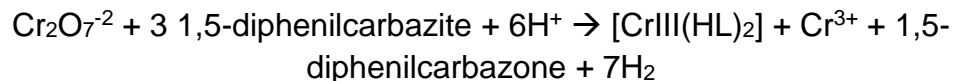
Η ιοντική ισχύς μελετήθηκε σε δύο τιμές, 0.01M και 0.1M με σκοπό την εύρεση της επιρροής της, στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου. Η διαμόρφωση της επιτεύχθηκε με την προσθήκη ανάλογης συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη. Παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της ιοντικής ισχύος στο δείγμα μειώνεται το pH για παράδειγμα σε υδατικό διάλυμα γκαιίτη με ηλεκτρολύτη 0.0M το pH ήταν ίσο με 7.32 ενώ με ηλεκτρολύτη συγκέντρωσης 0.1M το pH έπεσε στην τιμή 5.5.

3.3.3. Προσρόφηση του Cr(VI)

Η μέτρηση της προσροφημένης ποσότητας του εξασθενούς χρωμίου έγινε με την μέθοδο 1,5-diphenilcarbazite και ποιο συγκεκριμένα με την μέθοδο 7196-A της US

Environmental Protection Agency (EPA) 1992, η οποία περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω:

- Συλλέγεται το διηθημένο δείγμα ποσότητας 20 ml, αρχικής συγκέντρωσης 250 µg/l σε εξασθενές χρώμιο.
- Η μέθοδος δέχεται συγκεντρώσεις 0-500µg/l έτσι στην περίπτωση που το αρχικό μας δείγμα περιείχε μεγαλύτερη συγκέντρωση τότε απαραίτητη είναι η αραιώση του ώστε να βρίσκεται στο επιθυμητό εύρος.
- Σε σφαιρική φιάλη των 10ml προστίθενται :
 - 7.5 ml διηθημένου (ή και αραιωμένου) δείγματος.
 - 1.0 ml διάλυμα θειικού οξέος (H₂SO₄) συγκέντρωσης 1M.
 - 1.0 ml διάλυμα δισόξινου φωσφορικού νατρίου(NaH₂PO₄) συγκέντρωσης 4M.
 - 0.2 ml διάλυμα 1,5-diphenilcarbazine (C₆H₅NHNHCONHNHC₆H₅).
 - 0.3 ml απεσταγμένου νερού.
- Αφού αναμειχθούν τα παραπάνω στην σφαιρική των 10ml, αναμένουμε για 15λεπτά με σκοπό να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Η αντίδραση αυτή γίνεται ανάμεσα ιόντα εξασθενούς χρωμίου και στην ουσία 1,5-diphenilcarbazine με την οποία σε pH χαμηλότερο του 2 σχηματίζεται σύμπλοκο του Cr(VI) με το 1,5-diphenilcarbazine. Η αντίδραση αυτή εκφράζει βιολετή έως κόκκινο χρώμα ανάλογα την ποσότητα εξασθενούς χρωμίου που περιέχεται στο διάλυμα. Η αντίδραση φαίνεται παρακάτω.



- Όταν ολοκληρωθεί η αντίδραση, με την χρήση του Φασματοφωτόμετρου ορατού φωτός HACH, σε λειτουργία απλού μήκους κύματος μέτρου, λ=543nm λαμβάνεται ο λογάριθμος της ποσότητας του φωτός που απορροφήθηκε (ABS) με τον οποίο υπολογίζεται η ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου στο διηθημένο δείγμα. Ο υπολογισμός της ποσότητας γίνεται με τον εξής τύπο:

$$C_{\text{Στην υδατική φάση}} = \text{ABS}/a$$

Το a προέκυψε ίσο με 0.0035 από την γραμμική συσχέτιση μεταξύ γνωστής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου και απορροφητικότητας ABS.

- Στην συνέχεια υπολογίζεται η ποσότητα που έχει προσροφηθεί στον γκαϊπίτη αφαιρώντας την ποσότητα που βρίσκεται στην υδατική φάση από την αρχική που προστέθηκε στο συγκεκριμένο δείγμα.

$$C_{\text{Προσροφημένο}} = C_{\text{Αρχικό}} - C_{\text{Στην υδατική φάση}}$$

Αφού γίνει η μέτρηση της προσροφημένης ποσότητας εξασθενούς χρωμίου σε κάθε δείγμα που το περιέχει, γίνεται αντιστοίχιση του δείγματος με το pH του με σκοπό να κατασκευασθεί η καμπύλη ποσοστού προσρόφησης σε σχέση με το pH για κάθε πείραμα.



Εικόνα 3.3: Σφαιρικές των 10ml για την μέτρηση του Cr(VI)

Το θειικό οξύ (H_2SO_4) συγκέντρωσης 1M κατασκευάστηκε αναμιγνύοντας θειικό οξύ συγκέντρωσης 6M με απεσταγμένο νερό. Το δισόξινο φωσφορικό νάτριο (NaH_2PO_4) κατασκευάστηκε προσθέτοντας σκόνη $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ μοριακού βάρους 156.01gr/mol σε απεσταγμένο νερό. Για το 1,5-diphenylcarbazite έγινε ανάμιξη 0.125gr 1,5-diphenylcarbazite σε σκόνη που φυλάσσεται στο ψυγείο και ακετόνης σε σφαιρική φιάλη των 25ml, το διάλυμα διατηρούνταν στο ψυγείο για μέγιστο διάστημα 5 ημέρων.

3.3.4. Προσρόφηση φωσφορικών

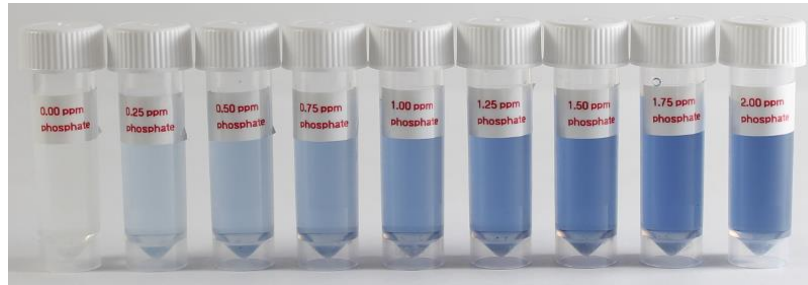
Η μέτρηση της προσροφημένης ποσότητας φωσφορικών στον γκαϊτίτη έγινε με την μέθοδο του ασκορβικού οξέος και ποιο συγκεκριμένα με την μέθοδο 4500-P E. Ascorbic Acid του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012, η οποία περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω:

- Συλλέγεται το διηθημένο δείγμα ποσότητάς 20ml με αρχική συγκέντρωση 250 $\mu g/l$ ή 8 mg/l σε φωσφορικά.
- Γίνεται κατάλληλη αραιώση του δείγματος στο 50ml με απεσταγμένο νερό, με σκοπό η συγκέντρωση να κυμαίνεται μεταξύ 0.307 – 3.07 $mg/l PO_4^{3-}$ όπου αναμένεται γραμμική συσχέτιση απορροφητικότητας- συγκέντρωσης P.
- Προστίθεται μια σταγόνα phenolphthalein (φαινολοφθαλεΐνη), αν το δείγμα πάρει ελαφρά κόκκινη απόχρωση, προσθέτουμε θειικό οξύ συγκέντρωσης 5N μέχρι το δείγμα να αποχρωματιστεί.
- Παρασκευάζεται ανάμικτο αντιδραστήριο το οποίο διατηρείται για 4 ώρες και περιέχει τα παρακάτω:
 - 50ml θειικό οξύ (H_2SO_4) συγκέντρωσης 5N.
 - 5ml Potassium antimonyl ttrate, το οποίο παρασκευάζεται αναμιγνύοντας 1.3715gr $K(SbO)C_4H_4O \cdot 1/2 H_2O$ με 500ml απεσταγμένου νερού.
 - 15ml ammonium molybdate, το οποίο παρασκευάζεται αναμιγνύοντας 20gr $(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ με 500ml απεσταγμένου νερού.
 - 30ml ασκορβικό οξύ, το οποίο παρασκευάζεται αναμιγνύοντας 1.76gr ascorbic acid στέρεας μορφής με 100ml απεσταγμένου νερού και διατηρείται στο ψυγείο για 1-2 εβδομάδες.
- Στο αραιωμένο δείγμα προστίθενται 8ml από το ανάμικτο αντιδραστήριο.

- Αναμονή για 10 λεπτά μέχρι να ολοκληρωθεί ο χρωματισμός του δείγματος αλλά όχι πάνω από 30 λεπτά. Ο χρωματισμός οφείλεται στο μείγμα ammonium molybdate και potassium antimonyl tetratrate που αντιδρά κάτω από όξυνες συνθήκες και παράγεται μια συμπλοκή ένωση (antimonium phosphomolybdate) σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Στην συνέχεια παρουσία ασκορβικού οξέος το μολυβδαίνιο που περιέχεται στο ammonium phosphomolybdate ανάγεται σε ελεύθερο μολυβδαίνιο που δίνει μια έντονη μπλε απόχρωση στο διάλυμα.



Εικόνα 3.4: Αποχρώσεις του μπλε ανάλογα με την συγκέντρωση φωσφορικών στο διάλυμα με την μέθοδο του ασκορβικού οξέος.

- Στην συνέχεια με την βοήθεια του Φασματοφωτόμετρου HACH σε απλό μήκος κύματος μέτρου $\lambda=890\text{nm}$, λαμβάνεται ο λογάριθμος της ποσότητας του φωτός που απορροφήθηκε (ABS) με τον οποίο υπολογίζεται η ποσότητα των φωσφορικών στο αραιωμένο δείγμα. Ο υπολογισμός της ποσότητας γίνεται με τον εξής τύπο:

$$C_{\text{στην υδατική φάση}} = \text{ABS} \cdot \text{αραίωση} / a$$

Το a προέκυψε ίσο με 0.246 από την γραμμική συσχέτιση μεταξύ γνωστής συγκέντρωσης φωσφορικών και απορροφητικότητας ABS.

- Στην συνέχεια υπολογίζεται η ποσότητα που έχει προσροφηθεί στον γκαιίτη αφαιρώντας την ποσότητα που βρίσκεται στην υδατική φάση από την αρχική που προστέθηκε στο συγκεκριμένο δείγμα.

$$C_{\text{Προσροφημένο}} = C_{\text{Αρχικό}} - C_{\text{στην υδατική φάση}}$$

Αφού γίνει η μέτρηση της προσροφημένης ποσότητας φωσφορικών σε κάθε δείγμα που το περιέχει, γίνεται αντιστοίχιση του δείγματος με το pH του με σκοπό να κατασκευασθεί η καμπύλη ποσοστού προσρόφησης σε σχέση με το pH για κάθε πείραμα.

3.3.5. Προσρόφηση νιτρικών

Η μέτρηση της προσροφημένης ποσότητας νιτρικών στον γκαιίτη έγινε με την μέθοδο του αναγωγής καδμίου και ποιο συγκεκριμένα με την μέθοδο Cadmium Reduction Method – 8039 HACH, η οποία περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω:

- Συλλέγεται το διηθημένο δείγμα ποσότητας 20ml και αρχικής συγκέντρωσης 50 mg/l σε νιτρικά.

- Εάν η συγκέντρωση του αρχικού δείγματος δεν ανήκει στο απαιτούμενο εύρος (1-60mg/l) τότε απαραίτητα είναι η αραιώση του με απεσταγμένο νερό.
- Στο φιαλίδιο προστίθενται 1ml διηθημένου δείγματος και 0.2ml αντιδραστηρίου Α.
- Ανακίνηση του φιαλιδίου με σκοπό την ανάμιξη και αναμονή 15 λεπτών με σκοπό την ολοκλήρωση της αντίδρασης και τον χρωματισμό του δείγματος. Ο χρωματισμός οφείλεται στην αντίδραση νιτρικών ανιόντων με 2,6-διμεθυλφαινόλη προς σχηματισμό 4-νιτρο-2,6-διμεθυλφαινόλη παρουσία θειικού και φωσφορικού οξέος.
- Με την χρήση του Φασματοφωτόμετρου HACH γίνεται η μέτρηση της συγκέντρωσης των νιτρικών στο υδατικό διάλυμα.
- Στην συνέχεια υπολογίζεται η ποσότητα που έχει προσροφηθεί στον γκαϊίτη αφαιρώντας την ποσότητα που βρίσκεται στην υδατική φάση από την αρχική που προστέθηκε στο συγκεκριμένο δείγμα.

$$C_{\text{Προσροφημένο}} = C_{\text{Αρχικό}} - C_{\text{Στην υδατική φάση}}$$

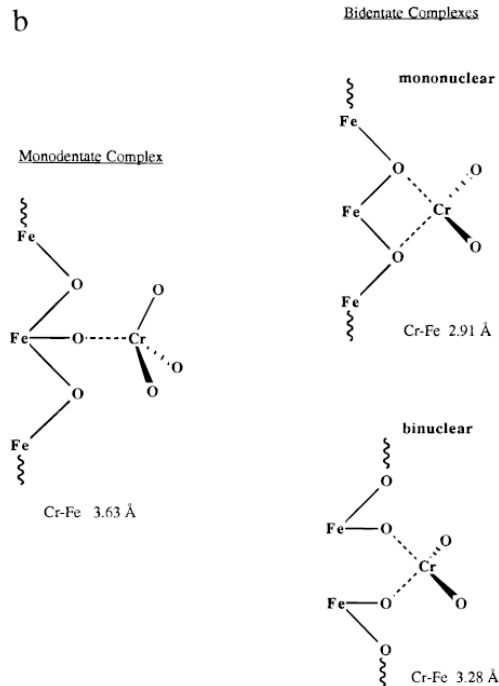


Εικόνα 3.5: Φιαλίδια νιτρικών τύπου LCK 339 της HACH.

3.4 Χρήση λογισμικού Visual MINTEQ

Έγινε χρήση του λογισμικού Visual MINTEQ για την προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων με σκοπό τον προσδιορισμό της συμμετοχής της κάθε αντίδρασης σε στην διαδικασία της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου και των ανόργανων ρύπων σε γκαϊίτη.

Σύμφωνα με την μελέτη των Fendorf et al (1997), οι συμπλοκοποιήσεις εσωτερικής σφαιρίδας (inner-sphere) του εξασθενούς χρωμίου με τον γκαϊίτη είναι είτε bidentate είτε monodentate, δηλαδή υπάρχουν δύο ενώσεις ανάμεσα σε δύο ενεργές ομάδες του εδαφικού στοιχείου (SOH) και στο προς απορρόφηση ιόν είτε αντίστοιχα ότι υπάρχει μία ένωση ανάμεσα στην ενεργή ομάδα του εδαφικού στοιχείου (SOH) και στο προς απορρόφηση ιόν. Αυτό οδηγεί στην επιλογή μοντέλων που ικανοποιούν αυτά τα κριτήρια και κυρίως λαμβάνουν υπόψιν την συμπλοκοποίηση εσωτερικής σφαιρίδας, όπως το TLM (Triple Layer Model), το DLM (Diffuse Double Layer Model) και το CCM (Constant Capacitance Model).



Εικόνα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση της επιφάνειας του γκαιίτη κατά την προσρόφηση του Cr(VI) με βάση το περιβάλλον που έχει διαμορφωθεί από μελέτες EXAFS σπεκτρομετρίας, Fendorf et al (1997).

Ένας ακόμη τρόπος για την επιλογή των μοντέλων είναι η συχνότητα εμφάνισης τους στην βιβλιογραφία. Για παράδειγμα οι Villalobos et al (2001), προσομοίωσαν την επίδραση του ανθρακικού άλατος στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου, ιόντα μόλυβδου και ιόντα ουρανίου στον γκαιίτη και συμπέραναν ότι το μοντέλο TLM (Triple Layer Model) προσομοιάζει καλύτερα τις συνθήκες τις παραπάνω προσρόφησης. Ακόμη οι Villalobos et al (2010) βασίστηκαν στα μοντέλα TLM και CD-MUSIC με σκοπό να κατασκευάσουν ένα νέο μοντέλο που θα προσομοιάζει καλύτερα την προσρόφηση του Αρσενικού στον γκαιίτη. Οι ίδιοι το έτος 2000 προσομοίωσαν επιτυχώς την προσρόφηση του ανθρακικού άλατος στον γκαιίτη με την χρήση του μοντέλου TLM.

Στην παρούσα εργασία έκανε χρήση των μοντέλων TLM, DLM και CCM, με σκοπό την σύγκριση τους κατά την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)), φωσφορικών (PO_4) και νιτρικών (NO_3) στον γκαιίτη.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

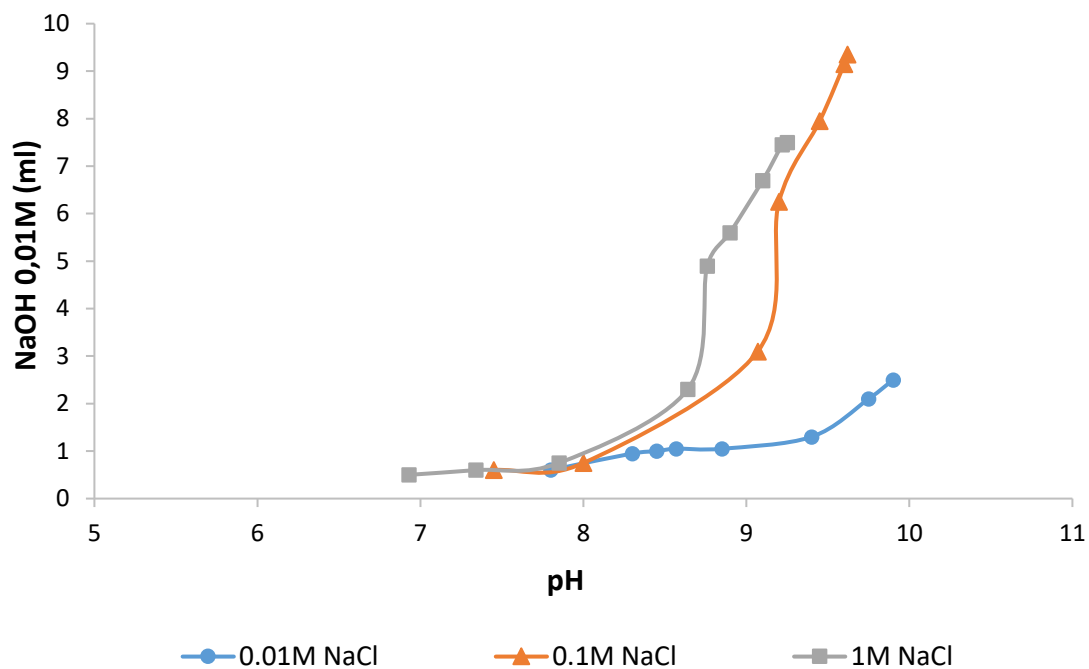
- Αρχικά οροθετήθηκαν οι σταθερές του μοντέλου που είναι η θερμοκρασία, τα αντιδρώντα ανάλογα το πείραμα, οι σταθερές του εδαφικού υλικού και η παράμετροι των επιμέρους μοντέλων (η επιλογή του, η εισαγωγή των αντιδράσεων με τα χαρακτηριστικά του κ.α.)
- Για κάθε πείραμα με την βοήθεια του λογισμικού κατασκευαζόταν μια καμπύλη ποσοστού προσρόφησης του επιμέρους στοιχείου σε σχέση με το pH.

- Η μεταβλητή στις επιμέρους εφαρμογές του λογισμικού ήταν η παράμετρος $\log K$ όπου K είναι η σταθερά ισορροπίας της κάθε αντίδρασης στην διαδικασία της προσρόφησης. Κάθε αντίδραση έχει το δικό της $\log K$ που αρχικά παίρνει τιμή ίση με την βιβλιογραφική και στην συνέχεια τροποποιούταν με σκοπό η καμπύλη που προκύπτει να συμπίπτει καλύτερα στα πειραματικά αποτελέσματα που συλλέχθηκαν με τις διαδικασίες που περιεγράφηκαν παραπάνω.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1. Προσδιορισμός του σημείου μηδενικού φορτίου του γκαιίτη

Για τον προσδιορισμό του PZC του γκαιίτη πραγματοποιήθηκε τιτλοδότηση του διαλύματος (potentiometric titration) η οποία περιγράφεται αναλυτικά στο κεφ. 3.1. Βρέθηκε ότι ο γκαιίτης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματά έχει PZC ίσο με 7.85, που είναι μια αποδεκτή τιμή σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα που περιγράφονται στο κεφ. 2.4.3.



Διάγραμμα 4.1: Προσδιορισμός σημείου μηδενικού φορτίου με τιτλοδότηση.

4.2. Προσρόφηση Cr(VI) στον γκαιίτη (Batch πειράματα)

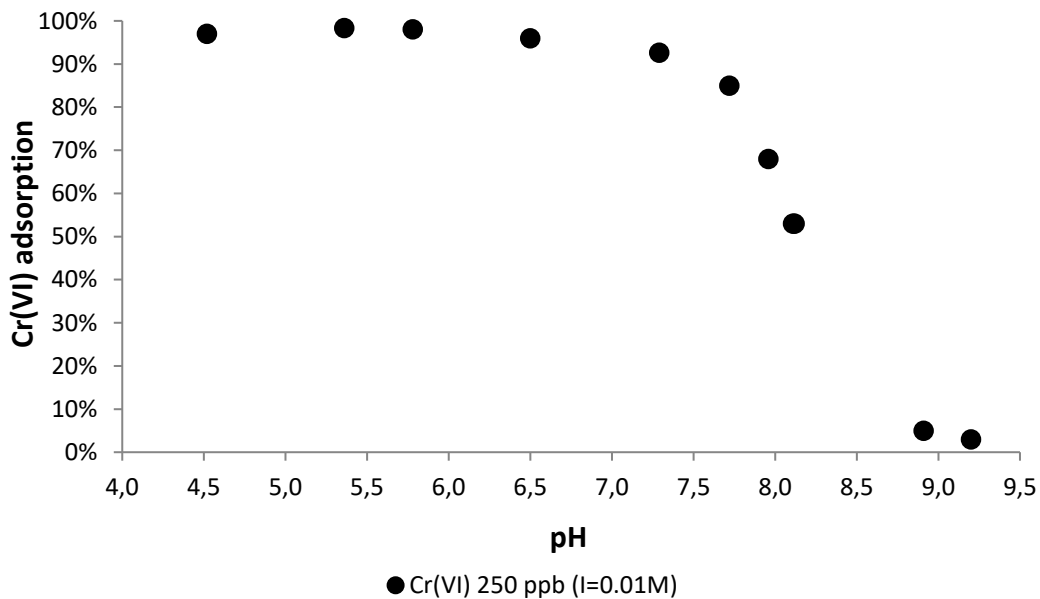
Τα πειράματα που διεξήχθησαν ήταν τα εξής:

- Γκαιίτης (10 g/l) με Cr(VI) (250 µg/l) και NaCl (0.01 M).
- Γκαιίτης (10 g/l) με Cr(VI) (250 µg/l) και NaCl (0.1 M).
- Γκαιίτης (10 g/l) με Cr(VI) (250 µg/l), PO₄ (8 mg/l) και NaCl (0.01 M).
- Γκαιίτης (10 g/l) με Cr(VI) (250 µg/l), PO₄ (250 µg/l) και NaCl (0.01 M).
- Γκαιίτης (10 g/l) με PO₄ (8 mg/l) και NaCl (0.01 M).
- Γκαιίτης (10 g/l) με PO₄ (250 µg/l) και NaCl (0.01 M).
- Γκαιίτης (10 g/l) με Cr(VI) (250 µg/l), NO₃ (50 mg/l) και NaCl (0.01 M).
- Γκαιίτης (10 g/l) με NO₃ (50 mg/l) και NaCl (0.01 M).

4.2.1. Επίδραση του pH

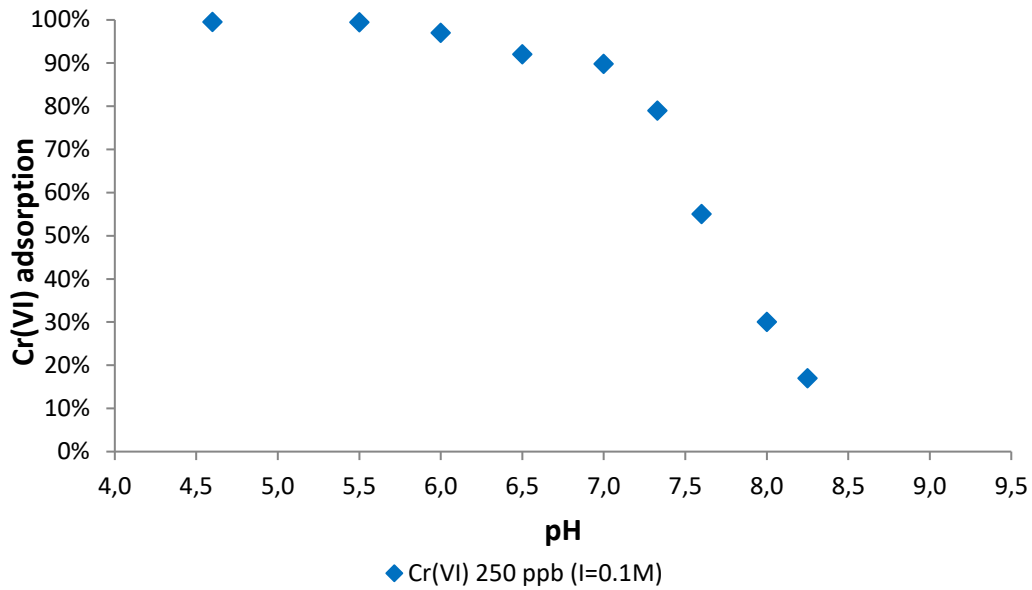
Όλα τα πειράματα έγιναν σε εύρος pH από 4-9.5, με σκοπό τον προσδιορισμό της επιρροής του pH στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου, των φωσφορικών, των νιτρικών και στον ανταγωνισμό του εξασθενούς χρωμίου με τα φωσφορικά ή νιτρικά. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα ποσοστού προσρόφησης συναρτήσει του pH.

4.2.1.1. Επίδραση pH στην προσρόφηση του Cr(VI)



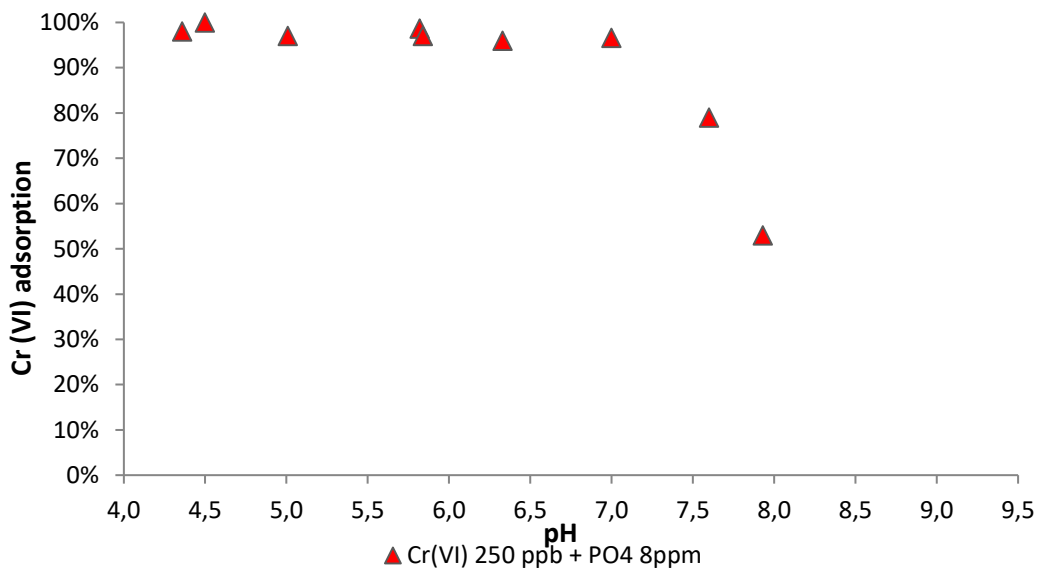
Διάγραμμα 4.2: Ποσοστό προσρόφησης Cr(VI) (250 $\mu\text{g/l}$) σε γκαιίτη συναρτήσει του pH σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος $I=0.01\text{M}$.

Στο διάγραμμα 4.2 παρουσιάζεται η επίδραση της μεταβολής του pH στην προσρόφηση, του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 $\mu\text{g/l}$ και σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M. Παρατηρήθηκε ότι η προσροφητική ικανότητά του γκαιίτη είναι υψηλή και μεγαλύτερη του 90% σε pH μικρότερα του 7.5, στην συνέχεια η προσρόφηση μειώνεται απότομα και τελικά σε pH ίσο με 8.5 η προσροφητική ικανότητα είναι της τάξης του 0%. Τελικά συμπεραίνουμε ότι σε όξινα και ουδέτερα υδατικά περιβάλλοντα ο γκαιίτης αποτελεί καλό προσροφητή του εξασθενούς χρωμίου.



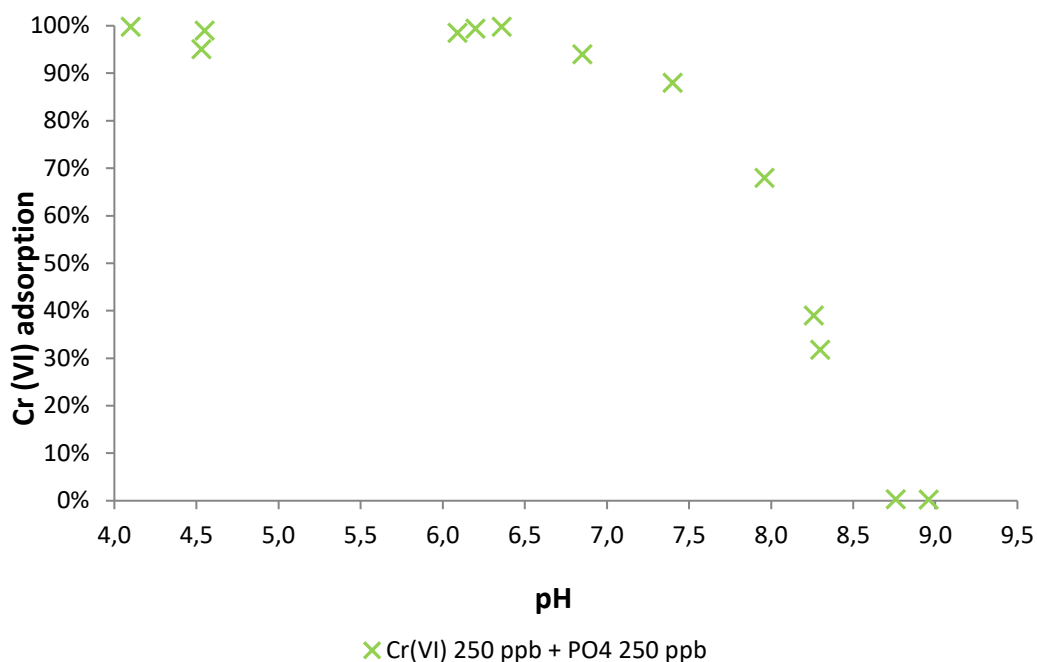
Διάγραμμα 4.3: Ποσοστό προσρόφησης Cr(VI) (250 $\mu\text{g/l}$) σε γκαιίτη συναρτήσει του pH σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος $I=0.1\text{M}$.

Στο διάγραμμα 4.3 παρουσιάζεται η επίδραση της μεταβολής του pH στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 $\mu\text{g/l}$ και σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.1M. Παρατηρήθηκε ότι η προσροφητική ικανότητά του γκαιίτη είναι υψηλή και μεγαλύτερη του 90% σε pH μικρότερα του 7.0, στην συνέχεια η προσρόφηση μειώνεται απότομα και τελικά σε pH ίσο με 8.3 η προσροφητική ικανότητα είναι της τάξης του 17%. Τελικά συμπεραίνουμε ότι σε όξινα και ουδέτερα υδατικά περιβάλλοντα ο γκαιίτης αποτελεί καλό προσροφητή του εξασθενούς χρωμίου, καθώς και σε περιβάλλοντα με ιοντική ισχύ της τάξης του 0.1M.



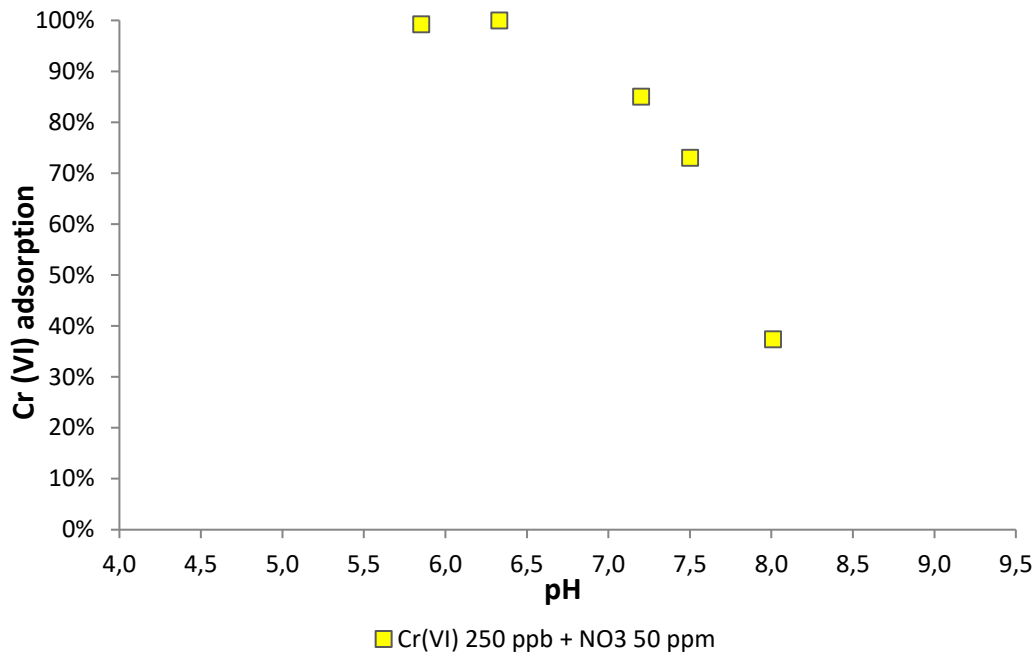
Διάγραμμα 4.4: Ποσοστό προσρόφησης Cr(VI) (250 $\mu\text{g/l}$) παρουσία PO₄ 8 mg/l σε γκαιίτη συναρτήσει του pH σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος $I=0.01\text{M}$.

Στο διάγραμμα 4.4 παρουσιάζεται η επίδραση της μεταβολής του pH στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 µg/l παρουσία φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 8 mg/l και σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M. Παρατηρήθηκε ότι η προσροφητική ικανότητά του γκαιίτη είναι υψηλή και μεγαλύτερη του 90% σε pH μικρότερα του 7.0, στην συνέχεια με την μεταβολή μιας μονάδας pH η προσροφητική ικανότητα του γκαιίτη μειώνεται σχεδόν κατά 50%. Τελικά συμπεραίνουμε ότι σε όξινα και ουδέτερα υδατικά περιβάλλοντα ο γκαιίτης αποτελεί καλό προσροφητή του εξασθενούς χρωμίου παρουσία υψηλής συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων και χαμηλής ιοντικής ισχύς υδατικού διαλύματος.



Διάγραμμα 4.5: Ποσοστό προσρόφησης Cr(VI) (250 µg/l) παρουσία PO₄ (250 µg/l) σε γκαιίτη συναρτήσει του pH σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος I=0.01M.

Στο διάγραμμα 4.5 παρουσιάζεται η επίδραση της μεταβολής του pH στην προσρόφηση, του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 µg/l παρουσία φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 250 µg/l και σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M. Παρατηρήθηκε ότι η προσροφητική ικανότητά του γκαιίτη είναι υψηλή και μεγαλύτερη του 90% σε pH μικρότερα του 7.0, στην συνέχεια σε pH ίσο με 9.0 η προσροφητική ικανότητα του γκαιίτη μηδενίζεται. Τελικά συμπεραίνουμε ότι σε όξινα και ουδέτερα υδατικά περιβάλλοντα ο γκαιίτης αποτελεί καλό προσροφητή του εξασθενούς χρωμίου παρουσία ίσης συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων και χαμηλής ιοντικής ισχύς υδατικού διαλύματος.



Διάγραμμα 4.6: Ποσοστό προσρόφησης Cr(VI) (250 μg/l) παρουσία NO₃ 50 mg/l σε γκαιίτη συναρτήσει του pH σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος I=0.01M.

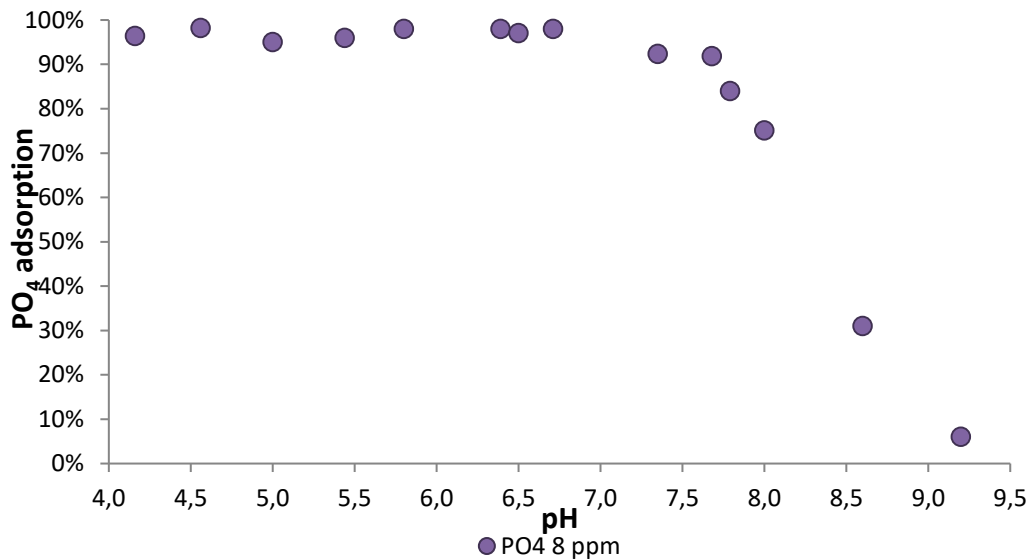
Στο διάγραμμα 4.6 παρουσιάζεται η επίδραση της μεταβολής του pH στην προσρόφηση, του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l παρουσία νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 50 mg/l και σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M. Παρατηρήθηκε ότι η προσροφητική ικανότητά του γκαιίτη είναι υψηλή και μεγαλύτερη του 90% σε pH μικρότερα του 6.8, στην συνέχεια η προσροφητική ικανότητα του γκαιίτη σε εξασθενές χρώμιο μειώνεται. Τελικά συμπεραίνουμε ότι σε όξινα κυρίως υδατικά περιβάλλοντα ο γκαιίτης αποτελεί καλό προσροφητή του εξασθενούς χρωμίου παρουσία υψηλής συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων και χαμηλής ιοντικής ισχύς υδατικού διαλύματος.

Συμπεραίνουμε ότι η παρουσία ανταγωνιστικής προσρόφησης και η αύξηση της ιοντικής ισχύος επιδρούν αρνητικά στην προσροφητική ικανότητα του γκαιίτη σε εξασθενές χρώμιο με την αύξηση του pH.

Η αρνητική επίδραση της αύξησης του pH στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στον γκαιίτη οφείλεται στο γεγονός ότι σε χαμηλές τιμές pH υπάρχει αυξημένη παρουσία ιόντων H⁺ (αυξημένο καθαρό φορτίο πρωτονίων), τα οποία αυξάνουν το θετικό φορτίο της επιφάνειας προσρόφησης, με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη ηλεκτροστατική έλξη ανάμεσα στην επιφάνεια και τα αρνητικά φορτισμένα χρωμικά ιόντα, ενώ σε υψηλές τιμές του pH αυξάνουν τα σημεία της επιφάνειας του εδάφους με αρνητικό φορτίο, άρα και η ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις μεταξύ της επιφάνειας και των χρωμικών ιόντων, όπως επίσης αυξάνει και ο ανταγωνισμός για τις θέσεις της επιφάνειας προσρόφησης μεταξύ των OH⁻ και των υπόλοιπων ανιόντων. Ειδικά σε τιμές του pH μεγαλύτερες του PZC οι απωστικές

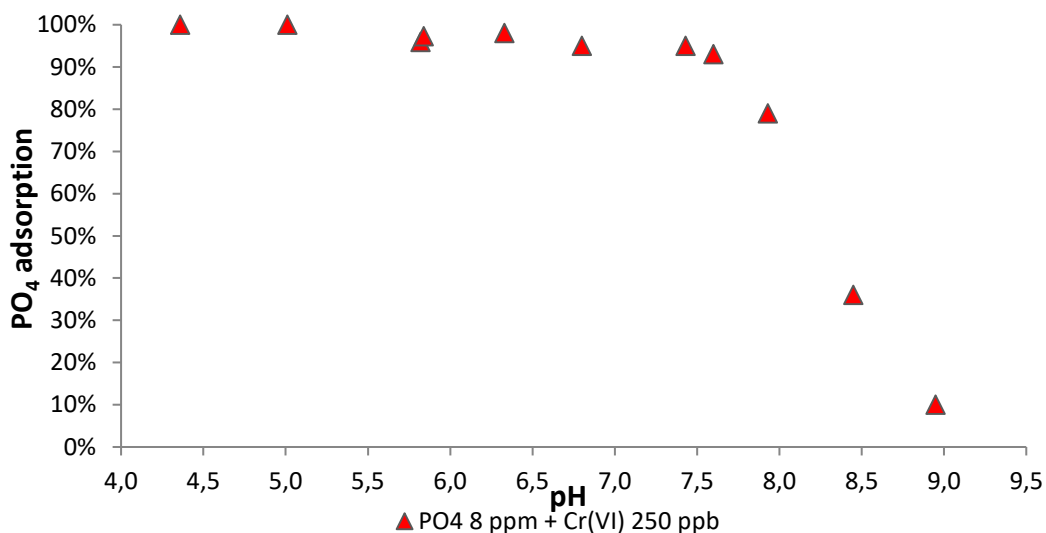
δυνάμεις γίνονται κυρίαρχες μειώνοντας έτσι την προσροφητική ικανότητα του γκαιίτη.

4.2.1.2. Επίδραση pH στην προσρόφηση των PO₄



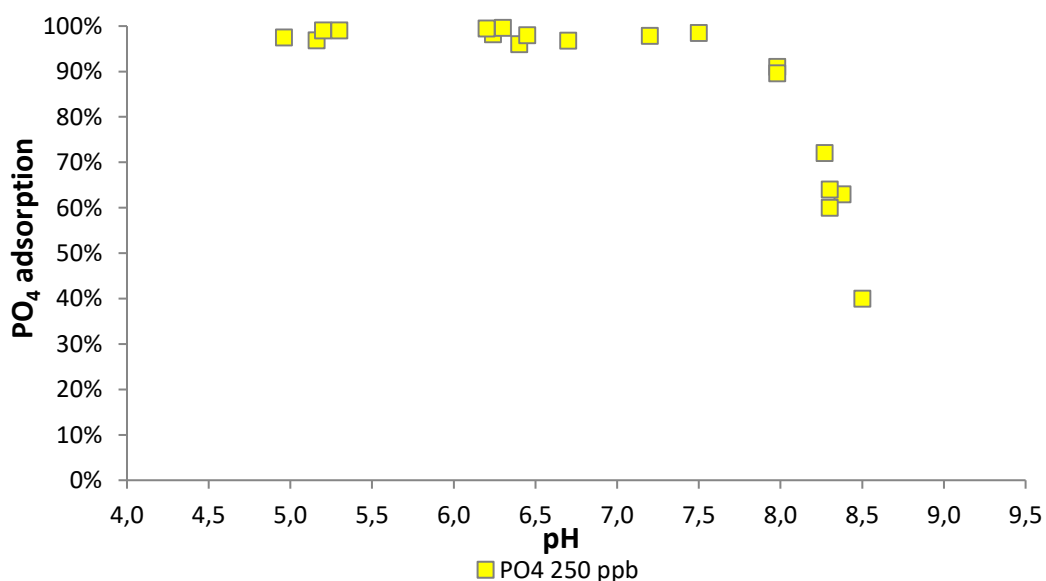
Διάγραμμα 4.7: Ποσοστό προσρόφησης PO₄ 8 mg/l σε γκαιίτη συναρτήσει του pH σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος I=0.01M.

Στο διάγραμμα 4.7 παρουσιάζεται η επίδραση της μεταβολής του pH στην προσρόφηση, φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 8 mg/l και σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M. Παρατηρήθηκε ότι η προσροφητική ικανότητά του γκαιίτη είναι υψηλή και μεγαλύτερη του 90% σε pH μικρότερα του 7.7, στην συνέχεια η προσροφητική ικανότητα του γκαιίτη σε φωσφορικά ιόντα μειώνεται απότομα, ποιο συγκεκριμένα με την μείωση του pH κατά 1,5 μονάδα έχουμε μείωση του ποσοστού προσρόφησης σχεδόν κατά 90%. Τελικά συμπεραίνουμε ότι σε όξινα και ουδέτερα υδατικά περιβάλλοντα ο γκαιίτης αποτελεί καλό προσροφητή των φωσφορικών ιόντων σε διάλυμα χαμηλής ιοντικής ισχύος.



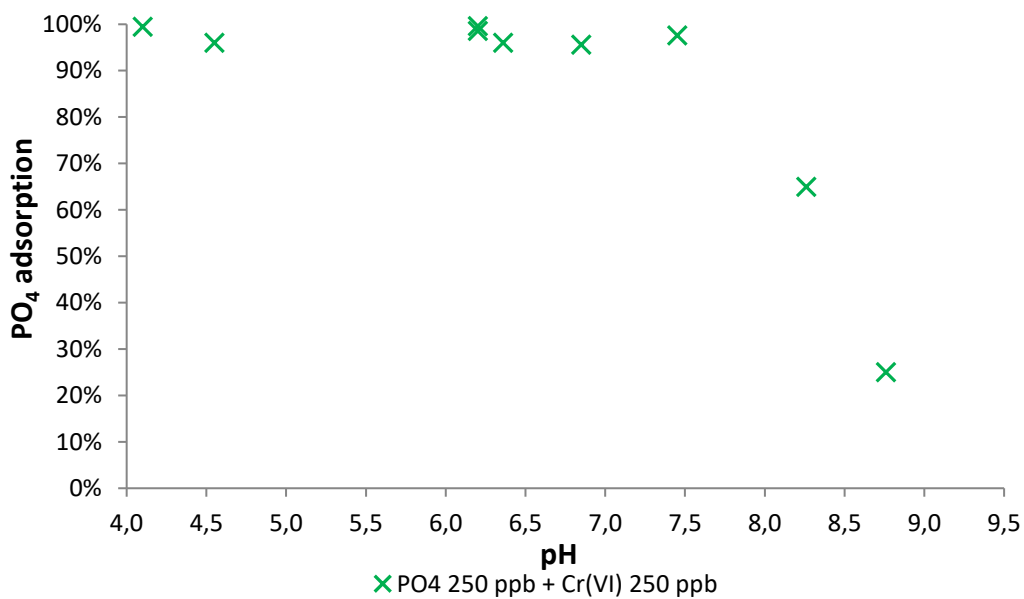
Διάγραμμα 4.8: Ποσοστό προσρόφησης PO₄ 8 mg/l παρουσία Cr(VI) (250 μg/l) σε γκαιίτη συναρτήσει του pH σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος I=0.01M.

Στο διάγραμμα 4.8 παρουσιάζεται η επίδραση της μεταβολής του pH στην προσρόφηση, φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 8 mg/l παρουσία εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l και σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M. Παρατηρήθηκε ότι η προσροφητική ικανότητά του γκαιίτη είναι υψηλή και μεγαλύτερη του 90% σε pH μικρότερα του 7.6, στην συνέχεια η προσροφητική ικανότητα του γκαιίτη σε φωσφορικά ιόντα μειώνεται απότομα, ποιο συγκεκριμένα με την μείωση του pH κατά 1,4 μονάδα έχουμε μείωση του ποσοστού προσρόφησης σχεδόν κατά 90%. Τελικά συμπεραίνουμε ότι σε όξινα και ουδέτερα υδατικά περιβάλλοντα ο γκαιίτης αποτελεί καλό προσροφητή των φωσφορικών ιόντων παρουσία συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου, σε διάλυμα χαμηλής ιοντικής ισχύος.



Διάγραμμα 4.9: Ποσοστό προσρόφησης PO₄ 250 μg/l σε γκαιίτη συναρτήσει του pH σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος I=0.01M.

Στο διάγραμμα 4.9 παρουσιάζεται η επίδραση της μεταβολής του pH στην προσρόφηση, φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 250 $\mu\text{g/l}$ και σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M. Παρατηρήθηκε ότι η προσροφητική ικανότητά του γκαιίτη είναι υψηλή και μεγαλύτερη του 90% σε pH μικρότερα του 8.0, στην συνέχεια η προσροφητική ικανότητα του γκαιίτη σε φωσφορικά ιόντα μειώνεται απότομα, ποιο συγκεκριμένα με την μείωση του pH κατά 0,5 μονάδα έχουμε μείωση του ποσοστού προσρόφησης σχεδόν κατά 50%. Τελικά συμπεραίνουμε ότι σε όξινα και ουδέτερα υδατικά περιβάλλοντα ο γκαιίτης αποτελεί καλό προσροφητή των φωσφορικών ιόντων σε διάλυμα χαμηλής ιοντικής ισχύος.



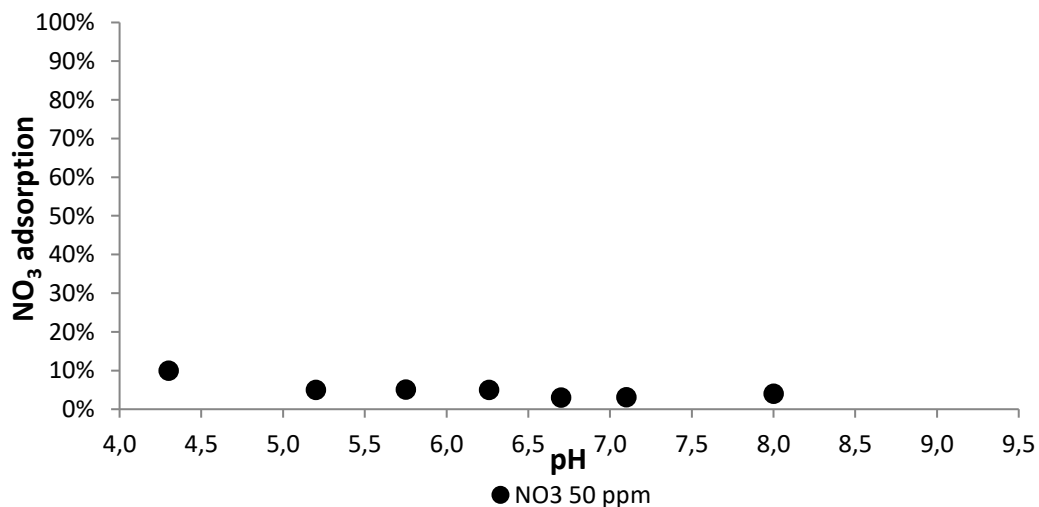
Διάγραμμα 4.10: Ποσοστό προσρόφησης PO₄ 250 $\mu\text{g/l}$ παρουσία Cr(VI) (250 $\mu\text{g/l}$) σε γκαιίτη συναρτήσει του pH σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος I=0.01M.

Στο διάγραμμα 4.10 παρουσιάζεται η επίδραση της μεταβολής του pH στην προσρόφηση, φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 250 $\mu\text{g/l}$ παρουσία εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 $\mu\text{g/l}$ και σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M. Παρατηρήθηκε ότι η προσροφητική ικανότητά του γκαιίτη είναι υψηλή και μεγαλύτερη του 90% σε pH μικρότερα του 7.5, στην συνέχεια η προσροφητική ικανότητα του γκαιίτη σε φωσφορικά ιόντα μειώνεται απότομα, ποιο συγκεκριμένα με την μείωση του pH κατά 1,3 μονάδα έχουμε μείωση του ποσοστού προσρόφησης σχεδόν κατά 73%. Τελικά συμπεραίνουμε ότι σε όξινα και ουδέτερα υδατικά περιβάλλοντα ο γκαιίτης αποτελεί καλό προσροφητή των φωσφορικών ιόντων παρουσία ίσης συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου, σε διάλυμα χαμηλής ιοντικής ισχύος.

Η αρνητική επίδραση της αύξησης του pH στην προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων στον γκαιίτη οφείλεται στο γεγονός ότι σε χαμηλές τιμές pH υπάρχει αυξημένη παρουσία ιόντων H⁺ (αυξημένο καθαρό φορτίο πρωτονίων), τα οποία αυξάνουν το θετικό φορτίο της επιφάνειας προσρόφησης, με αποτέλεσμα την

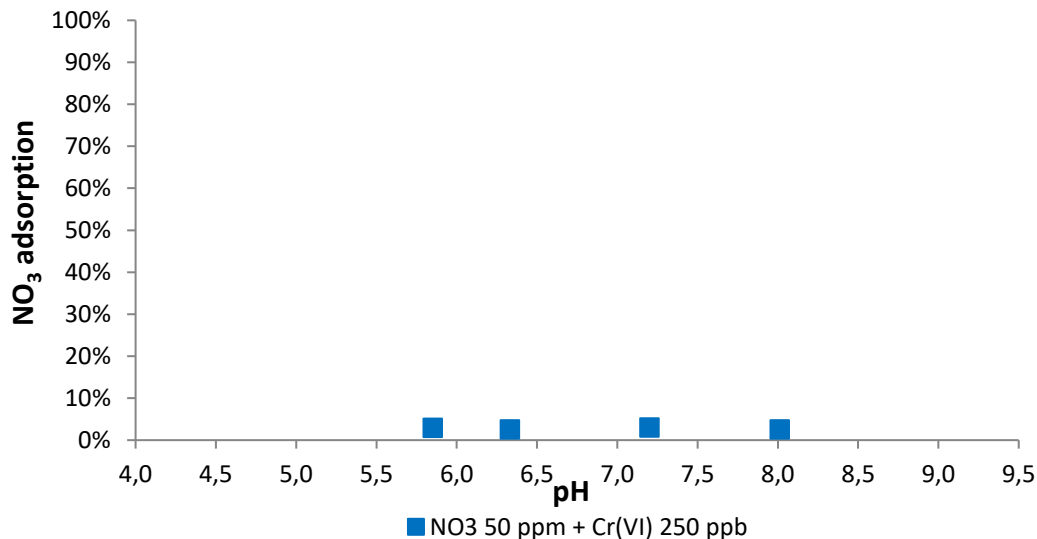
μεγαλύτερη ηλεκτροστατική έλξη ανάμεσα στην επιφάνεια και τα αρνητικά φορτισμένα φωσφορικά ιόντα, ενώ σε υψηλές τιμές του pH αυξάνουν τα σημεία της επιφάνειας του εδάφους με αρνητικό φορτίο, άρα και η ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις μεταξύ της επιφάνειας και των φωσφορικών ιόντων, όπως επίσης αυξάνει και ο ανταγωνισμός για τις θέσεις της επιφάνειας προσρόφησης μεταξύ των OH^- και των υπόλοιπων ανιόντων. Ειδικά σε τιμές του pH μεγαλύτερες του PZC οι απωστικές δυνάμεις γίνονται κυρίαρχες μειώνοντας έτσι την προσροφητική ικανότητα του γκαιίτη.

4.2.1.3. Επίδραση pH στην προσρόφηση των NO_3^-



Διάγραμμα 4.11: Ποσοστό προσρόφησης NO_3^- 50 mg/l σε γκαιίτη συναρτήσει του pH σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος $I=0.01\text{M}$.

Στο διάγραμμα 4.11 παρουσιάζεται η επίδραση της μεταβολής του pH στην προσρόφηση, νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 50 mg/l σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M. Παρατηρήθηκε ότι σε όλο το εύρος των μελετημένων pH το ποσοστό προσρόφησης των νιτρικών ιόντων σε γκαιίτη δεν ξεπερνά το 10% και άρα ο γκαιίτης δεν αποτελεί καλό προσροφητικό μέσο των νιτρικών ιόντων αυτής της συγκέντρωσης.



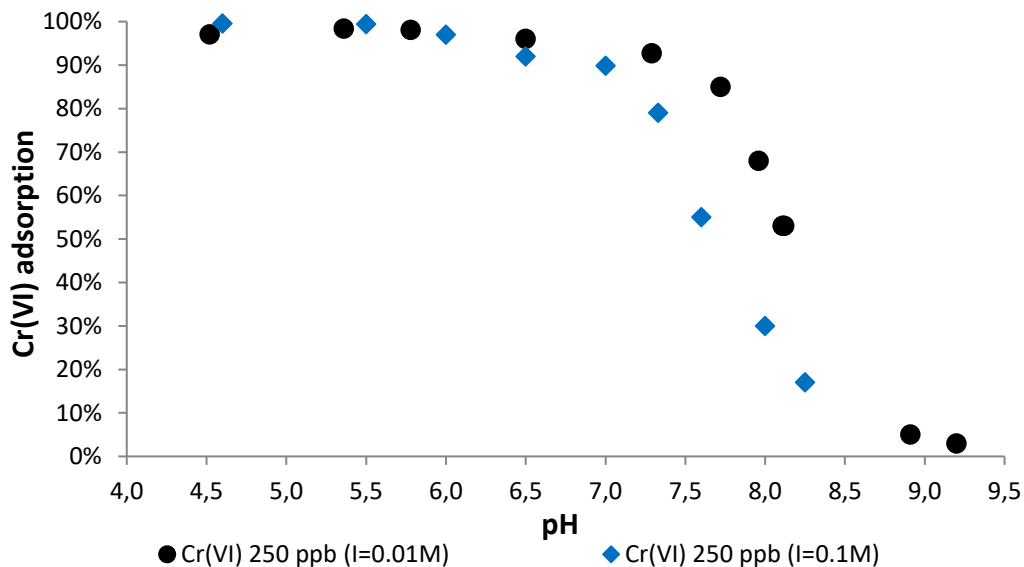
Διάγραμμα 4.12: Ποσοστό προσρόφησης NO₃ 50 mg/l παρουσία Cr(VI) (250 μg/l) σε γκαιίτη συναρτήσει του pH σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος I=0.01M.

Στο διάγραμμα 4.12 παρουσιάζεται η επίδραση της μεταβολής του pH στην προσρόφηση, νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 50 mg/l παρουσία εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M. Παρατηρήθηκε ότι σε όλο το εύρος των μελετημένων pH το ποσοστό προσρόφησης των νιτρικών ιόντων σε γκαιίτη δεν ξεπερνά το 3% και άρα ο γκαιίτης δεν αποτελεί καλό προσροφητικό μέσο των νιτρικών ιόντων αυτής της συγκέντρωσης και ιοντικής ισχύος παρουσία εξασθενούς χρωμίου.

Τα παραπάνω οφείλονται στο γεγονός ότι σε χαμηλές τιμές pH υπάρχει αυξημένη παρουσία ιόντων H⁺ (αυξημένο καθαρό φορτίο πρωτονίων), τα οποία αυξάνουν το θετικό φορτίο της επιφάνειας προσρόφησης, με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη ηλεκτροστατική έλξη ανάμεσα στην επιφάνεια και τα αρνητικά φορτισμένα νιτρικά ιόντα, ενώ σε υψηλές τιμές του pH αυξάνουν τα σημεία της επιφάνειας του εδάφους με αρνητικό φορτίο, άρα και η ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις μεταξύ της επιφάνειας και των νιτρικών ιόντων, όπως επίσης αυξάνει και ο ανταγωνισμός για τις θέσεις της επιφάνειας προσρόφησης μεταξύ των OH⁻ και των υπόλοιπων ανιόντων. Ειδικά σε τιμές του pH μεγαλύτερες του PZC οι απωστικές δυνάμεις γίνονται κυρίαρχες μειώνοντας έτσι την προσροφητική ικανότητα του γκαιίτη.

4.2.2. Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση του Cr(VI)

Για την επίδραση της ιοντικής ισχύος στο ποσοστό προσρόφησης στον γκαιίτη, έγιναν δύο πειράματα με ίση συγκέντρωση χρωμίου Cr(VI) (250 μg/l) και διαφορετική ιοντική ισχύ. Στο παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η επιρροή του ποσοστού προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου στον γκαιίτη σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.1M σε σχέση με ιοντική ισχύ 0.01M.



Διάγραμμα 4.13: Επίδραση ιοντικής ισχύος συναρτήσει του pH σε υδατικά διαλύματα γκαϊτίτη – Cr(VI) (250 μg/l) – I=0.01 M και γκαϊτίτη – Cr(VI) (250 μg/l) –I= 0.1 M.

Από το διάγραμμα 4.13 συμπεραίνουμε ότι η αύξηση της ιοντικής ισχύος από 0.01M σε 0.1M είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της προσροφητικής ικανότητας του γκαϊτίτη σε εξασθενές χρώμιο. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου πέφτει κάτω από το 90% σε pH ίσο με 7.0 στην περίπτωση ιοντικής ισχύος ίση με 0.1M ενώ στην περίπτωση της 0.01M το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται σε pH ίσο με 7.5, κάτι που σημαίνει ότι όσο μεγαλώνει η ιοντική ισχύς τόσο μικραίνει το εύρος των pH στο οποίο έχουμε ποσοστό προσρόφησης μεγαλύτερο του 90%. Ακόμη από το διάγραμμα 4.13 παρατηρήθηκε ότι η κλίση της ευθείας από pH 7.0 έως 8.5 των πειραματικών αποτελεσμάτων ιοντικής ισχύος 0.01M είναι πιο μεγάλη σε σχέση με αυτή της ιοντικής ισχύος 0.1M.

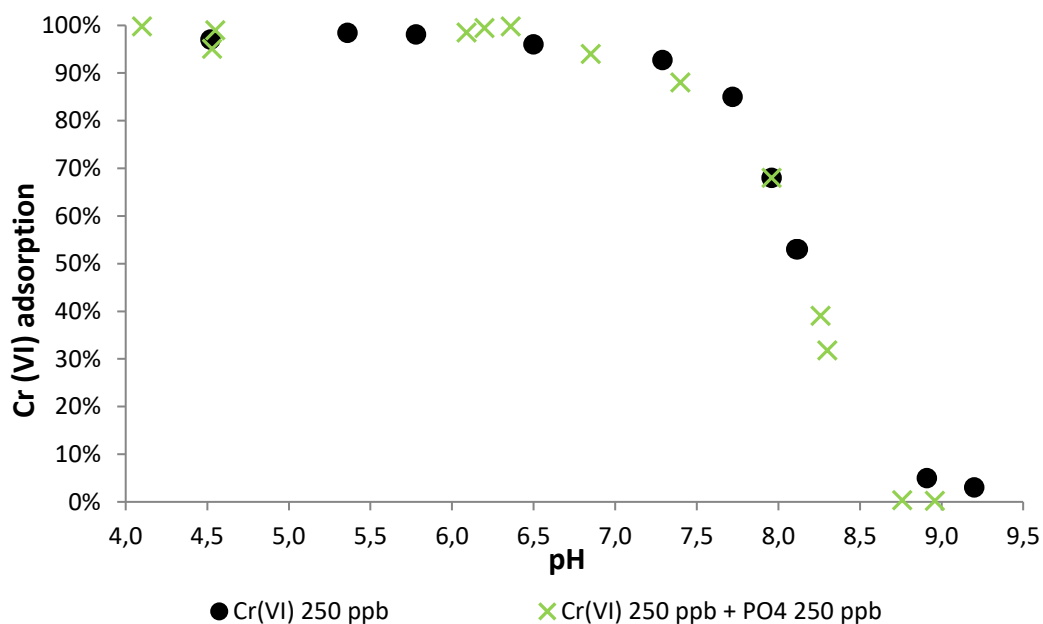
Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση οφείλεται στο γεγονός ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη υπάρχει αυξημένη παρουσία ανιόντων χλωρίου με αποτέλεσμα να αυξάνουν τα σημεία της επιφάνειας του εδάφους με αρνητικό φορτίο, άρα και οι ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις μεταξύ της επιφάνειας και των αρνητικά φορτισμένων χρωμικών ιόντων, όπως επίσης αυξάνει και ο ανταγωνισμός για τις θέσεις της επιφάνειας προσρόφησης μεταξύ των Cl⁻ και των ανιόντων χρωμίου. Ακόμη συμπεραίνουμε ότι για την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στον γκαϊτίτη είναι σημαντική η συνεισφορά της συμπλοκοποίησης στην εξωτερική στοιβάδα η οποία επηρεάζεται άμεσα με την αύξηση της ιοντικής ισχύος.

4.2.3. Ανταγωνιστική προσρόφηση PO₄ και Cr(VI) στον γκαϊτίτη

4.2.3.1. Επίδραση παρουσίας PO₄ στην προσρόφηση του Cr(VI)

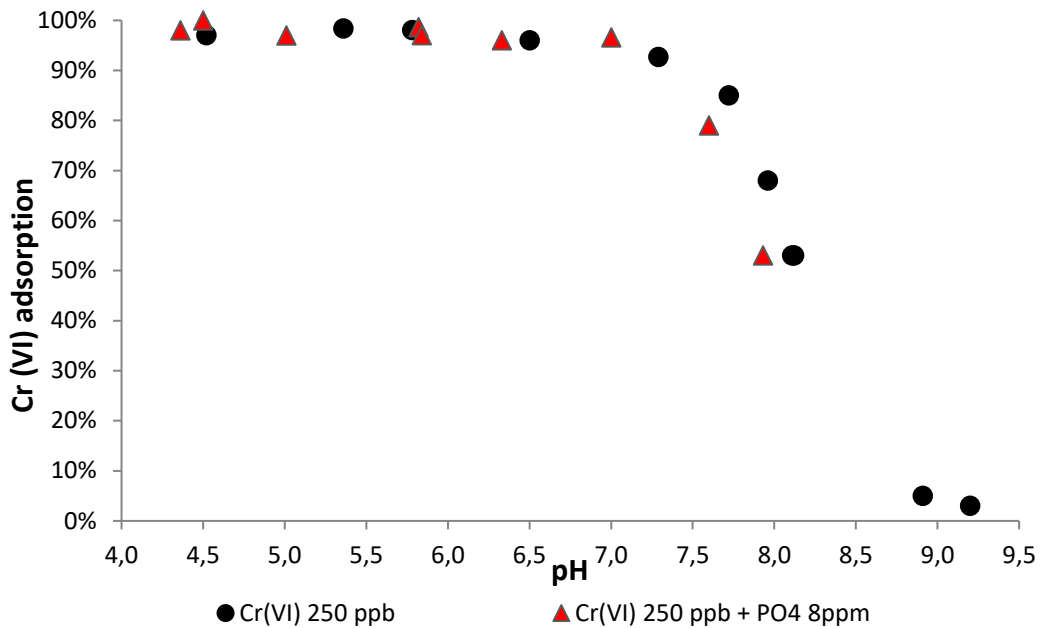
Για την επίδραση του ανταγωνισμού προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου παρουσία φωσφορικών ιόντων έγιναν τρεις ομάδες πειραμάτων, τα τρία αυτά

πειράματα περιείχαν ίδια συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με (250 µg/l) και τα δύο επόμενα είχαν επιπλέον φωσφορικά ιόντα το κάθε ένα με διαφορετική συγκέντρωση. Έτσι έγινε σύγκριση ανάμεσα στα πειραματικά αποτελέσματα διαλύματος Cr(VI)(250 µg/l) – PO₄ (250 µg/l) – I=0.01 M και διαλύματος Cr(VI) (250 µg/l) – I=0.01 M. Όπως επίσης έγινε σύγκριση ανάμεσα σε διάλυμα Cr(VI)(250 µg/l) – PO₄ (8 mg/l) – I=0.01 M και διάλυμα Cr(VI) (250 µg/l) – I=0.01 M και τέλος έγινε σύγκριση ανάμεσα στα πειραματικά αποτελέσματα διαλύματος Cr(VI)(250 µg/l) – PO₄ (250 µg/l) – I=0.01 M και διαλύματος Cr(VI)(250 µg/l) – PO₄ (8 mg/l) – I=0.01 M, με σκοπό τον προσδιορισμό της επίδρασης του ανταγωνισμού ανάμεσα στο εξασθενές χρώμιο και τα φωσφορικά ιόντα αλλά και την επίδραση της συγκέντρωσής τους.



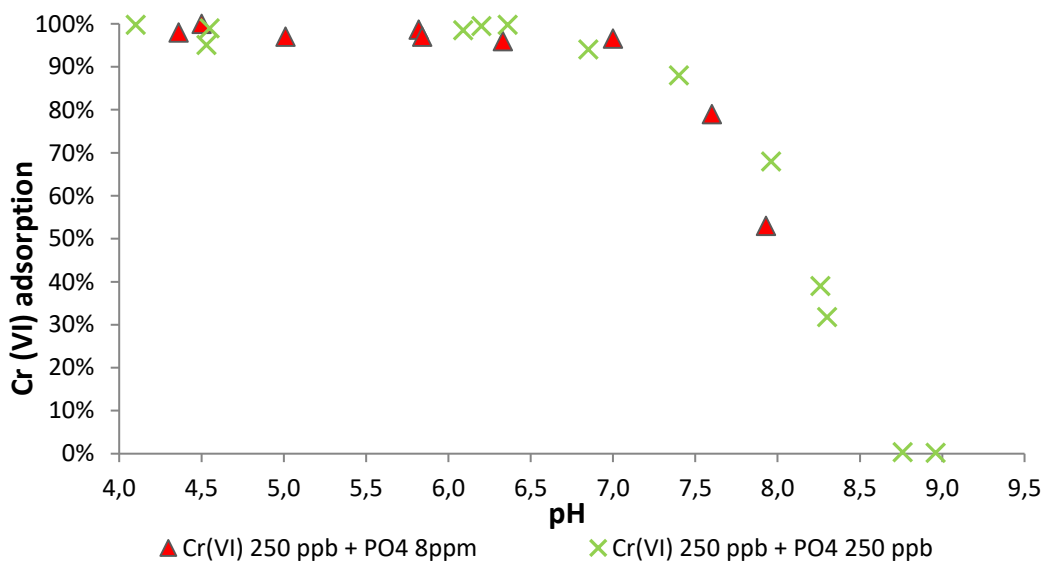
Διάγραμμα 4.14: Επίδραση ανταγωνιστικής προσρόφησης Cr(VI) συγκέντρωσης 250 µg/l παρουσία PO₄ συγκέντρωσης 250 µg/l, συναρτήσεως του pH σε ιοντική ισχύ 0.01M.

Στο διάγραμμα 4.14 παρατηρήθηκε ότι η ύπαρξη φωσφορικών ιόντων PO₄ συγκέντρωσης 250 µg/l δεν επηρεάζει την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου σε όλο το εύρος των pH που μελετήθηκαν.



Διάγραμμα 4.15: Επίδραση ανταγωνιστικής προσρόφησης Cr(VI) συγκέντρωσης 250 μg/l παρουσία PO₄ συγκέντρωσης 8 mg/l, συναρτήσεως του pH σε ιοντική ισχύ 0.01M.

Στο διάγραμμα 4.15 παρατηρήθηκε ότι η παρουσία PO₄ συγκέντρωσης 8 mg/l έχει μικρή επιρροή στα ποσοστά προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου, πιο συγκεκριμένα παρατηρείται μια μικρή μείωση της προσροφητικής ικανότητας του γκαϊπίτη σε εξασθενές χρώμιο από pH ίσο με 7.5 έως 8.0.



Διάγραμμα 4.16: Επίδραση PO₄ συγκέντρωσης 250 μg/l και 8 mg/l στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l σε γκαϊπίτη, συναρτήσεως του pH σε ιοντική ισχύ 0.01M.

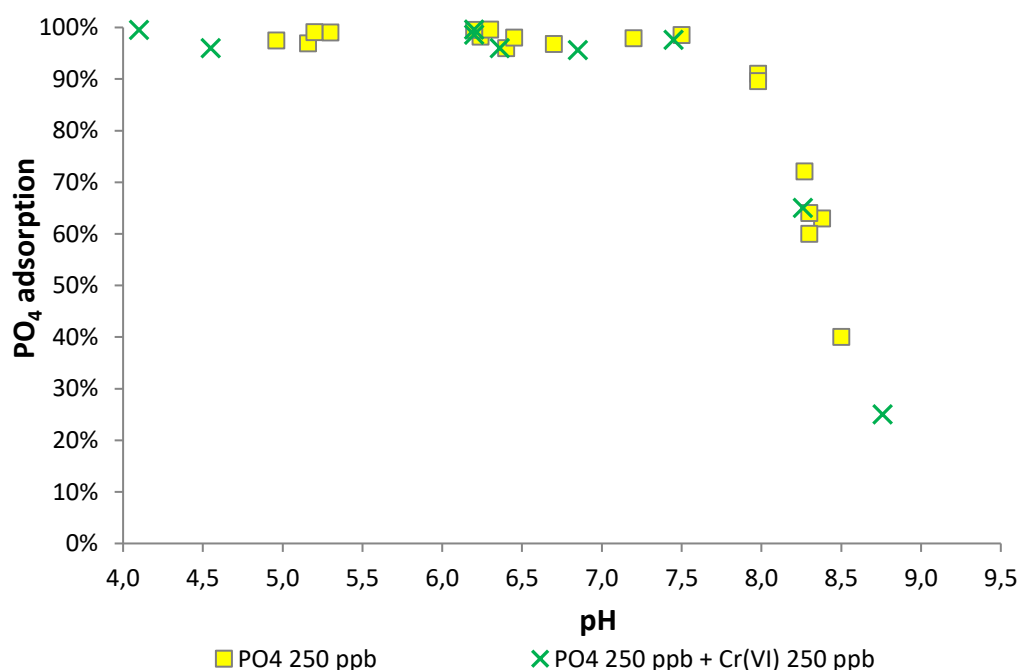
Στο διάγραμμα 4.16 παρατηρήθηκε ότι η προσροφητική ικανότητα του γκαϊπίτη σε εξασθενές χρώμιο μειώνεται πιο απότομα με την αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων από 250μg/l σε 8mg/l και του pH, παρά βέβαια την μεγάλη

διαφορά συγκέντρωσης των φωσφορικών η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου δεν μειώνεται σημαντικά.

Παρ όλο τον ανταγωνισμό των χρωμικών και φωσφορικών ιόντων δεν παρατηρείται σημαντική επίδραση της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου παρουσία φωσφορικών στον γκαιίτη, κάτι που οφείλεται στο γεγονός ότι τα χρωμικά συμπλοκοποιούνται στην εξωτερική αλλά και εσωτερική στοιβάδα ενώ τα φωσφορικά ιόντα μόνο στην εσωτερική στοιβάδα. Ακόμη παρατηρήθηκε ότι παρόλη την μεγάλη διαφορά συγκέντρωσης των φωσφορικών και των χρωμικών ιόντων η επίδραση είναι μικρή κάτι που μας υποδεικνύει ότι τα χρωμικά ανιόντα συμπλοκοποιούνται κυρίως στην εξωτερική στοιβάδα του γκαιίτη στην οποία δεν ανταγωνίζεται με τα φωσφορικά ιόντα.

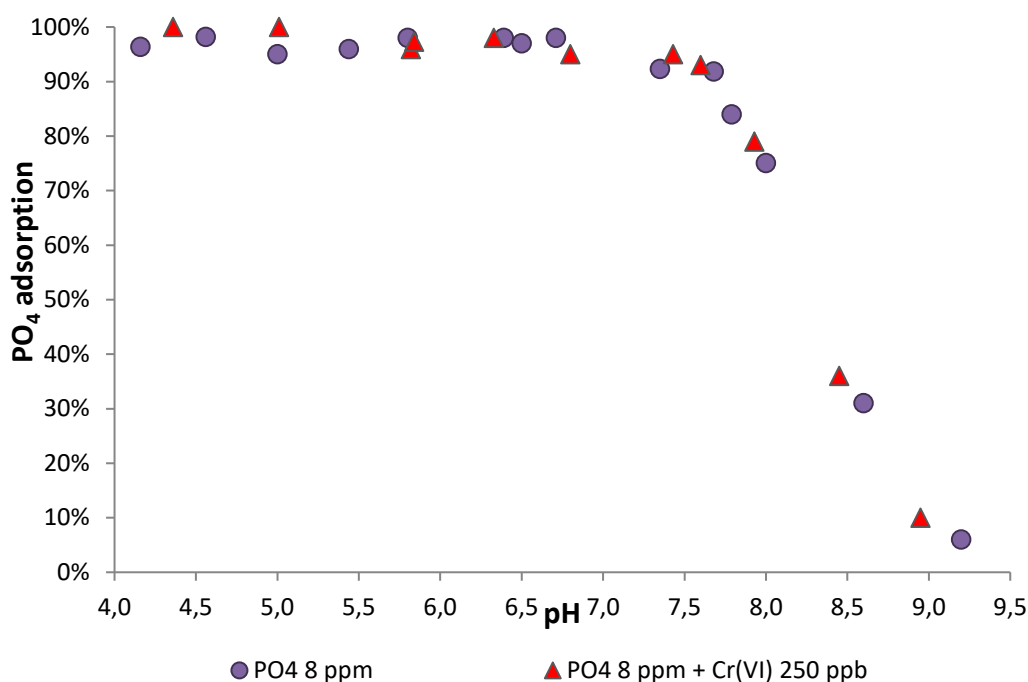
4.2.3.2. Επίδραση παρουσίας Cr(VI) στην προσρόφησης των PO₄

Για την επίδραση της παρουσίας εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 µg/l στην προσρόφησης των φωσφορικών ιόντων έγινε σύγκριση μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων Cr(VI) (250 µg/l) – PO₄ (250 µg/l) και PO₄ (250 µg/l), όπως επίσης και για τα αποτελέσματα των Cr(VI) (250 µg/l) – PO₄ (8 mg/l) και PO₄ (8 mg/l). Παρακάτω παρατίθενται τα συγκριτικά διαγράμματα.



Διάγραμμα 4.17: Ανταγωνιστική προσρόφηση PO₄ (250 µg/l) παρουσία Cr(VI) (250 µg/l), συναρτήσεως του pH σε ιοντική ισχύ 0.01M.

Στο διάγραμμα 4.17 παρατηρήθηκε ότι η ύπαρξη του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 µg/l στο υδατικό διάλυμα δεν επηρεάζει την προσροφητική ικανότητα του γκαιίτη στα φωσφορικά ιόντα συγκέντρωσης 250 µg/l.



Διάγραμμα 4.18: Ανταγωνιστική προσρόφηση PO₄ (8 mg/l) παρουσία Cr(VI) (250 μg/l), συναρτήσεως του pH σε ιοντική ισχύ 0.01M.

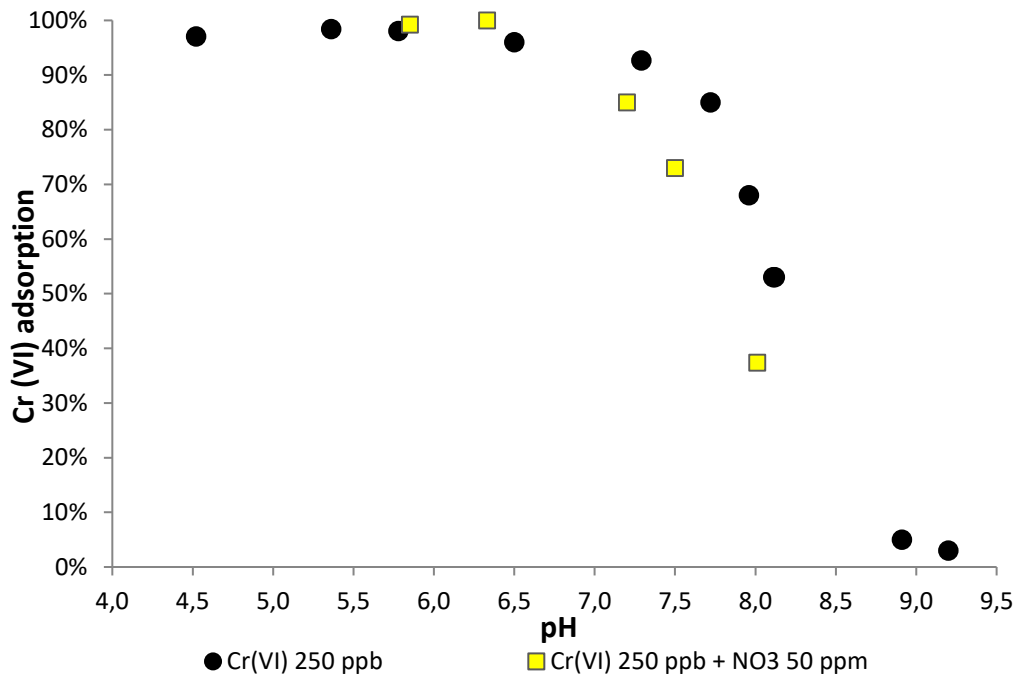
Στο διάγραμμα 4.18 παρατηρήθηκε ότι η ύπαρξη του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l στο υδατικό διάλυμα δεν επηρεάζει την προσροφητική ικανότητα του γκαιίτη στα φωσφορικά ιόντα συγκέντρωσης 8 mg/l.

Παρ όλο τον ανταγωνισμό των χρωμικών και φωσφορικών ιόντων δεν παρατηρείται σημαντική επίδραση της προσρόφησης του φωσφορικών ιόντων παρουσία χρωμικών στον γκαιίτη, κάτι που οφείλεται στο γεγονός ότι τα χρωμικά συμπλοκοποιούνται στην εξωτερική αλλά και εσωτερική στοιβάδα ενώ τα φωσφορικά ιόντα μόνο στην εσωτερική στοιβάδα.

4.2.4. Ανταγωνιστική προσρόφηση NO₃ και Cr(VI) στον γκαιίτη

4.2.4.1. Επίδραση παρουσίας NO₃ στην προσρόφηση του Cr(VI)

Για την επίδραση της παρουσίας νιτρικών στην προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου έγινε σύγκριση μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων των Cr(VI) (250 μg/l) και Cr(VI) (250 μg/l) – NO₃ (50 mg/l).

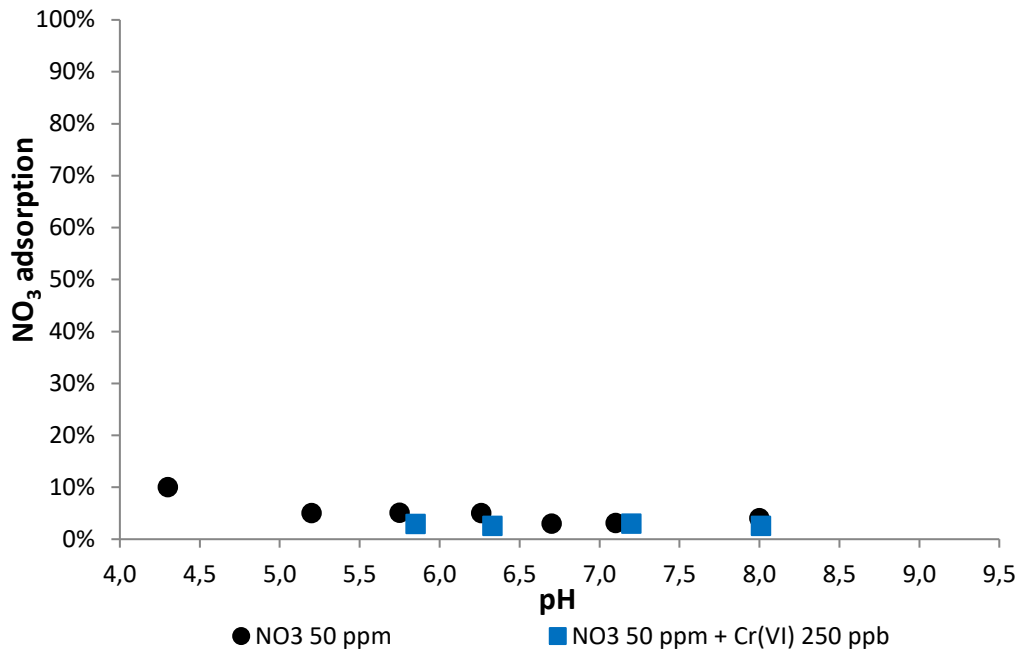


Διάγραμμα 4.19: Ανταγωνιστική προσρόφηση Cr(VI) (250 $\mu\text{g/l}$) παρουσία NO_3 (50 mg/l), συναρτήσει του pH σε ιοντική ισχύ 0.01M.

Στο διάγραμμα 4.19 παρατηρήθηκε ότι η ύπαρξη των νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 50 mg/l επηρεάζει την προσροφητική ικανότητα του γκαιπίτη στο εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 250 $\mu\text{g/l}$. Πιο συγκεκριμένα το ποσοστό προσρόφησης Cr(VI) μειώνεται σε μικρότερα pH παρουσία NO_3 συγκέντρωσης 50 mg/l εν σύγκριση με την απουσία NO_3 . Έτσι συμπεραίνουμε ότι η προσροφητική ικανότητα του γκαιπίτη σε εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης 250 $\mu\text{g/l}$ επηρεάζεται αρνητικά από την ύπαρξη των νιτρικών ιόντων αφού το εύρος των pH στο οποίο η προσρόφηση είναι πάνω από το 90% μειώνεται.

Τα παραπάνω οφείλονται στον ανταγωνισμό των χρωμικών και νιτρικών ιόντων για τις θέσεις στην εξωτερική στοιβάδα, καθώς επίσης και στην μεγάλη διαφορά συγκέντρωσης τους, επίσης δεν παρατηρείται σημαντική μείωση της προσρόφησης του χρωμίου διότι το χρώμιο συγκρατείται πιο ισχυρά από τα νιτρικά κατά την προσρόφηση στην επιφάνεια του εδάφους λόγω του αυξημένου σθένους του πρώτου σε σχέση με τον δεύτερο, αλλά και επειδή τα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας είναι λιγότερο σταθερά σε σχέση με τα εσωτερικής

4.2.4.2. Επίδραση παρουσίας Cr(VI) στην προσρόφηση των NO_3



Διάγραμμα 4.20: Ανταγωνιστική προσρόφηση NO_3 (50 mg/l) παρουσία Cr(VI) (250 $\mu\text{g/l}$), συναρτήσεως του pH σε ιοντική ισχύ 0.01M.

Από το διάγραμμα 4.20 αρχικά παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό προσρόφησης των νιτρικών ιόντων από τον γκαιίτη είναι κάτω από 10% σε όλο το εύρος των pH και ανεξάρτητα από την παρουσία του εξασθενούς χρωμίου. Έτσι συμπεραίνουμε ότι η μειωμένη προσροφητική ικανότητα των νιτρικών από τον γκαιίτη δεν οφείλεται στην παρουσία του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 $\mu\text{g/l}$.

Τα παραπάνω οφείλονται στον ανταγωνισμό των χρωμικών και νιτρικών ιόντων για τις θέσεις στην εξωτερική στοιβάδα. Επίσης, παρατηρείται μειωμένη προσρόφησης των νιτρικών ιόντων διότι το χρώμιο συγκρατείται πιο ισχυρά από τα νιτρικά κατά την προσροφητική ικανότητα του γκαιίτη λόγω του αυξημένου σθένους του πρώτου σε σχέση με τον δεύτερο αλλά και επειδή τα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας είναι λιγότερο σταθερά σε σχέση με τα εσωτερικής.

4.3. Προσομοίωση προσρόφησης Cr(VI) σε γκαιίτη με χρήση του λογισμικού Visual MINTEQ

Με βάση το κεφάλαιο 3.4, για την προσομοίωση της προσρόφησης σε γκαιίτη έγινε χρήση των τριών μοντέλων, TLM (Triple Layer Model) με δύο παραδοχές είτε Bidentate συμπλοκοποίηση είτε Monodentate, DLM (Diffuse Double Layer Model) και CCM (Constant Capacitance Model). Παρακάτω αναφέρονται οι παράμετροι που επιλέχθηκαν για κάθε μοντέλο, οι τιμές των λογαρίθμων των σταθερών ισορροπίας ($\log K$) που βρέθηκαν για κάθε αντίδραση και τα διαγράμματα για κάθε πείραμα σε σχέση με τα πειραματικά αποτελέσματά, συνάρτηση του pH. Απαιτήση των αποτελεσμάτων ήταν η απόκλιση της προσομοίωσης και των πειραματικών αποτελεσμάτων να μην είναι μεγαλύτερη του 5%.

4.3.1. Μοντέλο TLM

Το TLM μοντέλο μπορεί να προσμοιάσει την επιφανειακή συμπλοκοποίηση εσωτερικής αλλά και εξωτερικής στοιβάδας, και τα σύμπλοκα μπορεί να είναι είτε monodentate είτε bidentate.

Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι σταθερές εισαγωγής του μοντέλου όπως ο χαρακτηρισμός του μοντέλου, η ειδική επιφάνεια στερεού, η χωρητικότητα εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας, η πυκνότητα των ενεργών κέντρων και η συγκέντρωση του στερεού που είναι η ίδια και στην πειραματικά μελέτη.

Πίνακας 4.1 : σταθερές εισαγωγής μοντέλου Triple Layer Model

Χαρακτηρισμός μοντέλου (Adsorption model)	2-pk TLM
Ειδική επιφάνεια στερεού (Specific surface area) (m ² /gr)	9.09
Χωρητικότητα εσωτερικής στοιβάδας (Inner capacitance) (F/m ²)	1.4
Χωρητικότητα εξωτερικής στοιβάδας (Outer capacitance)(F/m ²)	0.2
Πυκνότητα ενεργών κέντρων (Site density) (nm ⁻²)	2.3
Συγκέντρωση εδάφους (Solid concentration) (gr/L)	10

Στον πίνακα 4.2 παρατίθενται οι αντιδράσεις και οι σταθερές επιφανειακής συμπλοκοποίησης (LogK) των συστατικών που περιέχονται στο διάλυμα.

Πίνακας 4.2 : Αντιδράσεις και σταθερές επιφανειακής συμπλοκοποίησης (logK) στο Triple Layer Model.

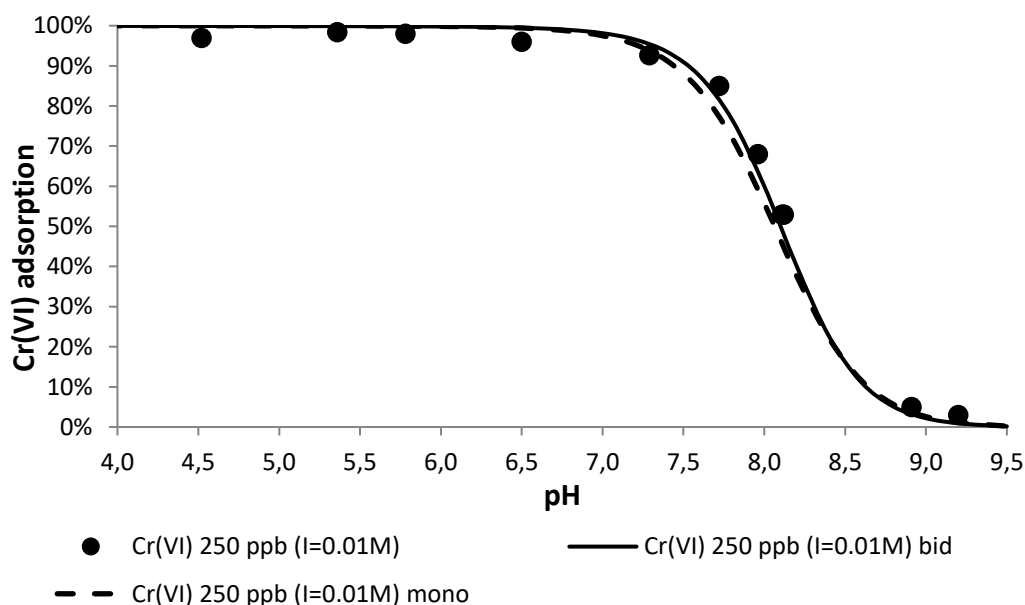
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ							Log K	PSI _o	PSI _b
No.	Αντιδρώντα				Προϊόντα				
	Έδαφος	Αντιδρών 1	Αντιδρών 2		Προϊόν 1	Προϊόν 2			
1	SOH			→	SO ⁻	H ⁺	-9	-1	
2	SOH	H ⁺		→	SOH ₂ ⁺		4.2	1	
3	SOH	Na ⁺		→	SONa	H ⁺	-9.29	-1	1
4	SOH	Cl ⁻	H ⁺	→	SOH ₂ Cl		8.43	1	-1
5	2SOH	PO ₄ ³⁻	2H ⁺	→	S ₂ O ₂ PO ₂ ⁻	2H ₂ O	20	-1	
6	SOH	PO ₄ ³⁻	H ⁺	→	SOPO ₃ ²⁻	H ₂ O	15.5	-2	
7	2SOH	PO ₄ ³⁻	3H ⁺	→	S ₂ O ₂ POOH	2H ₂ O	33	0	
8	SOH	NO ₃ ⁻	H ⁺	→	SOH ₂ NO ₃		9.8	1	-1
Αντιδράσεις της βάσης δεδομένων Bidentate του MINTEQ									
9	2SOH	CrO ₄ ²⁻	2H ⁺	→	S ₂ CrO ₄	2H ₂ O	14	0	
10	SOH	CrO ₄ ²⁻	2H ⁺	→	SOH ₂ -HCrO ₄		19.9	1	-1
11	SOH	CrO ₄ ²⁻	H ⁺	→	SOH ₂ CrO ₄ ⁻		10	1	-2

Αντιδράσεις της βάσης δεδομένων Monodentate του MINTEQA2									
12	SOH	CrO ₄ ²⁻	H ⁺	→	SCrO ₄ ⁻	H ₂ O	12.1	-1	
13	SOH	CrO ₄ ²⁻	2H ⁺	→	SOH ₂ -HCrO ₄		19.9	1	-1
14	SOH	CrO ₄ ²⁻	H ⁺	→	SOH ₂ CrO ₄ ⁻		10	1	-2

Όπου S: Fe

Στον πίνακα 4.2 οι εξισώσεις 1 και 2 περιγράφουν την αντίδραση της διάστασης και της πρωτονίωσης της επιφανειακής λειτουργικής ομάδας (SOH), η εξίσωση 3 και περιγράφει την συμπλοκοποίηση των ιόντων νατρίου και χλωρίου αντίστοιχα, του ηλεκτρολύτη. Τα φωσφορικά ιόντα δημιουργούν εσωτερικά επιφανειακά σύμπλοκα είτε bidentate μη πρωτονιωμένα που περιγράφεται στην εξίσωση 5, είτε bidentate πρωτονιωμένα (εξίσωση 7), είτε Monodentate μη πρωτονιωμένα που περιγράφεται στην εξίσωση 8. Επίσης στην περίπτωση του χρωμίου η προσομοίωσής διαχωρίστηκε σε bidentate όπου ανήκουν, η εξίσωση 9 η οποία περιγράφει την συμπλοκοποίηση στην εσωτερική στοιβάδα, και οι εξισώσεις 10, 11 που περιγράφουν τα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας. Στα monodentate σύμπλοκα ανήκουν οι εξισώσεις 12 η οποία περιγράφει την συμπλοκοποίηση εξωτερικής στοιβάδας, και οι εξισώσεις 13 και 14 που αφορούν την συμπλοκοποίηση εσωτερικής στοιβάδας.

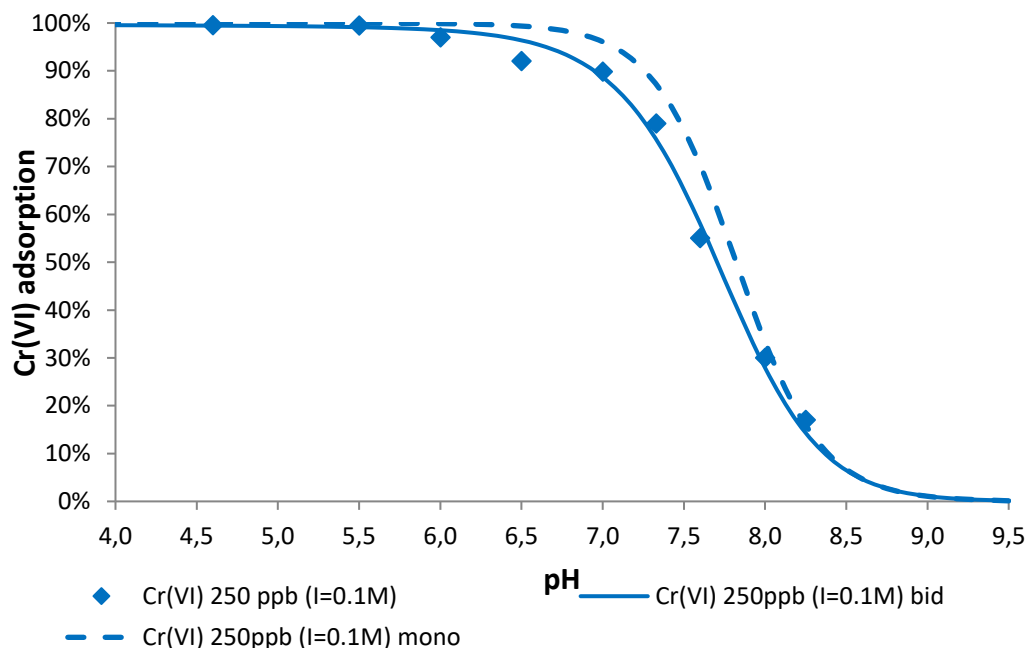
4.3.1.1. Προσομοίωση προσρόφησης Cr(VI) με χρήση του μοντέλου TLM



Διάγραμμα 4.21: Σύγκριση μοντέλου TLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα Cr(VI)(250 μg/l) ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

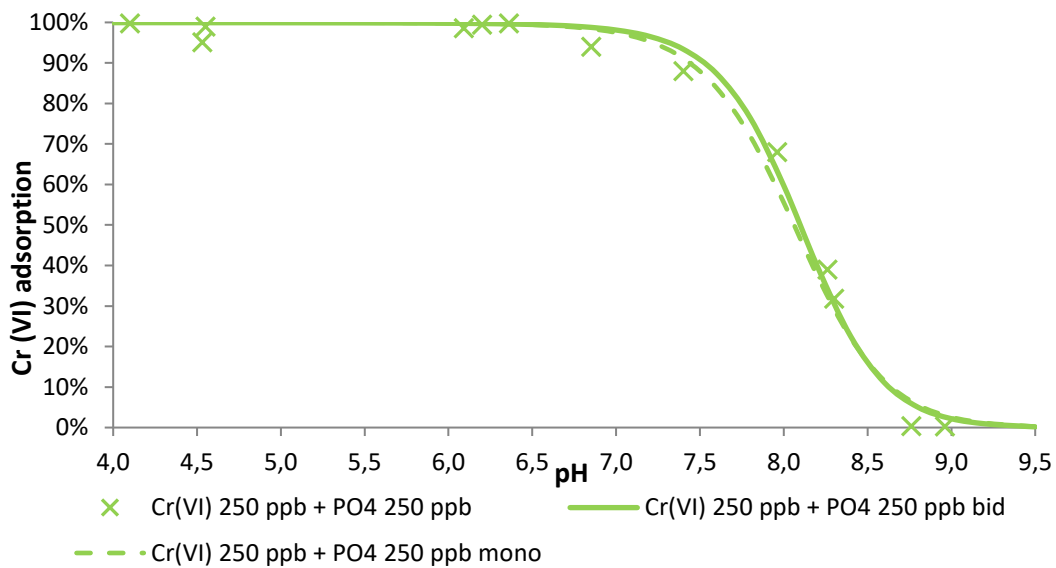
Στο διάγραμμα 4.21 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου TLM με δύο ειδών σύμπλοκα, τα bidentate και τα monodentate. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το

μοντέλο TLM με bidentate σύμπλοκα υπερέρχει των monodentate συμπλόκων αφού σε pH 7.5 έως 8.0 η καμπύλη της monodentate συμλοκοποίησης (διακεκομμένη γραμμή) είναι χαμηλότερη των πειραματικών αποτελεσμάτων (κουκίδες) ενώ η bidentate συμπλοκοποίηση τα προσεγγίζει εμφανώς πιο κοντά. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στον γκαιίτη γίνεται στην εσωτερική αλλά και στην εξωτερική στοιβάδα και ότι δημιουργεί bidentate σύμπλοκα.



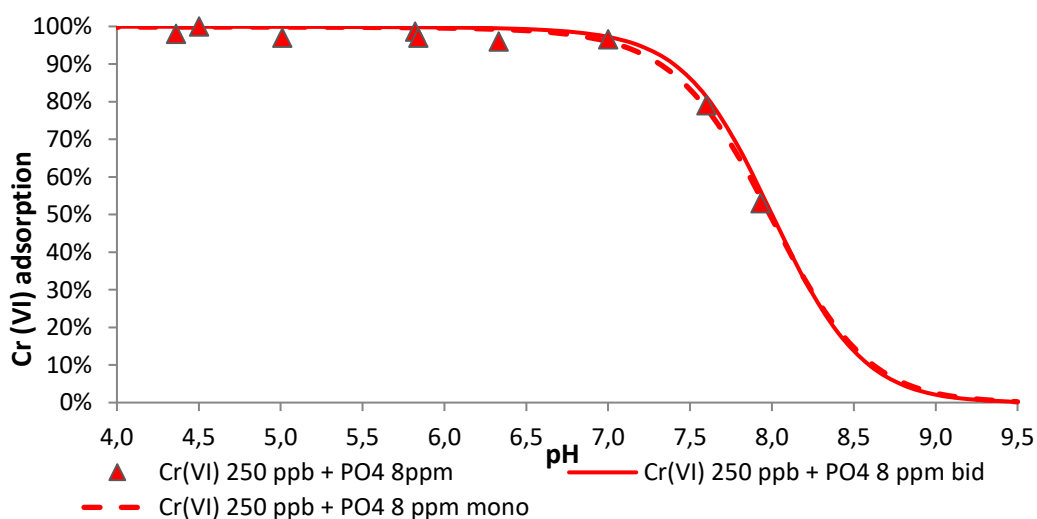
Διάγραμμα 4.22: Σύγκριση μοντέλου TLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα Cr(VI) (250 μg/l) ιοντικής ισχύος 0.1M συναρτήσει του pH.

Στο διάγραμμα 4.22 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.1M, με την χρήση του μοντέλου TLM με δύο ειδών σύμπλοκα, τα bidentate και τα monodentate. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο TLM με bidentate σύμπλοκα υπερέρχει των monodentate συμπλόκων αφού σε pH 6.0 έως 8.0 η καμπύλη της monodentate συμλοκοποίησης (διακεκομμένη γραμμή) είναι υψηλότερα των πειραματικών αποτελεσμάτων (κουκίδες) ενώ η bidentate συμπλοκοποίηση τα προσεγγίζει εμφανώς πιο κοντά. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στον γκαιίτη γίνεται στην εσωτερική αλλά και στην εξωτερική στοιβάδα και ότι δημιουργεί bidentate σύμπλοκα. Ακόμη η μείωση της προσροφητικής ικανότητας του γκαιίτη με την αύξηση της ιοντικής ισχύος μας υποδηλώνει ότι η συμπλοκοποίησης γίνεται κυρίως στην εξωτερική στοιβάδα όπου οι δυνάμεις είναι ασθενέστερες και η αλλαγή της ιοντικής ισχύος είναι αισθητή.



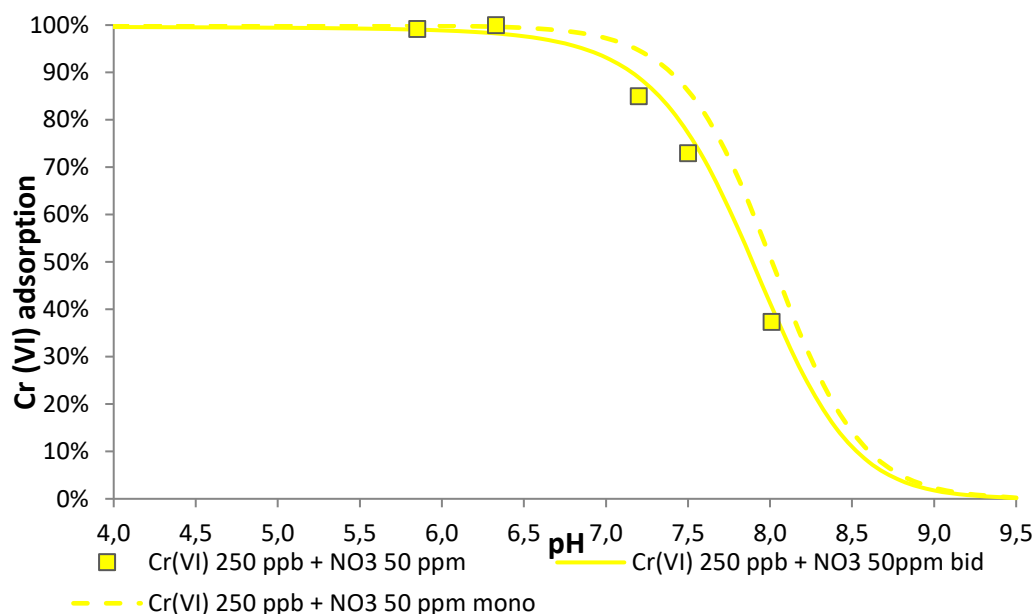
Διάγραμμα 4.23: Σύγκριση μοντέλου TLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα Cr(VI)(250 μg/l) και PO₄ (250 μg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμα 4.23 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l παρουσία φωσφορικών ιόντων ίσης συγκέντρωσης σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου TLM με δύο ειδών σύμπλοκα, τα bidentate και τα monodentate. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο TLM με bidentate σύμπλοκα υπερέχει των monodentate συμπλόκων αφού σε pH 6.8 έως 8.0 η καμπύλη της monodentate συμπλοκοποίησης (διακεκομμένη γραμμή) είναι χαμηλότερα των πειραματικών αποτελεσμάτων (κουκίδες) ενώ η bidentate συμπλοκοποίηση τα προσεγγίζει πιο καλά. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στον γκαϊπίτη γίνεται στην εσωτερική αλλά και στην εξωτερική στοιβάδα και ότι δημιουργεί bidentate σύμπλοκα.



Διάγραμμα 4.24: Σύγκριση μοντέλου TLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα Cr(VI)(250 μg/l) και PO₄ 8 mg/l, ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμα 4.24 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 µg/l παρουσία φωσφορικών ιόντων υψηλής συγκέντρωσης ίσης με 8 mg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου TLM με δύο ειδών σύμπλοκα, τα bidentate και τα monodentate. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο TLM με bidentate σύμπλοκα δε διαφέρει πολύ από αυτό με τα monodentate σύμπλοκα αφού σε όλο το εύρος των pH η προσρόφηση δεν διαφέρει πάνω από 5%, έτσι συμπεραίνουμε ότι στην περίπτωση παρουσίας υψηλής συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων δε μπορούμε να ορίσουμε με ποιόν τρόπο γίνεται η συμπλοκοποίηση (Monodentate ή bidentate).



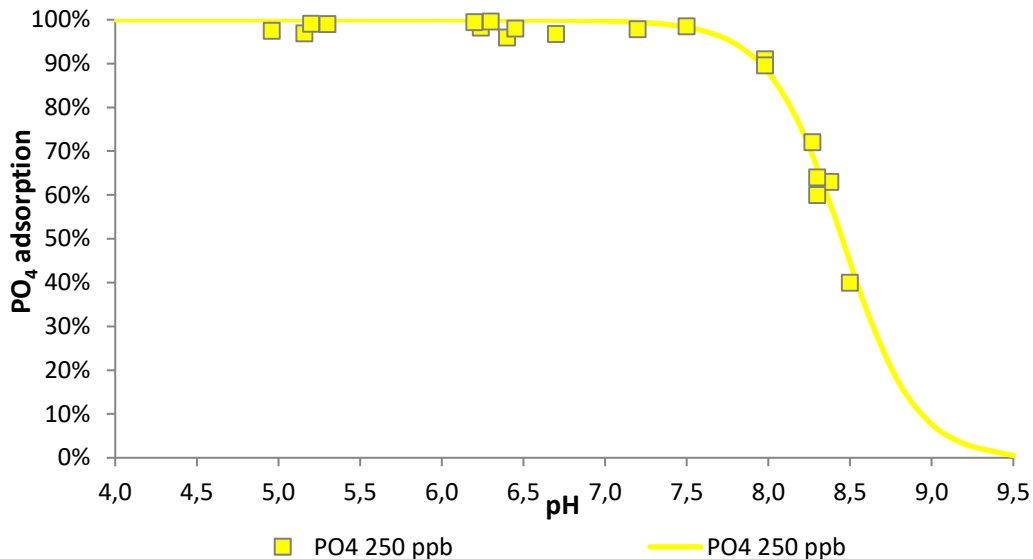
Διάγραμμα 4.25: Σύγκριση μοντέλου TLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα Cr(VI)(250 µg/l) και NO₃ (50 mg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμα 4.25 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 µg/l παρουσία νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 50 mg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου TLM με δύο ειδών σύμπλοκα, τα bidentate και τα monodentate. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο TLM με bidentate σύμπλοκα υπερέρχει των monodentate συμπλόκων αφού σε pH 6.5 έως 8.5 η καμπύλη της monodentate συμπλοκοποίησης (διακεκομμένη γραμμή) είναι υψηλότερα των πειραματικών αποτελεσμάτων (κουκίδες) ενώ η bidentate συμπλοκοποίηση τα προσεγγίζει εμφανώς πιο καλά. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στον γκαϊπίτη γίνεται στην εσωτερική αλλά και στην εξωτερική στοιβάδα και ότι δημιουργεί bidentate σύμπλοκα.

Από τα διαγράμματα 4.21 έως και 4.25 παρατηρήθηκε ότι το μοντέλο TLM Bidentate σύμπλοκα, προσμοιάζει καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου σε γκαϊπίτη σε όλες τις ομάδες πειραμάτων και σε όλο το εύρος

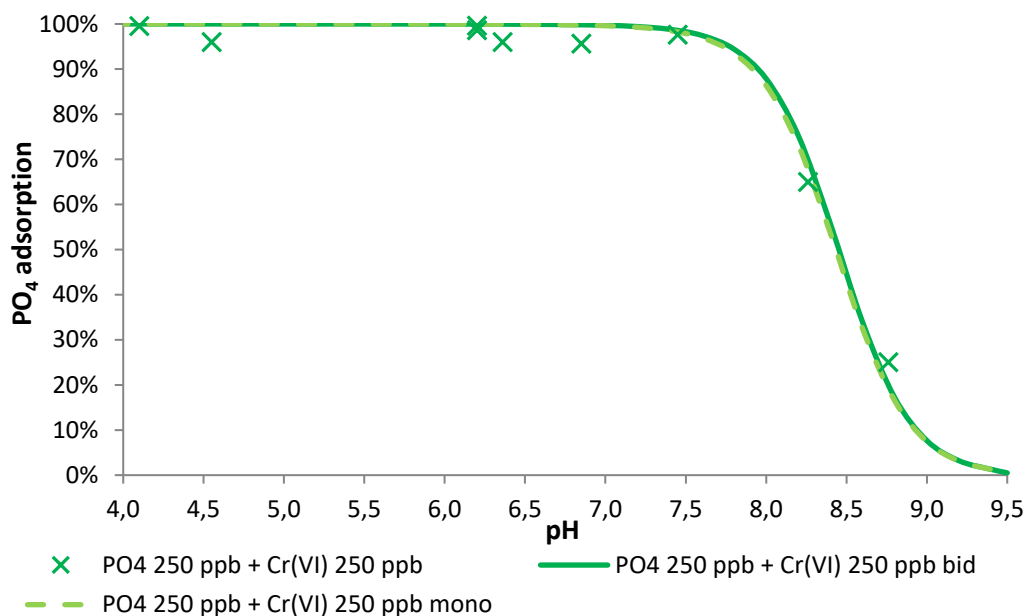
των pH. Επίσης παρατηρήθηκε ότι στην πλειονότητα των περιπτώσεων το μοντέλο TLM με Monodentate σύμπλοκα είναι και αυτό αρκετά κοντά στα πειραματικά αλλά όχι στην περίπτωση της μεταβολής της ιοντικής ισχύος από 0.01M σε 0.1M και στην προσρόφηση του Cr(VI) παρουσία νιτρικών NO₃ (50 mg/l) κάτι που μας οδηγεί να επιλέξουμε το μοντέλο TLM με Bidentate σύμπλοκα.

4.3.1.2. Προσομοίωση προσρόφησης PO₄ με χρήση του μοντέλου TLM



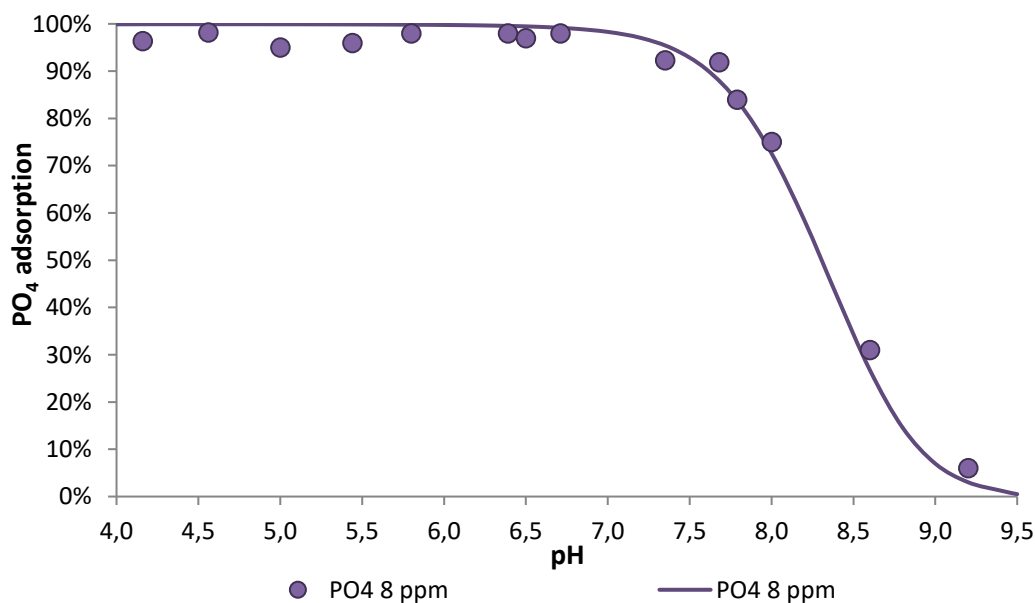
Διάγραμμα 4.26: Σύγκριση μοντέλου TLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα PO₄ (250 μg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμά 4.26 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 250 μg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου TLM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο προσομοιάζει πολύ καλά τα πειραματικά αποτελέσματα.



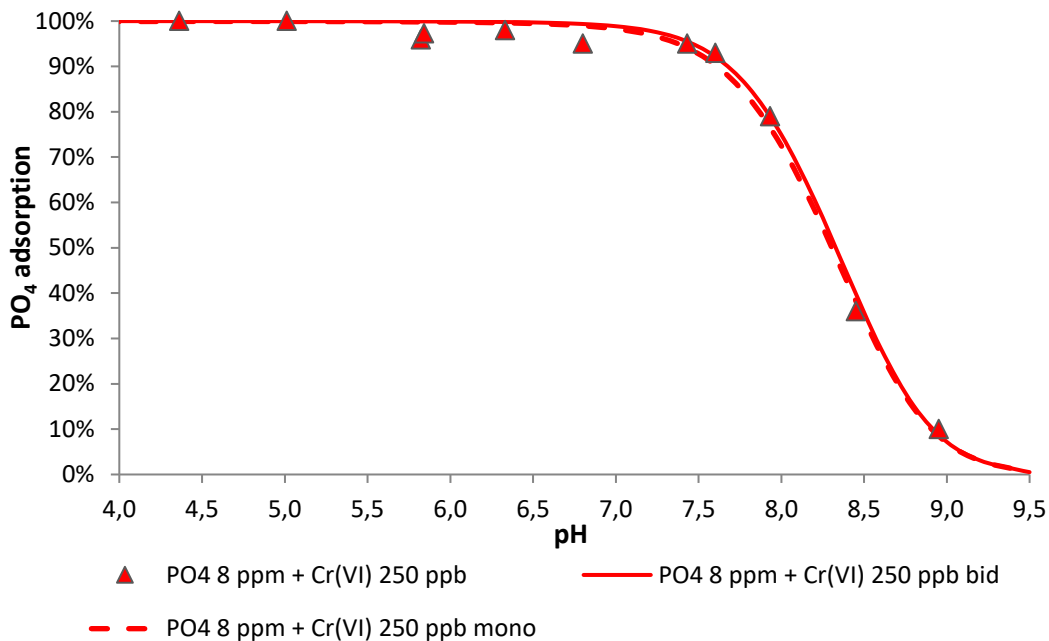
Διάγραμμα 4.27: Σύγκριση μοντέλου TLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα PO₄ (250 μg/l) με Cr(VI) (250 μg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσει του pH.

Στο διάγραμμα 4.26 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 250 μg/l παρουσία εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου TLM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο προσομοιάζει πολύ καλά τα πειραματικά αποτελέσματα. Ακόμη παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με monodentate και bidentate σύμπλοκα για την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου δεν επηρεάζουν την προσομοίωση προσρόφησης των φωσφορικών ιόντων στον γκαϊπίτη.



Διάγραμμα 4.28: Σύγκριση μοντέλου TLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα PO₄ (8 mg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσει του pH.

Στο διάγραμμα 4.28 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 8 mg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου TLM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο προσομοιάζει πολύ καλά τα πειραματικά αποτελέσματα.

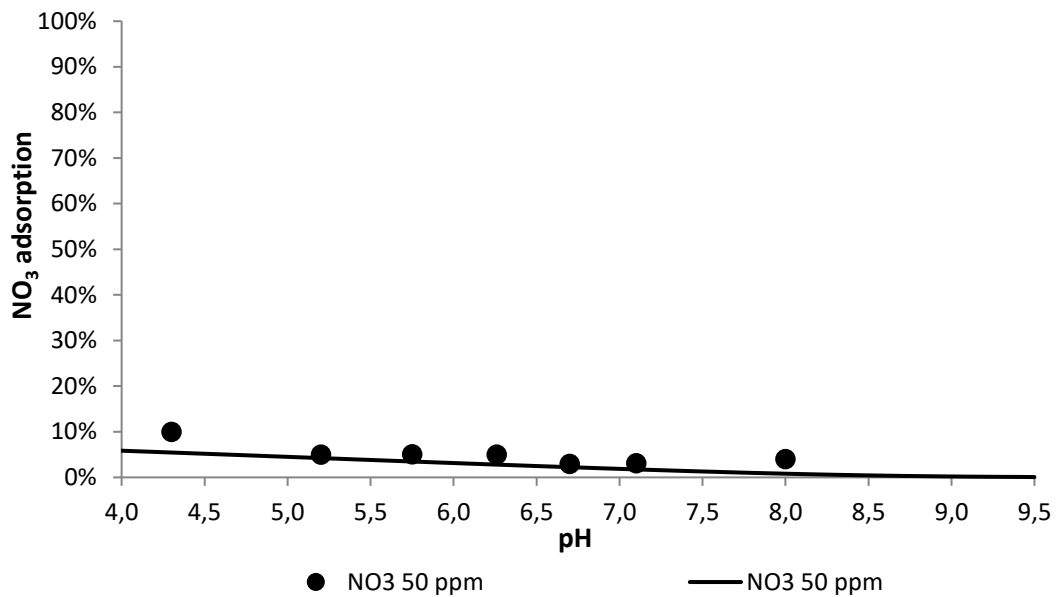


Διάγραμμα 4.29: Σύγκριση μοντέλου TLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα PO₄ (8 mg/l) με Cr(VI) (250 µg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμά 4.29 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 8 mg/l παρουσία εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 µg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου TLM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο προσομοιάζει πολύ καλά τα πειραματικά αποτελέσματα. Ακόμη παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με monodentate και bidentate σύμπλοκα για την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου δεν επηρεάζουν την προσομοίωση προσρόφησης των φωσφορικών ιόντων στον γκαιίτη.

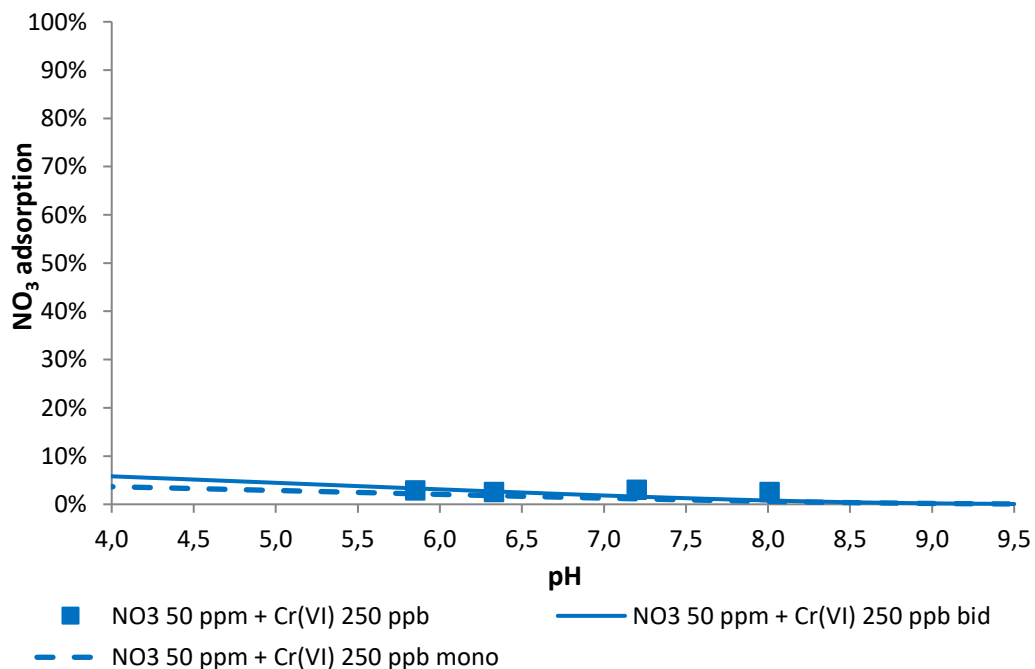
Από τα διαγράμματα 4.26 έως και 4.29 παρατηρήθηκε ότι το μοντέλο TLM προσομοιάζει πολύ ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης φωσφορικών στον γκαιίτη σε όλο το εύρος των pH, ανεξάρτητα από την συγκέντρωση του είτε από την παρουσία ή όχι του εξασθενούς χρωμίου στο δείγμα. επίσης, παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων στον γκαιίτη δεν επηρεάζεται από την επιλογή monodentate ή bidentate σύμπλοκου για την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου.

4.3.1.3. Προσομοίωση προσρόφησης NO₃ με χρήση του μοντέλου TLM



Διάγραμμα 4.30: Σύγκριση μοντέλου TLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα NO₃ (50 mg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμά 4.30 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 50 mg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου TLM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο προσομοιάζει πολύ καλά τα πειραματικά αποτελέσματα.



Διάγραμμα 4.31: Σύγκριση μοντέλου TLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα NO₃ (50 mg/l) με Cr(VI) (250 μg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμα 4.31 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 50 mg/l παρουσία εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 µg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου TLM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο προσομοιάζει πολύ καλά τα πειραματικά αποτελέσματα. Ακόμη παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με monodentate και bidentate σύμπλοκα για την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου επηρεάζουν την προσομοίωση προσρόφησης των φωσφορικών ιόντων στον γκαϊίτη σε pH μικρότερα του 6.0.

Από τα διαγράμματα 4.30 και 4.31 συμπεραίνουμε ότι το μοντέλο TLM προσομοιάζει πολύ καλά τα πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 50 mg/l στον γκαϊίτη.

4.3.2. Μοντέλο DLM

Το DLM θεωρεί ότι όλα τα σύμπλοκα είναι σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας και ότι ένας δεσμός σχηματίζεται μεταξύ του προσροφούμενου ιόντος και μίας επιφανειακής λειτουργικής ομάδας (monodentate).

Στον πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι σταθερές εισαγωγής του μοντέλου όπως ο χαρακτηρισμός του μοντέλου, η ειδική επιφάνεια στερεού, η πυκνότητα των ενεργών κέντρων και η συγκέντρωση του στερεού που είναι η ίδια και στην πειραματικά μελέτη.

Πίνακας 4.3 : σταθερές εισαγωγής μοντέλου Diffuse Layer Model.

Χαρακτηρισμός μοντέλου (Adsorption model)	2-pk DLM
Ειδική επιφάνεια στερεού (Specific surface area) (m ² /gr)	9.09
Πυκνότητα ενεργών κέντρων (Site density) (nm ⁻²)	2.3
Συγκέντρωση εδάφους (Solid concentration) (gr/L)	10

Στον πίνακα 4.4 παρατίθενται οι αντιδράσεις και οι σταθερές επιφανειακής συμπλοκοποίησης (LogK) των συστατικών που περιέχονται στο διάλυμα.

Πίνακας 4.4 : Αντιδράσεις και σταθερές επιφανειακής συμπλοκοποίησης (logK) στο Diffuse Layer Model.

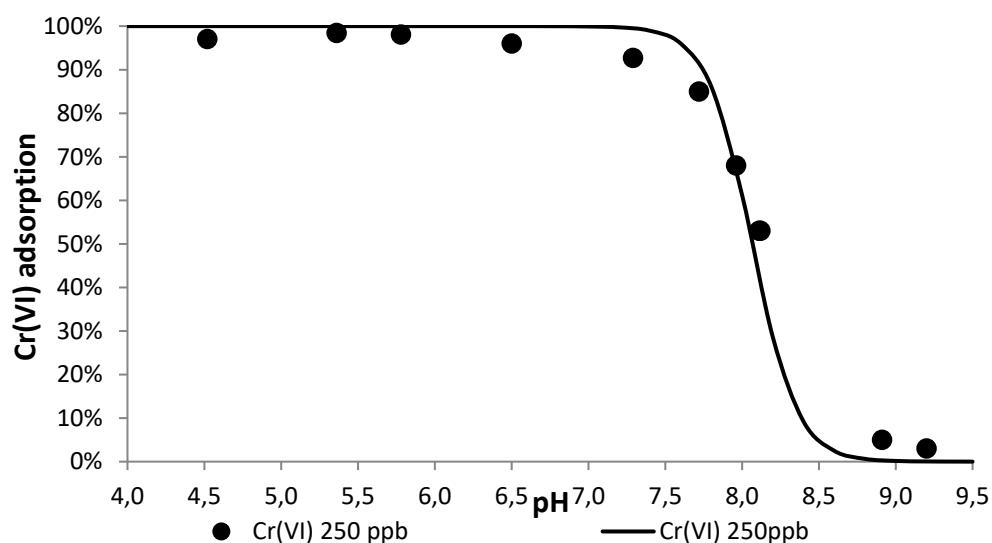
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ							logk	PSI _o
No.	Αντιδρώντα				Προϊόντα			
	Έδαφος	Αντιδρών 1	Αντιδρών 2		Προϊόν 1	Προϊόν 2		
1	SOH			→	SO ⁻	H ⁺	-9	-1
2	SOH	H ⁺		→	SOH ₂ ⁺		4.2	1
3	SOH	Na ⁺		→	SONa	H ⁺	0.3	0
4	SOH	Cl ⁻	H ⁺	→	SCI	H ₂ O	0.9	0

5	SOH	PO ₄ ³⁻	H ⁺	→	SPO ₄ ²⁻	H ₂ O	27	-2
6	SOH	PO ₄ ³⁻	2H ⁺	→	S ₂ O ₂ PO ₂ ⁻	H ₂ O	15.5	-1
7	SOH	PO ₄ ³⁻	3H ⁺	→	S ₂ O ₂ POOH	H ₂ O	38.5	0
8	SOH	NO ₃ ⁻	H ⁺	→	SNO ₃	H ₂ O	9.8	0
9	SOH	CrO ₄ ²⁻	2H ⁺	→	SHCrO ₄	H ₂ O	26.1	0
10	SOH	CrO ₄ ²⁻	H ⁺	→	SCrO ₄ ⁻	H ₂ O	10	-1

Όπου S: Fe

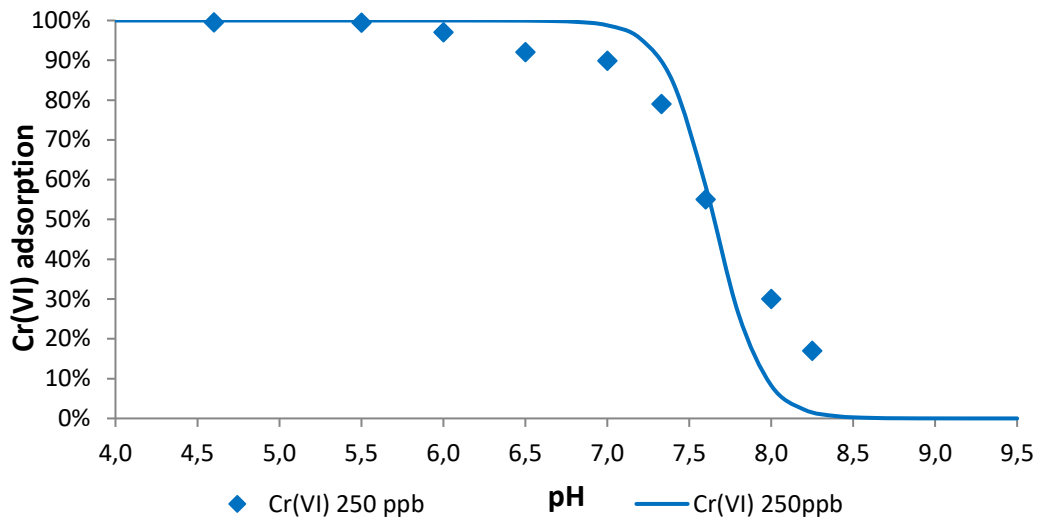
Στον πίνακα 4.4 οι εξισώσεις 1 και 2 περιγράφουν την αντίδραση της διάστασης και της πρωτονίωσης της επιφανειακής λειτουργικής ομάδας (SOH), η εξίσωση 3 και περιγράφει την συμπλοκοποίηση των ιόντων νατρίου και χλωρίου αντίστοιχα, του ηλεκτρολύτη. Τα φωσφορικά ιόντα δημιουργούν εσωτερικά επιφανειακά σύμπλοκα είτε bidentate μη πρωτονιωμένα που περιγράφεται στην εξίσωση 5, είτε bidentate πρωτονιωμένα (εξίσωση 7), είτε Monodentate μη πρωτονιωμένα που περιγράφεται στην εξίσωση 8. Επίσης στην περίπτωση του χρωμίου οι αντιδράσεις προσρόφησης περιγράφονται από τις εξισώσεις 9 και 10 οι οποίες περιγράφουν με την σειρά τους την συμπλοκοποίηση στην εσωτερική στοιβάδα με monodentate σύμπλοκα.

4.3.2.1. Προσομοίωση προσρόφησης Cr(VI) με χρήση του μοντέλου DLM



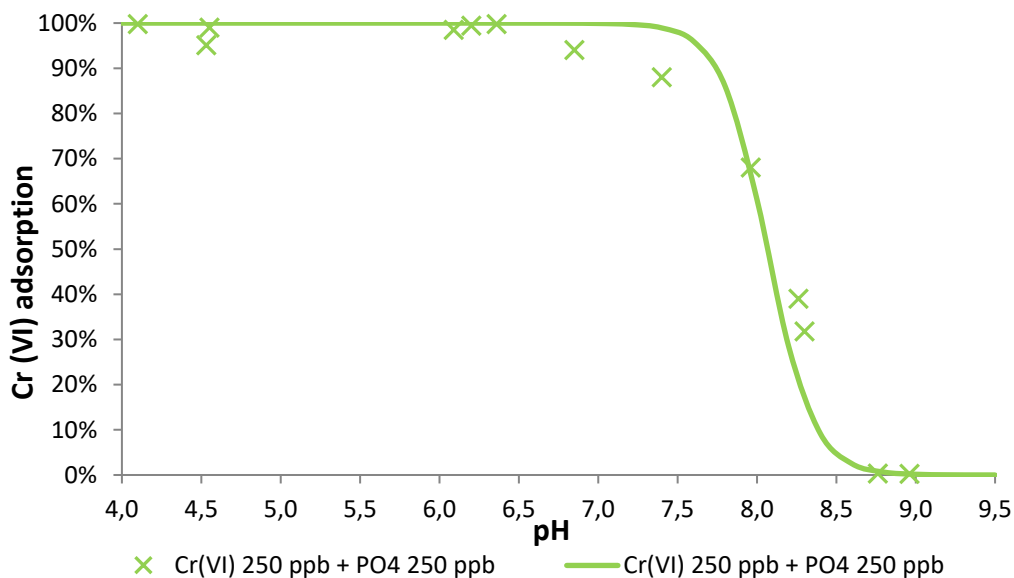
Διάγραμμα 4.32: Σύγκριση μοντέλου DLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα Cr(VI)(250 μg/l) ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμα 4.32 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου DLM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο DLM δεν προσομοιάζει καλά τα πειραματικά αποτελέσματα διότι σε pH από 6.5 έως 8.0 η καμπύλη προσομοίωσης του μοντέλου απέχει από τα πειραματικά με ποσοστό μεγαλύτερο του 5%.



Διάγραμμα 4.33: Σύγκριση μοντέλου DLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα Cr(VI)(250 µg/l) ιοντικής ισχύος 0.1M συναρτήσεως του pH.

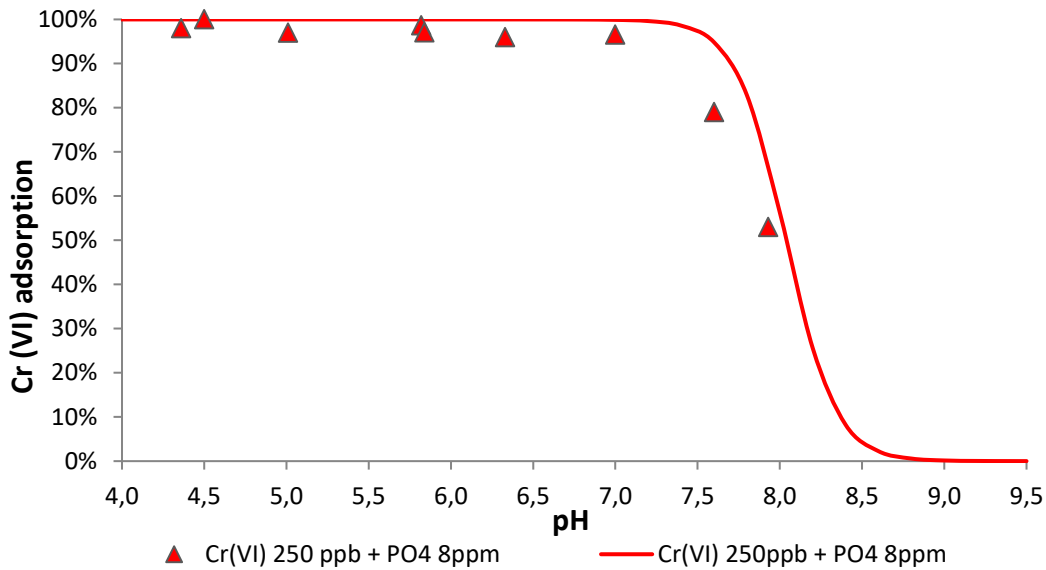
Στο διάγραμμα 4.33 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 µg/l σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.1M, με την χρήση του μοντέλου DLM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο DLM δεν προσομοιάζει καλά τα πειραματικά αποτελέσματα διότι σε pH από 6.0 έως 7.3 και από 8.0 έως 8.5 η καμπύλη προσομοίωσης του μοντέλου απέχει από τα πειραματικά με ποσοστό μεγαλύτερο του 5%.



Διάγραμμα 4.34: Σύγκριση μοντέλου DLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα Cr(VI)(250 µg/l) και PO₄ (250 µg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

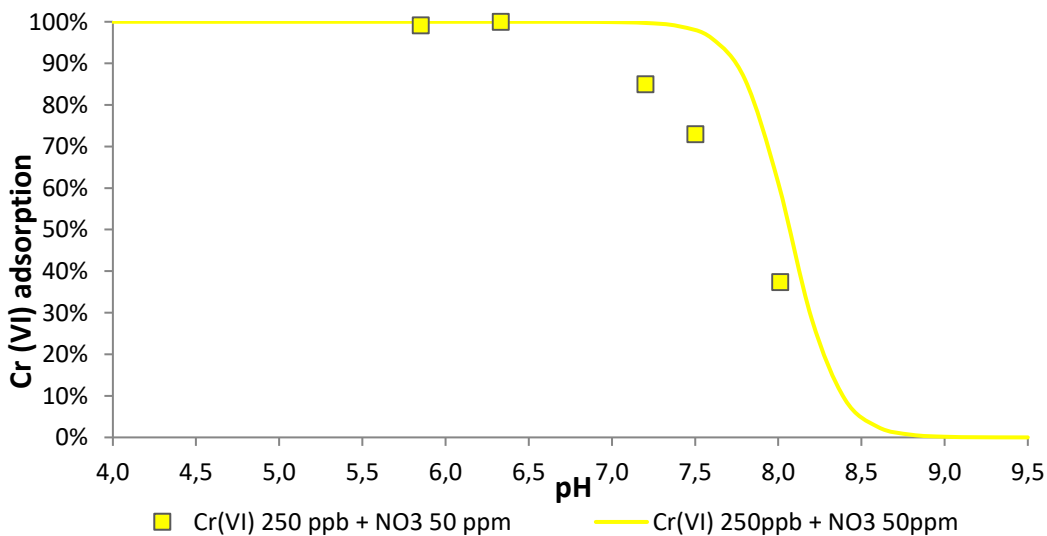
Στο διάγραμμα 4.34 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 µg/l παρουσία φωσφορικών ιόντων ίσης συγκέντρωσης σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου DLM δεν προσομοιάζει καλά τα

πειραματικά αποτελέσματα διότι σε pH από 6.5 έως 8.0 η καμπύλη προσομοίωσης του μοντέλου απέχει από τα πειραματικά με ποσοστό μεγαλύτερο του 5%.



Διάγραμμα 4.35: Σύγκριση μοντέλου DLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα Cr(VI)(250 μg/l) και PO₄ (8 mg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσει του pH.

Στο διάγραμμα 4.35 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l παρουσία φωσφορικών ιόντων υψηλής συγκέντρωσης ίσης με 8 mg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου DLM δεν προσομοιάζει καλά τα πειραματικά αποτελέσματα διότι σε pH από 6.0 έως 8.0 η καμπύλη προσομοίωσης του μοντέλου απέχει από τα πειραματικά με ποσοστό μεγαλύτερο του 5%.



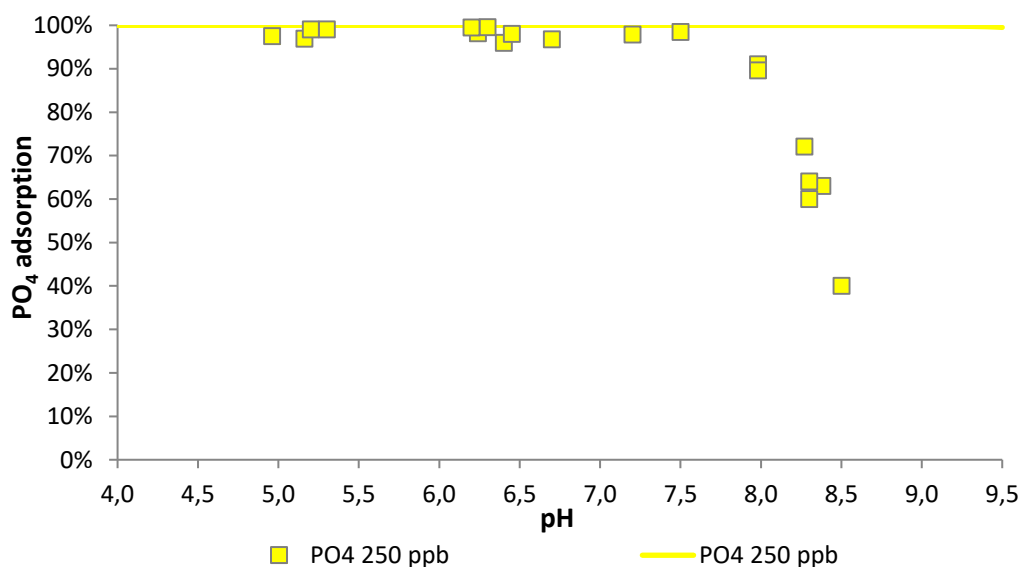
Διάγραμμα 4.36: Σύγκριση μοντέλου DLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα Cr(VI)(250 μg/l) και NO₃ (50 mg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσει του pH.

Στο διάγραμμα 4.36 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 µg/l παρουσία νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 50 mg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου DLM δεν προσομοιάζει καλά τα πειραματικά αποτελέσματα διότι σε pH από 6.5 έως 8.0 η καμπύλη προσομοίωσης του μοντέλου απέχει πολύ από τα πειραματικά με ποσοστό μεγαλύτερο του 5%.

Από τα διαγράμματα 4.32 έως και 4.36 παρατηρήθηκε ότι το μοντέλο DLM δεν προσομοιάζει καλά τα πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 µg/l σε γκαϊίτη. Ποιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι το DLM δεν προσεγγίζει σε καμία ομάδα πειραμάτων σε ουδέτερα pH (από 6,5 έως 7,5).

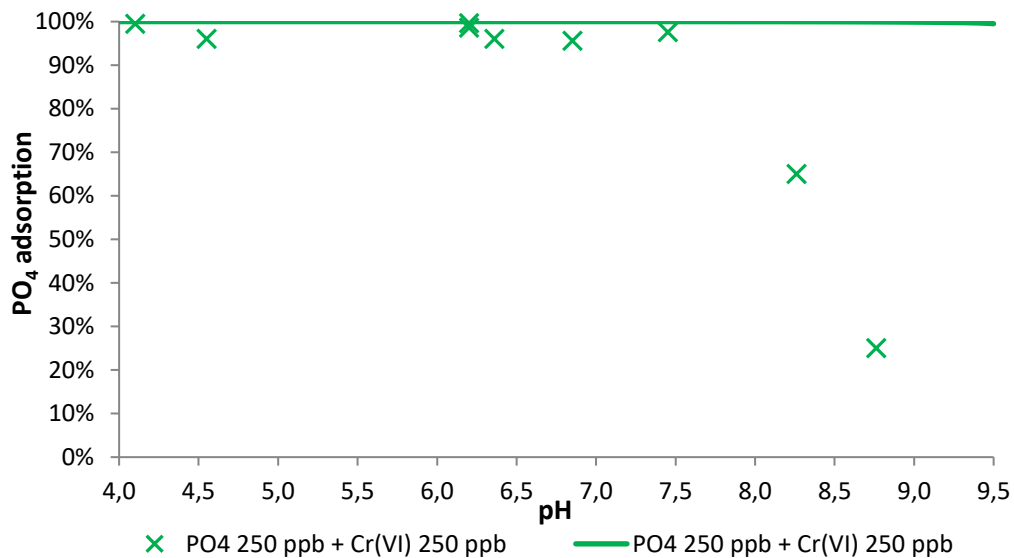
Τελικά συμπεραίνουμε ότι το μοντέλο DLM δεν είναι ικανό να προσομοιάσει τα πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου στον γκαϊίτη αφού σε όλα τα πειράματα υπήρξε εύρος pH στο οποίο η απόκλιση ήταν πάνω από 5%.

4.3.2.2. Προσομοίωση προσρόφησης PO₄ με χρήση του μοντέλου DLM



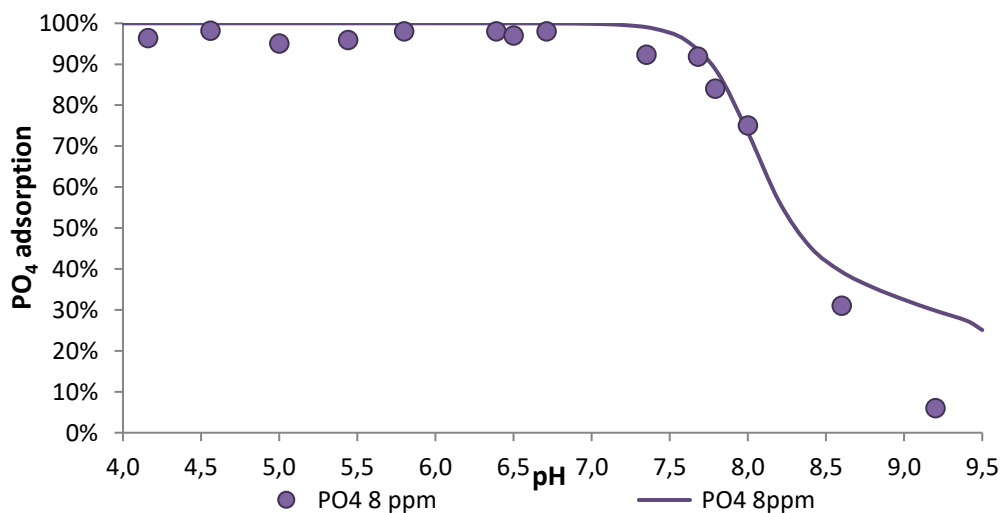
Διάγραμμα 4.37: Σύγκριση μοντέλου DLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα PO₄ (250 µg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμά 4.37 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 250 µg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου DLM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο σε pH μεγαλύτερα του 7.5 αποκλίνει τελείως από τα πειραματικά αποτελέσματα του αντίστοιχου πειράματος.



Διάγραμμα 4.38: Σύγκριση μοντέλου DLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα PO₄ (250 µg/l) με Cr(VI) (250 µg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

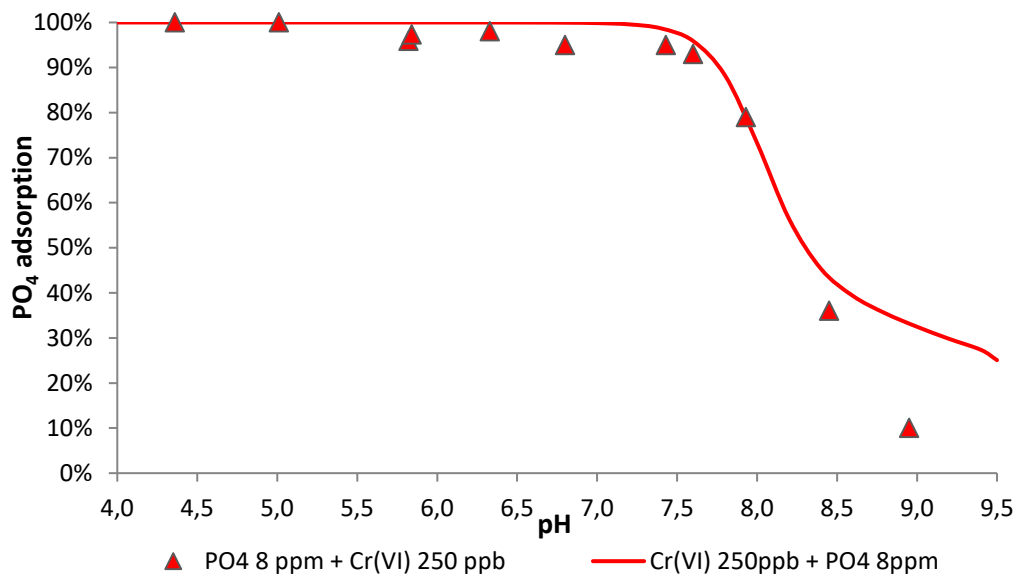
Στο διάγραμμα 4.38 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 250 µg/l παρουσία εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 µg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου DLM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο σε pH μεγαλύτερα του 7.5 αποκλίνει τελείως από τα πειραματικά αποτελέσματα του αντίστοιχου πειράματος.



Διάγραμμα 4.39: Σύγκριση μοντέλου DLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα PO₄ (8 mg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμα 4.39 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 8 mg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου DLM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο σε pH μεγαλύτερα του 8.3 αποκλίνει όλο και

περισσότερο με την αύξηση του pH, από τα πειραματικά αποτελέσματα του αντίστοιχου πειράματος.

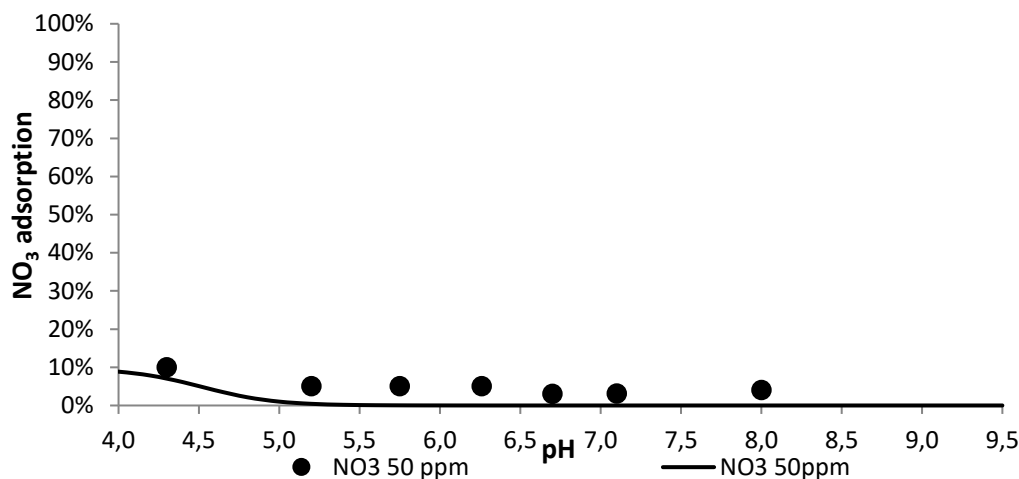


Διάγραμμα 4.40: Σύγκριση μοντέλου DLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα PO₄ (8 mg/l) με Cr(VI) (250 μg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσει του pH.

Στο διάγραμμα 4.40 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 8 mg/l παρουσία εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου DLM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο σε pH μεγαλύτερα του 8.3 αποκλίνει όλο και περισσότερο με την αύξηση του pH, από τα πειραματικά αποτελέσματα του αντίστοιχου πειράματος.

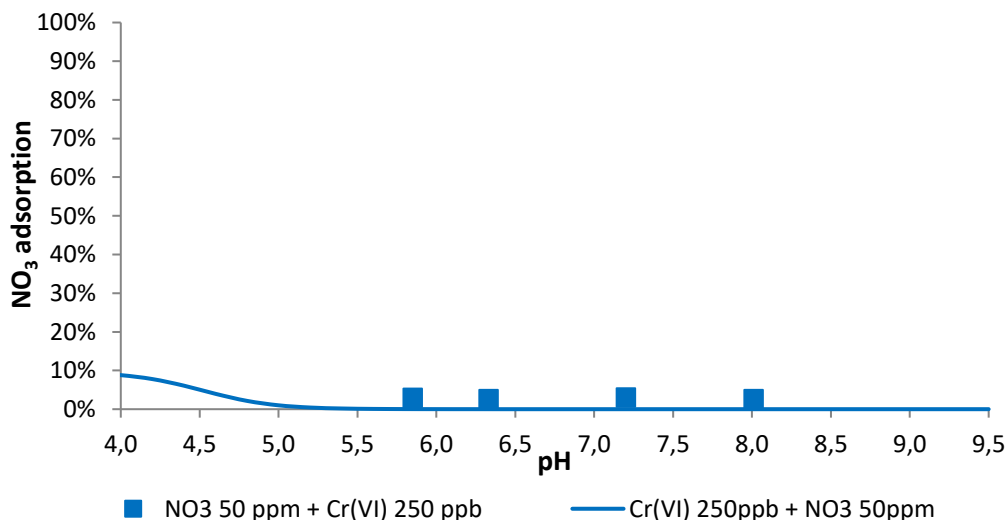
Από τα διαγράμματα 4.37 έως και 4.40 παρατηρήθηκε ότι το μοντέλο DLM δεν προσεγγίζει καλά τα πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης φωσφορικών ιόντων στον γκαιίτη. Τελικά συμπεραίνουμε ότι το μοντέλο DLM δεν προσομοιάζει καλά την προσρόφηση φωσφορικών ιόντων στον γκαιίτη σε pH μεγαλύτερα του 7.5 και ανεξάρτητα από την παρουσία εξασθενούς χρωμίου στο δείγμα.

4.3.2.3. Προσομοίωση προσρόφησης NO₃ με χρήση του μοντέλου DLM



Διάγραμμα 4.41: Σύγκριση μοντέλου DLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα NO₃ (50 mg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμα 4.41 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 50 mg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου DLM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο προσομοιάζει σχετικά καλά τα πειραματικά αποτελέσματα αφού η απόκλιση δεν είναι μεγαλύτερη του 5%.



Διάγραμμα 4.42: Σύγκριση μοντέλου DLM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα NO₃ (50 mg/l) με Cr(VI) (250 μg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμα 4.42 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 50 mg/l παρουσία εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου DLM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο προσομοιάζει καλά τα πειραματικά αποτελέσματα σε όλο το εύρος των pH.

Από τα διαγράμματα 4.41 και 4.42 παρατηρήθηκε ότι το μοντέλο DLM προσεγγίζει σχετικά καλά τα πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης νιτρικών ιόντων στον γκαϊπίτη ανεξαρτήτως της παρουσίας εξασθενούς χρωμίου στο δείγμα αφού σε όλα τα μελετημένα pH η απόκλιση του μοντέλου δεν είναι πάνω από 5%.

4.3.3. Μοντέλο CCM

Στο Constant Capacitance Model θεωρείται ότι όλα τα δημιουργούμενα σύμπλοκα είναι εσωτερικής στοιβάδας και μπορεί να είναι είτε bidentate είτε monodentate.

Στον πίνακα 4.5 παρουσιάζονται οι σταθερές εισαγωγής του μοντέλου όπως ο χαρακτηρισμός του μοντέλου, η ειδική επιφάνεια στερεού, η χωρητικότητα εσωτερικής στοιβάδας, η πυκνότητα ενεργών κέντρων και η συγκέντρωση του στερεού που είναι η ίδια και στην πειραματικά μελέτη.

Πίνακας 4.5 : σταθερές εισαγωγής μοντέλου Constant Capacitance Model.

Χαρακτηρισμός μοντέλου (Adsorption model)	2-pk CCM
Ειδική επιφάνεια εδάφους (Specific surface area) (m ² /gr)	9.09
Χωρητικότητα εσωτερικής στοιβάδας (Inner capacitance) (F/m ²)	1.4
Πυκνότητα ενεργών κέντρων (Site density) (nm ⁻²)	2.3
Συγκέντρωση εδάφους (Solid concentration) (gr/L)	10

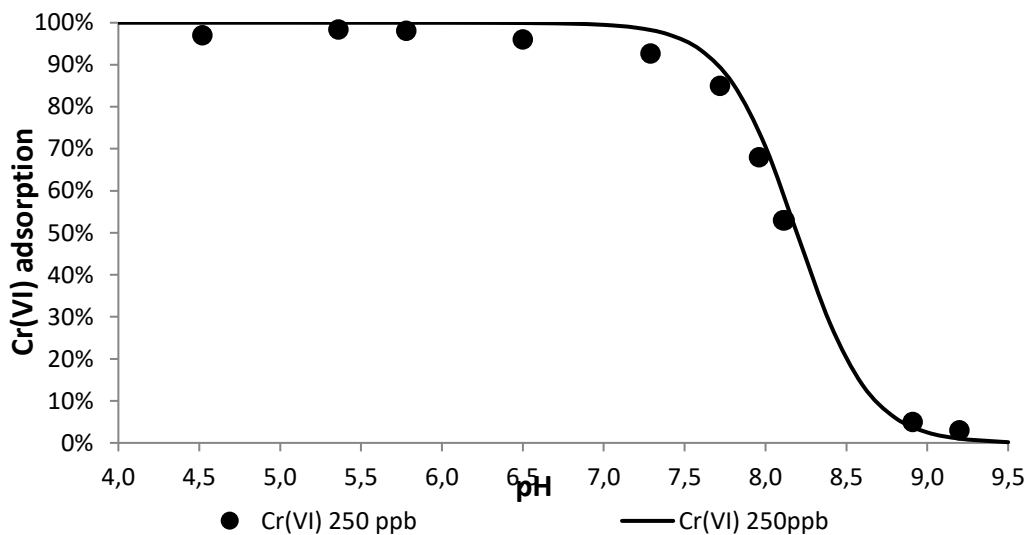
Στον πίνακα 4.6 παρατίθενται οι αντιδράσεις και οι σταθερές επιφανειακής συμπλοκοποίησης (LogK) των συστατικών που περιέχονται στο διάλυμα.

Πίνακας 4.6 : Αντιδράσεις και σταθερές επιφανειακής συμπλοκοποίησης (logK) στο Constant Capacitance Model.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ							logk	PSI ₀
No.	Αντιδρώντα				Προϊόντα			
	Έδαφος	Αντιδρών 1	Αντιδρών 2		Προϊόν 1	Προϊόν 2		
1	SOH			→	SO ⁻	H ⁺	-9	-1
2	SOH	H ⁺		→	SOH ₂ ⁺		4.2	1
3	SOH	Na ⁺		→	SONa	H ⁺	0.3	0
4	SOH	Cl ⁻	H ⁺	→	SCl	H ₂ O	0.9	0
5	SOH	PO ₄ ³⁻	H ⁺	→	SPO ₄ ²⁻	H ₂ O	24.3	-2
6	SOH	PO ₄ ³⁻	2H ⁺	→	S ₂ O ₂ PO ₂ ⁻	H ₂ O	15.5	-1
7	SOH	PO ₄ ³⁻	3H ⁺	→	S ₂ O ₂ POOH	H ₂ O	38.5	0
8	SOH	NO ₃ ⁻	H ⁺	→	SNO ₃	H ₂ O	9.8	0
9	SOH	CrO ₄ ²⁻	2H ⁺	→	SHCrO ₄	H ₂ O	14	0
10	SOH	CrO ₄ ²⁻	H ⁺	→	SCrO ₄ ⁻	H ₂ O	18.3	-1
11	2SOH	CrO ₄ ²⁻	2H ⁺	→	S ₂ CrO ₄	2H ₂ O	10	0

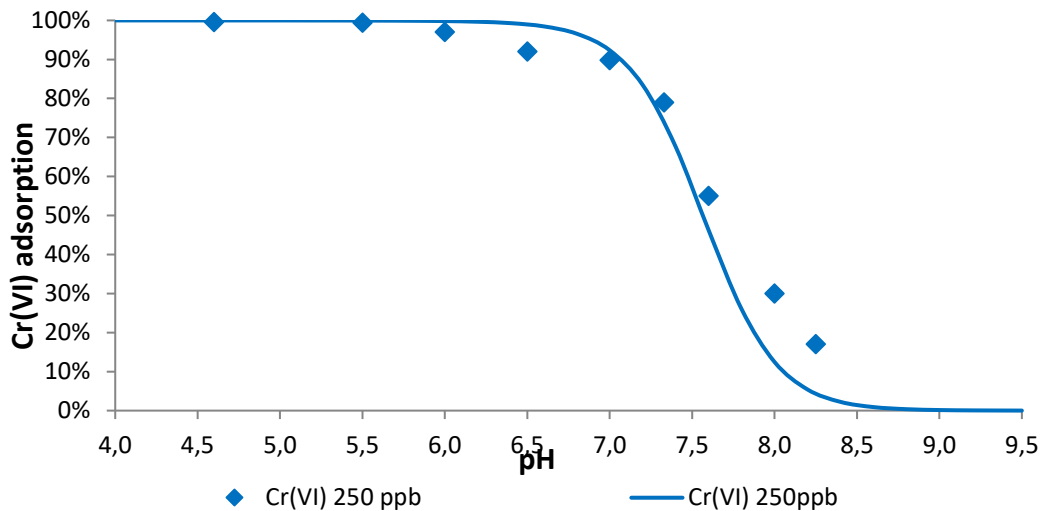
Στον πίνακα 4.6 οι εξισώσεις 1 και 2 περιγράφουν την αντίδραση της διάστασης και της πρωτονίωσης της επιφανειακής λειτουργικής ομάδας (SOH), η εξίσωση 3 και περιγράφει την συμπλοκοποίηση των ιόντων νατρίου και χλωρίου αντίστοιχα, του ηλεκτρολύτη. Τα φωσφορικά ιόντα δημιουργούν εσωτερικά επιφανειακά σύμπλοκα είτε bidentate μη πρωτονιωμένα που περιγράφεται στην εξίσωση 5, είτε bidentate πρωτονιωμένα (εξίσωση 7), είτε Monodentate μη πρωτονιωμένα που περιγράφεται στην εξίσωση 8. Επίσης στην περίπτωση του χρωμίου η διεργασία της προσρόφησης περιγράφεται από τις εξισώσεις 9, 10 και 11 οι οποίες περιγράφουν την συμπλοκοποίηση στην εσωτερική στοιβάδα με bidentate είτε monodentate σύμπλοκα.

4.3.3.1. Προσομοίωση προσρόφησης Cr(VI) με χρήση του μοντέλου CCM



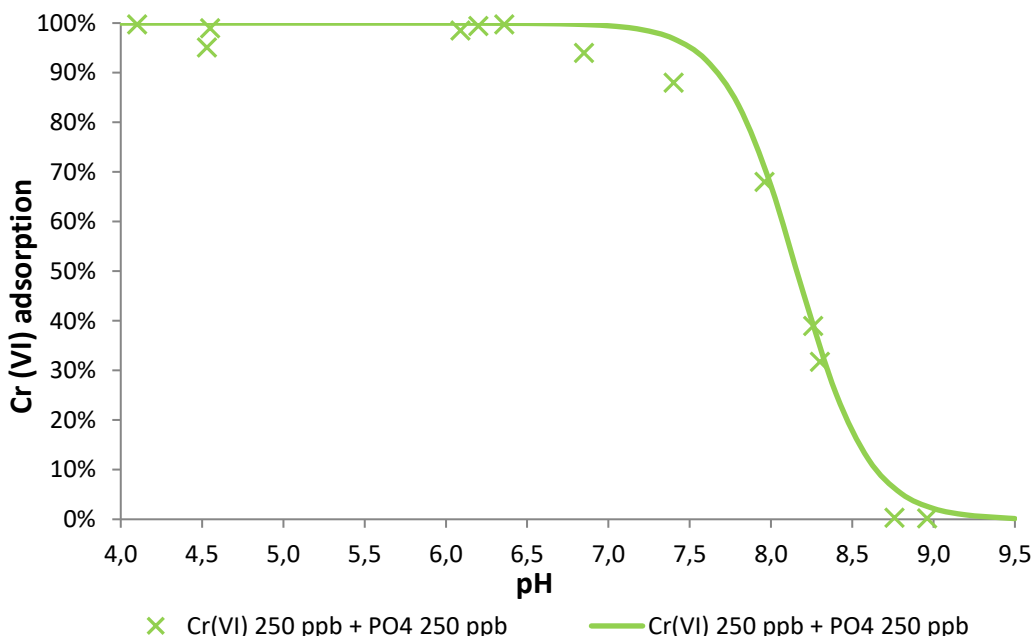
Διάγραμμα 4.43: Σύγκριση μοντέλου CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα Cr(VI)(250 μg/l) ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμα 4.43 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου CCM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο CCM προσομοιάζει καλά τα πειραματικά αποτελέσματα διότι η απόκλιση δεν είναι μεγαλύτερη του 5%.



Διάγραμμα 4.44: Σύγκριση μοντέλου CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα Cr(VI)(250 μg/l) ιοντικής ισχύος 0.1M συναρτήσεως του pH.

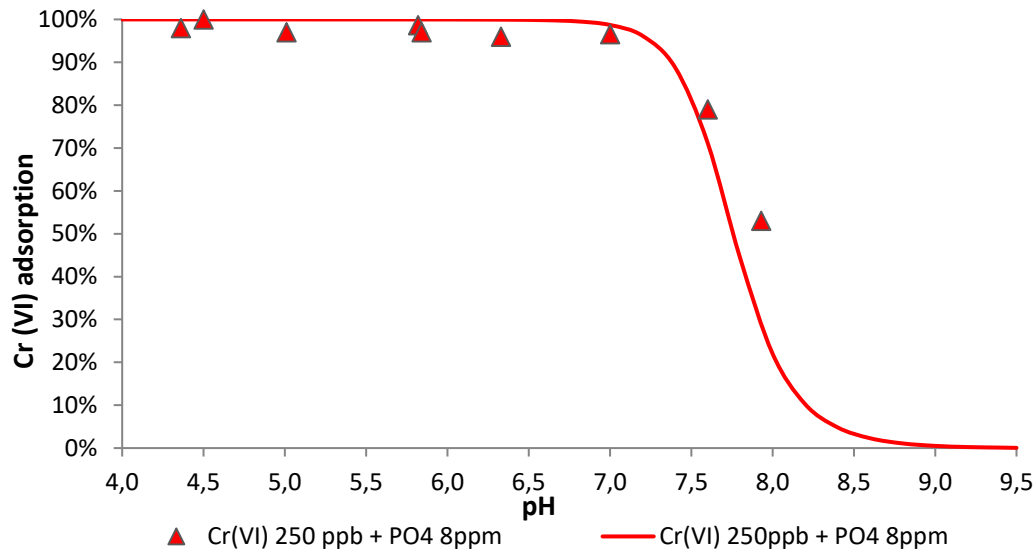
Στο διάγραμμα 4.44 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.1M, με την χρήση του μοντέλου CCM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο CCM δεν προσομοιάζει καλά τα πειραματικά αποτελέσματα διότι σε pH μεγαλύτερα του 7.6 η απόκλιση της καμπύλης προσομοίωσης του μοντέλου απέχει από τα πειραματικά με ποσοστό μεγαλύτερο του 5%.



Διάγραμμα 4.45: Σύγκριση μοντέλου CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα Cr(VI)(250 μg/l) και PO₄ (250 μg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

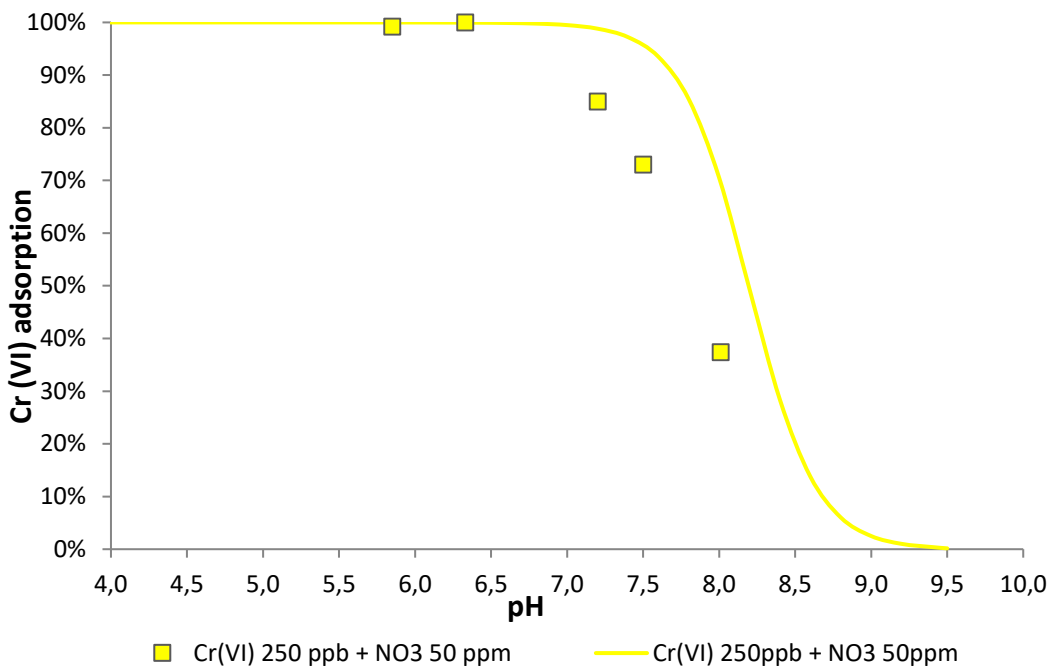
Στο διάγραμμα 4.45 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l

παρουσία φωσφορικών ιόντων ίσης συγκέντρωσης σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου CCM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο CCM δεν προσομοιάζει καλά τα πειραματικά αποτελέσματα διότι σε pH από 6.5 έως 8.0 η απόκλιση της καμπύλης προσομοίωσης του μοντέλου απέχει από τα πειραματικά με ποσοστό μεγαλύτερο του 5%.



Διάγραμμα 4.46: Σύγκριση μοντέλου CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα Cr(VI)(250 $\mu\text{g/l}$) και PO_4 (8 mg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμα 4.46 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 $\mu\text{g/l}$ παρουσία φωσφορικών ιόντων υψηλής συγκέντρωσης ίσης με 8 mg/l , σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου CCM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο CCM δεν προσομοιάζει καλά τα πειραματικά αποτελέσματα διότι σε pH μεγαλύτερα του 7.6 η απόκλιση της καμπύλης προσομοίωσης του μοντέλου απέχει από τα πειραματικά με ποσοστό μεγαλύτερο του 5%.

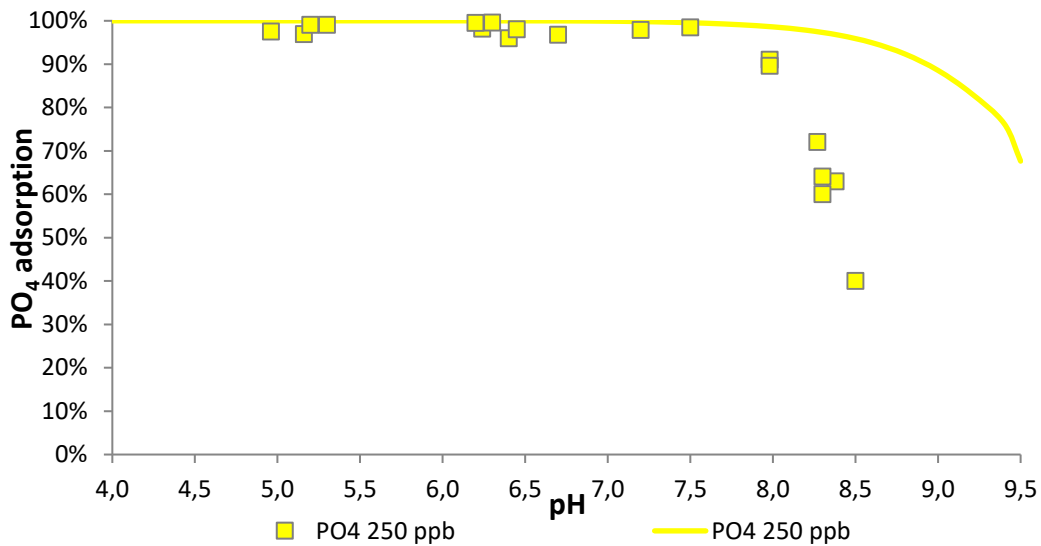


Διάγραμμα 4.47: Σύγκριση μοντέλου CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα Cr(VI)(250 μg/l) και NO₃ (50 mg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσε του pH.

Στο διάγραμμα 4.47 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l παρουσία νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 50 mg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου CCM δεν προσομοιάζει καλά τα πειραματικά αποτελέσματα διότι σε pH μεγαλύτερα του 6.3 η καμπύλη προσομοίωσης του μοντέλου απέχει πολύ από τα πειραματικά με ποσοστό πολύ μεγαλύτερο του 5%.

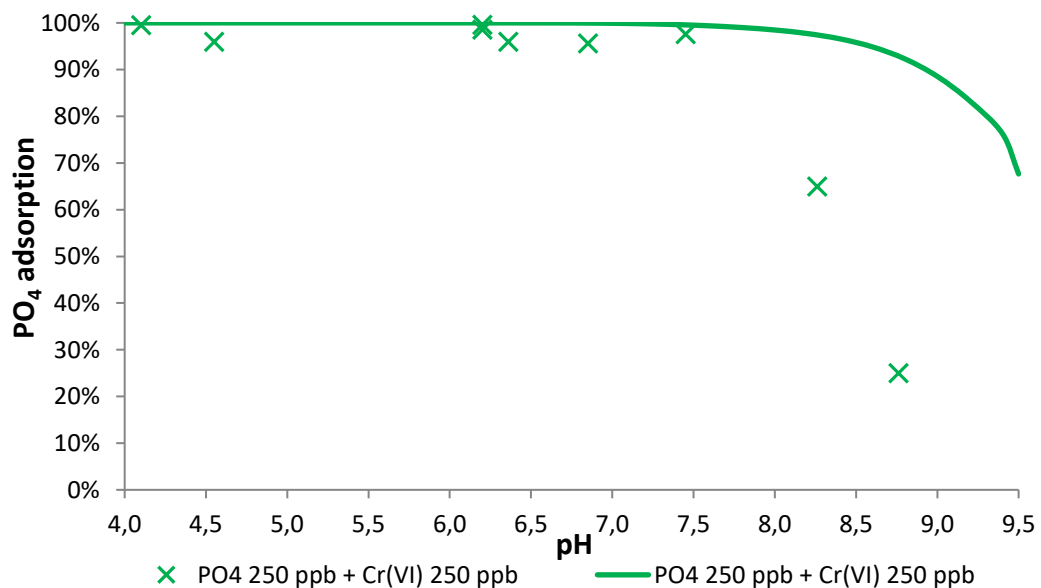
Τελικά συμπεραίνουμε ότι το μοντέλο CCM δεν είναι ικανό να προσομοιάσει τα πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου στον γκαϊπίτη αφού σε όλα τα πειράματα υπήρξαν pH στα οποία η απόκλιση ήταν μεγαλύτερη ή ίση με 5%.

4.3.3.2. Προσομοίωση προσρόφησης PO₄ με χρήση του μοντέλου CCM



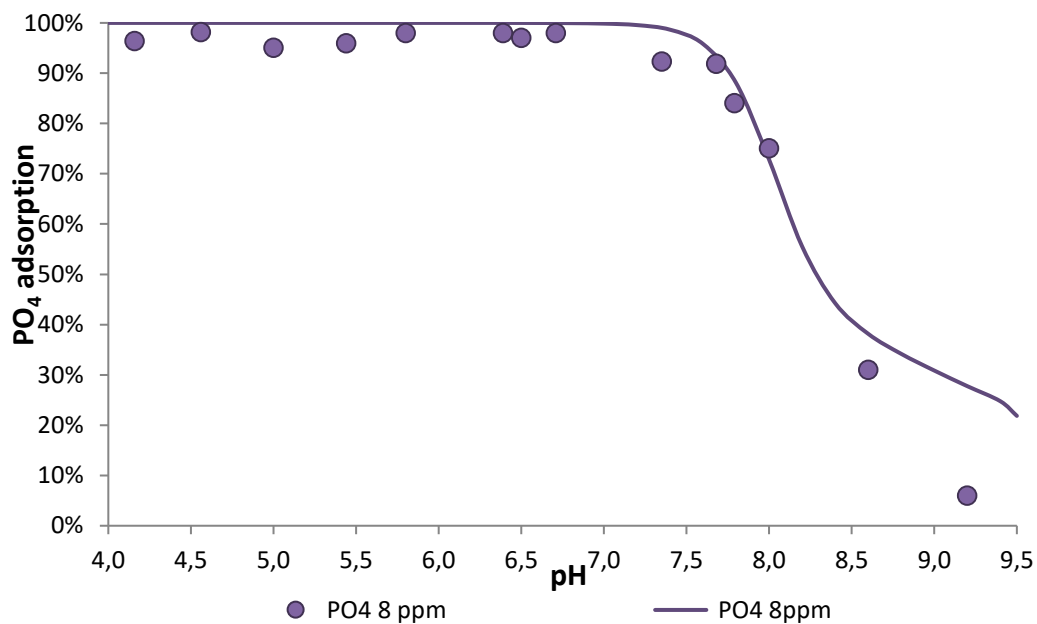
Διάγραμμα 4.48: Σύγκριση μοντέλου CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα PO₄ (250 μg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσει του pH.

Στο διάγραμμα 4.48 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 250 μg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου CCM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο σε pH μεγαλύτερα του 7.5 αποκλίνει τελείως από τα πειραματικά αποτελέσματα του αντίστοιχου πειράματος.



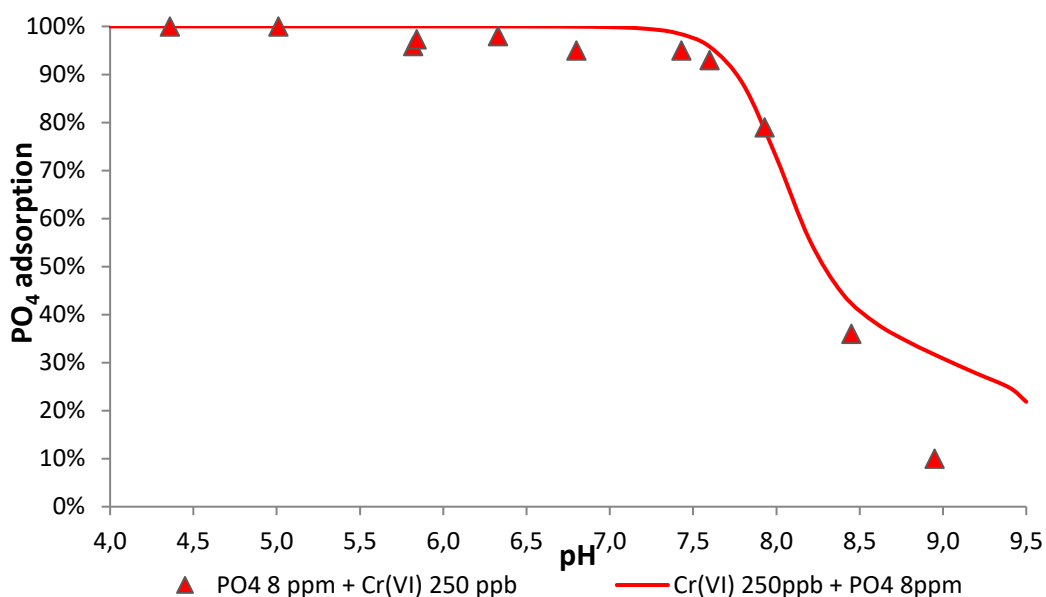
Διάγραμμα 4.49: Σύγκριση μοντέλου CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα PO₄ (250 μg/l) με Cr(VI) (250 μg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσει του pH.

Στο διάγραμμα 4.49 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 250 $\mu\text{g/l}$ παρουσία εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 $\mu\text{g/l}$, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου CCM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο σε pH μεγαλύτερα του 7.5 αποκλίνει τελείως από τα πειραματικά αποτελέσματα του αντίστοιχου πειράματος.



Διάγραμμα 4.50: Σύγκριση μοντέλου CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα PO_4 (8 mg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμα 4.50 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 8 mg/l , σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου CCM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο σε pH μεγαλύτερα του 8.3 αποκλίνει όλο και περισσότερο με την αύξηση του pH, από τα πειραματικά αποτελέσματα του αντίστοιχου πειράματος.

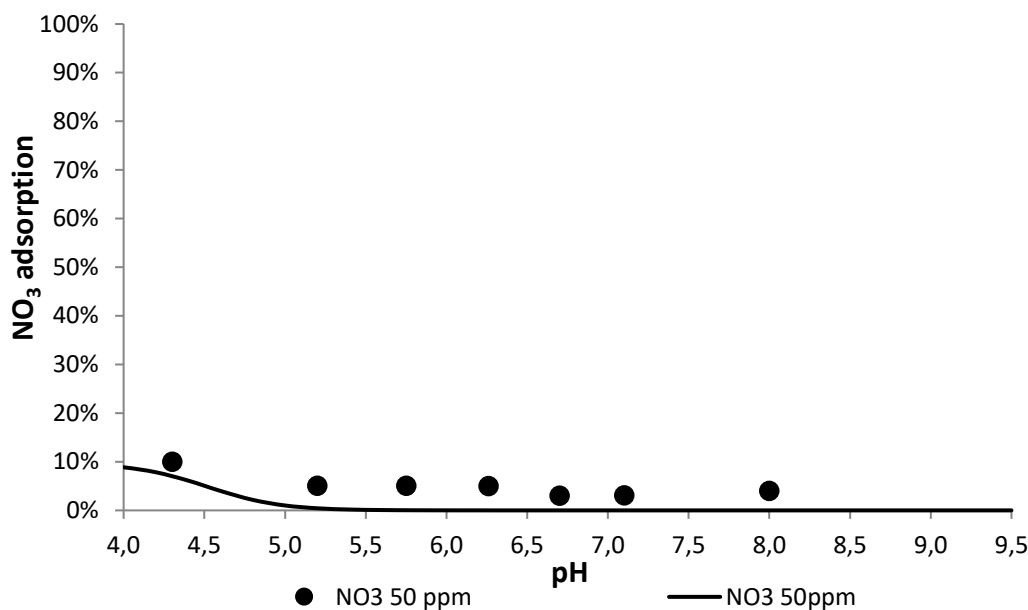


Διάγραμμα 4.51: Σύγκριση μοντέλου CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα PO₄ (8 mg/l) με Cr(VI) (250 μg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμα 4.51 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 8 mg/l παρουσία εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου CCM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο σε pH μεγαλύτερα του 8.3 αποκλίνει όλο και περισσότερο με την αύξηση του pH, από τα πειραματικά αποτελέσματα του αντίστοιχου πειράματος.

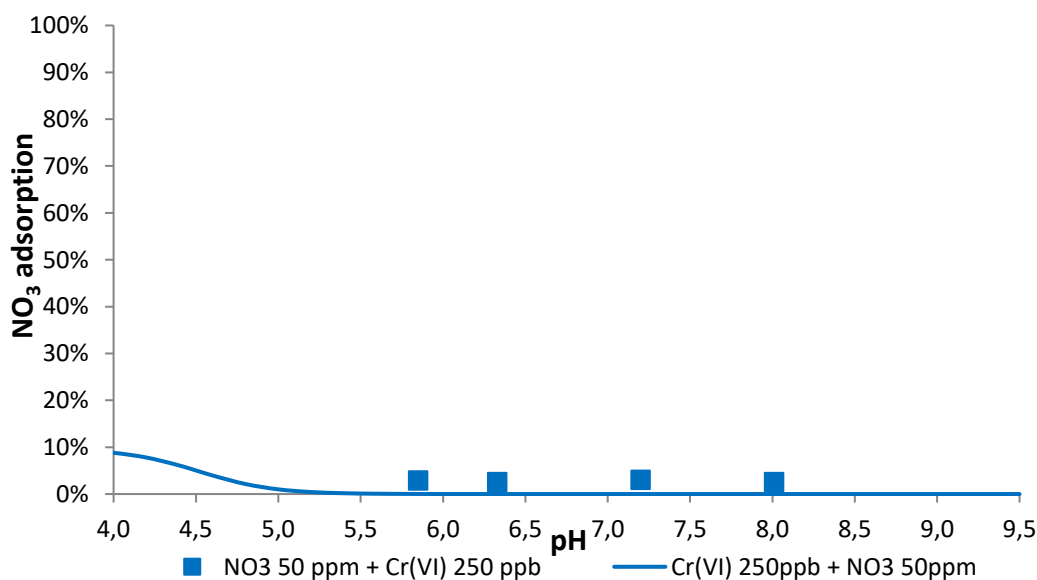
Τελικά συμπεραίνουμε ότι το μοντέλο CCM δεν προσομοιάζει καλά την προσρόφηση φωσφορικών ιόντων στον γκαιίτη σε pH μεγαλύτερα του 7.5 και ανεξάρτητα από την παρουσία εξασθενούς χρωμίου το δείγμα.

4.3.3.3. Προσομοίωση προσρόφησης NO₃ με χρήση του μοντέλου CCM



Διάγραμμα 4.52: Σύγκριση μοντέλου CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα NO₃ (50 mg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσει του pH.

Στο διάγραμμα 4.52 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 50 mg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου CCM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο προσομοιάζει σχετικά καλά τα πειραματικά αποτελέσματα αφού η απόκλιση δεν είναι μεγαλύτερη του 5%.



Διάγραμμα 4.53: Σύγκριση μοντέλου CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα NO₃ (50 mg/l) με Cr(VI) (250 μg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσει του pH.

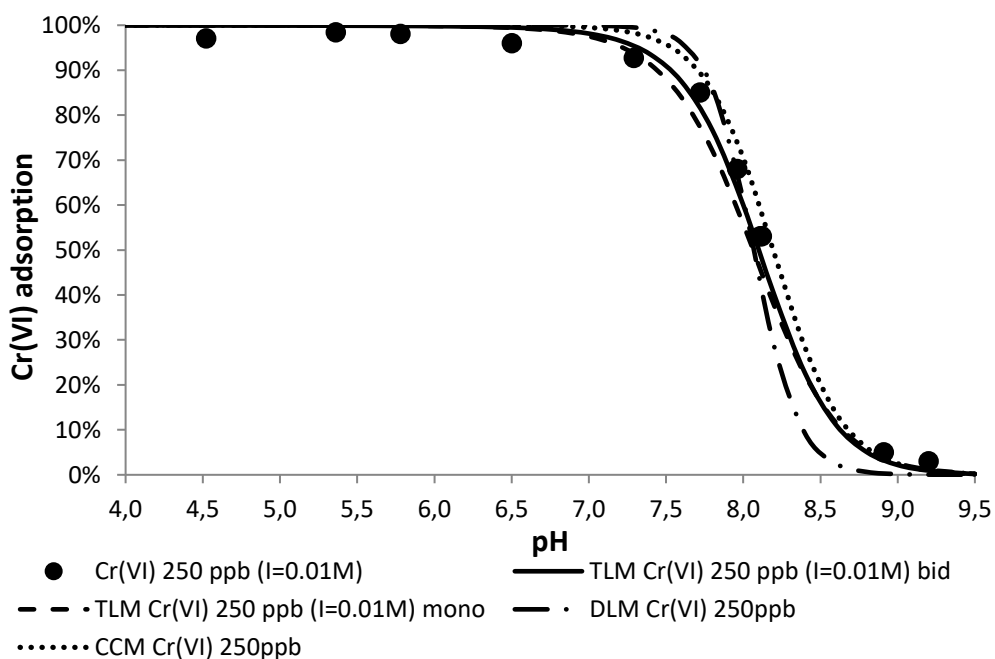
Στο διάγραμμα 4.53 παρουσιάζεται η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσρόφησης νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 50 mg/l παρουσία

εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 $\mu\text{g/l}$, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, με την χρήση του μοντέλου CCM. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το μοντέλο προσομοιάζει καλά τα πειραματικά αποτελέσματα σε όλο το εύρος των pH.

Από τα διαγράμματα 4.52 και 4.53 παρατηρήθηκε ότι το μοντέλο CCM προσεγγίζει σχετικά καλά τα πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης νιτρικών ιόντων στον γκαιίτη ανεξαρτήτως της παρουσίας εξασθενούς χρωμίου στο δείγμα αφού σε όλα τα μελετημένα pH η απόκλιση του μοντέλου δεν είναι πάνω από 5%.

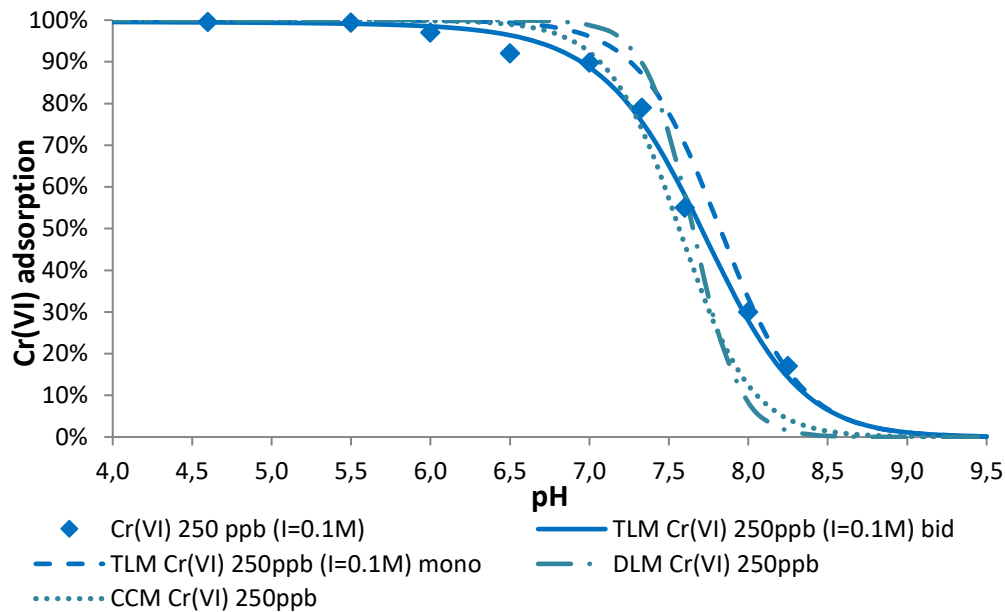
4.3.4. Σύγκριση μοντέλων

4.3.4.1. Σύγκριση μοντέλων προσρόφησης Cr(VI)



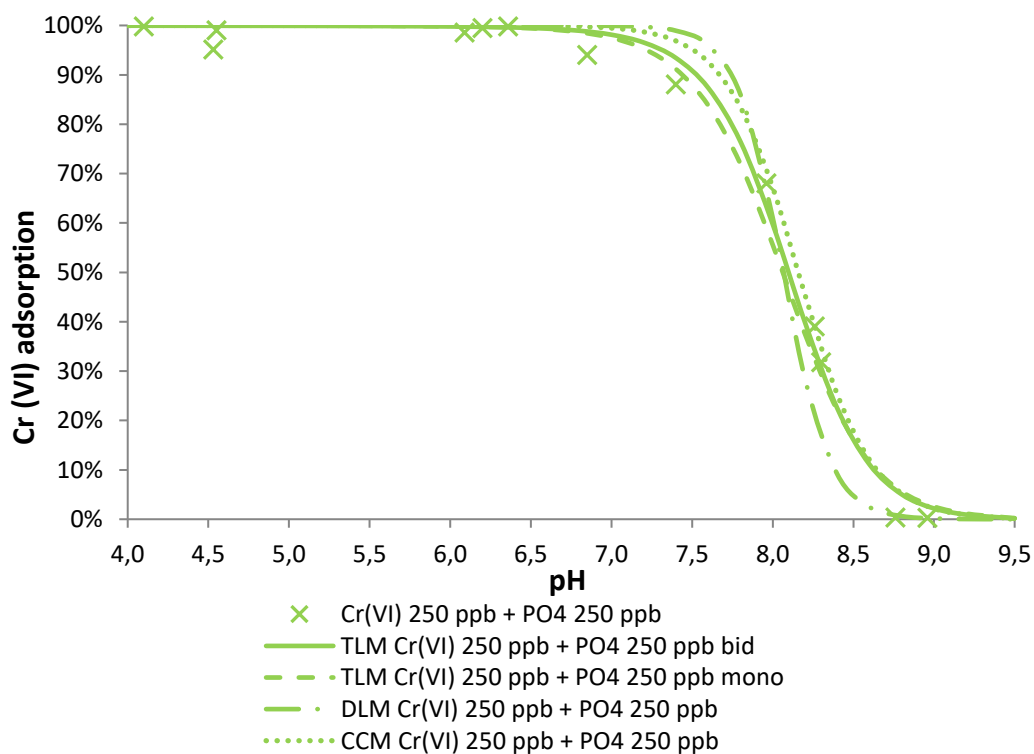
Διάγραμμα 4.54: Σύγκριση μοντέλων TLM – DLM - CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα Cr(VI)(250 $\mu\text{g/l}$) ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμα 4.54 παρουσιάζεται η σύγκριση των μοντέλων TLM με bidentate ή monodentate σύμπλοκα, του DLM και CCM, στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 $\mu\text{g/l}$ σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, σε γκαιίτη. Από το διάγραμμα συμπεραίνουμε την υπεροχή του μοντέλου TLM με bidentate σύμπλοκα σε σχέση με τα άλλα σενάρια. Έτσι καταλήγουμε ότι η διεργασία προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στον γκαιίτη είναι στην εξωτερική αλλά και στην εσωτερική στοιβάδα και δημιουργεί bidentate σύμπλοκα.



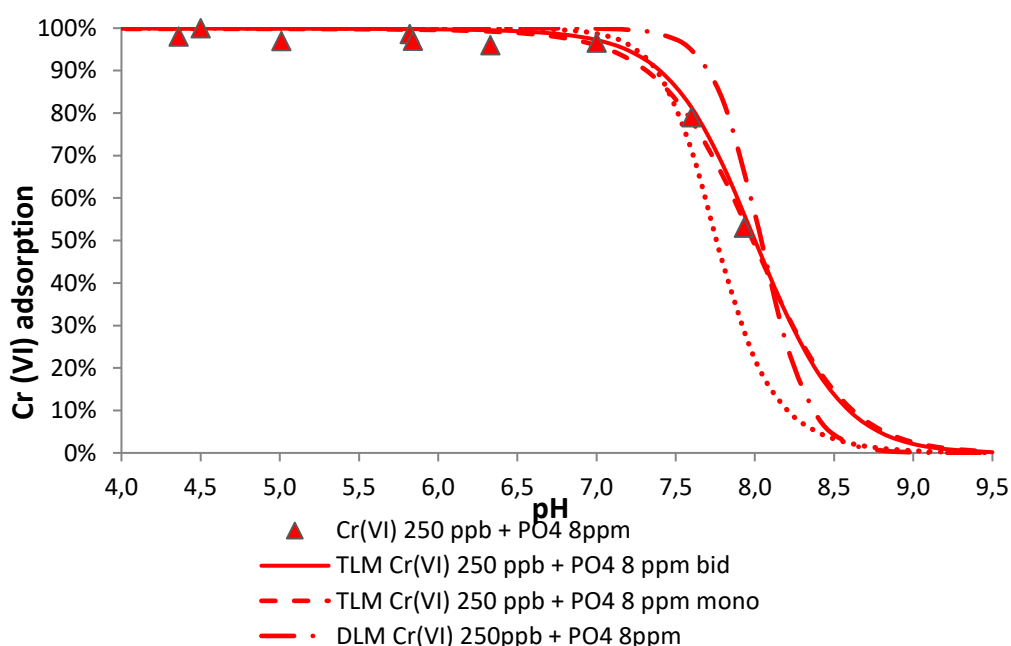
Διάγραμμα 4.55: Σύγκριση μοντέλων TLM – DLM - CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα Cr(VI)(250 μg/l) ιοντικής ισχύος 0.1M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμα 4.55 παρουσιάζεται η σύγκριση των μοντέλων TLM με bidentate ή monodentate σύμπλοκα, του DLM και CCM, στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.1M, σε γκαϊπίτη. Από το διάγραμμα συμπεραίνουμε την υπεροχή του μοντέλου TLM με bidentate σύμπλοκα σε σχέση με τα άλλα σενάρια. Έτσι καταλήγουμε ότι η διεργασία προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στον γκαϊπίτη είναι στην εξωτερική αλλά και στην εσωτερική στοιβάδα και δημιουργεί bidentate σύμπλοκα.



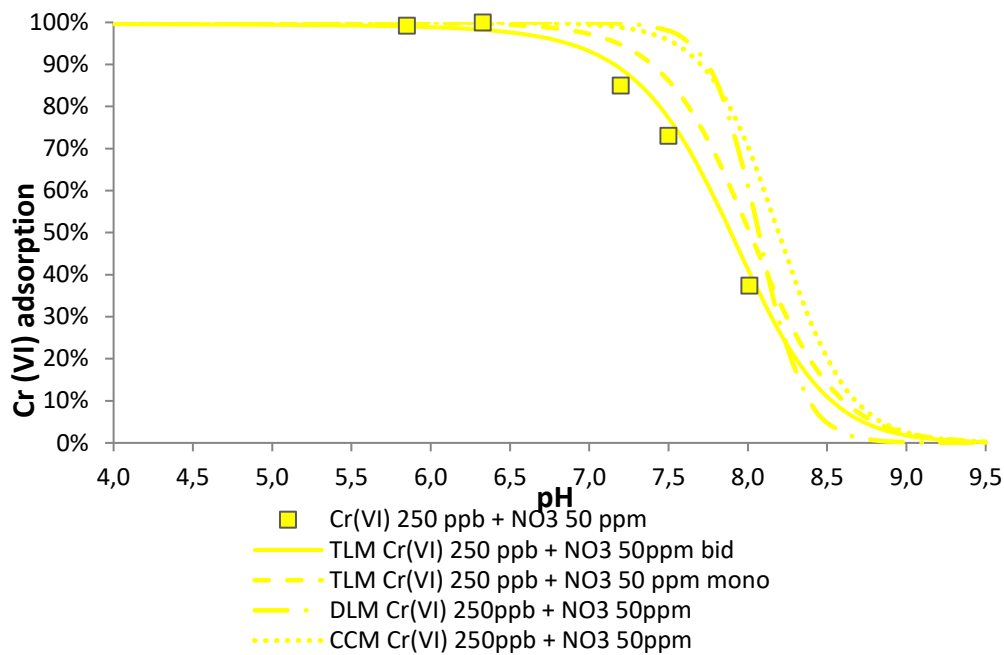
Διάγραμμα 4.56: Σύγκριση μοντέλων TLM – DLM - CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα Cr(VI)(250 μg/l) και PO₄ (250 μg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμα 4.56 παρουσιάζεται η σύγκριση των μοντέλων TLM με bidentate ή monodentate σύμπλοκα, του DLM και CCM, στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l παρουσία φωσφορικών ιόντων ίδιας συγκέντρωσης, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, σε γκαϊτίτη. Από το διάγραμμα συμπεραίνουμε την υπεροχή του μοντέλου TLM με bidentate σύμπλοκα σε σχέση με τα άλλα σενάρια. Έτσι καταλήγουμε ότι η διεργασία προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στον γκαϊτίτη είναι στην εξωτερική αλλά και στην εσωτερική στοιβάδα και δημιουργεί bidentate σύμπλοκα.



Διάγραμμα 4.57: Σύγκριση μοντέλων TLM – DLM - CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα Cr(VI)(250 μg/l) και PO₄ (8 mg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμα 4.57 παρουσιάζεται η σύγκριση των μοντέλων TLM με bidentate ή monodentate σύμπλοκα, του DLM και CCM, στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l παρουσία φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 8 mg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, σε γκαϊτίτη. Από το διάγραμμα συμπεραίνουμε την υπεροχή του μοντέλου TLM με bidentate σύμπλοκα σε σχέση με τα άλλα σενάρια. Έτσι καταλήγουμε ότι η διεργασία προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στον γκαϊτίτη είναι στην εξωτερική αλλά και στην εσωτερική στοιβάδα και δημιουργεί bidentate σύμπλοκα.

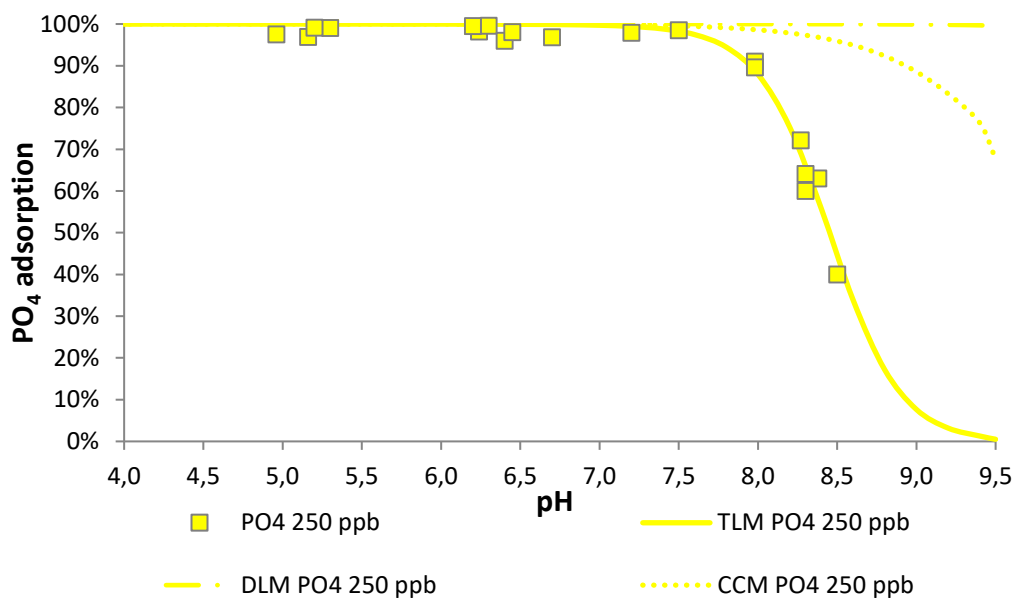


Διάγραμμα 4.58: Σύγκριση μοντέλων TLM – DLM - CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα Cr(VI) (250 μg/l) και NO₃ (50 mg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμα 4.58 παρουσιάζεται η σύγκριση των μοντέλων TLM με bidentate ή monodentate σύμπλοκα, του DLM και CCM, στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l παρουσία νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 50 mg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, σε γκαϊίτη. Από το διάγραμμα συμπεραίνουμε την υπεροχή του μοντέλου TLM με bidentate σύμπλοκα σε σχέση με τα άλλα σενάρια. Έτσι καταλήγουμε ότι η διεργασία προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στον γκαϊίτη είναι στην εξωτερική αλλά και στην εσωτερική στοιβάδα και δημιουργεί bidentate σύμπλοκα.

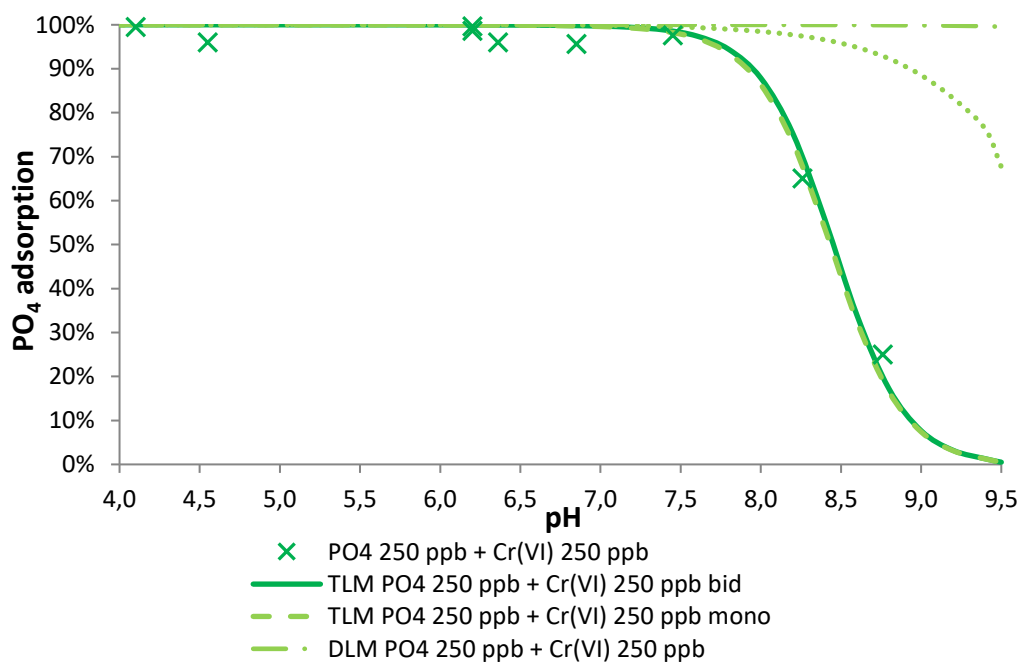
Εμφανή είναι η διάκριση του μοντέλου TLM (Triple Layer Model) με συμπλοκοποίησης τύπου Bidentate, για την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l σε γκαϊίτη.

4.3.4.2. Σύγκριση μοντέλων προσρόφησης PO₄



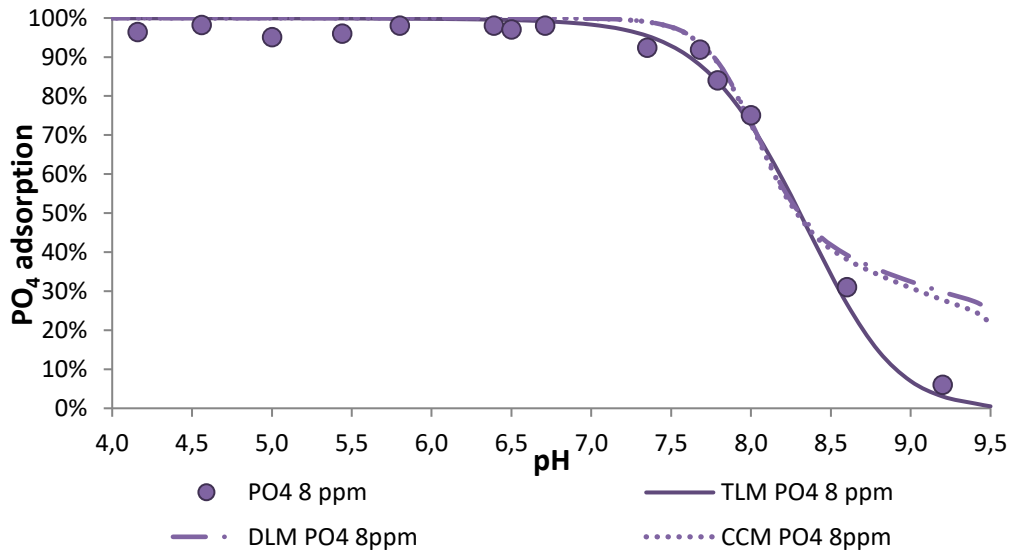
Διάγραμμα 4.59: Σύγκριση μοντέλων TLM – DLM - CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα PO₄ (250 µg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμα 4.59 παρουσιάζεται η σύγκριση των μοντέλων TLM με bidentate ή monodentate σύμπλοκα, του DLM και CCM, στην προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 250 µg/l σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, σε γκαϊπίτη. Από το διάγραμμα συμπεραίνουμε την υπεροχή του μοντέλου TLM με bidentate σύμπλοκα σε σχέση με τα άλλα σενάρια.



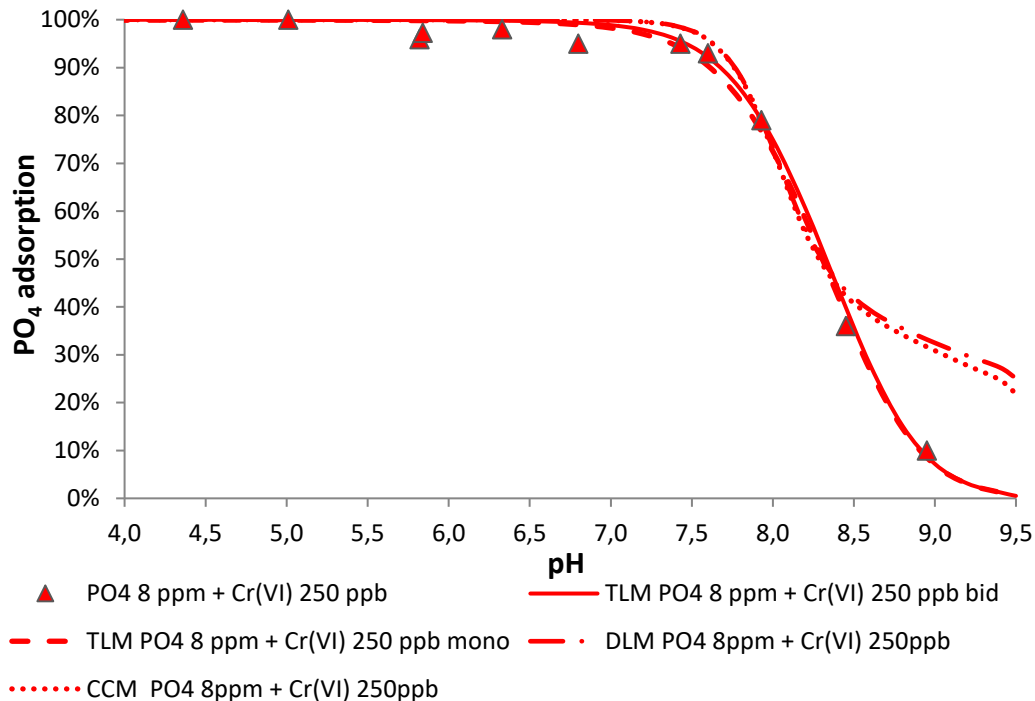
Διάγραμμα 4.60: Σύγκριση μοντέλων TLM – DLM - CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα PO₄ (250 µg/l) με Cr(VI) (250 µg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμα 4.60 παρουσιάζεται η σύγκριση των μοντέλων TLM με bidentate ή monodentate σύμπλοκα, του DLM και CCM, στην προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 250 $\mu\text{g/l}$ παρουσία εξασθενούς χρωμίου ίδιας συγκέντρωσης, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, σε γκαϊίτη. Από το διάγραμμα συμπεραίνουμε την υπεροχή του μοντέλου TLM με bidentate σύμπλοκα σε σχέση με τα άλλα σενάρια.



Διάγραμμα 4.61: Σύγκριση μοντέλων TLM – DLM - CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα PO_4 (8 mg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμα 4.61 παρουσιάζεται η σύγκριση των μοντέλων TLM με bidentate ή monodentate σύμπλοκα, του DLM και CCM, στην προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 8 mg/l σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, σε γκαϊίτη. Από το διάγραμμα συμπεραίνουμε την υπεροχή του μοντέλου TLM με bidentate σύμπλοκα σε σχέση με τα άλλα σενάρια.

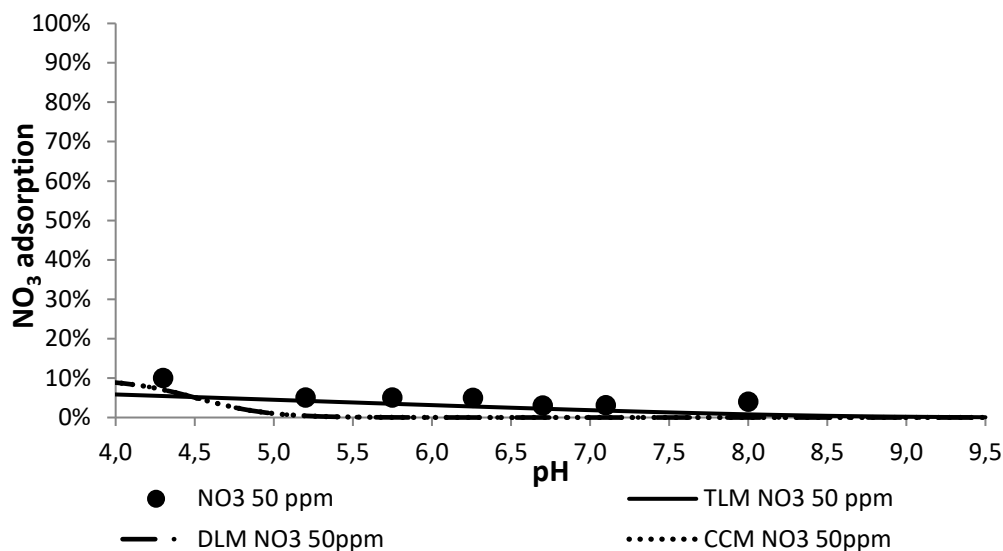


Διάγραμμα 4.62: Σύγκριση μοντέλων TLM – DLM - CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα PO₄ (8 mg/l) με Cr(VI) (250 μg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσεως του pH.

Στο διάγραμμα 4.62 παρουσιάζεται η σύγκριση των μοντέλων TLM με bidentate ή monodentate σύμπλοκα, του DLM και CCM, στην προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων συγκέντρωσης 8 mg/l παρουσία εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, σε γκαϊπίτη. Από το διάγραμμα συμπεραίνουμε την υπεροχή του μοντέλου TLM με bidentate σύμπλοκα σε σχέση με τα άλλα σενάρια.

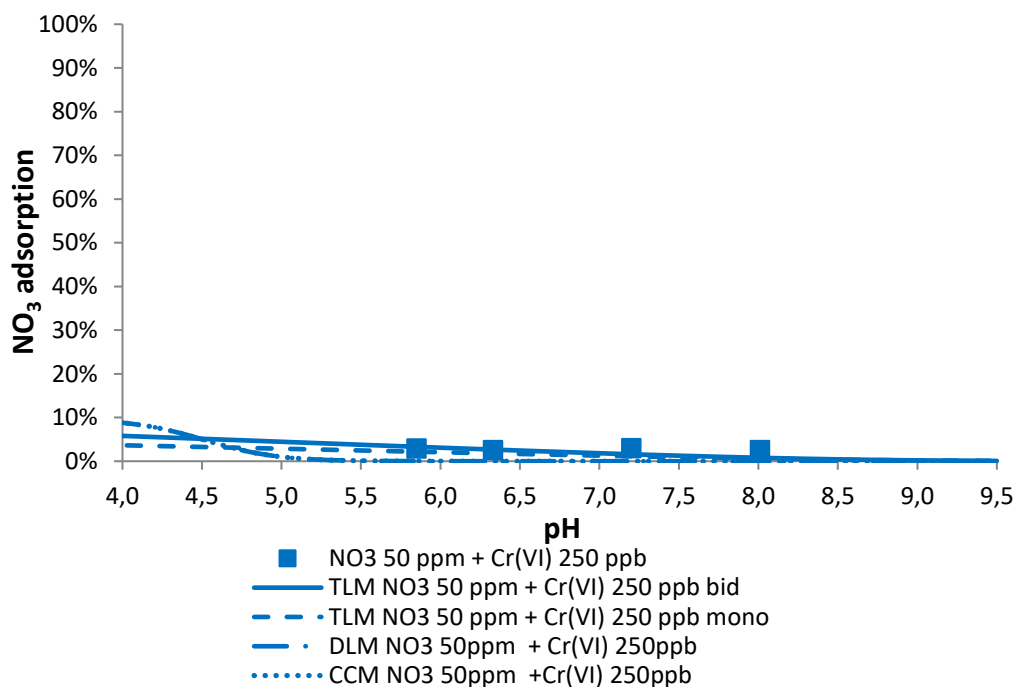
Εμφανής είναι η διάκριση του μοντέλου TLM για την προσρόφηση των φωσφορικών ιόντων στον γκαϊπίτη, ποιο συγκεκριμένα στην περίπτωση της χαμηλής συγκέντρωσης PO₄ παρατηρήθηκε ότι τα άλλα μοντέλα (DLM – CCM) σε pH μεγαλύτερα του 7.5 αποκλίνουν πολύ όσο μεγαλώνει το pH ανεξαρτήτως της παρουσίας του εξασθενούς χρωμίου στο δείγμα. Ενώ στην περίπτωση της υψηλής συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων στο δείγμα παρατηρήθηκε ότι τα μοντέλα DLM και CCM αποκλίνουν σε pH πάνω από 8.5 η οποία αυξάνεται με την αύξηση του pH, ανεξάρτητα από την παρουσία του εξασθενούς χρωμίου.

4.3.4.3. Σύγκριση μοντέλων προσρόφησης NO₃



Διάγραμμα 4.63: Σύγκριση μοντέλων TLM – DLM -CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα NO₃ (50 mg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσει του pH.

Στο διάγραμμα 4.63 παρουσιάζεται η σύγκριση των μοντέλων TLM με bidentate ή monodentate σύμπλοκα, του DLM και CCM, στην προσρόφηση των νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 50 mg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, σε γκαϊπίτη. Από το διάγραμμα συμπεραίνουμε την υπεροχή του μοντέλου TLM με bidentate σύμπλοκα σε σχέση με τα άλλα σενάρια αφού ενώ κανένα από τα μοντέλα δεν αποκλίνει πάνω από 5% το TLM έρχεται πιο κοντά στα πειραματικά.



Διάγραμμα 4.64: Σύγκριση μοντέλων TLM – DLM - CCM με πειραματικά αποτελέσματα σε υδατικό διάλυμα NO₃ (50 mg/l) με Cr(VI) (250 μg/l), ιοντικής ισχύος 0.01M συναρτήσει του pH.

Στο διάγραμμα 4.64 παρουσιάζεται η σύγκριση των μοντέλων TLM με bidentate ή monodentate σύμπλοκα, του DLM και CCM, στην προσρόφηση των νιτρικών ιόντων συγκέντρωσης 50 mg/l παρουσία εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 250 μg/l, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.01M, σε γκαιίτη. Από το διάγραμμα συμπεραίνουμε την υπεροχή του μοντέλου TLM με bidentate σύμπλοκα σε σχέση με τα άλλα σενάρια αφού ενώ κανένα από τα μοντέλα δεν αποκλίνει πάνω από 5% το TLM έρχεται πιο κοντά στα πειραματικά.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έγιναν πειράματα για την διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας του γκαιίτη σε εξασθενές χρώμιο, φωσφορικά ιόντα και νιτρικά ιόντα, συναρτήσει του pH και της ιοντικής ισχύος του υδατικού δείγματος, και του πιθανού ανταγωνισμού μεταξύ των εξεταζόμενων ανιόντων. Τα κυριότερα συμπεράσματα που εξήχθησαν από την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων παρουσιάζονται παρακάτω.

1. Η αύξηση του pH προκαλεί μείωση της προσροφητικής ικανότητας του γκαιίτη σε εξασθενές χρώμιο, φωσφορικά και νιτρικά ιόντα. Πιο συγκεκριμένα σε pH μεγαλύτερα του 7 το ποσοστό της προσρόφησης μειώνεται απότομα, κάτι που οφείλεται στην αύξηση των αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας του γκαιίτη που απωθεί τα χρωμικά και τα άλλα ανιόντα καθώς και στον ανταγωνισμό των υδροξυλίων και των υπόλοιπων ανιόντων για την επιφάνεια προσρόφησης του γκαιίτη.
2. Ο γκαιίτης αποτελεί κατάλληλο προσροφητή για τα χρωμικά και φωσφορικά ιόντα αλλά όχι για τα νιτρικά. Πιο συγκεκριμένα από την πειραματική μελέτη προέκυψε ότι ο γκαιίτης σε όξινα κυρίως pH προσροφά τα χρωμικά και φωσφορικά ιόντα σε ποσοστό 90% τις αρχικής συγκέντρωσης ενώ στην περίπτωση των νιτρικών ιόντων στο ίδιο εύρος pH δεν ξεπερνά το 10%. Η εικόνα αυτή οφείλεται στους μηχανισμούς προσρόφησης των τριών αυτών ανιόντων στον γκαιίτη, στις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, της αναλογίας στερεού υγρού αλλά και το σθένος των αντιδρώντων.
3. Η αύξηση της ιοντικής ισχύος επέφερε αισθητή μείωση στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου, το οποίο μας υποδηλώνει ότι κατά την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στον γκαιίτη σημαντική είναι η συνεισφορά της συμπλοκοποίησης στην εξωτερική στοιβάδα, η οποία περιλαμβάνει ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις.
4. Η μελέτη του ανταγωνισμού μεταξύ των χρωμικών και φορτικών ιόντων στην προσρόφηση στον γκαιίτη έδειξε ότι τα χρωμικά δεν επηρεάζονται σημαντικά από την ύπαρξη των φωσφορικών αλλά και το αντίθετο, μόνο στην περίπτωση μεγάλης διαφοράς συγκέντρωσης των δύο παρατηρούμε μια μικρή επίδραση στην προσρόφηση των χρωμικών, έτσι αντιλαμβανόμαστε ότι τα χρωμικά παρουσία φωσφορικών συμπλοκοποιούνται κυρίως στην εξωτερική στοιβάδα του γκαιίτη αφού τα φωσφορικά συμπλοκοποιούνται μόνο στην εσωτερική και έτσι η ύπαρξη του ενός δεν επηρεάζει σημαντικά στην προσρόφηση του άλλου και αντίθετα κάτι που μας επιβεβαιώνει το προηγούμενο συμπέρασμα.
5. Κατά τη μελέτη ανταγωνιστικής προσρόφησης χρωμικών παρουσία νιτρικών ιόντων στον γκαιίτη προέκυψε ότι η ύπαρξη των νιτρικών στην προσρόφηση των χρωμικών ήταν πολύ μικρή και οφείλεται στην μεγάλη διαφορά συγκέντρωσης των δύο. Επίσης δεδομένου ότι η προσρόφηση των νιτρικών δεν ήταν μεγαλύτερη του 10%, συμπεραίνουμε ότι η ύπαρξη του ανταγωνισμού τους με τα χρωμικά δεν αιτιολογεί την μειωμένη προσροφητική ικανότητα του γκαιίτη

σε νιτρικά ιόντα. Κάτι που εν τέλει οφείλεται στο σθένος των δυο ανταγωνιστικών αντιδρώντων αφού ο γκαιίτης προτιμά να προσροφά ιόντα με μεγάλο σθένος όπως τα χρωμικά και ότι τα νιτρικά προσροφούνται στην εξωτερική στοιβάδα που αποτελείται από ποιο ασθενείς δεσμούς σε σχέση με την εσωτερική.

Στην συνέχεια για τον ακριβέστερο προσδιορισμό του μηχανισμού προσρόφησης των χρωμικών, φωσφορικών και νιτρικών ιόντων στον γκαιίτη, έγινε προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων με χρήση του λογισμικού Visual Minteq. Τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης που μελετήθηκαν είναι το Triple Layer Model, το Diffuse Layer Model και το Constant Capacitance Model. Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παραπάνω μελέτη ήταν:

1. Αρχικά το μοντέλο που προσομοίασε καλύτερα όλα τα πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης των χρωμικών των φωσφορικών, των νιτρικών ιόντων αλλά και τον ανταγωνισμό μεταξύ τους, συνάρτηση του pH ήταν το Triple Layer Model. Επίσης, το μοντέλο αυτό κατάφερε να προσομοιάσει και την επίδραση της αλλαγής ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση των χρωμικών. Τα παραπάνω μας υποδηλώνουν ότι το εξασθενές χρώμιο συμπλοκοποιείται και στις δύο στοιβάδες (εσωτερική και εξωτερική) κάτι που αποτελεί και την υπεροχή του μοντέλου αυτού σε σχέση με τα άλλα.
2. Το δύο άλλα μοντέλα προσομοιάζουν μόνο την προσρόφηση στην εσωτερική στοιβάδα και όχι στην εξωτερική που σύμφωνα με την πειραματική μελέτη αποτελεί και την σημαντικότερη για την προσρόφηση των χρωμικών στον γκαιίτη.
3. Ακόμη στο μοντέλο Triple Layer Model έγινε διαχωρισμός ανάμεσα στην monodentate και στην bidentate συμπλοκοποίηση των χρωμικών ιόντων και ξεκάθαρα ήταν η υπεροχή των bidentate συμπλόκων, έτσι συμπεραίνουμε ότι τα χρωμικά διαθέτουν δύο κεντρικές ομάδες του γκαιίτη για την προσρόφηση ενός χρωμικού ιόντος.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Abdel-Samad H., Watson P.R., 1997, An XPS study of the adsorption of chromate on goethite (α -FeOOH), *Applied Surface Science*, 108, 371-377.
2. Antelo J., Avena M., Fiol S. a, López R., Arce F., 2005, Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite–water interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, 476–486.
3. Bartlett R.J., 1991, Chromium Cycling in Soils and Water: Links, Gaps and Methods, *Environmental Health Perspectives* Vol.92, 17 – 24.
4. Bartlett, R. J., and Kimble, J. M., "Behavior of Chromium in Soils: II.Hexavalent Forms," *Journal of Environmental Quality*, Vol. 5, No. 4, 1976, pp. 383-386.
5. Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R., 2008, *Pigment Compendium - A Dictionary and Optical Microscopy of Historic Pigments (Colors Paint Art)*, Published by Elsevier.
6. Fendorf S.E, 1995, Surface reactions of chromium in soils and waters, *Geoderma*, Elsevier science, 67, 55-71.
7. Gao Y., Mucci A., 2003, Individual and competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite in artificial seawater, *Chemical Geology* 199, 91– 109.
8. Geelhoed J. S., Hiemstra T., and Van Riemsdijk W. H.,1997, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 61, No. 12, pp. 2389-2396.
9. Goldberg S., 1992, Use of surface complexation models in soil chemical systems, *Advances in Agronomy*, 47, 233-329.
10. Goldberg S., 2004, *Surface Complexation Modeling*, USDA-ARS, Riverside, CA, USA, Elsevier Ltd.
11. Goldberg S., 2013, Modeling Selenite Adsorption Envelopes on Oxides, Clay Minerals, and Soils using the Triple Layer Model, *Soil Science Society of America Journal*, 77, 64–71.
12. Goldberg S., 2014, Applications of surface complexation models to anion adsorption by natural materials, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 33, No. 10, pp. 2172–2180.
13. Goldberg S., Criscenti L. J., Turner D. R., Davis J. A., Cantrell K. J., 2007, *Soil Science Society of America*, Vol. 6, No. 3.
14. Greg S.J., Sing K.S., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, 2nd Edition, 1982.
15. Hamdi W., Gamaoun F., Pelster D.E., Seffen M., 2013. Nitrate Sorption in an Agricultural Soil Profile. *Hindawi Publishing Corporation Applied and Environmental Soil Science*, Volume 2013, Article ID 597824, 7 pages.
16. Hayes K. F., Papelis C., Leckie J. O., 1988, Modeling Ionic Strength Effects on Anion Adsorption at Hydrous Oxide/Solution Interfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 125, No. 2.
17. 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.

18. Khani A., Nemati A., 2013, Modeling of Nitrate Removal by Nanosized Iron Oxide Immobilized on Perlite Using Artificial Neural Network, *Asian Journal of Chemistry*, Vol. 25, No. 8, 4340-4346.
19. Kotas J., Stasicka Z., 2000. Chromium Occurrence in the Environment and methods of its speciation, *Environmental Pollution*.
20. Laboratory of Physical Chemistry at the University of Athens <http://jupiter.chem.uoa.gr/pchem/courses/labs/notes/151-170.pdf>
21. Largiette L., Pasquier R., 2016, A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon, *Chemical Engineering research and design* 109, 495-504.
22. 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.
23. Masscheleyn, P.H., Pardue, J.H., DeLaune, R.D., Patrick, W.H., Jr., 1992. Chromium redox chemistry in a lower Mississippi valley bottomland hardwood wetland. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 1217-1226.
24. Mesuere K., Fish W., 1992, Chromate and oxalate adsorption on goethite. 2. Surface complexation modeling of competitive adsorption, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2365–2370.
25. Mesuere K., Fish W., 1992, Chromate and oxalate adsorption on goethite. 1. Calibration of Surface Complexation Models, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2357–2364.
26. Mitchell J.K., 1993, *Fundamentals of soil behavior*, second edition. University of California, Berkeley, John Wiley & Sons, Inc.
27. Mpouras T., Chrysochoou M., Dermatas D., 2017. Investigation of hexavalent chromium sorption in serpentine sediments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 197, 29-38.
28. Mustafa S., Khan S., Zaman M. I., Husain S. Y., 2009, The role of Pb²⁺ ions doping in the mechanism of chromate adsorption by goethite, *Applied Surface Science*, 255, 8722-8729.
29. Rai D., Eary L.E., Zachara J.M., 1989, *Environmental chemistry of Chromium*, *The Science of the Total Environment*, 86, 15-23.
30. 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.
31. Richard F.C., Bourg A.C.M., 1991, Aqueous Geochemistry of chromium: a review, *Water Resources*, 25, 7, 807-816.
32. Salazar-Camacho C., Villalobos M., 2010, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 2257–2280.
33. Sposito G., 1989, *The chemistry of soils*, Oxford university press, New York, Oxford.
34. USEPA, 2008, Basic regulations about drinking water.

35. 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.
36. 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.
37. Villalobos M., Cheney M. A., Alcaraz-Cienfuegos J., 2009, Goethite surface reactivity: II. A microscopic site-density model that describes its surface area-normalized variability, *Journal of Colloid and Interface Science*, 336, 412-422.
38. Villalobos M., Leckie J.O., 2000, Carbonate adsorption on goethite under closed and open CO₂ conditions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 3787-3802.
39. Villalobos M., Pérez-Gallegos A., 2008, Goethite surface reactivity: I. A macroscopic investigation unifying proton, chromate, carbonate, and lead(II) adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 326, 307-323.
40. 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, *Environmental Science and Technology*, 35, 3849-3856.
41. Villalobos M., Trotz M. A., Leckie J.O., 2003, Variability in goethite surface site density: evidence from proton and carbonate sorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 268, 273-287.
42. Zachara, J. M., Girvin, D. C., Schmidt R. L., and Resch, C., T., "Chromate Adsorption on Amorphous Iron Oxyhydroxide in the Presence of Major Groundwater Ions," *Environmental Science and Technology*, Vol. 21, No. 6, 1987, pp. 589-594.
43. Zhong L., Yang J., Liu L., Xing B., 2015, Oxidation of Cr(III) on birnessite surfaces: The effect of goethite and kaolinite, *Journal of environmental sciences*, 37, 8-14.
44. Γιδάρáκος Ε., 2006, Επικίνδυνα Απόβλητα, Θεσσαλονίκη, Εκδ. Ζυγός.
45. Κοινή Υπουργική Απόφαση ΔΥΓ2/Γ.Π.οικ.38295/2007 - ΦΕΚ 630/Β/26-4-2007. Τροποποίηση της Υγειονομικής Διάταξης κοινής υπουργικής απόφασης Υ2/2600/2001 «Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης», σε συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3ης Νοεμβρίου 1998
46. <https://www.epa.gov/dwstandardsregulations/chromium-drinking-water#what-are-regs>
47. <http://personal.strath.ac.uk/ashleigh.fletcher/adsorption.htm>
48. <https://www.britannica.com/science/goethite>
49. <http://www.minerals.net/mineral/goethite.aspx>