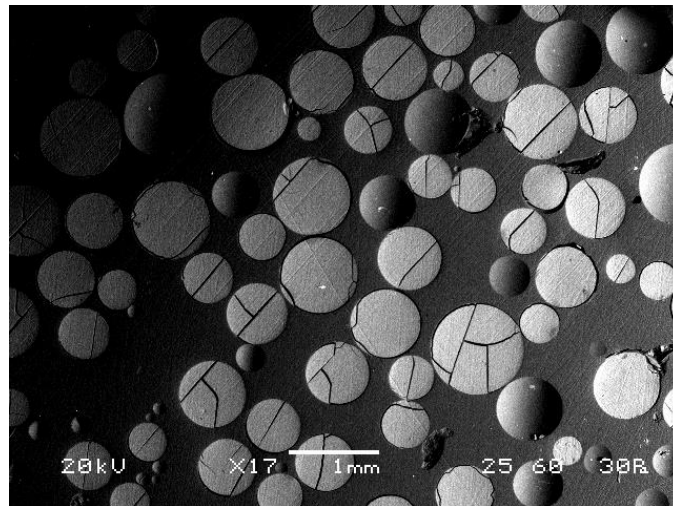




**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ –
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΒΑΡΟΥΞΑΚΗ ΑΛΕΞΙΑ-ΚΑΤΕΡΙΝΑ**

**Ενσωμάτωση νανοσιδήρου σε πολυμερική μήτρα για
την επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων**



Επιβλέπουσα:
Νυμφοδώρα Παπασιώπη
Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα
Ιούλιος 2018



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ –
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΒΑΡΟΥΞΑΚΗ ΑΛΕΞΙΑ-ΚΑΤΕΡΙΝΑ

**Ενσωμάτωση νανοσιδήρου σε πολυμερική μήτρα για
την επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων**

Επιβλέπουσα
Νυμφοδώρα Παπασιώπη,
Καθηγήτρια ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις:

Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Καθηγήτρια:.....(Υπογραφή)
Ανθimos Ξενίδης, Καθηγητής:(Υπογραφή)
Ηλιάννα Χαλικιά Καθηγήτρια:(Υπογραφή)

Αθήνα
Ιούλιος, 2018

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα «**Ενσωμάτωση νανοσιδήρου σε πολυμερική μήτρα για την επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων**» πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Αρχικά, θα ήθελα ειλικρινά να ευχαριστήσω την καθηγήτρια Παπασιώπη Νυμφοδόρα που επέβλεπε καθόλη τη διάρκεια την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας, αλλά και τον καθηγητή Ξενίδη Άνθιμο για την πολύτιμη βοήθειά τους στην επιλογή του θέματος και στην οργάνωση όλων των πειραμάτων. Όλες οι συμβουλές και η καθοδήγηση που μου προσέφεραν, καθώς και ο χρόνος που αφιέρωσαν στην επεξεργασία και την ανάλυση των αποτελεσμάτων της διπλωματικής εργασίας, ήταν πολύ σημαντικές για την διεκπεραίωση της.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ θα ήθελα να πω επίσης στην υποψήφια διδάκτορα Τόλη Αικατερίνη, η οποία βρισκόταν καθημερινά δίπλα μου, και χωρίς εκείνη και την καθοδήγησή της δεν θα ήταν δυνατόν να πραγματοποιήσω όλα τα πειράματα και τις εργασίες που εκτελέστηκαν στο εργαστήριο. Πολύ σημαντική ήταν επίσης και η συμβολή της διδάκτορας Μυστριώτη Χριστιάνας, η οποία ήταν πάντα πρόθυμη να προσφέρει τη βοήθειά της, και έπαιξε σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη των πειραμάτων και τελικά στην ανάλυση των αποτελεσμάτων. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω και όλους τους ερευνητές και υποψήφιους διδάκτορες του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς την οικογένεια μου για την καθημερινή τους υποστήριξη και συμπαράσταση όλα τα χρόνια της φοίτησης μου στη σχολή, γεγονός που με βοήθησε να ολοκληρώσω τον στόχο μου.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	1
Abstract	2
Κεφάλαιο 1 : Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) και οι επιπτώσεις του	5
1.1.Γενικά στοιχεία για το χρώμιο	5
1.2 .Χημεία του χρωμίου.....	5
1.3. Φυσικές και χημικές ιδιότητες του χρωμίου	7
1.4. Παραγωγή χρωμίου.....	9
1.4.1. Προέλευση	9
1.4.2. Πηγές προέλευσης χρωμίου	10
1.5. Χρήσεις του χρωμίου	11
1.6. Επιπτώσεις του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία	11
1.7. Παρουσία του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) στο περιβάλλον	12
1.7.1. Παρουσία εξασθενούς χρωμίου στα φυσικά ορυκτα.....	13
1.7.2. Παρουσία εξασθενούς χρωμίου στην ατμόσφαιρα	13
1.7.3. Παρουσία εξασθενούς χρωμίου στα υδατικά συστήματα	14
1.7.4. Παρουσία εξασθενούς χρωμίου στα εδάφη.....	15
1.7.5. Παρουσία χρωμίου στα τρόφιμα.....	16
1.8. Ρύπανση με εξασθενές χρώμιο (Cr(VI))	16
1.9. Ρυθμιστικό πλαίσιο	16
Κεφάλαιο 2: Στοιχειακός νανοσίδηρος (nZVI)	18
2.1. Γενικά στοιχεία για τον στοιχειακό σίδηρο (ZVI).....	18
2.2. Μέθοδοι σύνθεσης νανοσιδήρου	19
2.2.1. Φυσικές μέθοδοι σύνθεσης	20
2.2.2. Χημικές μέθοδοι σύνθεσης.....	20
2.3. Η δομή των νανοσωματιδίων του σιδήρου (nZVI).....	22
2.4. Τα νανοσωματίδια του σιδήρου (nZVI) ως μέσο καθαρισμού των υδάτων.....	24
2.4.1. Η κινητικότητα του νανοσιδήρου (nZVI) στα υδατικά διαλύματα	25
2.4.2. Η υδατική διάβρωση του σιδήρου.....	26
2.5. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις του nZVI.....	27
2.5.1. Η επικινδυνότητα του nZVI	28
2.5.2. Κινητικότητα του nZVI	29
2.5.3. Έκθεση των οργανισμών σε nZVI	29
2.5.4. Νομοθεσία για τον nZVI	32
2.6. Αξιοποίηση νανοσιδήρου (nZVI) σε νανოსύνθετα υλικά.....	32
Κεφάλαιο 3: Ιοντοανταλλαγή.....	34

3.1. Το φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής	34
3.2. Μέσα ιοντοανταλλαγής	36
3.2.1. Τύρφη	37
3.2.2. Ζεόλιθοι.....	37
3.2.3. Ιοντοανταλλακτικές ρητίνες.....	38
3.2.4.Κατηγορίες συνθετικών ιοντοανταλλακτικών ρητινών	39
Κεφάλαιο 4: Φαινόμενα μεταφοράς ρύπων	42
4.1. Γενικά στοιχεία για τη μεταφορά ρύπων.....	42
4.2. Κινητική σε πορώδη μέσα.....	42
4.3. Δοκιμές κινητικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)).....	45
Κεφάλαιο 5: Υλικά και μέθοδοι.....	49
5.1. Υλικά.....	49
5.2. Χαρακτηριστικά της κατιονικής ρητίνης	49
5.3 Προετοιμασία δείγματος εργασίας.....	51
5.4. Σύνθεση ρητίνης.....	51
5.4.1. Στάδιο 1 ^ο : Προσρόφηση τρισθενούς σιδήρου στη ρητίνη, R-Fe.....	52
5.4.2. Στάδιο 2 ^ο : Σύνθεση ρητίνης R-nFe με τη χρήση εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού	52
5.5. Κινητικές δοκιμές αναγωγής εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI))	54
Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα και αξιολόγηση	57
6.1. Χαρακτηρισμός της ρητίνης	57
6.2. Σύνθεση ρητίνης R-nFe.....	57
6.2.1. Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)	58
6.2.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)	58
6.3. Κινητική απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου στα διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα	59
6.3.1 Επίδραση της ποσότητας της ρητίνης.....	60
6.3.2. Επίδραση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI)	62
6.3.3. Επίδραση των στροφών ανάδευσης.....	63
6.3.5. Επίδραση του pH.....	67
6.3.6. Μέτρηση της αντοχής του R-nFe.....	69
7. Συμπεράσματα	69
8. Βιβλιογραφία.....	71
8.1. Ξενόγλωσσες	71
8.2. Ελληνόγλωσσες	76
8.3 Ιστοσελίδες.....	77
Παράρτημα.....	79

Λίστα Σχημάτων

Σχήμα 1.1 Φάσμα χρωμάτων χρωμίου	5
Σχήμα 1.2: Η θέση του χρωμίου (Cr) στον Περιοδικό Πίνακα.	6
Σχήμα 2.1 Αναπαράσταση τυπικής δομής πυρήνα – κελύφους των νανοσωματιδίων του σιδήρου (nZVI), και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα (Μυστριώτη, 2014).....	23
Σχήμα 3.1 Κατηγορίες σύνθετων ιοντοανταλλακτικών ρητινών	41
Σχήμα 4.1: Αναπαράσταση δαιδαλώδους δικτύου που χρειάζεται να ακολουθήσει ένα σωματίδιο προκειμένου να μετακινηθεί μεταξύ των θέσεων (A) και (B), μέσα στη μικροπορώδη δομή (Καπέλλος)	43
Σχήμα 4.2: Στάδια της αντίδρασης και μεταφορά μάζας μέσα σε ένα πορώδες σφαιρικό σωματίδιο (Fogler, 2005)	44
Σχήμα 5.1 Απεικόνιση ληκύθου	50
Σχήμα 5.2: Παρασκευή εκχυλίσματος τσαγιού	53
Σχήμα 5.3. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας σύνθεσης της ρητίνης	53
Σχήμα 5.4. Φωτογραφική απεικόνιση της ρητίνης: (α) ρητίνη R-Na ⁺ , (β) ρητίνη με προσροφημένα ιόντα Fe(III), R-Fe, (γ) ρητίνη με προσροφημένα νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου και πράσινο τσάι, R-nFe.....	54
Σχήμα 6.1 Ακτινογράφημα XRD της pure resin, της R-Fe και της R-nFe	58
Σχήμα 6.2.: (α) Τομή σφαιριδίου ρητίνης R-nFe με τη χρήση του SEM, (β) χαρτογράφηση περιεχόμενου Fe με βάση την ανάλυση EDS	59
Σχήμα 6.3: Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου για τα διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα.....	59
Σχήμα 6.4: Γραμμική παλινδρόμηση $\ln(CCo)$ συναρτήσει του χρόνου για τα διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα.	60
Σχήμα 6.5: Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου στις διάφορες ποσότητες της ρητίνης.....	61
Σχήμα 6.6: Γραμμική παλινδρόμηση $\ln(CCo)$ συναρτήσει του χρόνου, για τις διάφορες ποσότητες ρητίνης.....	62
Σχήμα 6.7: Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου με μεταβαλλόμενη αρχική συγκέντρωση Cr(VI)	62
Σχήμα 6.8. Γραμμική παλινδρόμηση $\ln(CCo)$ συναρτήσει του χρόνου, με μεταβαλλόμενη αρχική συγκέντρωση Cr(VI)	63
Σχήμα 6.9 Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου με μεταβαλλόμενη ταχύτητα ανάδευσης.....	64
Σχήμα 6.10. Γραμμική παλινδρόμηση $\ln(CCo)$ συναρτήσει του χρόνου με μεταβαλλόμενη ταχύτητα ανάδευσης.....	64
Σχήμα 6.11 Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση nZVI	65
Σχήμα 6.12 Γραμμική παλινδρόμηση $\ln(CCo)$ συναρτήσει του χρόνου με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση nZVI	66
Σχήμα 6.13 Οι κινητικές σταθερές πρώτης τάξης k_1 (από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με μεταβλητές την φόρτιση της ρητίνης με nZVI και την ποσότητα της ρητίνης), σχεδιάστηκαν ως συνάρτηση της ποσότητας nZVI ανά λίτρο υδατικού διαλύματος (CnFe).	67
Σχήμα 6.14 Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου με μεταβαλλόμενο pH.....	68
Σχήμα 6.15 Γραμμική παλινδρόμηση $\ln(CCo)$ συναρτήσει του χρόνου με μεταβαλλόμενο pH	68

Σχήμα 6.16 Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει των 9 κύκλων πειραμάτων	69
Σχήμα Παραρτήματος 1: SPECTRO XEPOS.....	80
Σχήμα Παραρτήματος 2 : Περίθλαση ακτίνων X από έναν κρύσταλλο	81
Σχήμα Παραρτήματος 3: Ενεργειακό διάγραμμα ηλεκτρονιακών μοριακών τροχιακών.....	82
Σχήμα Παραρτήματος 4: Φασματοόμετρο μοριακής απορρόφησης UV-Vis (Varian)	83

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1.1 Ιδιότητες Χρωμίου (Μελάς, 2014).....	8
Πίνακας 1.2 Οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου και παραδείγματα ενώσεων (Greenwood and Earnshaw, 1997)	9
Πίνακας 1.3: Ενώσεις που περιέχουν χρώμιο Cr(VI) και χρήση τους (West et al., 1988).....	11
Πίνακας 1.4 Περιβαλλοντικά επίπεδα χρωμίου (EPA, 1985)	17
Πίνακας 5.1 Πειραματικές συνθήκες λειτουργίας για την αξιολόγηση της αναγωγικής ικανότητας της R-nFe.....	56
Πίνακας 6.1 Ιδιότητες εμπορικής ρητίνης Amberlyst 15	57
Πίνακας 6.2 Η ποσότητα του προσροφημένου σιδήρου που συγκρατήθηκε από τη ρητίνη και στα δυο στάδια της σύνθεσης	58
Πίνακας Παραρτήματος 1: Ορατή περιοχή φάσματος για το χρώμα μίας ένωσης	83

Περίληψη

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία μελετήθηκε η δράση των νανοσωματιδίων σιδήρου ενσωματωμένα σε μια πορώδη μήτρα κατιονικής ρητίνης, κατάλληλων για την επεξεργασία και την απορρύπανση των υδάτων.

Τα νανοϋλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για την επεξεργασία των υδάτινων πόρων που περιέχουν ανόργανους ρύπους, όσο και για εκείνα που περιέχουν οργανικούς. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε στοιχειακός σίδηρος σε νανοκλίμακα. Αυτός παρουσιάζει ιδιότητες, όπως η μεγάλη ειδική επιφάνεια, το μικρό μέγεθος και η υψηλή δραστηριότητα οι οποίες τον καθιστούν πιο χρήσιμο και αποτελεσματικό συγκριτικά με τον στοιχειακό σίδηρο. Παρ' όλα αυτά, για να εξαληφθεί το μειονέκτημα της περιορισμένης κινητικότητάς του, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ενσωμάτωσής του σε πορώδες υλικό.

Σε αυτή τη μελέτη αξιολογήθηκε η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων σιδήρου (nano Zero Valent Iron, nZVI) σε πορώδη μήτρα με τη χρήση περιβαλλοντικά φιλικής τεχνολογίας. Η αποτελεσματικότητα αυτού του υλικού αξιολογήθηκε με τον καθαρισμό ρυπασμένων νερών με εξασθενές χρώμιο. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε σαν πορώδες υπόστρωμα η ισχυρά κατιονική ρητίνη Amberlyst 15 H⁺.

Στην μήτρα της ρητίνης πραγματοποιήθηκε η προσρόφιση τρισθενούς σιδήρου (R-Fe), ενώ στη συνέχεια ακολούθησε η αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε στοιχειακό με τη χρήση εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού. Διαπιστώθηκε πως οι πολυφαινόλες που περιέχονται στο εκχύλισμα του πράσινου τσαγιού, παρά το μεγάλο μέγεθός τους, είναι σε θέση να διεισδύσουν εντός της μακροπορώδους μήτρας της ρητίνης και έτσι να επιτευχθεί η αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου Fe(III) στην στοιχειακή του κατάσταση Fe(0).

Η αποτελεσματικότητα του σύνθετου αυτού υλικού στην αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων που περιέχουν Cr(VI) αξιολογήθηκε με τη διεξαγωγή δοκιμών παρτίδας. Στα πειράματα αναγωγής οι κύριες παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν τα διαφορετικά κοκκομετρικά κλάσματα του υλικού, η ποσότητα της ρητίνης, η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) στο διάλυμα, οι στροφές ανάδευσης στον επωαστήρα, η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων σιδήρου nZVI, το pH και τέλος η αντοχή του R-nZVI σε 9 κύκλους αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης.

Διαπιστώθηκε ότι η αναγωγή του Cr(VI) ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση Cr(VI) και ως προς τη συγκέντρωση του nZVI ανα λίτρο διαλύματος. Η κινητική σταθερά κυμαίνεται μεταξύ $0,5 \cdot 10^{-3}$ και $8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ και ανά mM nZVI για τιμές pH από 3,5 έως 7,5.

Abstract

The objective of the present study was to obtain the action of nanoparticles, which are suitable for the treatment and decontamination of groundwater. These nanomaterials can be used both for the treatment of water pores containing inorganic pollutants as well as for those containing organic matter. In the present study elemental iron was used in nanoscale. It has properties such as its large surface area, its small size and its high reactivity, making it more useful and effective than elemental iron. However, in order to overcome the disadvantage of its limited mobility, a method of incorporating it into a porous material was used.

This study evaluated the stabilization of iron nanoparticles (nano Zero Valent Iron, nZVI) in environmentally friendly polymeric matrix as well as the effectiveness of this material for the treatment of hexavalent chromium Cr (VI) in contaminated waters. In particular, the strong cationic macromolecular resin Amberlyst 15 H⁺ was used as a porous substrate, in which matrix ferric adsorption (R-Fe) was performed, followed by the reduction of this trivalent iron by using the green tea extract as reducing agent. It has been found that the polyphenols contained in the green tea extract, despite their large size, are able to penetrate into the macroporous matrix of the resin and thus achieve the trivalent Fe (III) iron reduction in its elemental Fe (0).

The effectiveness of this composite material in restoring contaminated waters containing Cr (VI) was assessed by conducting batch tests. In the reduction experiments, the main parameters studied were the different granulometric fractions of the material, the amount of the resin, the concentration of hexavalent chromium Cr (VI) in the solution, the stirring speed in the incubator, the concentration of nZVI iron nanoparticles, pH and finally the resistance of R-nZVI in 9 cycles of reuse.

It was found that Cr (VI) reduction follows first order kinetics with respect to Cr (VI) concentration. The kinetic constant varied between $0.5 \cdot 10^{-3}$ and $8 \cdot 10^{-3}$ per min and per mg/L in the pH range 3.5 to 7.5.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1 : Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) και οι επιπτώσεις του

1.1.Γενικά στοιχεία για το χρώμιο

Στην Ευρώπη, οι πρώτες αναφορές για χρώμιο εμφανίζονται τον 18^ο αιώνα. Το 1761, ο Γερμανός μεταλλειολόγος και γεωλόγος, Johann Gottlob Lehmann (1719-1767) βρήκε ένα πορτοκαλο-κόκκινο ορυκτό στο μεταλλωρυχείο Beryozovskoye, στα Ουράλια Όρη, το οποίο ονόμασε Σιβηριανό κόκκινο μόλυβδο. Αν και αναγνωρίστηκε λανθασμένα ως ένωση του μολύβδου, με προσμίξεις σεληνίου και σιδήρου, το ορυκτό ήταν ο κροκοϊτης ($PbCrO_4$). Λίγα χρόνια αργότερα ο Peter Simon Pallas ανακάλυψε πως από το εν λόγω ορυκτό μπορούσε να παρασκευάσει μια φωτεινή χρωστική, χρησιμοποιώντας την τεχνική της κονιοποίησης. Η χρήση του «κόκκινου μολύβδου της Σιβηρίας» («Siberian red-lead»), ως χρωστική ουσία αναπτύχθηκε ραγδαία, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του ως βαφική ύλη. Ο Louis Nicolas Vauquelin το 1797, παρήγαγε τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_3), αναμειγνύοντας κροκοϊτη με υδροχλωρικό οξύ. Το 1798, ο Vauquelin ανακάλυψε πως μπορούσε να απομονώσει μεταλλικό χρώμιο, θερμαίνοντας το CrO_3 , με ξυλάνθρακα. Μπόρεσε επίσης να εντοπίσει ίχνη χρωμίου σε πολύτιμους λίθους, όπως σμαράγδια και ρουμπίνια.

Το νέο αυτό στοιχείο το ονόμασε *chromium* (χρώμιο) και πήρε το όνομά του, από την λέξη χρώμα, λόγω του ότι απαντά σε διάφορες βαθμίδες οξειδωσης. Κάθε μία από τις βαθμίδες αυτές εμφανίζει διαφορετικές απορροφήσεις στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, προσδίδοντας έτσι διαφορετικά χρώματα στις ενώσεις του (ΑΠΘ, 2018). Πιο συγκεκριμένα, αναφέροντας κάποιες μορφές αλάτων φαίνεται πως τα χρώματα καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα.

Το χρωμικό κάλιο (K_2CrO_4) έχει κίτρινο χρώμα, ενώ το διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$) έχει κόκκινο χρώμα, ανάλογα με την συγκέντρωση του διαλύματος. Το τριοξείδιο του χρωμίου ή χημικός ανυδρίτης (CrO_3) από την άλλη μεριά συναντάται με ένα σκούρο μωβ χρώμα.

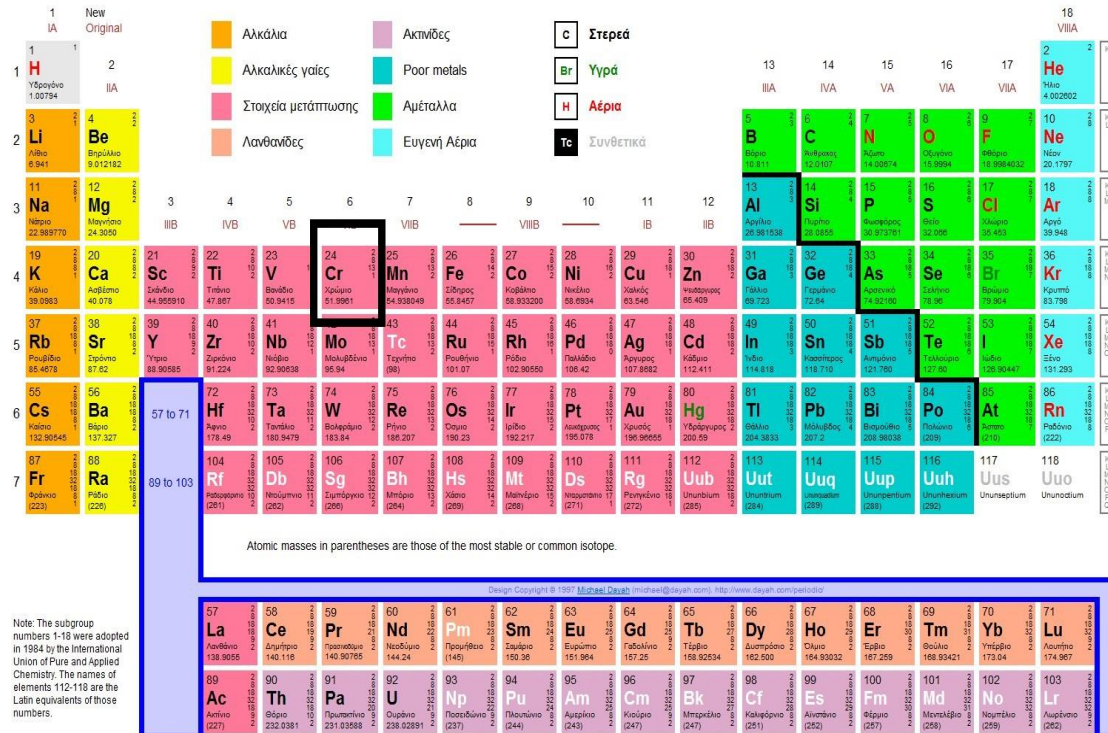


Σχήμα 1.1 Φάσμα χρωμάτων χρωμίου

1.2.Χημεία του χρωμίου

Το χρώμιο είναι το χημικό στοιχείο που συμβολίζεται με το σύμβολο Cr. Έχει ατομικό αριθμό (Z) 24, και είναι το πρώτο στοιχείο της ομάδας 6 (πρώην VIB). Ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων και έχει σχετική ατομική μάζα (Ar) ίση με 51,99. Το χημικά καθαρό χρώμιο έχει το χρώμα του γάλυβα, είναι γυαλιστερό, σκληρό και εύθραυστο μέταλλο. Στον περιοδικό πίνακα που δίνεται παρακάτω

(Σχήμα 1.2), φαίνεται πως βρίσκεται ανάμεσα στο Βανάδιο και στο Μαγγάνιο, έχοντας θερμοκρασία τήξης τους 1907 °C και θερμοκρασία βρασμού τους 2671 °C. Με πυκνότητα ίση με 7,19 kg/m³, κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα και έχει σκληρότητα 1060 MPa κατά Vickers (Dynamic Period Table). Το χρώμιο είναι το 21^ο πιο άφθονο στοιχείο στον στερεό φλοιό της γης, καθώς έχει μέση συγκέντρωση 100μg/g.



Σχήμα 1.2: Η θέση του χρωμίου (Cr) στον Περιοδικό Πίνακα.

Το χρώμιο εμφανίζει όλους τους αριθμούς οξειδωσης (α.ο.) από -2 έως και +6. Οι τρεις οξειδωτικές του καταστάσεις είναι :

- i. Το στοιχειακό χρώμιο που συμβολίζεται ως Cr (0), ένα αργυρότεφρο μέταλλο με υψηλό σημείο τήξεως, αόσμο, μη πτητικό που δεν συναντάται στη φύση,
- ii. Το τρισθενές χρώμιο με σύμβολο Cr (III), η πιο σταθερή μορφή στην φύση, η οποία συναντάται ως ορυκτό, καθώς και τέλος
- iii. Το εξασθενές χρώμιο που συναντάται ως Cr (VI), που είναι η δεύτερη πιο σταθερή μορφή στην φύση, άλλα συναντάται σπάνια και είναι κατα κύριο λόγο αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας.

Στο περιβάλλον επικρατούν, ως πιο σταθερές, όπως προαναφέρθηκε, οι δυο τελευταίες μορφές, δηλαδή το τρισθενές και το εξασθενές χρώμιο. Από τις διάφορες καταστάσεις οξειδωσης του χρωμίου, το Cr(III) είναι το σταθερότερο, ενώ οι ενώσεις του Cr(VI) - τα χρωμικά και τα διχρωμικά άλατα - είναι ενώσεις σταθερές, αλλά και σχετικά ισχυρά οξειδωτικές. Παρ' όλα αυτά, υφίστανται και ενώσεις δισθενούς χρωμίου Cr(II) (ισχυρά αναγωγικό).

Για την μετάπτωση του χρωμίου σε πιο χαμηλές ή υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις χρειάζονται σχετικά μεγάλα ποσά ενέργειας. Το αρνητικό πρότυπο δυναμικό (E^ο) του

ζεύγους μεταλλικών ιόντων Cr(III)/(II) φανερώνει πως το δισθενές χρώμιο οξειδώνεται εύκολα σε τρισθενές και πως τα είδη του Cr(II) είναι σταθερά μόνο υπό την απουσία οποιουδήποτε οξειδωτικού, δηλαδή σε αναερόβιες συνθήκες.

Σε γενικές γραμμές, το Cr(VI) κυριαρχεί κάτω από οξειδωτικές συνθήκες, ενώ αντίθετα το Cr(III), κάτω από αναγωγικές. Οι δυο αυτές πιο σταθερές μορφές, έχουν επί τω πλείστον ακρετά διαφορετικές ιδιότητες, μερικές από τις οποίες είναι τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά, η κινητικότητα τους στο περιβάλλον, η χημική καθώς και η βιοχημική συμπεριφορά τους, η βιοδιαθεσιμότητα και κυρίως η τοξικότητά τους.

1.3. Φυσικές και χημικές ιδιότητες του χρωμίου

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το χρώμιο είναι φυσικά σχηματιζόμενο μέταλλο, αόσμο, σκληρό, με βασικό του χρώμα, κατά κύριο λόγο, το γκρι του χάλυβα, το οποίο εμφανίζει όλους του αριθμούς οξειδώσεως μεταξύ των -2 και +6.

Το χρώμιο συναντάται ευρέως στο ορυκτό χρωμίτης από το οποίο ανακτάται με την διεργασία του εξευγενισμού. Πιο συγκεκριμένα, το μεταλλικό χρώμιο είναι εξαιρετικά ανθεκτικό σε χημική προσβολή, όπως είναι η διάβρωση και η οξείδωση. Η ιδιότητα του αυτή εξηγεί και την χρήση του ως συστατικό κραμάτων στον ανοξείδωτο χάλυβα και ως επικάλυψη (επιχρωμίωση). Όχι μόνο το τρισθενές χρώμιο, αλλά επίσης και το εξασθενές, είναι μορφές του χρωμίου που συνδυάζονται με άλλα στοιχεία με σκοπό να σχηματίσουν ενώσεις.

Το χρώμιο (III) είναι η μορφή που συναντάται ευρύτερα στο περιβάλλον. Ως η σταθερότερη μορφή από τις άλλες δυο, είναι απαραίτητο για την ανθρώπινη υγεία, καθώς συμβάλλει μαζί με την ινσουλίνη στη διατήρηση των κατάλληλων επιπέδων σακχάρου στο αίμα.

Το χρώμιο (VI) θεωρείται η σημαντικότερη εμπορική μορφή λόγω των χημικών ιδιοτήτων, αλλά ταυτόχρονα μπορεί να προκαλέσει και άμεσες επιπτώσεις στην υγεία και είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας στην εμφάνιση καρκίνου του πνεύμονα. Η συγκεκριμένη μορφή του χρωμίου μετατρέπεται πολύ εύκολα και γρήγορα από οργανική ύλη σε τρισθενές χρώμιο, έτσι ώστε οι σημαντικές ποσότητες χρωμίου που ανιχνεύονται στο περιβάλλον να είναι σχεδόν πάντα αποτέλεσμα εκλύσεων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (Environmental Protection Agency, 1985). Πιο συγκεκριμένα, κυριαρχεί στα βιομηχανικά απόβλητα των μεταλλουργικών βιομηχανιών, στη βιομηχανία πυριμάχων καθώς και στην παραγωγή και εφαρμογή κάποιων χρωστικών ουσιών.

Το χρώμιο (Cr) γενικότερα, παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον και για τις μαγνητικές του ιδιότητες. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι είναι το μόνο στερεό στοιχείο μετάπτωσης στη φύση, το οποίο όταν βρίσκεται μόνο του και όχι σε ενώσεις, σε κανονικές συνθήκες δεν έλκεται από μαγνητικά στοιχεία. Μάλιστα, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 38°C το χρώμιο μεταπίπτει σε παραμαγνητική κατάσταση.

Οι γενικές, φυσικές, ηλεκτρικές και θερμικές του ιδιότητες παρουσιάζονται εκτενέστερα στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1 Ιδιότητες Χρωμίου (Μελάς, 2014)

Γενικές Ιδιότητες		Ηλεκτρικές Ιδιότητες	Φυσικές Ιδιότητες			Θερμικές Ιδιότητες	
Σύμβολο	Cr	Αριθμός οξειδωσης	6,5,4,3, 2,1,-1,-2	Φάση	Στερεή	Σημείο Βρασμού	2944K, 2671 °C,
Μαζικός Αριθμός	52	Ισότοπα	26	Πυκνότητα (στους 25 °C)	7.19 g·cm ³	Θερμότητα τήξης	21.0 kJ·mol ⁻¹
Ατομικός Αριθμός	24	Ηλεκτραρνητικότητα (κλίμακα Pauling)	1.66	Σημείο τήξης (Σ.Τ.)	2180K, 1907 °C	Θερμότητα εξάτμισης	339.5 kJ·mol ⁻¹
Ομάδα, Περίοδος, Τομέας	6,4,d	Απόλυτη ηλεκτραρνητικότητα (ev)	3.72	Πυκνότητα υγρού (στο Σ.Τ.)	6.3 g·cm ³	Ειδική θερμοχωρητικότητα (25 °C)	23.35. kJ·mol ⁻¹
Ατομικό Βάρος	51.996 g·mol ⁻¹	Δυναμικό (V)	-0.71	Ατομική ακτίνα	0.185 nm		
		Ηλεκτρονική διαμόρφωση	{Ar} 3d ⁵ 4s ¹	Ομοιοπολική ακτίνα	0.118 nm		
		Ηλεκτρόνια ανά στοιβάδα	2,8,13, 1	Ακτίνα Van Der Waals	0.127 nm		
		Ενέργειες ιονισμού	1 ^{ov} : 652.9 kJ·mol ⁻¹ 2 ^{ov} : 1590.6 kJ·mol ⁻¹ 3 ^{ov} : 2987 kJ·mol ⁻¹	Ακτίνα ιονισμού	0.0623 nm		

Το χρώμιο σχηματίζει ενώσεις με πολλά αμέταλλα και με πολυατομικά ιόντα. Η παρουσία του Cr προσδίδει στις ενώσεις αυτού χαρακτηριστικούς έντονους χρωματισμούς. Οι πιο συχνές απαντώμενες ενώσεις περιέχουν Cr(II), Cr(III), και Cr(VI) και έχουν χρώματα από ιώδες, όπως τα άλατα του τρισθενούς χρωμίου, έως βαθύ κόκκινο που εμφανίζουν κάποιες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου. Όλες οι ενώσεις που περιέχουν χρώμιο στο μόριο τους εμφανίζουν πυκνότητα μεγαλύτερη από την πυκνότητα του νερού, με το ειδικό τους βάρος να είναι μεταξύ 1.77 και 6.10. στις βιομηχανίες το κύριο αντιδραστήριο από το οποίο παράγονται οι διάφορες χρωμικές ενώσεις είναι το Na₂Cr₂O₇ (διχρωμικό νάτριο) (Gheju, 2011)

Παράδειγματα τέτοιων ενώσεων στις οποίες εμφανίζεται το χρώμιο στις διάφορες οξειδώτικές του μορφές παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.2 Οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου και παραδείγματα ενώσεων (Greenwood and Earnshaw, 1997)

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΝΩΣΗΣ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ
-2	Καρβονύλιο του χρωμικού (-II) νατρίου	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$
-1	Καρβονύλιο του χρωμικού (-I) νατρίου	$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$
0	Στοιχειακό χρώμιο	Cr^0
+1	Δυπιριδινικό χρώμιο (=L)	$[\text{Cr}(\text{L})_3]$
+2	Οξείδιο του χρωμίου (II)	CrO
+3	Οξείδιο του χρωμίου (III)	Cr_2O_3
+4	Οξείδιο του χρωμίου (IV)	CrO_2
+5	Χρωμικό βάριο	$\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$
+6	Διχρωμικό νάτριο	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

1.4. Παραγωγή χρωμίου

1.4.1. Προέλευση

Παρά το γεγονός ότι το χρώμιο είναι το 7^ο σε αφθονία στοιχείο στην γη, το μεγαλύτερο ποσοστό του βρίσκεται στον πυρήνα και στον μανδύα, ενώ στον φλοιό της γης καταλαμβάνει την 21^η θέση, αφού η μέση συγκεντρωσή του ανέρχεται στα 100μg/g σε αντίθεση με τα 3,700μg/g που υπάρχουν σε ολόκληρη την γη. Βρίσκεται κυρίως στα υπερβασικά και βασικά πετρώματα και καταλαμβάνει μεγάλο ποσοστό των αστρίων (Matzat and Shiraki, 1978). Έρχεται 4^ο ανάμεσα στα 29 στοιχεία τα οποία έχουν μεγάλη βιολογική σημασία.

Αν και υπάρχουν στην φύση 40 ορυκτά τα οποία περιέχουν χρώμιο, το μοναδικό με οικονομική σημασία θεωρείται ο χρωμίτης. Η ιδεατή μορφή του χρωμίτη είναι FeCr_2O_4 (ή αλλιώς συμβολίζεται και ως $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_4$) και πρέπει να περιέχει κατά προσέγγιση κάπου στο 46% χρώμιο. Τα μεταλλεύματα χρωμίου ταξινομούνται συχνά με βάση τη σύνθεσή τους και τη βιομηχανική τους χρήση σε εκείνα με υψηλό ποσοστό χρωμίου (46-55% Cr_2O_3 , αναλογία Cr:Fe μεγαλύτερη από 2:1), που χρησιμοποιούνται για χημικούς και μεταλλουργικούς σκοπούς και σε αυτά με υψηλό ποσοστό αργιλίου (33-38% Cr_2O_3 , 22-34% Al_2O_3) που είναι ευρέως διαδεδομένα σαν ανακλαστικά υλικά.

Οι περισσότερες από τις σημαντικότερες πηγές χρωμίου που είναι γνωστές εμφανίζονται στους τρεις (3) παρακάτω γεωλογικούς σχηματισμούς :

- Αποθέσεις στρωματοειδούς τύπου (stratiform-type deposits), όπως Bushveld Complex, South Africa, Great Dyke, Zimbabwe και Kemi intrusion, Finland.

Οι πηγές αυτές αντιπροσωπεύουν περισσότερο από το 90% των πόρων χρωμίου και περιλαμβάνουν περίπου 90% και 50%, αντιστοίχως των μεταλλευμάτων με υψηλό χρώμιο και υψηλό σίδηρο (De Young et al., 1984).

- Χρωμικά κοιτάσματα λοβόμορφου τύπου (podiform-type ή Alpine-type deposits), τα οποία ως επί το πλείστον συνδέονται με:
 - ✓ Τα νησιωτικά τόξα των αποθέσεων των Φιλιπίνων και της Κούβας,
 - ✓ Τις μεγάλες τεκτονικές ζώνες της Βορειο-ανατολικής Αμερικής, όπως το Appalachian mountain,
 - ✓ Tethyan mountain chains, όπως της Ελλάδας, της Τουρκίας και της Αλβανίας και τέλος,
 - ✓ Τα Ουράλια όρη.

Αυτού του τύπου τα κοιτάσματα είναι γνωστά και ως περιδοτίτες και καταλαμβάνουν το 10% των πόρων χρωμίου παγκοσμίως (De Young et al. , 1984). Λατεριτικές εναποθέσεις (lateritic deposits), οι οποίες προέρχονται από την διάβρωση περιδοτιτών που περιέχουν χρώμιο. Παρ'όλα αυτά, η περιεκτικότητα σε μεταλλεύματα τείνει να είναι χαμηλή και έτσι λίγες από αυτές τις αποθέσεις φαίνεται να έχουν αξιοποιηθεί (West et al. , 1988).

1.4.2. Πηγές προέλευσης χρωμίου

Το χρώμιο, αποτελεί ένα μεταλλικό στοιχείο μεγάλης σημασίας για την βιομηχανία αφού πολλές ενώσεις του χρησιμοποιούνται στην βιομηχανική παραγωγή. Στο γεωπεριβάλλον, συναντάται σε πολλές μορφές, ανάλογα με την οξειδωτική του κατάσταση, όπως αναφέρθηκε χαρακτηριστικά και παραπάνω. Το Cr(III), βρίσκεται σε κάποια σχετική αφθονία στην φύση, στα περισσότερα ορυκτά αλλά είναι και αναγκαίο για την ανθρώπινη διαβίωση αφού ενισχύει τον μεταβολισμό λιπιδίων και σακχάρων. Το Cr(VI) ανιχνεύεται στο περιβάλλον κυρίως ως μεταλλευτικό απόβλητο σε συγκεντρώσεις πολύ μεγαλύτερες από τις επιτρεπτές. Η σύγχρονη βιβλιογραφία, συνδέει συγκεντρώσεις της τάξεως των 100-150 µg/l (μεγαλύτερες της επιτρεπτής συγκέντρωσης, δηλ. 50 µg/l (World Health Organization, 1993).

Μερικές σημαντικές βιομηχανικές πηγές χρωμίου αναφέρονται παρακάτω :

- Χρωστικές ουσίες, όπως για παράδειγμα ο χρωμικός μόλυβδος ($PbCrO_4$), γνωστός και ως κίτρινο του χρωμίου που χρησιμοποιείται για τον χρωματισμό του βινυλίου, των ελαστικών, και των πλαστικών ειδών,
- Στην βυρσοδεψία για την κατεργασία (δέψη) των δερμάτων [$Cr_2(SO_4)_3$],
- Χρωμικά άλατα που προστίθενται ως αντιδριαβρωτικά μέσα σε χρώματα και άλλες επικαλύψεις επιφανειών,
- Χρωμικά άλατα που χρησιμοποιούνται ως αντιδιαβρωτικά στους πύργους ψύξης εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας, (υπόθεση Hinkley, California),
- Επιχρωμίωση με εναπόθεση μεταλλικού χρωμίου πάνω στην επιφάνεια ενός αντικειμένου,
- Τα σωματίδια που απελευθερώνονται κατά την τήξη του μεταλλεύματος του σιδηροχρωμίου,
- Ο καπνός από την συγκόλληση ανοξειδώτου χάλυβα για αύξηση της αντοχής του ή μη σιδηρούχων κραμάτων χρωμίου,
- Διάφορες ακαθαρσίες που υπάρχουν στο τσιμέντο τύπου Portland.

1.5. Χρήσεις του χρωμίου

Το μεγαλύτερο μέρος του χρωμίου που καταναλώνεται από τη βιομηχανία είναι για την παραγωγή μεταλλικών κραμάτων, κυρίως από ανοξείδωτους και θερμικά ανθεκτικούς χάλυβες. Το χρώμιο ως μέρος ενός κράματος σιδήρου είναι αδιάλυτο με μηδενική κατάσταση οξειδωσης και ως εκ τούτου δεν είναι μια μορφή χρωμίου που έχει περιβαλλοντική ανησυχία. Οι χημικές ουσίες που περιέχουν Cr(VI) χρησιμοποιούνται κυρίως για επιμετάλλωση (χρησιμοποιούν $H_2Cr_2O_7$), όπως χρωστικές.

Οι χρωμιοχάλυβες, με την προσθήκη χρωμίου σε ποσοστό 13% κατά προσέγγιση φαίνεται να εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή συγκριτικά με τον κοινό χάλυβα, όσον αφορά στη διάβρωση και στην οξειδωσή του σε φυσικό και αστικό περιβάλλον. Λόγω του γεγονότος ότι, το χρώμιο σχηματίζει μια αδρανή επικάλυψη Cr_2O_3 , απρόσβλητη από το νερό και τον αέρα, καταφέρνει ταυτόχρονα να προσδώσει μια εξαιρετικά λεπτή επικάλυψη, έτσι ώστε το κράμα να μην χάσει την λάμψη του (Ashby and Jones, 1998).

Η ευρύτερα διαδεδομένη χρήση χρωμίου με το ποσοστό αρκετά αυξημένο να κυμαίνεται μεταξύ του 67-75%, είναι η μεταλλουργία, και πιο συγκεκριμένα η παραγωγή σιδηροχρωμίου, χρωμιοχάλυβα και κραμάτων (Fe-Ni, Cu-Cr).

Στον Πίνακα 1.3 που ακολουθεί παρουσιάζονται ονομαστικά (αγγλική ονομασία / τύπος) κάποιες ενώσεις που περιέχουν εξασθενές χρώμιο και γίνεται αντιληπτή η χρήση του χρωμίου όσον αφορά την κάθε ένωση αυτή.

Πίνακας 1.3: Ενώσεις που περιέχουν χρώμιο Cr(VI) και χρήση τους (West et al., 1988)

Όνομα ενώσεων	Τύπος	Χρήση
Aluminium chromate	Ποικίλλει	Κεραμικά
Barium chromate	$BaCrO_4$	Πυροτεχνικά / Μπαταρίες
Barium potassium chromate	$K_2Ba(CrO_4)_2$	Χρωστική που αναστέλλει τη διάβρωση
Lithium chromate	$Li_2CrO_4 \cdot 2H_2O$	Κλιματιστικά / Πυρηνικοί αντιδραστήρες
Magnesium chromate	$MgCrO_4 \cdot 5H_2O$	Πυρίμαχα
Nickel chromate	$NiCrO_4$	Καταλύτες

Το χρώμιο, λόγω του γεγονότος ότι γίνεται ευρεία βιομηχανική του χρήση έχει εξελιχθεί σε σοβαρό ρύπο όχι μόνο των φυσικών οικοσυστημάτων, αλλά παράλληλα και του ανθρώπινου οργανισμού, αφού διαφεύγει σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα βιομηχανικά απόβλητα (Mohan and Pittman, 2006).

1.6. Επιπτώσεις του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία

Οι περισσότεροι άνθρωποι εκτίθενται μόνο στο χρώμιο (III), κατά κύριο λόγο μέσω της τροφής και λιγότερο από το νερό. Σημαντικό ρόλο παίζει και ο αέρας με κυριότερο εκείνον που βρίσκεται κοντά σε εργοστασιακές ζώνες. Σύμφωνα με διεθνή

στοιχεία, η χαρακτηριστική καθημερινή λήψη χρωμίου σε έναν ενήλικα κυμαίνεται από 0,03 μέχρι 0,1 mg, το 90% της οποίας προέρχεται από τα τρόφιμα. Παρ'όλα αυτά, επειδή τα βρέφη μέχρι την ηλικία των 6 μηνών, λόγω του γεγονότος ότι τρέφονται αποκλειστικά με γάλα σε σκόνη το οποίο χρησιμοποιείται ύστερα από διάλυση του με νερό, λαμβάνουν πάνω από το 99% της δόσης του χρωμίου που περιέχεται σε αυτό το νερό.

Για το μεταλλικό χρώμιο, σύμφωνα με έρευνες παρουσιάζεται να είναι βιολογικά αδρανές και αυτός είναι και ο λόγος που δεν έχει αναφερθεί καμία επίπτωσή του.

Αντίστοιχα, το τρισθενές χρώμιο (χρώμιο (III)), φαίνεται να είναι απαραίτητο για την ανθρώπινη υγεία και να μην θεωρείτο επικίνδυνη η έκθεσή του ανθρώπου σε αυτό.

Συνεπώς, οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου (χρώμιο (VI)), θεωρούνται υπεύθυνες για την πλεονότητα των επιπτώσεων του χρωμίου. Πιο αναλυτικά, το χρώμιο (VI) είναι ικανό να προκαλέσει βλάβη στο ήπαρ, στους νεφρούς, εσωτερική αιμορραγία, δερματίτιδα, βλάβη του αναπνευστικού, καθώς και καρκίνο στους πνεύμονες. Παρ'όλα αυτά, μέχρι τις αρχές του 1990, παρουσιάζονται αρκετά σπάνια τα περιστατικά δηλητηρίασης από χρώμιο, λόγω του ότι είχαν επιτευχθεί ήδη βελτιώσεις στον τομέα της βιομηχανικής ασφάλειας και υγιεινής.

Οι μακροχρόνιες εκθέσεις του αναπνευστικού συστήματος και του δέρματος σε εξασθενές χρώμιο, είναι πιθανόν να προκαλέσουν διάτρηση και έλκος του ρινικού διαφράγματος, φλεγμονή των ρινικών διόδων, συχνές αιμορραγίες της μύτης και δερματικά έλκη. Οι παραπάνω επιπτώσεις είναι πιο σύνηθες να εμφανιστούν έπειτα από έκθεση σε βιομηχανικές περιοχές.

Κατά την εισπνοή διαφόρων ενώσεων χρωμίου (VI), υπάρχει μεγάλη πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα σύμφωνα με την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA) των ΗΠΑ. Η παραπάνω υπηρεσία έχει τοποθετήσει, μετά από σχετικές έρευνες, το εξασθενές χρώμιο στην πρώτη από τις τέσσερις κατηγορίες στη σειρά κατάταξης ουσιών με βάση την καρκινογόνο τους ισχύ. Πιο συγκεκριμένα, κατέγραψε τον χρώμιο (VI) στην ομάδα A, γεγονός που υποδηλώνει ότι υπάρχουν αρκετά επαρκή στοιχεία που αποδεικνύουν ότι προκαλεί καρκίνο στον ανθρώπινο οργανισμό.

Τελευταίο και ιδιαίτερα αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι, έπειτα από εργαστηριακά πειράματα, ειδικοί επιβεβαιώνουν ότι, οι ενώσεις του χρωμίου (VI) (ή τα δραστικά τους ενδιάμεσα μέσα στα κύτταρα) μπορεί να προκαλέσουν εμβρυικές δυσμορφίες και διάφορα σοβαρά προβλήματα στην αναπαραγωγή (Environmental Protection Agency, 1985, National Research Council, 1974).

1.7. Παρουσία του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) στο περιβάλλον

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η πιο συνηθισμένη μορφή του χρωμίου που συναντάται στην φύση είναι το τρισθενές χρώμιο (Cr(III)). Το εξασθενές χρώμιο, αντίθετα, δημιουργείται σχεδόν αποκλειστικά από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Εκτός από τα προβλήματα που προκαλεί στον ανθρώπινο οργανισμό, το εξασθενές χρώμιο, ακόμα και στην περίπτωση που βρίσκεται σε μικρή συγκέντρωση θεωρείται

επιβλαβές και για το περιβάλλον. Διάφορες βιομηχανικές μονάδες εκπέμπουν στον αέρα, στο νερό, και στο έδαφος πλήθος ενώσεων Cr(VI). Το εξασθενές χρώμιο είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς τρισθενές, όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς. Στην Ελλάδα, οι περιοχές στις οποίες το έδαφος και τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα εμφανίζονται μολυσμένα με εξασθενές χρώμιο αυξάνονται ραγδαία.

1.7.1. Παρουσία εξασθενούς χρωμίου στα φυσικά ορυκτά

Τα μόνα γνωστά ορυκτά που περιέχουν εξασθενές χρώμιο και έχουν βρεθεί στην φύση είναι ο κροκοϊτης με χημικό τύπο $PbCrO_4$ και ο λοπεζίτης με χημικό τύπο $K_2Cr_2O_7$.

1.7.2. Παρουσία εξασθενούς χρωμίου στην ατμόσφαιρα

Στον ατμοσφαιρικό αέρα το χρώμιο μπορεί να βρίσκεται είτε σε στερεή, είτε σε υγρή κατάσταση. Κύρια πηγή χρωμίου, με ποσοστό να κυμαίνεται από 60 μέχρι 70% είναι οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες, και σε δεύτερο ρόλο διάφορες φυσικές διεργασίες, οι οποίες θεωρείτο ότι καταλαμβάνουν το 30 με 40% (Seigneur and Constantinou, 1995).

Η συγκέντρωση του χρωμίου στην ατμόσφαιρα κυμαίνεται κατά μέσο όρο από 1 ng/m^3 έως 10 ng/m^3 σε ρυπασμένες περιοχές. Βέβαια, οι συγκεντρώσεις αυτές επηρεάζονται ανά πάσα στιγμή, όχι μόνο από τη βιομηχανική δραστηριότητα και την απόσταση της περιοχής από την πηγή έκλυσης, αλλά και από διάφορους μετεωρολογικούς παράγοντες.

Έτσι, οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου με χαρακτηριστική τιμή τα 5-13 pg/m^3 έχουν παρατηρηθεί στον Νότιο Πόλο, ενώ οι υψηλότερες στις ΗΠΑ που ανέρχονται σε 2700-2900 tn ετησίως, σύμφωνα με έρευνες που διεξήχθησαν το 2012 (IARC, 2012).

Το μέγεθος των σωματιδίων χρωμίου που περιέχονται στα διάφορα αερολύματα κυμαίνεται από 0,2-50 μm και καθορίζει την δυνατότητά του να μετακινείται στον αέρα και την τελική τους εναπόθεση στην επιφάνεια. Επίσης, το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει και την τοξική τους επίδραση, καθώς τα σωματίδια έως 10 μm είναι αναπνεύσιμα και ενδεχομένως αποτελούν αιτία εμφάνισης καρκίνου.

Σε χαμηλά pH, το Cr(VI) εμφανίζεται κυρίως ως $HCrO_4^-$ και $Cr_2O_7^{2-}$, με τη δεύτερη μορφή να επικρατεί σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Cr(VI). Ο σχηματισμός δυσδιάλυτων αλάτων με άλλα μέταλλα, όπως Pb(II), Cu(II) και Zn(II) μειώνει τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στα ατμοσφαιρικά σταγονίδια (αερολύματα).

Σε υψηλότερα pH, πραγματοποιείται καταβύθιση του $Cr(OH)_3$ (aq), ενώ παρουσία σιδηρούχων ενώσεων σχηματίζονται υδροξείδια, όπως $(Cr,Fe)(OH)_3$. Η παρουσία Cl και F προκαλεί, επίσης, το σχηματισμό μικτών χλώρο- και φθόρο- συμπλόκων, τα οποία καθιστούν το χρώμιο πιο ευδιάλυτο. Τα επιτρεπόμενα όρια κατά OSHA στον αέρα εργοστασιακού χώρου είναι για το εξασθενές χρώμιο ίσο με 50 $\mu g/m^3$ και για το τρισθενές χρώμιο ίσο με 0,5 mg/m^3 .

1.7.3. Παρουσία εξασθενούς χρωμίου στα υδατικά συστήματα

Το χρώμιο στα νερά προέρχεται από φυσικές πηγές, όπως η αποσάθρωση των χρωμιούχων πετρωμάτων, οι βροχοπτώσεις, το ατμοσφαιρικό νέφος και οι απορροές από τα επίγεια συστήματα (Kosta and Stasicka, 1999).

Οι συγκεντρώσεις του σε μη ρυπασμένα νερά είναι πολύ χαμηλές, και κατά κύριο λόγο ανιχνεύονται <5 μg/L, εκτός από κάποιες χαρακτηριστικές περιπτώσεις περιοχών που υπάρχουν φυσικά πετρώματα με υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου, όπως για παράδειγμα ηφαιστειογενή υπερφασικά πετρώματα.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, πολύ σημαντικό ρόλο στην ύπαρξη χρωμίου είναι οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Η συγκέντρωση και το είδος του χρωμίου που υπάρχει στα απόβλητα εξαρτώνται από τον χαρακτήρα των βιομηχανικών διεργασιών που χρησιμοποιούν χρώμιο. Το χρώμιο στο νερό μπορεί να εμφανίζεται είτε ως Cr(III) είτε ως Cr(VI). Η αναλογία των δύο αυτών μορφών χρωμίου εξαρτάται από διεργασίες που λαμβάνουν χώρα και περιλαμβάνουν τις διαδικασίες της χημική και φωτοχημικής οξειδοαναγωγής του χρωμίου, τις αντιδράσεις καταβύθισης, διαλυτοποίησης, προσρόφησης ή εκρόφησης.

Ιδιαίτερη σημασία παρουσιάζει ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου όχι μόνο στα βιομηχανικά, αλλά και στα αστικά υγρά απόβλητα, όπου συχνά ανιχνεύονται υψηλές συγκεντρώσεις (Stasinakis et al. , 2004). Τόσο η φύση, όσο και η συμπεριφορά των διάφορων μορφών του χρωμίου στα βιομηχανικά απόβλητα μπορεί να διαφέρουν από τις αντίστοιχες στα φυσικά νερά, καθώς μεταβάλλονται οι φυσικοχημικές συνθήκες στα απόβλητα ανάλογα με τις βιομηχανικές διεργασίες. Το είδος των χρωμικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται, το pH και τα οργανικά ή ανόργανα απόβλητα της βιομηχανικής διεργασίας καθορίζουν την παρουσία και την ποσότητα της κάθε οξειδωτικής κατάστασης του χρωμίου που θα εμφανίζεται στο εκάστοτε βιομηχανικό απόβλητο.

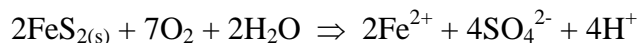
Στο υδάτινο περιβάλλον, το διαλυτό χρώμιο βρίσκεται σε ισορροπία με το χρώμιο που είναι προσροφημένο με διάφορα είδη στερεών σωματιδίων που βρίσκονται σε ιζήματα του πυθμένα ποταμών, λιμνών και θαλασσών. Η διάρκεια παραμονής του ολικού χρωμίου σε ποταμούς και λίμνες είναι ανάλογη με το βαθμό της ρύπανσης και κυμαίνεται από 5 έως 18 χρόνια (U.S.Department of health and human services, 2009).

Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) θεωρείται ευκίνητο στο υδατικό περιβάλλον σε αντίθεση με το τρισθενές Cr(III), το οποίο τείνει κυρίως να καταβυθιστεί ή να προσροφηθεί. Το Cr(VI) παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο. Είναι επίσης ισχυρά τοξικό και οι τιμές τοξικότητάς του LC50 σε διάφορους μικροοργανισμούς κυμαίνεται από 0,032-6,4 mg/L, όπου ως LC50 ορίζεται η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους (Lethal Concentration 50).

Με διάφορους γεωχημικούς μηχανισμούς (Acid Mine Drainage), ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου οξειδώνονται σε ενώσεις εξασθενούς, καθώς και αντίστροφα

μέσω του μηχανισμού της αναγωγής. Ένα τέτοιο χαρακτηριστικό παράδειγμα παρατίθεται παρακάτω :

Σε σιδηροπυρίτης τέτοιου γεωχημικού μηχανισμού (στη σύσταση εδάφους) λόγω του ότι η αντίδραση γίνεται σε όξινο περιβάλλον ευνοείται η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση.



1.7.4. Παρουσία εξασθενούς χρωμίου στα εδάφη

Η κύρια πηγή χρωμίου στα εδαφικά συστήματα είναι η αποσάθρωση των πρωτογενών ορυκτών και οδηγεί σε συγκεντρώσεις χρωμίου στα διάφορα εδάφη από 0.02 μέχρι 58 $\mu\text{mol/g}$. Αυξημένες τιμές τοπικής συγκέντρωσης χρωμίου στα εδάφη οφείλονται στην απόθεση και έκπλυση ατμοσφαιρικών σωματιδίων που περιέχουν χρώμιο όπως επίσης σε απόθεση ιλύων και αποβλήτων από βιομηχανικές δραστηριότητες. Στα εδάφη το χρώμιο απαντάται επί το πλείστον ως αδιάλυτο $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (aq) ή ως Cr (III) προσροφημένο στα συστατικά του εδάφους, γεγονός που εμποδίζει την εκχύλιση του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα ή την πρόσληψη του από τα φυτά.

Το pH είναι κυρίως ο παράγοντας που καθορίζει την επικρατούσα μορφή χρωμίου στο έδαφος. Σε εδάφη με pH :

- Τα χουμικά οξέα κατατάσσονται μεταξύ των ενώσεων που διαθέτουν ομάδες δότες ηλεκτρονίων σχηματίζοντας σταθερά σύμπλοκα τρισθενούς χρωμίου, και ειδικά στην περίπτωση που σχηματίζονται χηλικά σύμπλοκα. Η προσρόφηση τρισθενούς χρωμίου στα χουμικά οξέα το ακινητοποιεί και το καθιστά αδιάλυτο και αδρανές. Αυτή η διεργασία είναι αποτελεσματική σε pH εντός του εύρους **2.7 – 4.5**.
- < **4** εμφανίζουν κυρίως το $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$,
- < **5,5** κυριαρχούν τα προϊόντα υδρόλυσης, κυρίως το $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (aq).

Και οι δυο αυτές τελευταίες μορφές προσροφώνται εύκολα σε μακρομοριακά αργιλικά ορυκτά. Η διαδικασία αυτή ενισχύεται από την αύξηση του pH, γεγονός που αποδίδεται είτε στην αύξηση του αρνητικού φορτίου του αργιλικού ορυκτού είτε στην αποπρωτονίωση των ομάδων υποκατάστασης των αργίλων.

- < **6** , η κύρια μορφή είναι η HCrO_4^-
- > **7** , κύρια μορφή του εξασθενούς χρωμίου είναι διαλυτές ενώσεις, όπως το Na_2CrO_4 , συνυπάρχουν, όμως, και δυσδιάλυτες, όπως το CaCrO_4 , BaCrO_4 , PbCrO_4 . (James, 1996).

Το έδαφος είναι ικανό να προσροφήσει κάποια ποσότητα Cr(VI) αρκεί να έχει το κατάλληλο pH και σύσταση. Στη φύση, οι αντιδράσεις οξειδαναγωγής μετατρέπουν το Cr(III) σε Cr(VI) και αντίστροφα. Η διεργασία της οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές πραγματοποιείται κυρίως σε εδάφη που περιέχουν οξείδια και υδροξείδια του τρισθενούς και τετρασθενούς μαγγανίου.

Η μέση συγκέντρωση ολικού χρωμίου στον στερεό φλοιό της Γης, εκτιμάται ότι ανέρχεται σε 90 mg/kg. Η μέση και διάμεση τιμή στα εδάφη των ΗΠΑ και της Ευρώπης προσδιορίστηκε σε 37 mg/kg και 60 mg/kg αντίστοιχα (IARC, 2012).

1.7.5. Παρουσία χρωμίου στα τρόφιμα

Η ποσότητα του χρωμίου στα τρόφιμα ποικίλλει, αλλά το χρώμιο βρίσκεται συνήθως στην τρίτη οξειδωτική βαθμίδα σύμφωνα με τον IARC, 2012.

- Στα τρόφιμα η περιεκτικότητα κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 0,02 και 0,51 mg/kg, ενώ
- Στα ποτά η συνήθης κλίμακα τιμών αντιστοιχεί σε 0,1 και 0,4 μg/L, όπως μερικά παραδείγματα είναι το κρασί με τιμή 0,45 μg/L, η μύρα με 0,3 μg/L και τα αλκοολούχα ποτά με 0,135 μg/L.

1.8. Ρύπανση με εξασθενές χρώμιο (Cr(VI))

Το εξασθενές (Hexavalent) και το τρισθενές (Trivalent) χρώμιο, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω απελευθερώνονται στο περιβάλλον από έναν μεγάλο αριθμό βιομηχανικών διεργασιών, όπως για παράδειγμα η δημιουργία σιδήρου και χάλυβα. Η πρώτη μορφή χρωμίου θεωρείται ένας από τους περισσότερο τοξικούς και καρκινογενετικούς παράγοντες για το νερό. Στην Κίνα έχει αποδειχθεί, μετά από έρευνες, ότι είναι ο σημαντικότερος ρύπος για τους υπόγειους υδροφορείς. Αντίθετα, το τρισθενές χρώμιο είναι λιγότερο τοξικό, αν και σε περίπτωση μεγαλύτερης δόσης μπορεί και αυτή να δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα υγείας. Οι μέθοδοι απορρύπανσης επικεντρώνονται κυρίως στην απομάκρυνση του εξασθενούς (Cr(VI)) χρωμίου, καθώς είναι πιο τοξικό από το τρισθενές (Cr(III)). Η χημική αναγωγή, η προσρόφηση και η βιολογική αποκατάσταση είναι οι πιο συνηθισμένες διεργασίες με σκοπό την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από ρυπασμένα νερά (Fu et al., 2013).

1.9. Ρυθμιστικό πλαίσιο

Τα ομοσπονδιακά πρότυπα στις ΗΠΑ καθιερώνονται από την EPA (Environmental Protection Agency) για την προστασία της υδρόβιας ζωής. Το χρώμιο καταχωρίζεται ως επικίνδυνος ρυπαντής αέρα στη Νομοθετική Πράξη του 1990 για τον Καθαρό Αέρα, που απαιτεί από την EPA να θέσει πρότυπα εκπομπής. Επίσης, υπάρχει στον κατάλογο της EPA για το δικαίωμα της κοινότητας να γνωρίζει. Τα πρότυπα έκθεσης στους επαγγελματικούς χώρους που τίθενται από την OSHA (Occupational Safety and Health Administration) είναι επίσης σε ισχύ για τη ρύθμιση της έκθεσης των εργαζομένων στις διάφορες ενώσεις χρωμίου στον αέρα των εργοστασίων. Έτσι, συνοπτικά, στον παρακάτω πίνακα (1.4) αναφέρονται κάποια περιβαλλοντικά όρια χρωμίου στον αέρα, στο νερό και στα τρόφιμα, σύμφωνα με την EPA (1985).

Πίνακας 1.4 Περιβαλλοντικά επίπεδα χρωμίου (EPA, 1985)

Περιβαλλοντικά επίπεδα χρωμίου (Cr)		
Μέσο	Συγκέντρωση	Σχόλια
	Αέρας	
Απομακρυσμένος	0,005-1,1 ng/m ³	Το χρώμιο (III) και το μεταλλικό χρώμιο
Αστικές περιοχές	5,2-160 ng/m ³	Το υψηλότερο επίπεδο στη Βαλτιμόρη
Κοντά σε πύργους ψύξης	50 ng/m ³	
	Νερό	
Απομακρυσμένο επιφανειακό νερό	< 5 µg/L	
Επιφανειακό πόσιμο νερό	< 5 - 17 µg/L	
Νερό βρύσης	0,4 - 8 µg/L	
Μολυσμένο υπόγειο νερό	220 µg/L	
Νερό κοντά σε πύργους ψύξης	2500 – 2750 µg/L	
	Τρόφιμα	
Τα περισσότερα τρόφιμα	0,02 – 0,51 µg/L	Συχνά υψηλότερο στα όξινα τρόφιμα
Κρασί	0,45 µg/L	
Μπύρα	0,3 µg/L	
Αλκοολούχα ποτά	0,135 µg/L	

Κεφάλαιο 2: Στοιχειακός νανοσίδηρος (nZVI)

2.1. Γενικά στοιχεία για τον στοιχειακό σίδηρο (ZVI)

Ορισμένα μέταλλα, όπως ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος, το νικέλιο και το αλουμίνιο, σε μηδενική οξειδωτική βαθμίδα, λειτουργούν ως αποτελεσματικά αναγωγικά μέσα για την αποκατάσταση των ρυπασμένων υπόγειων υδάτων (Powell et al., 1995). Ο *στοιχειακός σίδηρος μηδενικού φορτίου* ή *Zero Valent Iron (ZVI)* είναι πολύ δραστικό αναγωγικό μέσο (Fu et al., 2013). Αυτό συμβαίνει γιατί ο σίδηρος με μηδενικό σθένος δρα αποτελεσματικά για ένα μεγάλο εύρος ρύπων, τόσο οργανικών όσο και ανόργανων και έχει χρησιμοποιηθεί για την αποκατάσταση των ρυπασμένων υπόγειων υδάτων ή των βιομηχανικών αποβλήτων. Ο στοιχειακός σίδηρος διακρίνεται για την αναγωγική του δράση και δρα σαν δότης ηλεκτρονίων, καθώς μπορεί να ανάγεται σε δισθενή (Fe^{2+}) και τρισθενή σίδηρο (Fe^{3+}) με την βασική προϋπόθεση της ύπαρξης οξειδωτικών παραγόντων (O' Carrol et al, 2013).

Ένα από τα πλεονεκτήματα του στοιχειακού σιδήρου μηδενικού φορτίου είναι ότι ανάγει ρύπους σε υψηλή οξειδωτική βαθμίδα, όπως το εξασθενές χρώμιο. Συγκεκριμένα, κατά την αντίδραση, ηλεκτρόνια από τα άτομα του Cr(VI) μεταφέρονται στον ZVI και ανάγει το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές. Επιπρόσθετα, ο ZVI μπορεί να οξειδώσει οργανικές ενώσεις κατά την παρουσία διαλελυμένου οξυγόνου, καθώς πραγματοποιείται αντίδραση Fenton. Με την μεταφορά δυο ηλεκτρονίων από τον σίδηρο, το οξυγόνο μετατρέπεται σε υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Με την σειρά του, το H_2O_2 είναι ικανό να αναχθεί σε H_2O με την μεταφορά δυο ηλεκτρονίων από το σίδηρο. Ο συνδυασμός του H_2O_2 και Fe^{2+} είναι πιθανόν να παράξει ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου (-OH), οι οποίες παρουσιάζουν ισχυρή οξειδωτική ικανότητα προς μια ποικιλία οργανικών ενώσεων (Fu et al., 2013). Μεταξύ όλων των προηγούμενων μετάλλων που αναφέρθηκαν, ο σίδηρος κρίνεται πιο προτιμητέος λόγω των παρακάτω χαρακτηριστικών του :

- Της μη τοξικότητάς του,
- Της μεγάλης διαθεσιμότητάς του (π.χ. ρινίσματα σιδήρου, scraps),
- Της χαμηλής τιμής του, λόγω του γεγονότος ότι γίνεται απευθείας έγχυση του αιωρήματος νανοσιδήρου στο ρυπασμένο υδροφόρο, με αποτέλεσμα να αποφεύγεται το κόστος εγκατάστασης και παρακολούθησης, για παράδειγμα, ενός ενεργού διαπερατού φραγμού (U.S. EPA, 2009),
- Της ευχέρειας που υπάρχει ως προς την παραγωγή του, και τέλος,
- Της μικρής ανάγκης συντήρησης της αναγωγικής του δράσης (O' Carrol et al., 2013).

Τα τελευταία χρόνια πολλές μελέτες έχουν αξιολογήσει τη δράση του μεταλλικού σιδήρου σε νανοκλίμακα (*nanoscale zero valent iron, nZVI*) σε σχέση με το σίδηρο μηδενικού φορτίου (ZVI). Με την εξέλιξη της νανοτεχνολογίας, τα νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου έχουν αναπτυχθεί τις τελευταίες δυο δεκαετίες και έχουν εξετασθεί από ειδικούς πολλές εφαρμογές που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν. Νανοσωματίδια σιδήρου ονομάζονται τα σωματίδια που κυμαίνονται σε μεγέθη από

1-100 nm. Ο nZVI έχει αποσπάσει την προσοχή διότι τα σωματίδια έχουν βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με αυτές του ZVI.

Η μείωση του μεγέθους του σιδήρου από λίγα μικρόμετρα σε νανόμετρα έχει σαν αποτέλεσμα την βελτίωση των ιδιοτήτων του, όπως:

- Μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, γεγονός που αυξάνει και την δραστηριότητά του,
- Αύξηση της κινητικότητάς του σε πορώδη υλικά
- Άμεση δραστηριότητα του (higher reactivity) (Fu et al. 2013).

Βέβαια, ενώ σε νανοκλίμακα, η αποτελεσματικότητα του ZVI ενισχύεται σημαντικά, υπάρχουν πολλές δυσκολίες στη διαχείριση και την μεταφορά των νανοσωματιδίων στο περιβάλλον (Toli et al., 2016).

Η επεξεργασία λυμάτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα απαιτεί την διεξαγωγή πολλαπλών ερευνών σχετικά με την ταυτόχρονη απομάκρυνση των διαφόρων ιόντων, την αξιοπιστία του συστήματος και τον διαχωρισμό των προϊόντων αντίδρασης. Σύμφωνα με ειδικούς, έχει αποδειχθεί ότι τα νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου (nZVI), είναι ένα ιδανικό αντιδραστήριο και χρησιμοποιείται ευρέως για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τα λύματα. Σύμφωνα με τους Shaolin Li et al. (2017) η δράση του νανοσιδήρου είναι αποτελεσματική και σε περιπτώσεις ταυτόχρονης ρύπανσης με πολλούς ρύπους.

2.2. Μέθοδοι σύνθεσης νανοσιδήρου

Η σύνθεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων μπορεί να γίνει με φυσικές και χημικές μεθόδους. Ανάλογα, όμως με την μέθοδο που χρησιμοποιείται για την παρασκευή τους, τα σωματίδια αυτά αποκτούν και διαφορετικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, ενώ μπορεί να έχουν ίδια χημική σύσταση, είναι πιθανό να έχουν διαφορετικό χρόνο ζωής ή δραστηριότητα (US EPA, 2008).

Μερικές μέθοδοι σύνθεσης νανουλικών είναι: η χημική εναπόθεση υπό ατμό, η συμπύκνωση μέσω αδρανών αερίων, η απόσπαση μέσω παλμικού laser, η δημιουργία σπιθών, η εναπόθεση συμπυκνώματος αερίων, η θερμική διάσπαση, η θερμική αναγωγή συμπλόκων οξειδίων, η υδρογόνωση των μεταλλικών συμπλόκων και η υδατική αναγωγή των σιδηρούχων αλάτων (Shang et al., 2009).

Πιο συγκεκριμένα όμως, για την σύνθεση των νανοσωματιδίων σιδήρου έχουν εφαρμοστεί κάποιες διαφορετικές τεχνικές. Αυτές είναι η ηχοχημική μέθοδος, η ηλεκτροχημική μέθοδος, η μέθοδος αναγωγής της αέριας φάσης και τέλος η μέθοδος αναγωγής της υγρής φάσης. Οι πιο συνηθισμένες και οικονομικές μέθοδοι για την παραγωγή nZVI είναι οι δυο τελευταίες, δηλαδή η αναγωγή υγρής και αέριας φάσης.

Παρασκευάζοντας τα σωματίδια του σιδήρου σε νανοκλίμακα με κάποια από τις μεθόδους που αναφέρθηκαν, τους προσδίδεται ταχύτατα μια δομή χαρακτηριστική, η οποία είναι της μορφής πυρήνα-κέλυφους. Αυτό συμβαίνει κατά την διάρκεια της επαφής τους και της αντίδρασής τους με τον αέρα ή τον νερό. Παρ'όλα αυτά, είναι πιθανό να εμφανίζουν διαφορές όσον αφορά το μέγεθος του σωματιδίου, την

επιφάνεια, τον βαθμό της κρυσταλλικότητάς τους και το πάχος του κελύφους οξειδίου.

Ένα παράδειγμα νανοσωματιδίων σιδήρου, που είναι εμπορικά διαθέσιμα και παρασκευάζονται με την παραπάνω μέθοδο είναι αυτά της επιχείρησης Toda Kogyo, και η παραγωγή τους υλοποιείται με την αναγωγή σωματιδίων αιματίτη και γκαιτίτη σε υψηλές θερμοκρασίες με αέριο υδρογόνου (Kerekes et al. 2002). Ένας ευρύς διαχωρισμός των μεθόδων σύνθεσης νανοσωματιδίων σιδήρου είναι η κατατάξή τους σε φυσικές (από την κορυφή προς τα κάτω) τεχνικές, καθώς και σε χημικές (από κάτω προς τα πάνω).

2.2.1. Φυσικές μέθοδοι σύνθεσης

Οι φυσικές τεχνικές σύνθεσης χρησιμοποιούνται κυρίως για την οικονομική παραγωγή νανοσωματιδίων σε μεγάλες ποσότητες. Ονομάζονται και από την κορυφή προς τα κάτω (top-down) και το βασικό του χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι ένα μακροσκοπικό στερεό, το οποίο λειτουργεί ως πρόδρομη ένωση, χωρίζεται σε πολλά επιμέρους μικρότερα τεμαχίδια. Η χρονική διάρκεια της διεργασίας, καθώς και η θερμοκρασία είναι παράγοντες που σε γενικές γραμμές παίζουν καθοριστικό ρόλο στο μέσο μέγεθος των σωματιδίων. Βέβαια, η χρήση φυσικών μεθόδων σύνθεσης, κάποιες φορές δεν θεωρείται η κατάλληλη αφού δεν είναι ικανές να παράξουν σύνθετες ενώσεις, όπως είναι τα διμεταλλικά νανοσωματίδια καθορισμένης στοιχειομετρίας (Shang et al., 2009). Κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας διεργασιών είναι τα παρακάτω :

- Η συμπύκνωση αδρανούς αερίου,
- Η εκτεταμένη πλαστική παραμόρφωση,
- Η μηχανική άλεση κοκκώδους σιδήρου σε σφαιρόμυλο – εφαρμόζεται κατα κύριο λόγο από την εταιρία Golder Associates (Crane and Scott, 2011),
- Το λουτρό υπερήχων (Kerekes et al., 2002),
- Η λειοτρίβηση,
- Η απόξεση,
- Η πυρηνοποίηση από ομογενή διαλύματα ή αέρια,
- Ο διαχωρισμός φάσεων, και
- Η ανόπτηση σε αυξημένες θερμοκρασίες (Shang et al., 2009).

2.2.2. Χημικές μέθοδοι σύνθεσης

Όσον αφορά τις χημικές μεθόδους σύνθεσης, που ονομάζονται αλλιώς και από τη βάση προς τα πάνω (bottom-up), το διαλελυμένο μέταλλο μετατρέπεται σε nZVI μέσω της χημικής αντίδρασης ενός διαλύματος σιδήρου με ένα αναγωγικό μέσο (Kerekes et al., 2002). Πιο αναλυτικά, η παραγωγή τους περιλαμβάνει την αυτόματη χημική σύνθεση (self-assembling) αυτών κατά άτομο ή μόριο με ή χωρίς την επίδραση της θερμότητας. Ένα από τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η δυνατότητα σύνθεσης νανοσωματιδίων με ομοιόμορφο σχήμα, μέγεθος και σύστασης, ακόμα και στην περίπτωση των διμεταλλικών νανοσωματιδίων, τα οποία ήταν αδύνατον να παραχθούν με την χρήση κάποιας από τις φυσικές διεργασίες

σύνθεσης, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Σε αντίθεση με τις φυσικές μεθόδους, οι χημικές έχουν την ικανότητα να μην δημιουργούν δομικές ατέλειες (Shang et al., 2009).

Παρακάτω παρατίθεντο κάποια παραδείγματα χημικών μεθόδων σύνθεσης :

- Θερμική διάσπαση στους 200-250 °C πεντακαρβονλικού σιδήρου ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) σε οργανικούς διαλύτες. Σε αυτήν τη θερμοκρασία, προκύπτει σίδηρος με μέγεθος 5nm, καθώς και μονοξείδιο του σιδήρου,
- Αναγωγή σε αέρια φάση του FeOOH , έτσι ώστε να παραχθούν νανοσωματίδια σιδήρου 70nm,
- Πυρομεταλλουργική αναγωγή ενώσεων σιδήρου, όπου χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό μέσο το υδρογόνο, τα οξείδια του σιδήρου δίνουν σίδηρο με μέγεθος 200-300 nm,
- Ηλεκτρόλυση με την χρήση ενός διαλύματος αλάτων δισθενούς σιδήρου, όπου για την διασπορά του νανοσιδήρου στην κάθοδο χρησιμοποιούνται η διαδικασία της ιοντοεναλλαγής και οι υπέρηχοι (Crane and Scott, 2011),
- Ηλεκτροαπόθεση (electrodeposition) με παλμικό ρεύμα,
- Παραγωγή νανοσωματιδίων σιδήρου με την αναγωγή ενώσεων σιδήρου κατά την ανάμιξή τους με εκχυλίσματα βοτάνων,
- Υγρή χημική αναγωγή διαλύματος τριχλωριούχου τρισθενούς σιδήρου με βοροϋδρίδιο νατρίου (NaBH_4) (Shang et al., 2009).

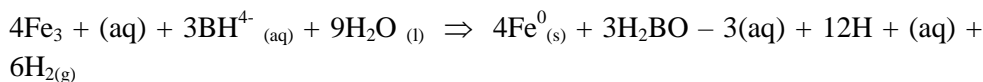
Παραγωγή νανοσιδήρου με βοροϋδρίδιο

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, μια από τις βασικότερες και πιο διαδεδομένες χημικές μεθόδους σύνθεσης των νανοσωματιδίων του σιδήρου είναι η υγρή χημική αναγωγή διαλύματος με την χρήση βοροϋδριδίου. Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στο Πανεπιστήμιο Lehigh με σκοπό την διεξαγωγή πειραματικών δοκιμών ή δοκιμών πεδίου με nZVI, και είναι γνωστή επίσης, ως τύπου I μέθοδος σύνθεσης nZVI (Elliott et al., 2007). Σε αυτήν την περίπτωση σύνθεσης, η διαδικασία που ακολουθείται έχει να κάνει με την παραγωγή μεταλλικών νανοσωματιδίων, τα οποία παρασκευάζονται με την προσθήκη ισχυρού αναγωγικού μέσου σε υδατικό διάλυμα μεταλλικών ιόντων. Μεγάλος αριθμός ερευνητών επιλέγει και χρησιμοποιεί αυτήν την μέθοδο, όχι μόνο για το γεγονός ότι η εκτέλεσή της θεωρείται εύκολη, αλλά επίσης γιατί, σύμφωνα με τον Hoch και Laura (2008), ο νανοσίδηρος που παράγεται θεωρείται ο πιο δραστικός. Παρ' όλα αυτά, υπάρχει κάποια αβεβαιότητα συνδεδεμένη με την ασφάλεια της συγκεκριμένης μεθόδου, καθώς το βοροϋδρίδιο του νατρίου είναι πιθανό να εκραγεί κατά τη διάρκεια της αναγωγής, απελευθερώνοντας υδρογόνο (Li et al., 2006).

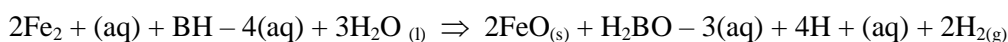
Η παραγωγή νανοσωματιδίων σιδήρου μπορεί να γίνει με δύο εναλλακτικές πηγές σιδήρου :

- Με τη χρήση τριχλωριούχου σιδήρου, FeCl_3 , και προσθήκη ως αναγωγικό μέσο το βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH_4). Στην συγκεκριμένη περίπτωση, προστίθεται το βοροϋδρίδιο του νατρίου σε ένα διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου

(FeCl₃·6H₂O). Η συγκεκριμένη μέθοδος χρειάζεται ποσότητα βοροϋδριδίου 7 φορές μεγαλύτερη από αυτήν που προβλέπει η στοιχειομετρική αναλογία για να υπάρξουν τα επιθυμητά αποτελέσματα. Έτσι, είναι φανερό πως το κόστος αυτής της μεθόδου είναι μεγάλο. Η αντίδραση που ακολουθείται με σκοπό την παραγωγή του στοιχειακού σιδήρου είναι η εξής :



- Με τη χρήση θειούχου σιδήρου, FeSO₄ και προσθήκη ως αναγωγικό μέσο το βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH₄). Η μέθοδος αυτή εφευρέθηκε με σκοπό την αποφυγή των παρεμβολών από τα ανιόντα χλωρίου της παραπάνω μεθόδου, και πιο συγκεκριμένα του τριχλωριούχου σιδήρου, στην περίπτωση που περιέχει ανιόντα χλωρίου και ο προς επεξεργασία ρύπος. Στην περίπτωση αυτή η διαδικασία που ακολουθείται είναι η προσθήκη του βοροϋδριδίου του νατρίου σε ένα διάλυμα δισθενούς θειικού σιδήρου (FeSO₄·7H₂O) και περιγράφεται με την παρακάτω αντίδραση:



Αντίστοιχα, η μέθοδος αυτή έχει αποδειχθεί ότι χρειάζεται ποσότητα σε βοροϋδρίδιο 3,6 φορές μεγαλύτερη από την ποσότητα που απαιτείται στοιχειομετρικά (Li et al., 2006)

Η χημική αυτή μέθοδος παράγει εξαιρετικά δραστικά σωματίδια όπως αναφέρθηκε, τα οποία όμως είναι αρκετά διασκορπισμένα και το μέγεθός του κυμαίνεται από δεκάδες έως και εκατοντάδες νανόμετρα (nm). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, τα νανοσωματίδια να είναι επιρρεπή να δημιουργήσουν συσσωματώματα. Οι παράγοντες που επηρεάζουν το μέγεθος των νανοσωματιδίων, καθώς και τη σύσταση, τις επιφανειακές ιδιότητες και τη χημική σταθερότητα αυτών, είναι οι εξής παρακάτω:

- το pH,
- η θερμοκρασία,
- η συγκέντρωση των αντιδρώντων,
- ο ρυθμός ανάδευσης και τιτλοδότησης,
- η ύπαρξη αδρανούς (μη οξειδωτικής) ατμόσφαιρας και
- η χρήση τασιενεργών ουσιών ή μέσων διασποράς.

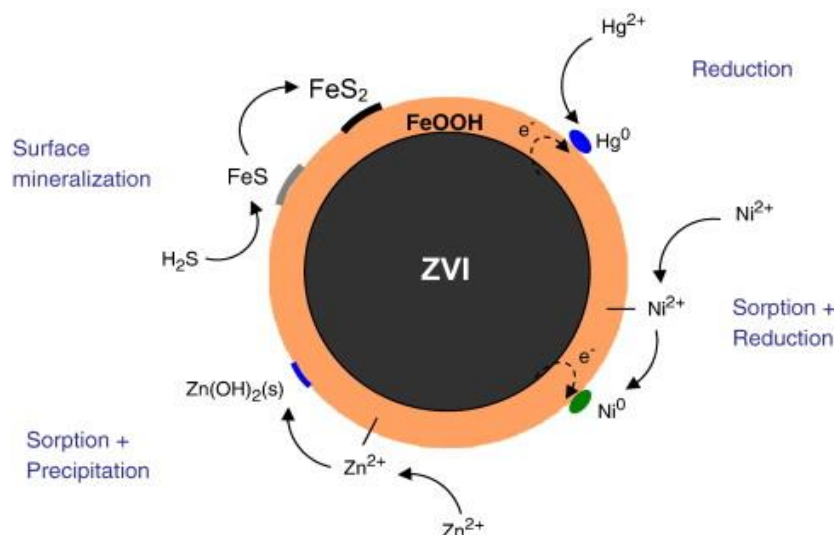
2.3. Η δομή των νανοσωματιδίων του σιδήρου (nZVI)

Τα τελευταία χρόνια, ο μεταλλικός νανοσίδηρος έχει θεωρηθεί ως ένα από τα πιο εξελιγμένα και ελπιδοφόρα αναγωγικά μέσα. Με διάμετρο, μικρότερη από 100nm, είναι 10-1000 φορές πιο δραστικός, συγκρινόμενος με τον κοκκώδη μεταλλικό σίδηρο. Κατά τη διάρκεια της διάβρωσής του, ο στοιχειακός σίδηρος και ο δισθενής ταυτόχρονα, τείνουν στον σχηματισμό ενός διαλύματος τρισθενούς σιδήρου, παράλληλα με το σχηματισμό αερίου υδρογόνου, αλλά και σε οξείδια του σιδήρου ως

προϊόντα καταβύθισης. Τα προϊόντα αυτά της καταβύθισης είναι συνήθως τα υδροξείδια του σιδήρου [Fe(OH)₂ και Fe(OH)₃], ο αιματίτης (Fe₂O₃), ο γκαιτίτης (FeOOH), και ο φερρυδρίτης (Fe₅HO₈·4H₂O).

Δεδομένου του γεγονότος ότι, η επιφάνεια των νανοσωματιδίων σιδήρου καλύπτεται από τα οξείδια του σιδήρου, προκύπτει η δημιουργία ενός περιβλήματος γύρω από τους κόκκους. Η δημιουργία αυτού του κελύφους είναι απαραίτητη (Crane and Scott, 2011). Επίσης, σύμφωνα με τους (Li et al.), στα υδατικά διαλύματα, όλα τα νανοσωματίδια του σιδήρου αντιδρούν με το νερό και το οξυγόνο και σχηματίζουν ένα εξωτερικό στρώμα οξειδίου του σιδήρου.

Τα παραπάνω έχουν ως αποτέλεσμα, τα σωματίδια του nZVI να παρουσιάζουν την τυπική δομή πυρήνα-κελύφους, όπως φανερώνεται και στο σχήμα 2.1. Ο πυρήνας αποτελείται από τον μηδενικού σθένους μεταλλικό σίδηρο, ενώ αντίθετα το τμήμα του κελύφους από μικτού σθένους οξείδια [Fe(II) και Fe(III)] – οξείδια και υδροξείδια όπως είναι ο μαγνητίτης (Fe₃O₄), ο γκαιτίτης (α-FeOOH) και ο βουσίτης (FeO) (O' Carroll et al.,2013).



Σχήμα 2.1 Αναπαράσταση τυπικής δομής πυρήνα – κελύφους των νανοσωματιδίων του σιδήρου (nZVI), και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα (Μυστριώτη, 2014)

Το λεπτό και παραμορφωμένο στρώμα του οξειδίου επιτρέπει τη μεταφορά ηλεκτρονίων με δύο τρόπους :

- Είτε άμεσα, από το μέταλλο μέσω διαφόρων ατελειών, όπως είναι τα κοιλώματα και οι οπές,
- Είτε έμμεσα, διαμέσου της ζώνης αγωγιμότητας,
 - ✓ μέσω προσμίξεων ή
 - ✓ με την απορρόφηση δομικού ή προσροφημένου Fe²⁺ (Li et al.,2005).

Όπως αναφέρθηκε στην αρχή του κεφαλαίου, η μεγάλη ειδική επιφάνεια των νανοσωματιδίων του σιδήρου είναι μια ιδιότητα τους η οποία τα μετατρέπει σε εν δυνάμει χρήσιμα σαν προσροφητικά υλικά (Crane and Scott,2011). Με την ιδιότητά τους αυτή, σε συνδυασμό με τη δομή τους, διατηρείται η χωρητικότητά τους για την ελάττωση των ρύπων. Έχοντας στόχο αυτό, πολύ σημαντικό ρόλο παίζει και το

εξωτερικό στρώμα υδροξειδίου, το οποίο χρησιμεύει και αυτό σαν προσροφητικό μέσο για την εξυγίανση διάφορων ρύπων, μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων (Li et al., 2005).

Ύστερα από διάφορες μελέτες, ερευνητές, προκειμένου να αποτραπεί το φαινόμενο οξείδωσης των νανοσωματιδίων σιδήρου, τοποθέτησαν ένα παθητικοποιημένο στρώμα, το οποίο αποτελείται από ένα οξειδίο ή ένα άλλο ευγενές μέταλλο.

Τέλος, στη διαμόρφωση της δομής των σωματιδίων nZVI παίζουν χαρακτηριστικό ρόλο και οι ιδιότητές του, καθώς καθορίζουν την κινητική, τους μηχανισμούς αντίδρασης, τη μεταφορά και τη διασπορά τους.

2.4. Τα νανοσωματίδια του σιδήρου (nZVI) ως μέσο καθαρισμού των υδάτων

Τα τελευταία χρόνια, έχει παρατηρηθεί ραγδαία αύξηση των επιπέδων ρύπανσης, όχι μόνο του εδάφους, αλλά ταυτόχρονα και των υδάτων, επιφανειακών και υπογείων. Η ρύπανση αυτή επηρεάζει τα οικοσυστήματα, τη βιοποικιλότητα και την ανθρώπινη υγεία (Mystrioti et al., 2014).

Η ρύπανση και υποβάθμιση του υπόγειου νερού αποτελεί ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα, στην Ελλάδα αλλά και διεθνώς, με τα κομβικά σημεία του προβλήματος να είναι τα εξής παρακάτω :

- Κυριότερη πηγή παροχής νερού για ανθρώπινη χρήση θεωρείται το υπόγειο νερό, όσον αφορά την ύδρευση, την άρδευση και τη βιομηχανία.
- Ταυτόχρονα, τροφοδοτεί τα οικοσυστήματα με γλυκό νερό.
- Και τέλος, οι ανθρώπινες δραστηριότητες, η υπερεκμετάλλευσή του, αλλά παράλληλα και η θέση του στο υπέδαφος, προκαλούν αξιοσημείωτες περιβαλλοντικές πιέσεις (Tentes and Damigos, 2014)

Με απότερο σκοπό την αντιμετώπιση της ρύπανσης των υδάτων, οι ερευνητές ανακάλυψαν πως ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν διάφορα νανοσωματίδια ή αλλιώς νανούλικά. Αυτά λόγω του μεγέθους τους, φαίνεται να διαθέτουν διακριτές χημικές, καταλυτικές, ηλεκτρονικές, μαγνητικές, μηχανικές και άλλες ιδιότητες (Jortner and Rao, 2002). Αξιοποιώντας αυτές τις ιδιότητες και βασιζόμενοι σε νέες τεχνολογίες πάνω στα νανοσωματίδια, επιστήμονες, την τελευταία δεκαετία, έχουν ανακαλύψει νέες μεθόδους επεξεργασίας των ρυπασμένων υδάτων (Panacek et al., 2006).

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο υποκεφάλαιο, η προτίμηση της χρήσης των νανοσωματιδίων συγκριτικά με τα ίδια υλικά σε μακροσκοπική κλίμακα, είναι φανερή, λόγω του γεγονότος ότι τα πρώτα παρουσιάζουν υψηλότερη δραστικότητα, εξαιτίας της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας. Αυτό είναι ένα πλεονέκτημα, και ιδιαίτερα για την εξοικονόμηση κόστους, διότι ακόμα και στην περίπτωση χρήση υλικού μικρότερης μάζας, η ενέργεια μπορεί να διατηρηθεί (Masciangioli and Zhang, 2002). Έτσι, και σε συνδυασμό με το κolloειδές τους μέγεθος θεωρούνται κατάλληλα για επι τόπου έγχυση σε οποιοδήποτε βάθος του υδροφόρου ορίζοντα.

Όμως για να θεωρηθούν κατάλληλα για επί τόπου αποκατάσταση των ρυπασμένων υδάτων, πρέπει να παρουσιάζουν και κάποιες συγκεκριμένες ιδιότητες, οι οποίες θεωρούνται ουσιαστικά και προϋποθέσεις, και αναλύονται παρακάτω :

- Μεγάλη δραστικότητα για την ελάττωση της ρύπανσης,
- Επαρκής διάρκεια ζωής,
- Χαμηλή τοξικότητα, και τέλος,
- Επαρκής κινητικότητα μέσα σε πορώδη υλικά.

Τα τελευταία χρόνια, ο μεταλλικός σίδηρος, σε νανοκλίμακα, έχει μελετηθεί και θεωρηθεί το πιο διαδεδομένο νανοσωματίδιο για την επεξεργασία των ρυπασμένων υδάτων, όχι μόνο από άποψη υψηλής δραστικότητας, αλλά ταυτόχρονα και από άποψη κόστους (Zhang, 2013).

Ο νανοσίδηρος χρησιμοποιήθηκε από το 1994 (Gillham and O'Hannesin), και είναι ικανός να εγχυθεί επί τόπου (in situ) στον υδροφόρο ορίζοντα με τη μορφή κοκκώδους αιωρήματος για την άμεση αποκατάσταση μιας πηγής ρύπανσης σε περιοχές με υψηλή ρύπανση, τα λεγόμενα hotspots, και όχι μόνο με σκοπό τον καθαρισμό διαφόρων διαλελυμένων ρύπων (Mystrioti et al., 2014). Βέβαια, ερευνητές έχουν αποδείξει πως τα σωματίδια του σιδήρου μεγέθους μερικών νανομέτρων (nZVI), είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά όσον αφορά στην αποκατάσταση ενός αρκετά μεγάλου εύρους περιβαλλοντικών ρύπων (Crane et al., 2012, O' Carroll et al., 2013). Μερικοί από αυτούς είναι οι εξής παρακάτω :

- Χλωριωμένοι οργανικοί διαλύτες,
- Οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα,
- Πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs),
- Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), και
- Μεταλλικά ιόντα.

Οποιαδήποτε προσπάθεια γίνεται με σκοπό την αποκατάσταση των ρυπασμένων υδάτων με την χρήση του νανοσιδήρου (nZVI), είναι απαραίτητο να συνοδεύεται από την ανάλυση διαφόρων κριτηρίων όπως είναι το κόστος, ο χρόνος, η αποδοτικότητα της αποκατάστασης, οι δευτερογενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

2.4.1. Η κινητικότητα του νανοσιδήρου (nZVI) στα υδατικά διαλύματα

Ύστερα από εκτενείς έρευνες, έχει διαπιστωθεί ότι η κινητικότητα των νανοσωματιδίων nZVI είναι ιδιαίτερα περιορισμένη σε πορώδη μέσα, όπως το έδαφος. Παραπάνω αναφέρθηκε ότι, βασική προϋπόθεση για τα σωματίδια για να είναι κατάλληλα για επί τόπου αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων είναι η μεγάλη τους δραστικότητα. Όμως λόγω του γεγονότος ότι, η κινητικότητά τους είναι περιορισμένη, έχει ως αποτέλεσμα, η δραστικότητά τους, σε μακροσκοπικό επίπεδο, να μειώνεται σε αρκετά σημαντικό βαθμό κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των υδάτων. Έτσι, εφόσον ο nZVI δεν μετακινείται ικανοποιητικά, η διαδικασία αποκατάστασης περιορίζεται σε αποστάσεις μερικών μόλις μέτρων (Phenrat et al., 2009)

Σύμφωνα με τους (Schrick et al., 2004), τρεις είναι οι κύριοι μηχανισμοί που προκαλούν περιορισμένη κινητικότητα, και αναλύονται παρακάτω :

- Η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων σιδήρου, η οποία συνήθως προκαλεί ασθενή κολλοειδή σταθερότητα,
- Ο σχηματισμός προϊόντων με μεγάλο μέγεθος, τα οποία κατά κύριο λόγο καταβυθίζονται, λόγω της οξειδωσης των σωματιδίων, και τέλος,
- Η απομάκρυνση των νανοσωματιδίων από την υδατική φάση, όταν αυτά έρθουν σε επαφή και αλληλεπιδράσουν με τα στερεά σωματίδια του εδάφους (Crane and Scott, 2011).

Οι τρεις αυτοί κύριοι μηχανισμοί είναι αναπόφευκτο να μην υφίστανται, εφόσον εντός των υπόγειων νερών, η επαφή του nZVI με τις επιφάνειες των ορυκτών είναι συνεχής. Σύμφωνα με τους Logan et al. (1999), οι αλληλεπιδράσεις αυτές ανέρχονται σε εκατοντάδες ανά μέτρο που διανύουν τα σωματίδια του νανοσιδήρου.

Λύση στο πρόβλημα αυτό, φαίνεται να είναι η τροποποίηση της επιφάνειας των σωματιδίων, με σκοπό την επίτευξη της μείωσης της συσσωμάτωσης, της μείωσης της καταβύθισης (Kocur, 2012) και της ενίσχυσης της κολλοειδούς σταθερότητάς τους (Phenrat et al., 2009).

Αυτά έχουν ως αποτέλεσμα, να μειώνονται οι συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων και έτσι, να παραμείνουν σε διασπορά και αιώρηση στα υδατικά διαλύματα για μεγάλη χρονική περίοδο. Με τον τρόπο αυτό, επιτυγχάνεται και η μεταφορά τους σε αποστάσεις αρκετών μέτρων από τις επί τόπου εγχύσεις στις ρυπασμένες περιοχές (Kocur, 2012).

Μια άλλη εναλλακτική λύση για την αντιμετώπιση του προβλήματος, και την βελτίωση της κινητικότητας του υλικού, χωρίς βέβαια να υπάρξει αλλαγή στις ιδιότητες της επιφάνειάς του, θεωρείται η αύξηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων του σιδήρου. Ακολουθώντας αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνεται η ελάττωση της ειδικής επιφάνειας των σωματιδίων, και κατ'επέκταση η δραστηρότητά τους. Αναλόγως με τη διαπερατότητα του εδάφους, η μέγιστη κινητική που παρατηρείται, είναι για σωματίδια με μέγεθος που κυμαίνεται μεταξύ 0.1 και 2 μm , ενώ εάν το μέγεθος των κόκκων του υλικού ξεπεράσει τα 0.5 μm , είναι δυνατή η επεξεργασία και διαχείρισή του ως σκόνη και όχι ως αιώρημα (Crane and Scott, 2011, Mueller and Nowack, 2010).

2.4.2. Η υδατική διάβρωση του σιδήρου

Σύμφωνα με την Διεθνή Επιτροπή Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφάλων Κατασκευών :

« Διάβρωση λέγεται κάθε αυθόρμητη, κατ'επέκταση εκβεβιασμένη, ηλεκτροχημικής, κατ'επέκταση χημικής, κατ'επέκταση μηχανικής, κατ'επέκταση βιολογικής φύσης αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων και των κραμάτων που οδηγεί σε απώλεια υλικού. »

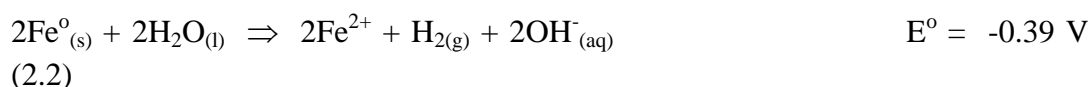
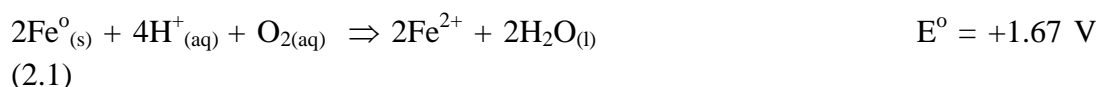
Σε οποιοσδήποτε συνθήκες, η διάβρωση είναι φαινόμενο θερμοδυναμικά αυθόρμητο, και θεωρείται μια διαδικασία που δεν μπορεί να αποφευχθεί, αλλά μπορεί να ελεγχθεί με διάφορες μεθόδους.

Κατά τη διάρκεια της παραμονής του στο νερό, ο μεταλλικός σίδηρος (Fe^0), γνωστός και ως σίδηρος μηδενικού φορτίου, οξειδώνεται και αποσυντίθεται εύκολα, μέσω μιας ηλεκτροχημικής διεργασίας. Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει δυο αντιδράσεις :

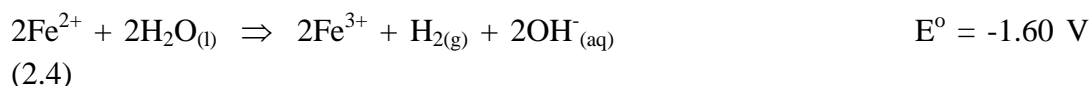
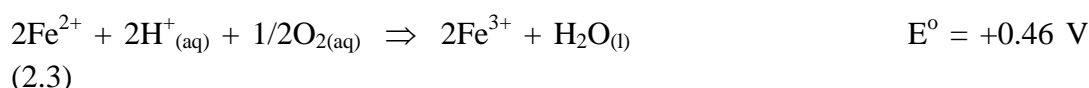
- Την ανοδική αντίδραση, κατά την οποία λαμβάνει χώρα η διάλυση του Fe^0 στο υδατικό μέσο. Στην συνέχεια, σχηματίζονται ευδιάλυτα προϊόντα ή αδιάλυτα οξείδια και υδροξείδια.
- Την καθοδική αντίδραση, όπου υφίσταται η οξειδοαναγωγή ευαίσθητων στοιχείων.

Οι κυριότεροι παράγοντες για να επιτευχθεί η διαδικασία της διάβρωσης, θεωρούνται το διαλυμένο οξυγόνο (DO-Dissolved Oxygen) – όσον αφορά στις αερόβιες συνθήκες, καθώς και το νερό (H_2O), στις αναερόβιες.

Οι αντιδράσεις που έχουν ως βάση το DO ευνοούνται αν συγκριθούν με αυτές που έχουν ως βάση το H_2O , και τελικά παράγουν ως κύριο προϊόν της αντίδρασης το δισθενή σίδηρο (Fe^{2+}).



Στην περίπτωση που η παρουσία των οξειδωτικών παραγόντων είναι αυξημένη και έπειτα από τις αντιδράσεις, τότε ο δισθενής σίδηρος μπορεί να υποστεί και περαιτέρω επεξεργασία, δηλαδή περαιτέρω οξείδωση σε τρισθενή σίδηρο (Fe^{3+}).



Στην περίπτωση που ένα υλικό διοχετευθεί σε ένα υπόγειο υδροφορέα και με ταυτόχρονη αύξηση της ποσότητας του nZVI, προκύπτει μια ταχεία κατανάλωση του DO, μέσω των αντιδράσεων 2.1 και 2.3. Έπειτα, σύμφωνα με τις αντιδράσεις 2.2 και 2.4 πραγματοποιείται παραγωγή αερίου H_2 κάτω από την επίδραση ισχυρών αναγωγικών συνθηκών, η οποία, τέλος, προκαλεί την έμμεση αναγωγή των ρύπων. Αυτό συμβαίνει διότι το H_2 είναι ένας πολύ ισχυρός αναγωγικός παράγοντας.

2.5. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις του nZVI

Η πρόσφατη εκβιομηχάνιση και αστικοποίηση έχουν αυξήσει τις υδατικές συγκεντρώσεις ευρέως φάσματος ρύπων, οι οποίοι είναι τοξικοί για την ανθρώπινη

υγεία και το περιβάλλον. Ως εκ τούτου, η αποκατάσταση των υδατικών διαλυμάτων έχει μετατραπεί σε ένα σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα (Ezzatahmedi et al., 2017). Σύμφωνα με τους Nowack και Bucheli (2007), τα σωματίδια σε νανοκλίμακα βρίσκονται στο έδαφος, στον αέρα και στα υδατικά συστήματα, σε τεράστιους όγκους, οι οποίοι αυξάνονται ραγδαία με την πάροδο του χρόνου. Η καθημερινή διάδοση της χρήσης τους έχει θέσει σαν επιτακτική ανάγκη τη διαχείρισή τους. Δεδομένου ότι, για να χρησιμοποιηθούν πρέπει να γίνει έγχυση τους κατευθείαν στα υδατικά συστήματα, δημιουργούνται συνεχώς ανησυχίες σχετικά με τον βαθμό επικινδυνότητάς τους. Ευρενητές αποφάσισαν να ασχοληθούν με την μελέτη επικινδυνότητας του nZVI, επηρεαζόμενοι από τις ήδη γνωστές επιπτώσεις που παρουσιάζουν άλλα τεχνητά σωματίδια (Aitken et al., 2009).

Τα νανοσωματίδια σιδήρου, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, λόγω του μικρού μεγέθους τους σε συνδυασμό με την υψηλή οξειδοαναγωγική τους δράση, θεωρούνται αρκετά δραστικά, γεγονός που θέτει το ερώτημα στους επιστήμονες εάν είναι επιβλαβή για τους ζωντανούς οργανισμούς. Παρ' όλα αυτά, δεν έχει πραγματοποιηθεί ικανοποιητικός αριθμός ερευνών, οι οποίες να αναφέρονται αποκλειστικά στις επιπτώσεις του nZVI στην ανθρώπινη υγεία και στο ευρύτερο περιβάλλον. Έτσι, είναι αναγκαίο να μελετηθεί η επίδραση του nZVI ανά περίπτωση και η μετέπειτα λήψη των απαραίτητων μέτρων κατά την εφαρμογή του (Grieger et al., 2010).

2.5.1. Η επικινδυνότητα του nZVI

Για να προσδιοριστεί η επικινδυνότητα μιας ουσίας αρκεί να ληφθούν υπόψιν τρεις βασικές παράμετροι ο χρόνος ζωής της ουσίας στο περιβάλλον, η μεταφορά της ουσίας στον δέκτη και η τοξικότητά της (Bardos et al., 2011).

Ο χρόνος ζωής της ουσίας στο περιβάλλον

Για τα νανοσωματίδια του σιδήρου, διάφορες μελέτες έδειξαν ότι η διάρκεια ζωής τους ώστε να παραμένουν δραστικά στα υπόγεια ύδατα και να ρέουν μαζί με το νερό, εκτιμάται μεταξύ των 4 και 8 εβδομάδων (Zhang et al., 2003). Είναι φανερό πως ο χρόνος ζωής τους είναι περιορισμένος. Αυτό συμβαίνει διότι, μέσω της διαδρομής που ακολουθούν, καταναλώνονται σε παράλληλες αντιδράσεις πριν έρθουν σε επαφή με τους ρύπους.

Η μεταφορά της ουσίας στον δέκτη

Λίγα μόνο εκατοστά από το σημείο έγχυσης είναι ικανά τα νανοσωματίδια του σιδήρου να μετακινηθούν στο υπέδαφος, λόγω του γεγονότος ότι δημιουργούν συσσωματώματα και έτσι η κινητικότητά τους είναι αρκετά μικρή (O' Carroll et al., 2013).

Σύμφωνα με τους Pisanic et al. (2007), εάν συγκριθούν φρέσκα σωματίδια nZVI, εν μέρει οξειδωμένα σωματίδια nZVI (ηλικίας >11μηνών) και καθαρά οξείδια σωματίδια nZVI (μαγνητίτης), η πρώτη μορφή nZVI θεωρητικά παρουσιάζει μεγαλύτερη τοξικότητα συγκριτικά με την Τρίτη, διαπίστωση που οδηγεί στο γεγονός ότι όσο αυξάνεται ο βαθμός οξείδωσης του σιδήρου, τόσο μειώνεται και η

τοξικότητά του. Κατ' επέκταση, τα οξειδία και τα υδροξείδια του σιδήρου που παράγονται από τη διάβρωση του nZVI δεν παρουσιάζουν υψηλή τοξικότητα, η οποία είναι χαμηλότερη από αυτή του ίδιου του στοιχειακού νανοσιδήρου.

Αν τα επίπεδα τοξικότητας στα συστήματα που εισέρχεται ο nZVI παραμένουν χαμηλά, θεωρείται πως ο νανοσίδηρος μπορεί να προκαλέσει βλάβες στα κύτταρα και στις εσωτερικές δομές τους. Σύμφωνα με τους Auffan et al. (2008), μια επίπτωση της χρήσης νανοσωματιδίων σιδήρου είναι το οξειδωτικό στρες που μπορεί να προκληθεί στα κύτταρα.

2.5.2. Κινητικότητα του nZVI

Η προβλεπόμενη περιβαλλοντική συμπεριφορά των νανοσωματιδίων του σιδήρου, και πιο συγκεκριμένα η δυνατότητα και ικανότητά τους να μεταφέρονται σε περιοχές μακριά από την αρχική, θεωρείται ένας τρόπος εκτίμησης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που παρουσιάζουν αυτά. Με άλλα λόγια, για να μπορέσουν οι ερευνητές να προσδιορίσουν τις επιπτώσεις του nZVI στο περιβάλλον αρκεί να μελετήσουν την κινητικότητά του. Η ιδιότητά του αυτή εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό όχι μόνο από τα χαρακτηριστικά του, αλλά ταυτόχρονα και από την τοποθεσία. Αναλύοντας την δυνατότητα μεταφοράς του nZVI, οι Gieger et al. (2010), μπόρεσαν να προβλέψουν και την συγκέντρωσή του στο περιβάλλον. Κοντά στα σημεία έγχυσης, συνήθως, δημιουργούνται εστίες υψηλής συγκέντρωσης nZVI, ενώ εντός των περιοχών αποκατάστασης, στην περίπτωση που η επιφάνεια του nZVI δεν έχει μετασχηματισθεί, δεν ευνοείται η μεταφορά του σε μακρινές αποστάσεις – μόνο μερικών εκατοστών. Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, ο λόγος σύμφωνα με τον οποίο δεν πραγματοποιείται μεταφορά του nZVI σε μακρινές αποστάσεις είναι οι συνεχείς συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων (Gieger et al., 2010). Το μέγεθος και το σχήμα των νανοσωματιδίων σιδήρου προσδιορίζουν την επικινδυνότητά τους, με τα μικρότερου μεγέθους σωματίδια να επιδεικνύουν αυξημένη τοξικότητα (Crane and Scott, 2011).

2.5.3. Έκθεση των οργανισμών σε nZVI

Αν και η χρήση των νανοσωματιδίων σιδήρου μπορεί να έχει δώσει λύση στην αποκατάσταση ρυπασμένων νερών και εδαφών, δεν παύει να θεωρείται και απειλή για τους έμβιους οργανισμούς. Αυτό συμβαίνει διότι δεν έχει γίνει ικανοποιητικός αριθμός ερευνών, και έτσι υπάρχουν ασαφείς διευκρινήσεις σχετικά με την τοξικότητα του nZVI. Βέβαια, η τοξικότητα του νανοσιδήρου είναι σχετική με την ισχυρή αναγωγική του δράση, καθώς και με το μέγεθος που παρουσιάζουν τα σωματίδιά του, παράγοντες που καθορίζουν ταυτόχρονα και την δραστηριότητά του (Stefaniuk and Oleszczuk, 2015).

Επίδραση του nZVI σε μικροοργανισμούς

Οι πιο πρόσφατες μελέτες έχουν ασχοληθεί με την διερεύνηση της επίδρασης του nZVI σε μικροοργανισμούς γιατί αυτοί είναι που επηρεάζονται πιο άμεσα, και αποτελούν και την βάση της τροφικής αλυσίδας ταυτόχρονα (Keane and Giulio,

2009). Ως μικροοργανισμοί, αναφέρονται κυρίως τα βακτήρια, πρωτόζωα και μύκητες (Gieger et al., 2010).

Έρευνες πάνω σε βακτήρια έδειξαν ότι η τοξικότητα του nZVI εξαρτάται από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες αλληλεπιδρούν. Πιο συγκεκριμένα, έχει βρεθεί πως κάτω από αναερόβιες συνθήκες η τιμή της τοξικότητας είναι μεγαλύτερη, λόγω της ύπαρξης και επίδρασης του δισθενή σιδήρου (Fe^{2+}). Αντίθετα, μερικές φορές, η επίδραση του νανοσιδήρου μπορεί να φτάσει και σε μηδενικές τιμές, κάτω από αερόβιες συνθήκες (Gieger et al., 2010). Ύστερα από την διεξαγωγή μερικών ερευνών, έγινε γνωστό πως ο νανοσίδηρος είναι ικανός να δεσμεύεται και να απορροφάται από τις κυτταρικές μεμβράνες των βακτηρίων, γεγονός που οδηγεί στην διατάραξη της φυσιολογικής λειτουργίας των κυττάρων (Xiu et al., 2010), και στην δημιουργία κυτταροτοξικότητας ανάλογα με την ποσότητα του nZVI (Gieger et al., 2010). Οι επιπτώσεις του στα κύτταρα, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν στο θάνατο των βακτηρίων, είναι πιθανό να περιλαμβάνουν :

- Τη φραγή κυτταρικών αγωγών,
- Την αλλαγή της δομής των κυτταρικών μεμβρανών, ή
- Τη μείωση της κινητικότητας,
- Την παρεμπόδιση λήψης θρεπτικών ουσιών και στοιχείων (Xiu et al., 2010), και τέλος,
- Τη δημιουργία οξειδωτικού στρες (Gieger et al., 2010).

Βέβαια, υπάρχουν περιπτώσεις που τα νανοσωματίδια του σιδήρου δεν έχουν αποκλειστικά αρνητικές επιπτώσεις στους μικροοργανισμούς. Δυο τέτοια χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η αύξηση της αναγωγής των νιτρικών αλάτων και η αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης των βακτηρίων (Stefaniuk and Oleszczuk, 2015).

Επίδραση του nZVI σε υδρόβιους και εδαφικούς οργανισμούς

Έπειτα από διάφορες έρευνες που έγιναν σε υδατικούς και εδαφικούς σχηματισμούς, βγήκε το συμπέρασμα πως η αλληλεπίδρασή τους με τα νανοσωματίδια σιδήρου επιφέρει αρνητικές επιπτώσεις στους οργανισμούς που ζουν μέσα σε αυτά. Με την αύξηση των συγκεντρώσεων των μορφών σιδήρου – δισθενούς Fe^{2+} και τρισθενούς Fe^{3+} , προκλήθηκε αύξηση της τοξικότητας του nZVI. Αυτές οι επιπτώσεις αφορούν σε επιπλοκές στις διαδικασίες της αναπαραγωγής και της ανάπτυξης αυτών των οργανισμών, καθώς και στην μάζα τους (Stefaniuk and Oleszczuk, 2015). Οι Pisanic et al. (2007) απέδειξαν ότι τα κύτταρα των νεύρων παρουσιάζουν περιορισμένη ανάπτυξη και βλάβη, και ο πιο σημαντικός λόγος για το γεγονός αυτό είναι οι οξειδωτικές αντιδράσεις και η γένεση δραστικών μορφών οξυγόνου (ROS=Reactive Oxygen Species), που προκαλούν υπεροξείδωση των λιπιδίων και βλάβη του DNA. Πιο συγκεκριμένα, για τους υδατικούς οργανισμούς, βρέθηκε ότι προκαλείται διαταραχή του ανοσοποιητικού συστήματος, αλλαγές στη μορφή και στους ιστούς και μεταλλάξεις (Gieger et al., 2010). Για κάποιους όμως οργανισμούς, τα νανοσωματίδια αυτά μπορεί να θεωρηθούν θανατηφόρα.

Επίδραση του nZVI σε φυτικούς οργανισμούς

Ανεξαρτήτως από το γεγονός ότι υπάρχει τεράστια τεχνολογική εξέλιξη στον χώρο των νανοσωματιδίων τα τελευταία χρόνια, δεν υπάρχουν πολλές πληροφορίες για τις επιπτώσεις που δημιουργεί η χρήση του nZVI στους φυτικούς οργανισμούς. Βέβαια, θεωρείται πως η τοξικότητά του είναι σχετική με το είδος των φυτών. Παράγοντες που επηρεάζουν τα φυτά είναι η συγκέντρωσή του, οι ιδιότητές του (μέγεθος και επιφάνεια), καθώς και η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την έγχυσή του στο ρυπασμένο σημείο.

Όπως και προηγουμένως, θανατηφόρα για τα φυτά αναφέρεται η δημιουργία των οξειδίων του σιδήρου, εφόσον αυτά είναι ικανά να προσκολληθούν στις κυτταρικές τους μεμβράνες και να συσσωρευτούν στα κύτταρά τους. Μια χημική ένωση (FeO(OH)) που προκαλείται από την οξειδωση του στοιχειακού σιδήρου, είναι πιθανόν να προκαλέσει μεταλλάξεις στο DNA και υπεροξειδωση των λιπιδίων, όπως στην περίπτωση των υδρόβιων και εδαφικών οργανισμών που αναφέρθηκαν παραπάνω (Stefaniuk and Oleszczuk, 2015, Gieger et al., 2010).

Επίδραση του nZVI στον ανθρώπινο οργανισμό

Για να μπορέσει να προσδιοριστεί η επίδραση του νανοσιδήρου στην ανθρώπινη υγεία, πρέπει πρώτα να ελεγχθούν οι οδοί της έκθεσης του σε αυτόν. Με άλλα λόγια, η έκθεση του ανθρώπου σε nZVI είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί μέσω τριών οδών, η εισπνοή, η κατάποση και η δερματική επαφή.

Εισπνοή νανοσωματιδίων σιδήρου:

Παρουσιάζεται ουσιαστικά ως η πιο σημαντική οδός έκθεσης για νανοσωματίδια μεγέθους 100nm. Λόγω του γεγονότος ότι τα σωματίδια που χρησιμοποιούνται, την στιγμή της σύνθεσής τους έχουν μέγεθος που κυμαίνεται μεταξύ των 10 και 100nm, είναι φανερό πως είναι πιθανή η είσοδος τους στον ανθρώπινο οργανισμό. Τρόποι πρόληψης και αποφυγής της εισπνοής τους είναι οι προφυλάξεις, ιδιαίτερα των χειριστών, με τα κατάλληλα μέσα, όπως είναι οι μάσκες. Σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, επειδή ο νανοσίδηρος παίρνει τη μορφή αιωρήματος, δεν θεωρείται επικίνδυνη οδός μόλυνσης η εισπνοή.

Κατάποση νανοσωματιδίων σιδήρου:

Η περίπτωση της κατάποσης του nZVI εντείνεται στην περίπτωση που καταναλωθεί νερό πόσιμο, το οποίο προέρχεται από υδροφόρους ορίζοντες που βρίσκονται κοντά σε ρυπασμένες εστίες και υπόγεια ύδατα που έχουν προσβληθεί από βαρέα μέταλλα.

Δερματική επαφή με νανοσωματίδια σιδήρου:

Ο μόνος τρόπος μόλυνσης του ανθρώπου με nZVI κατευθείαν στο δέρμα θεωρείται η τυχαία επαφή του με αυτό, εφόσον πάντα τηρούνται τα μέτρα ασφαλείας και υγιεινής, που στην συγκεκριμένη περίπτωση θεωρούνται τα γυαλιά, τα ειδικά γάντια κ.α.

Αν ληφθούν υπόψιν όλα τα παραπάνω, φαίνεται πως ο nZVI είναι δυνατόν να επιδράσει αρνητικά στο περιβάλλον, σε μικροοργανισμούς, σε υδρόβιους και εδαφικούς οργανισμούς, σε φυτικούς οργανισμούς και τέλος στον άνθρωπο. Όμως, ο βαθμός τοξικότητάς του δεν φτάνει αυτόν των υπολοίπων νανοσωματιδίων, λόγω του

ότι ο σίδηρος είναι το 4^ο πιο άφθονο χημικό στοιχείο στον στερεό φλοιό της γης. Όλα τα παραπάνω, μπορούν να αποφευχθούν κατά έναν βαθμό με την χρήση κατάλληλων τροποποιήσεων, κατάλληλων μεθόδων σύνθεσης και κατάλληλων επιλεγμένων δόσεων του nZVI (Grieger et al., 2010).

Μια από τις λύσεις για την επίτευξη της μείωσης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των νανοσωματιδίων σιδήρου, θεωρείται, σύμφωνα με πολλούς ερευνητές, η αξιοποίηση τους σε νανοσύνθετα υλικά, δηλαδή η εφαρμογή τους μετά από την σύνθεσή τους σε ρητίνες.

2.5.4. Νομοθεσία για τον nZVI

Σύμφωνα με την μελέτη «Nanoscience and Nanotechnologies : Opportunities and Uncertainties», που έγινε στην Μεγάλη Βρετανία την χρονία του 2004, είναι απαραίτητο να ληφθεί μια «προσέγγιση πρόληψης» όσον αφορά την χρήση των μηχανικώς επεξεργασμένων νανοσωματιδίων για την αποκατάσταση του περιβάλλοντος, λόγω του γεγονότος ότι δεν έχουν γίνει οι απαραίτητες έρευνες ούτως ώστε να διευκρινιστούν οι τυχόν περιβαλλοντικές επιπτώσεις τους σε αυτό.

Σε πολλές χώρες όπως, στις ΗΠΑ, τον Καναδά, την Γερμανία και την Δημοκρατία της Τσεχίας, σύμφωνα με τους Walker και Cloete (2008), έχει θεσπιστεί ρύθμιση του νομικού καθεστώτος σχετικά με την αξιοποίηση και τη χρησιμοποίηση των νανοσωματιδίων σιδήρου σε επί τόπου περιβαλλοντικές εφαρμογές. Φαίνονται θετικές τα τελευταία χρόνια, ως προς την εφαρμογή του nZVI, λόγω του γεγονότος ότι έχουν επιτρέψει πιλοτικές ή πλήρους κλίμακας αποκαταστάσεις. Βέβαια, οι περισσότερες από τις υπηρεσίες των Ευρωπαϊκών χωρών είναι αρκετά επιφυλακτικές, εφόσον δεν έχουν πραγματοποιήσει αρκετές αποκαταστάσεις πλήρους κλίμακας χρησιμοποιώντας nZVI. Αντίθετα, σύμφωνα με τους Bardos et al. (2011) στην Αμερική ο νανοσίδηρος και κάποια είδη τροποποιημένου νανοσιδήρου, όπως διμεταλλικά νανοσωματίδια και nZVI με πολυμερή, χρησιμοποιούνται κατά κόρων σε δοκιμές πεδίου.

Οι Karn et al. (2009), έχουν φτάσει στο συμπέρασμα ότι η χρήση των νανοσωματιδίων σιδήρου που έχουν ως σκοπό την αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων και εδαφών παρουσιάζει περισσότερα πλεονεκτήματα παρά μειονεκτήματα, αν και απαιτείται περαιτέρω έρευνα. Έτσι, κατέληξαν στο γεγονός ότι με σκοπό την αδειοδότηση έγχυσης νανοσιδήρου σε πλήρη κλίμακα, απαραίτητη θεωρείται η μελέτη της υδρογεωλογίας και της γεωχημείας της περιοχής, λόγω του ότι η υδρογεωλογία ταυτίζεται με την δυνατότητα μεταφοράς των νανοσωματιδίων, ενώ η γεωχημεία αντίστοιχα δείχνει τα ιόντα που είναι πιθανόν να αντιδράσουν με τον νανοσίδηρο.

2.6. Αξιοποίηση νανοσιδήρου (nZVI) σε νανοσύνθετα υλικά

Με την τεχνολογική εξέλιξη που διέπει την σύγχρονη κοινωνία, και ιδιαίτερα την εξέλιξη στον τομέα των νανοσωματιδίων, έχουν γίνει αξιοσημείωτες μελέτες που αναφέρουν και χρησιμοποιούν τα νανοσωματίδια του σιδήρου (nZVI) σε συνδυασμό με άλλα νανοσύνθετα υλικά, όπως για παράδειγμα τις ρητίνες είτε κατιονικές είτε

ανιονικές, με κυριότερο σκοπό την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών και υδάτων. Παρακάτω παρουσιάζονται χρονολογικά, κάποιες χαρακτηριστικές μελέτες που έχουν λάβει χώρα.

Οι Hung-Yee Shu et al. (2010) μελέτησαν τη χρήση μιας συνθετικής κατιοντοανταλλακτικής ρητίνης με νανοσωματίδια σιδήρου για τον αποχρωματισμό του οργανικού ρύπου βαφής Acid Blue 113 Azo Dye (Hung-Yee Shu et al., 2010). Παράγοντες που ελήφθησαν υπόψιν ήταν ο χρόνος αντίδρασης, η αρχική συγκέντρωση της χρωστικής, η δόση του nZVI και το pH. Ο τρόπος παρασκευής του νανοσιδήρου ήταν με την χρήση του βοροϋδριδίου του νατρίου (NaBH_4). Παρατηρήθηκε τελικά, επιτυχής αποχρωματισμός του διαλύματος AB 113.

Οι Jan Busch et al. (2014) εκτίμησαν τη μεταφορά του nZVI προσροφημένου με ενεργό άνθρακα, (c-nZVI). Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι ιδιότητες μεταφοράς του c-nZVI σε δοκιμές σε στήλες (Jan Busch et al., 2014). Οι δοκιμές αυτές έγιναν χρησιμοποιώντας στήλες μήκους 40 cm. Πάνω από το 62% της συγκέντρωσης του c-nZVI που εγχύθηκε ανιχνεύτηκε στην έξοδο της στήλης.

Οι Rongbing Fu et al. (2015) αξιολόγησαν τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων σιδήρου ενσωματωμένα σε σεπιολίτη με σκοπό την προσρόφιση και αναγωγή ιόντων Cr(VI) και Pb(II) (Fu et al., 2015). Το νανοςύνθετο υλικό που παράχθηκε χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία τόσο για τη φυσική προσρόφιση του Cr(VI) όσο και του Pb(II) στην επιφάνεια ή στα εσωτερικά στρώματα των σωματιδίων nZVI όσο και για την ακόλουθη χημική αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) και του Pb(II) σε Pb^0 .

Οι Toli et al. (2016) μελέτησαν την σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων σιδήρου σε μια διαπερατή μήτρα και αξιολόγησαν την απόδοση αυτού του σύνθετου υλικού με σκοπό την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) από ρυπασμένα ύδατα. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας την κατιονική ρητίνη Dowex 50WX2 ως πορώδη υποστήριξη των νανοσωματιδίων σιδήρου (Toli et al., 2016).

Κατά την τελευταία δεκαετία έχει δοθεί αυξημένη προσοχή στον σίδηρο νανοκλίμακας μηδενικού σθένους (nZVI) που υποστηρίζεται από άργιλο. Τα αργιλικά ορυκτά αποτελούν ένα φυσικό, πολλά υποσχόμενο υλικό, για την αποκατάσταση των υπόγειων υδάτων (Naeim Ezzatahmedi et al., 2017). Σύμφωνα με τους Ezzatahmedi et al. χρησιμοποιήθηκαν σύνθετα υλικά nZVI που υποστηρίζονται σε άργιλο για την επιτυχή απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, χρωστικών ουσιών, φαινολικών και νιτροαρωματικών ενώσεων και πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρων.

Σκοπός της μελέτης του Norphorn Chanthapon et al. (2018) ήταν η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η επικύρωση της αποδοτικότητας της υβριδικής κατιοντοανταλλακτικής ρητίνης τύπου γέλης, η οποία υποστηρίζει τα νανοσωματίδια του σιδήρου (C100-Fe^0), για την εκλεκτική απομάκρυνση Pb(II) από ρυπασμένα νερά. Αποδείχθηκε, ύστερα από πειράματα, ότι παραπάνω από το 87% του προσροφημένου Pb(II) μπορούσε να ανακτηθεί (Norphorn Chanthapon et al., 2018).

Κεφάλαιο 3: Ιοντοανταλλαγή

3.1. Το φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής

Η ιοντοανταλλαγή έχει θεωρηθεί ότι είναι ένα είδος προσρόφησης, η οποία κατά κύριο λόγο προκαλείται από το εκάστοτε προσροφητικό υλικό, για παράδειγμα το έδαφος και οφείλεται στη συγγένεια που είναι δυνατόν να παρουσιάζει με τον υφιστάμενο ρύπο.

Πιο συγκεκριμένα, στο υπέδαφος, η επιφάνεια όπου λαμβάνει χώρα η διαδικασία της ιοντοανταλλαγής, θεωρείται αυτή των φυσικών ορυκτών, όπως της αργίλου. Το φορτίο των υπεδάφιων επιφανειών εξαρτάται άμεσα από το pH, το οποίο καθορίζεται από το υπόγειο νερό και τον υφιστάμενο ρύπο. Σε χαμηλές τιμές pH, στις οποίες παρατηρείται περίσσεια σε υδρογονοκατιόντα (H^+), οι επιφάνειες των φυσικών ορυκτών παρουσιάζουν θετικό φορτίο, ενώ αντίθετα, σε υψηλές τιμές pH, όπου εντοπίζεται περίσσεια υδροξειδίων (OH^-), οι ορυκτές αυτές επιφάνειες έχουν αρνητικό φορτίο.

Βασικές παράμετροι της ιοντοανταλλαγής θεωρούνται οι παρακάτω :

- Ο βαθμός προσρόφησης των ιόντων, τα οποία δεσμεύονται από τις υπεδάφικες επιφάνειες. Αυτός επηρεάζεται άμεσα από το εύρος της ήδη υπάρχουσας ιοντοανταλλακτικής επιφάνειας, το οποίο και εκφράζεται χρησιμοποιώντας τον όρο « δυναμικό ιοντοανταλλαγής » (Cation Exchange Capacity – CEC).
- Ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιείται η διαδικασία της ιοντοανταλλαγής.

Ως ιοντοανταλλαγή, χημικά, ορίζεται ως η ανταλλαγή ιόντων μεταξύ μιας στερεής (ιοντοανταλλάκτης) και μιας υγρής φάσης. Χρησιμοποιείται για την αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων καθώς διαχωρίζει τα ιόντα από τα διαλύματα (Hubicki and Kolodynska, 2012). Θεωρείται μια από τις πιο σημαντικές μεθόδους διαχωρισμού ιόντων από διαλύματα, κατά την οποία οι δυο παραπάνω φάσεις που αναφέρθηκαν ανταλλάσσουν μεταξύ τους ιόντα, μέχρις ότου επιτευχθεί η ζητούμενη αποκατάσταση της ισορροπίας.

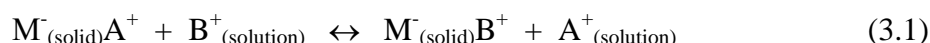
Η στερεή φάση ονομάζεται αλλιώς και ιοντοανταλλάκτης (ion exchanger) ή μέσον ιοντοανταλλαγής.

- Χαρακτηρίζεται συνήθως ως αδιάλυτη όχι μόνο στους διάφορους διαλύτες, αλλά και στον σημαντικότερο που είναι το νερό.
- Είναι πιθανό να αποτελείται, είτε από ένα φυσικό, είτε από ένα συνθετικό υλικό (ανόργανο ή και οργανικό), ενώ τέλος
- Η δομή του παρουσιάζεται ως κρυσταλλική ή άμορφη και ταυτόχρονα πολυμερής.
- Ο ιοντοανταλλάκτης έχει την ικανότητα της επαναχρησιμοποίησης λόγω του γεγονότος ότι η αντίδραση ανταλλαγής είναι αντιστρεπτή, σύμφωνα με τους Hubicki and Kolodynska (2012).

Αντίθετα, η υγρή φάση πρόκειται στην ουσία για ένα υδατικό συνήθως διάλυμα.

Τα μέσα ιοντοανταλλαγής, χαρακτηρίζονται από χημικώς προσδεμένες χημικές ομάδες στη δομή τους, οι οποίες είναι είτε θετικά είτε αρνητικά φορτισμένες και ονομάζονται ιοντογόνες (ionogenic groups). Αυτές οι ιοντογόνες ομάδες συνδέονται με ιόντα αντίθετου φορτίου, με απότερο σκοπό η στερεή φάση – ο ιοντοανταλλάκτης, να αποκτήσει ηλεκτρική ουδετερότητα, προτού έρθει σε επαφή με το διάλυμα. Τα ιόντα αυτά του αντίθετου φορτίου ονομάζονται αντι-ιόντα (counter anions), λόγω του γεγονότος ότι κατά την ιοντοανταλλαγή, υφίστανται αντικατάσταση από τα προς διαχωρισμό ιόντα του ίδιου φορτίου που περιέχονται στο διάλυμα.

Στην περίπτωση που ένας ιοντοανταλλάκτης με χημικό τύπο M^-A^+ , τοποθετηθεί μέσα σε ένα υδατικό διάλυμα (υδατική φάση), το οποίο περιέχει B^+ κατιόντα, τότε θα πραγματοποιηθεί η παρακάτω ιοντοανταλλακτική αντίδραση (3.1) :



Η ισορροπία που παρουσιάζεται στην αντίδραση (3.1) θεωρείται χαρακτηριστικό παράδειγμα ανταλλαγής κατιόντων, όπου το M^- είναι το σταθερό ανιονικό συμπλήρωμα το οποίο είναι και αδιάλυτο (fixed anionic complement), της στερεής φάσης M^-A^+ , που συχνά ονομάζεται και ως σταθερό ανιόν (fixed anion). Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα κατιόντα A^+ και B^+ καλούνται ως αντι-ιόντα (counter anions), ενώ αντίθετως, τα ιόντα του διαλύματος που παρουσιάζουν το ίδιο φορτίο με τα σταθερά ανιόντα του ιοντοανταλλάκτη, ονομάζονται ιόντα συνεργασίας (co-anions).

Ομοίως με τα κατιόντα, έτσι και με τα ανιόντα μπορεί να επιτευχθεί ανταλλαγή, λόγω του γεγονότος ότι ένα δεκτικό ανιόν εμπλέκεται στην αντίδραση. Η αντίδραση (3.2) αυτή της ανιονικής ανταλλαγής δίνεται ακριβώς παρακάτω :



Οι παράγοντες που θεωρούνται απαραίτητοι για να μπορεί να χαρακτηριστεί μια ανταλλαγή ως ιδάνικη αναφέρονται παρακάτω :

- Η υδρόφιλη δομή τακτικών και αναπαραγωγικών φορμών,
- Η ελεγχόμενη και αποτελεσματική ιοντοανταλλακτική ικανότητα,
- Ο γρήγορος ρυθμός ανταλλαγής,
- Η χημική σταθερότητα,
- Η φυσική σταθερότητα σε ότι συνδέεται με την μηχανική αντοχή και την αντίσταση και αντοχή στη φθορά, και τέλος,
- Στην περίπτωση εφαρμογής σε ένα μεγάλης κλίμακας εργοστάσιο, απαραίτητα είναι η ύπαρξη σταθερού σωματιδιακού μεγέθους, καθώς και η αποτελεσματική περιοχή, η οποία να είναι σύμφωνη με τις απαιτήσεις του υδραυλικού σχεδίου του εργοστασίου αυτού (Harland, 1994)

Η ιοντοανταλλαγή βρίσκει εφαρμογή σε διάφορες και πολύ σημαντικές διεργασίες απομάκρυνσης ρύπων από τα ύδατα, οι οποίες αναφέρονται παρακάτω, (Μήτρακας, 2001):

- Αποσκλήρυνση του νερού: είναι η διεργασία κατά την οποία απομακρύνονται τα ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} από το νερό. Τα συγκεκριμένα ιόντα δημιουργούν προβλήματα σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, επειδή είναι υπεύθυνα για τις επικαθίσεις που προκύπτουν (χρήση ισχυρώς κατιονικών ρητινών).
- Απιονισμός του νερού: είναι η διεργασία πλήρους απομάκρυνσης όλων των διαλελυμένων ιόντων από το νερό (πρώτα χρήση ισχυρώς κατιονικής ρητίνης και στη συνέχεια ανιονικής).
- Απαλκαλίωση: είναι η διεργασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα η απομάκρυνση των ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ιόντων από το νερό (χρήση ισχυρώς ανιονικής ρητίνης σε κύκλο χλωρίου, είτε χρήση ασθενώς κατιονικής ρητίνης σε κύκλο υδρογόνου).
- Απομάκρυνση νιτρικών από το νερό,
- Ανάκτηση μετάλλων από τα απόβλητα επιμετάλλωσης,
- Ανάκτηση αργύρου από τα απόβλητα κινηματογραφικής βιομηχανίας,
- Ανάκτηση νικοτίνης από τα απόβλητα των ξηραντηρίων καπνού,
- Ανάκτηση του Cr^{6+} από τα απόβλητα επιμετάλλωσης, και τέλος,
- Απομάκρυνση NH_4^+ από τα απόβλητα μονάδων αμμωνίας

3.2. Μέσα ιοντοανταλλαγής

Η διαδικασία της ιοντοανταλλαγής χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο ως μέθοδος για την επίτευξη της απορρύπανσης υδάτων, καθώς, όπως αναφέρθηκε παραπάνω διαχωρίζει τα ιόντα από τα διαλύματα. Οι πρώτες μελέτες σχετικά με την διαδικασία αυτή έγιναν στα μέσα του 1800, ύστερα από την ανακάλυψη διαφόρων φυσικών υλικών, όπως για παράδειγμα η πράσινη άμμος, η άργιλος, ο βωξίτης κ.α, τα οποία βρέθηκε ότι παρουσιάζουν ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες. Τα πρώτα από αυτά τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία για την αποσκλήρυνση του νερού σε βιομηχανική κλίμακα θεωρείται πως ήταν οι φυσικοί ζεόλιθοι (Μήτρακας, 2001).

Οι εφαρμογές προσρόφησης και κατ' επέκταση και ιοντοανταλλαγής αναφέρονται κατά κύριο λόγο σε πορώδη μέσα με μεγάλες επιφάνειες. Τα μέσα αυτά απαρτίζονται κυρίως από ιδιαίτερα μικρά σωματίδια, που παρουσιάζουν ένα εκτεταμένο σύστημα πόρων. Για παράδειγμα, όταν τα «πρωτογενή σωματίδια» μιας λεπτόκοκκης κόνεως συσσωματωθούν, λόγω της ύπαρξης επιφανειακών δυνάμεων, σχηματίζονται «δευτερογενή σωματίδια», των οποίων οι διαστάσεις είναι μεγαλύτερες από των πρωτογενών. Τα κενά που δημιουργούνται μεταξύ των πρωτογενών σωματιδίων και των συσσωματωμάτων, αποτελούν ουσιαστικά ένα χαρακτηριστικό δίκτυο πόρων, του οποίου το μέγεθος και το σχήμα επηρεάζεται από το είδος των σωματιδίων που τα σχηματίζουν (Λεοντόπουλος, 2012).

Τόσο οι φυσικές όσο και οι χημικές ιδιότητες της στερεής φάσης παίζουν σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση και στην διαδικασία της ιοντοανταλλαγής μιας ουσίας από υδατικό διάλυμα. Οι φυσικές ιδιότητες του μέσου ιοντοανταλλαγής είναι συνυφασμένες με την ειδική του επιφάνεια, το μέγεθος των σωματιδίων, αλλά και το μέγεθος και το σχήμα των πόρων στο εσωτερικό των σωματιδίων αυτών. Παράλληλα, οι χημικές του ιδιότητες σχετίζονται με την παρουσία ή μη λειτουργικών μονάδων

στην επιφάνεια του στερεού, το βαθμό ιονισμού των μονάδων αυτών και τέλος από το βαθμό στον οποίο οι ιδιότητες αυτές μεταβάλλονται κατά την διάρκεια της επαφής τους με το διάλυμα (Σαμαράς, 1995).

3.2.1. Τύρφη

Τις τελευταίες δεκαετίες πολλαπλές έρευνες έχουν γίνει αναφορικά με την τύρφη και τη χρήση της ως προσροφητικό μέσο και μέσο ιοντοανταλλαγής με σκοπό την απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από ρυπασμένα νερά. Αξιοσημείωτο ενδιαφέρον έχει παρουσιάσει η ιδιότητά της να δεσμεύει διαλελυμένα μέταλλα, θρεπτικά αιωρούμενα στερεά, οργανικό φορτίο, πετρέλαια και οσμές, όχι μόνο από τις οικιακές, αλλά ταυτόχρονα και από τις βιομηχανικές εκροές (Malterer et al., 1996). Σύμφωνα με τους McLellan and Rock (1986), ύστερα από πειράματα στήλης και πειράματα κατά παρτίδες (batch experiments), ότι η τύρφη είναι κατά κύριο λόγο αποτελεσματική για την απορρύπανση των υδάτων από τον υδράργυρο (Hg). Οι Lalancette and Coupal υποστήριξαν ότι η τύρφη, ως μέσο προσρόφησης και ιονταλλαγής θα μπορούσε να χρησιμεύσει στην απομάκρυνση και άλλων μετάλλων, όπως του καδμίου (Cd), του ψευδαργύρου (Zn), του μολύβδου (Pb) και του χαλκού (Cu), χρησιμοποιώντας όμως και σουλφίδια χαμηλής διαλυτότητας. Έτσι, μετά από επόμενες έρευνες αποδείχθηκε ότι με τη χρήση της τύρφης, Hg, Cd, Zn, Cu, Fe, Ni, Cr(VI), Cr(III), Ag, Pb και Sb μπορούν να υποστούν αποτελεσματική επεξεργασία, όταν έρθουν σε επαφή τα υγρά απόβλητα με την προερχόμενη από βρύα τύρφη (peat moss).

3.2.2. Ζεόλιθοι

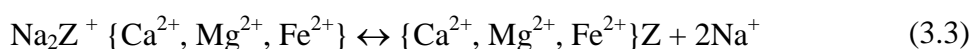
Ο ζεόλιθος είναι ένα προϊόν φυσικό, το οποίο υπάρχει στη γη εκατομμύρια χρόνια και δημιουργείται από φυσικές, κυρίως, διεργασίες. Είναι ένυδρο αργυλοπυριτικό ορυκτό και ανήκει στην κατηγορία των τεκτοπυριτικών ορυκτών. Σχηματίζεται από την αντίδραση ηφαιστειακών τόφφων και τοφφικών ίζηματογενών πετρωμάτων, όταν έρθουν σε επαφή με ποτάμια, λιμναία, θαλάσσια και υπεδαφικά νερά (Χαλασάρα, 2015). Θεωρείται ορυκτό το οποίο παρουσιάζει τεράστια ιοντοανταλλακτική ικανότητα και λόγω αυτής είναι ικανό να βοηθήσει στην απορρύπανση των υδάτινων πόρων, φιλτράροντας το νερό και δεσμεύοντας μέταλλα και διάφορες οργανικές ενώσεις (Ζακυνθινός).

Τα πρώτα μέσα που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση της διαδικασίας της ιοντοανταλλαγής θεωρείται πως ήταν οι φυσικοί ζεόλιθοι (Γιαννοπούλου, 2014). Είναι ιδιαίτερα σημαντικοί διότι μπορούν και ανταλλάσσουν κατιόντα από τη δομή τους με αυτά που βρίσκονται μέσα στα υδατινά διαλύματα.

Σύμφωνα με έρευνες που έχουν γίνει και στο εξωτερικό αλλά και στον Ελλαδικό χώρο, το ορυκτό του ζεόλιθου έχει αρκετές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα στην αργοτική παραγωγή, που μειώνει τα λιπάσματα και τα φυτοφάρμακα, με τις σημαντικότερες από αυτές βέβαια, να είναι στο περιβάλλον και στη βιομηχανία. Πιο συγκεκριμένα, στο περιβάλλον ο ζεόλιθος συμμετέχει στον καθαρισμό διαφόρων τύπων λυμάτων, όπως τα αστικά, τα βιομηχανικά, τα γεωργικά και τα ραδιενεργά απόβλητα. Είναι ικανός να αντικαταστήσει τα φωσφορικά αλατα (π.χ. από τα

απορροπαντικά). Βοηθαεί στον εμπλουτισμό του ατμοσφαιρικού αέρα με οξυγόνο, δεδομένου ότι έχει την ικανότητα να απορροφά το άζωτο από την ατμόσφαιρα, και τέλος χρησιμεύει στην αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών. Στη βιομηχανία είναι ένα από τα υλικά που χρησιμοποιούνται στα φίλτρα, που έχουν σκοπό να δεσμεύσουν διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και άλλες τοξικές ενώσεις. Χρησιμοποιείται στην ανακύκλωση των υδάτων, τα οποία προέρχονται από διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες. Μετά τη χρήση του, και σε συνδυασμό με την κατάλληλη επεξεργασία είναι δυνατόν να καταφέρει να ανακτήσει ξανά τις ιδιότητές του και να μπορέσει τελικά να επαναχρησιμοποιηθεί (Vanelderen et al., 2013).

Όπως υπάρχουν χαρακτηριστικές αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής για όλα τα μέσα, έτσι και οι φυσικοί ζεόλιθοι ακολουθούν την παρακάτω αντίδραση (3.3), σύμφωνα με τον Μήτρακα (2011) :



3.2.3. Ιοντοανταλλακτικές ρητίνες

Σύμφωνα με τον Μήτρακα (2011), η πλειοψηφία των εφαρμογών της ιοντοανταλλαγής, ίσως και όλες, βασίζονται αποκλειστικά στη χρήση των ρητινών και κυρίως των συνθετικών ρητινών, λόγω του γεγονότος ότι παρουσιάζουν υψηλές αποδόσεις, ελεγχόμενες ιδιότητες, και οικονομική λύση.

Οι ερευνητές που αποτέλεσαν προπύργιο για την σύνθεση των ιοντοανταλλακτικών ρητινών θεωρούνται οι Adams και Holmes, την χρονιά του 1953. Για την δημιουργία τους βασίστηκαν στην συμπύκνωση πολυμερισμού μεθανόλης με φαινόλη ή πολυυποκατάστατων ενώσεων βενζολίου και στις τεχνικές της σύνθλιψης και ταξινόμησης, και σκοπός τους ήταν να παράγουν μια εύθραυστη ρητίνη που θα παρουσιάζει κοκκώδη μορφή (Αλεξοπούλου, 2016).

Οι ιοντοανταλλακτικές ρητίνες, εν έτη 2018 κατασκευάζονται από ένα οργανικό πολυμερές στρώμα, για παράδειγμα πολυμερικά σουλφονωμένα μόρια πολυστυρενίου. Είναι αδιάλυτα από διάφορους διαλύτες, συμπεριλαμβανομένου και του νερού, πολυμερή, τα οποία περιέχουν όξινες ή βασικές λειτουργικές ομάδες και έχουν την ιδιαίτερη ικανότητα να ανταλλάσσουν αντίθετα ιόντα εντός υδατικών διαλυμάτων που τα περιβάλλουν (Fogler et al., 2006). Το βασικό πλεονέκτημα αυτού του υλικού είναι το γεγονός ότι παρουσιάζει πόρους σε συνδυασμό με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια. Έτσι, είναι ιδιαίτερα εύκολο να επιτευχθεί παγίδευση και στην συνέχεια απελευθέρωση ιόντων με ταχύτατους ρυθμούς (Fu et al., 2013).

Όσον αφορά το πλαίσιο των πόρων, την καλούμενη μήτρα (matrix) των ρητινών, ανακαλύφθηκε από τον Fogler et al. (2006), ότι αποτελείται από ένα ακανόνιστο σε μορφή και μακρομοριακό δίκτυο από αλυσίδες υδρογονανθράκων, οι οποίες διασταυρώνονται μεταξύ τους σε τρισδιάστατη μορφή. Οι πόροι ενός σωματιδίου χαρακτηρίζονται ως ένα δαιδαλώδες δίκτυο πόρων, αλληλοσυνδεδεμένων μεταξύ τους, όπου η επιφάνεια διατομής του κάθε πόρου διαφέρει με τυχαίο τρόπο με τους υπόλοιπους πόρους του. Σε κάθε ένα από τα παραπάνω δίκτυα δεσμεύονται

ιοντογόνες ομάδες ή αλλιώς δραστικές ομάδες (functional groups), οι οποίες θεωρούνται χαρακτηριστικές για κάθε ρητίνη (Αλεξοπούλου, 2014).

Ρητίνες ιοντοανταλλαγής, σύμφωνα με διάφορες μελέτες, έχουν αξιοποιηθεί αποτελεσματικά σε αρκετές εφαρμογές, όπως: στην αποσκλήρυνση και αφαλάτωση των υδάτων (Fu et al., 2013), στον καθαρισμό προϊόντων της οργανικής και ανόργανης σύνθεσης, στον μερικό διαχωρισμό αμινοξέων, στην απομόνωση και τον διαχωρισμό πολυηλεκτρολυτών, όπως οι πρωτεΐνες και τα νουκλεϊκά οξέα, στις βιομηχανίες τροφίμων, φαρμάκων και χημικών, στα βιομηχανικά απόβλητα που σχετίζονται με το πετρέλαιο και τα ορυκτέλαια (Γιαννοπούλου, 2014), και στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τα ρυπασμένα νερά (Fu et al., 2013).

Λόγω της τεχνολογικής ανάπτυξης και των συνεχώς αυξανόμενων απαιτήσεων που δημιουργούνται, οι ιδιότητες των ιοντοανταλλακτικών ρητινών πρέπει να μπορούν να εξελίσσονται και να προσαρμόζονται σε αυτές. Ο κυριότερος λόγος που καθιστά τις ρητίνες ιδιαίτερα δημοφιλείς και το πλεονέκτημά τους έναντι άλλων μέσων ιοντοανταλλαγής, είναι ότι παρουσιάζουν την δυνατότητα αναγέννησης. Αναγέννηση χωρίς να υποστούν κάποια μεταβολή, ούτε και χημική αλλοίωση, ακόμα και αν η διαδικασία για την επίτευξή της προϋποθέτει την προσθήκη κατάλληλων χημικών αντιδραστηρίων (Γιαννοπούλου, 2014).

3.2.4.Κατηγορίες συνθετικών ιοντοανταλλακτικών ρητινών

Σύμφωνα με διάφορες έρευνες που έχουν διεξαχθεί, υπάρχουν πολλοί και διαφορετικοί τύποι συνθετικών ιοντοανταλλακτικών ρητινών, οι οποίες έχουν δημιουργηθεί έτσι ώστε να μπορούν να εξυπηρετούν και να δρουν επιλεκτικά απέναντι σε έναν ή και περισσότερους τύπους ιόντων. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων στις ιοντοανταλλακτικές ρητίνες είναι τα 0,2-2mm, ενώ οι αντίστοιχες πυκνότητές τους είναι 0,5-0,9gr/cm³ (Academic Dictionaries and Encyclopedias). Οι ιοντοανταλλακτικές ρητίνες διακρίνονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με τις ομάδες από τις οποίες αποτελούνται, όξινες ή βασικές.

Κατιοντοανταλλακτικές ρητίνες, οι οποίες αποτελούνται από όξινες ομάδες και ανταλλάσσουν κατιόντα. Χρησιμοποιούνται για την απομόνωση και τον διαχωρισμό κατιόντων, για αυτό περιέχουν αρνητικά φορτισμένες ομάδες, όπως οι καρβοξυλικές ή οι θειϊκές. Η κύρια δομή τους είναι, κατά κύριο λόγο, πολυμερικά μόρια σουλφονιωμένου πολυστυρενίου.

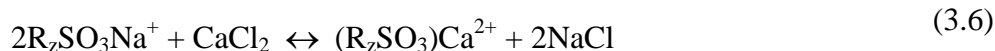
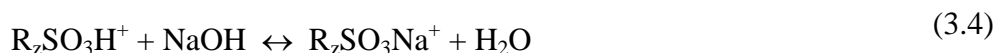
Ανιοντοανταλλακτικές ρητίνες, οι οποίες αποτελούνται από βασικές ομάδες και ανταλλάσσουν ανιόντα. Χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό ανιόντων, για αυτό φέρουν θετικά φορτισμένες ομάδες, όπως οι αμίνες. Η δόμη τους αποτελείται από τεταρτογενείς βάσεις του αμμωνίου ή άλλες αμινομάδες.

Περαιτέρω διαχωρισμός των ιοντοανταλλακτικών ρητινών υφίσταται σύμφωνα με την δραστική τους ομάδα, και έτσι οι δυο παραπάνω μεγάλες κατηγορίες χωρίζονται σε από άλλες δυο η καθε μία.

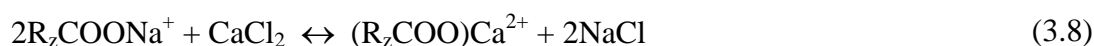
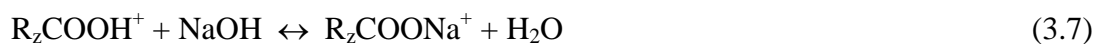
Κατιοντοανταλλακτικές ρητίνες

Ισχυρά κατιονικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες (strongly acidic cation exchange resins), των οποίων η δραστική ομάδα θεωρείται πως είναι η ισχυρά αρνητική σουλφονική ομάδα $-\text{SO}_3$. Πάνω σε αυτήν ουσιαστικά δεσμεύονται κατιόντα H^+ και Na^+ . Ρητίνες αυτής της κατηγορίας είναι δυνατόν να θεωρηθούν ανάλογες τουθειϊκού οξέος (H_2SO_4). Παρακάτω παρουσιάζονται οι χημικές αντιδράσεις που αποδεικνύουν την ιοντοανταλλακτική τους δράση, στην περίπτωση που υφίσταται χημική ισορροπία.

R_z = η μήτρα της ρητίνης, η οποία δεν μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της ιοντοανταλλαγής



Ασθενώς κατιονικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες (weakly acidic cation exchange resins), των οποίων η δραστική τους ομάδα είναι η καρβοξυλική ($-\text{COOH}$). Η συγκεκριμένη κατηγορία ρητινών μπορεί να θεωρηθεί συγγενική με το οξικό οξύ (CH_3COOH). Παρακάτω παρουσιάζονται οι αντιδράσεις που περιγράφουν την ιοντοανταλλακτική τους δράση σε καταστάσεις χημικής ισορροπίας.

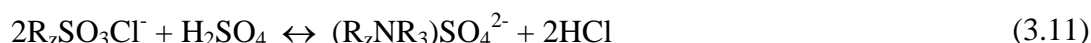
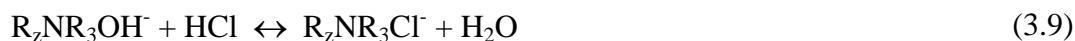


Ανιοντοανταλλακτικές ρητίνες

Ισχυρά ανιονικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες (strongly basic anion exchange resins), όπου η δραστική τους ομάδα στηρίζεται στο τεταρτογενές άζωτο και βρίσκεται σε ισορροπία με ιόντα Cl^- και OH^- και διαχωρίζεται σε δυο επιμέρους κατηγορίες :

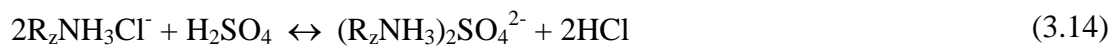
- ✓ Ρητίνες τύπου I με χαρακτηριστική τους ομάδα την $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, και
- ✓ Ρητίνες τύπου II με χαρακτηριστική τους ομάδα την $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Οι αντιδράσεις που παρουσιάζουν την ιοντοανταλλακτική τους δράση σε καταστάσεις χημικής ισορροπίας αναλύονται παρακάτω :

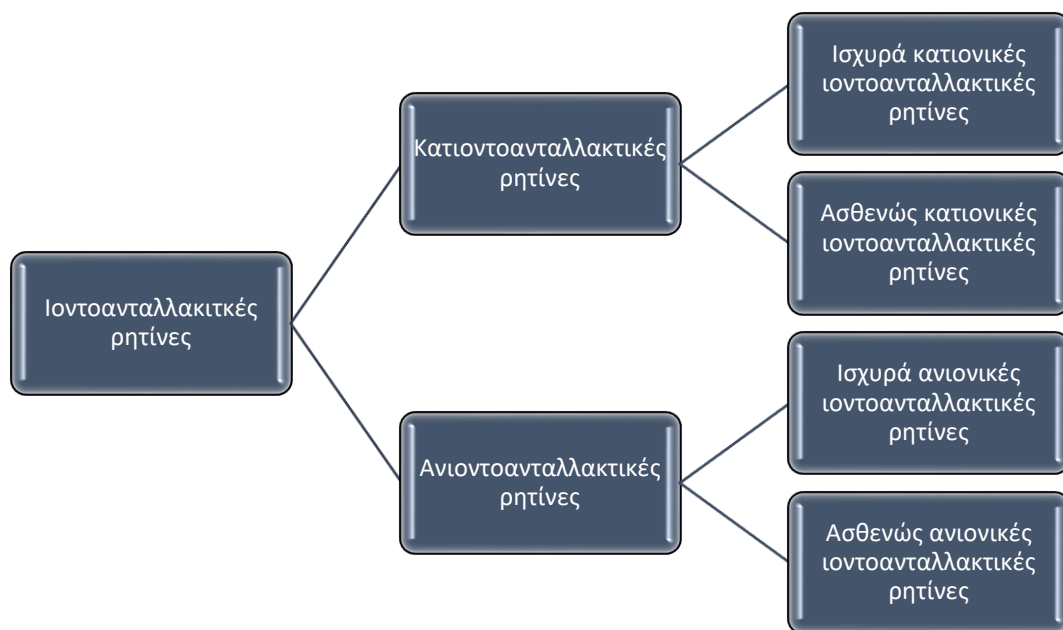


Ασθενώς ανιονικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες (weakly basic anion exchange resins), των οποίων η δραστική ομάδα φαίνεται να είναι οι τεταρτογενείς αμίνες [$-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2$] (Αλεξοπούλου, 2016, Γιαννοπούλου, 2014). Θεωρούνται ανάλογες με το υδροξείδιο του αμμωνίου (NH_4OH). Οι αντιδράσεις που αναφέρονται

στην ιοντοανταλλακτική τους δράση σε κατάσταση χημικής ισορροπίας είναι οι παρακάτω :



Οι προηγούμενες κατηγορίες σύνθετων ιοντοανταλλακτικών ρητινών επιγραμματικά αναφέρονται στο παρακάτω σχήμα 3.1



Σχήμα 3.1 Κατηγορίες σύνθετων ιοντοανταλλακτικών ρητινών

Κεφάλαιο 4: Φαινόμενα μεταφοράς ρύπων

4.1. Γενικά στοιχεία για τη μεταφορά ρύπων

Η μεταφορά ρύπων, η μεταφορά δηλαδή διαλελυμένων ουσιών μέσα στο υπέδαφος, περιλαμβάνει τόσο την κίνησή τους όσο και τη συγκέντρωσή τους σ' αυτό. Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωσή τους θεωρείται αποτέλεσμα διαφόρων φαινομένων, όπως για παράδειγμα των βροχοπτώσεων, της εναπόθεσης διαλυμάτων πάνω στην επιφάνεια του εδάφους, της άντλησης υδάτων, και της ροής (κίνησης). Η ροή αντίστοιχα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, κάποιιοι από τους οποίους είναι η ιοντοανταλλαγή, η διάλυση, η καθίζηση, το δυναμικό λόγω τριχοειδών φαινομένων, η απορρόφηση, η διάχυση, η διασπορά και τέλος η υδραυλική αγωγιμότητα (Αϊβαλιώτη, 2003).

Στην περίπτωση που οι ρύποι αυτοί διαφύγουν από έναν χώρο διάθεσης αποβλήτων, από μια δεξαμενή αποθήκευσης ή από κάποιον χώρο εγκυβωτισμού, ακολουθούν μια συγκεκριμένη κίνηση και τελικά καταλήγουν στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα, ενώ κάποιιοι από αυτούς συγκρατούνται στην επιφάνεια των εδαφικών κόκκων. Η συγκράτηση τους αυτή προκύπτει είτε λόγω της γεωχημικής τους εισρόφησης (δέσμευσης), είτε λόγω της μηχανικής τους συγκράτησης μέσω τριχοειδών δυνάμεων. Οι πρώτοι από τους παραπάνω, οι οποίοι τελικά φτάνουν στον υδροφόρο, παρασύρονται από το υπόγειο νερό, σύμφωνα με την υδραυλική κλίση του νερού και μεταφέρονται στα κατάντη. Λόγω της κίνησής τους, οι διαλελυμένοι στο νερό ρύποι υφίστανται διάφορες χημικές, βιολογικές και μηχανικές διεργασίες, οι οποίες και προκαλούν την επέκταση της ρύπανσης, την αραίωση των ρύπων και τη βαθμιαία υποβάθμιση του ρυπαντικού φορτίου.

Φυσικοί μηχανισμοί μεταφοράς ρύπων

Οι ρύποι μεταφέρονται είτε σε διάλυση είτε σε αιώρηση εντός του ύδατος των εδαφικών πόρων μέσω των τριών παρακάτω μηχανισμών :

- Μεταγωγή (advection) ή αλλιώς υδραυλική μεταφορά,
- Διάχυση ή αλλιώς μοριακή διάχυση (moleculal diffusion), και
- Διασπορά ή αλλιώς μηχανική διασπορά (mechanical dispersion).

4.2. Κινητική σε πορώδη μέσα

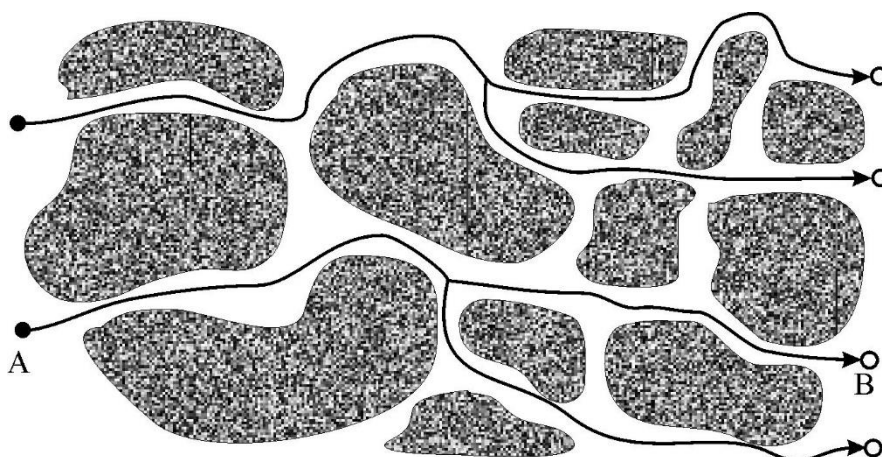
Για την επίτευξη της μεταφοράς της μάζας μιας ουσίας ή ενός συστατικού μέσα σε ένα ρευστό, σημαντικό ρόλο παίζουν δυο συγκεκριμένοι μηχανισμοί. Αρχικά, ο πρώτος στηρίζεται στην τυχαία (ή φαινομενικά τυχαία) διεργασία ανάμιξης μέσα στο ρευστό, ενώ ο δεύτερος στην κίνηση του ίδιου του ρευστού. Ο μηχανισμός που θα αναλυθεί παρακάτω είναι εκείνος της διάχυσης, ο πρώτος δηλαδή από τους μηχανισμούς.

Η διάχυση είναι η διαδικασία κατά την οποία ο ρύπος διαχέεται εντός του υπόγειου νερού λόγω διαφοράς συγκέντρωσης από θέση σε θέση. Περιγράφει δηλαδή, την κίνηση μιας ουσίας από ένα σημείο του φέροντος ρευστού, όπου αρχικά η συγκέντρωσή της είναι σχετικά υψηλή, προς ένα άλλο σημείο, στο οποίο η

συγκέντρωσή της είναι χαμηλότερη. Αυτή η διαδικασία ακολουθείται μέχρις ότου οι συγκεντρώσεις εξισωθούν παντού, σύμφωνα με το 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα. Σύμφωνα με το αξίωμα αυτό, η διάχυση ενός ρύπου δεν εξαρτάται από την κίνηση του νερού και συνεπώς συμβαίνει ακόμα και στην περίπτωση που το νερό των πόρων βρίσκεται σε ηρεμία. Οι διαφορές στη συγκέντρωσή της ουσίας οφείλονται στους παρακάτω παράγοντες :

- Την τυχαία κίνηση των μορίων της ουσίας (μοριακή διάχυση),
- Την τυχαία κίνηση του φέροντος ρευστού (τυρβώδης διάχυση),
- Την διάχυση Knudsen, και τέλος
- Τον συνδυασμό των τριών παραπάνω.

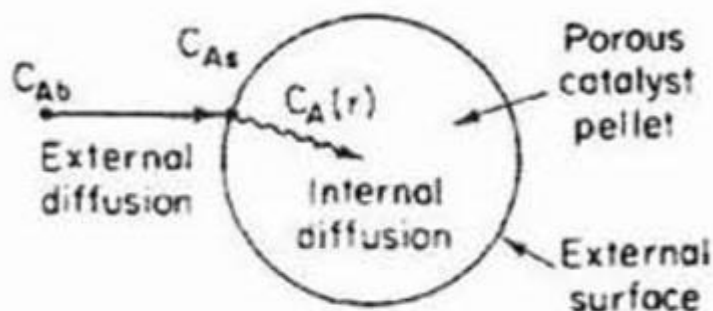
Οι πόροι ενός πορώδους μέσου είναι πιθανόν να είναι αλληλοσυνδεόμενοι ή απομονωμένοι. Πρακτικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα πορώδη υλικά, στα οποία ένα ποσοστό των πόρων είναι αλληλοσυνδεδεμένοι κατά τέτοιον τρόπο ώστε να επιτρέπουν τη ροή και τη μεταφορά μάζας ρευστών (αερίων ή υγρών) διαμέσου του υλικού. Οι πόροι αυτοί παρουσιάζουν ουσιαστικά ένα δαιδαλώδες δίκτυο, στο οποίο η επιφάνεια διατομής του κάθε πόρου διαφέρει με τυχαίο τρόπο με εκείνη των υπολοίπων. Το δαιδαλώδες αυτό δίκτυο των πόρων (Σχήμα 4.1) παρουσιάζεται με τη μορφή του συντελεστή του δαιδαλώδους (τ), και αποτελεί ουσιαστικά το μέτρο της πολυπλοκότητας της διαδρομής που είναι απαραίτητο να διανύσει ένα υλικό σωματίδιο διαμέσου των πόρων, έτσι ώστε να μετακινηθεί από μια θέση (A) σε μια θέση (B) μέσα στον πορώδη χώρο (Carman, 1937).



Σχήμα 4.1: Αναπαράσταση δαιδαλώδους δικτύου που χρειάζεται να ακολουθήσει ένα σωματίδιο προκειμένου να μετακινηθεί μεταξύ των θέσεων (A) και (B), μέσα στη μικροπορώδη δομή (Καπέλλος)

Τη στιγμή που τα αντιδρώντα διαχυθούν στο εσωτερικό των πόρων του καταλύτη για να αντιδράσουν, απαραίτητο είναι η συγκέντρωση στην επιφάνεια του πόρου να είναι υψηλότερη συγκριτικά με εκείνη στο εσωτερικό του. Είναι δηλαδή φανερό, πως υπάρχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις στην επιφάνεια του καταλύτη, και έτσι αυτόματα μεταβάλλεται και ο ρυθμός της αντίδρασης σε όλη την έκταση του καταλυτικού σωματιδίου. Έτσι, στην παρούσα διπλωματική εργασία, και πιο συγκεκριμένα στο σύστημα που βρίσκεται υπό μελέτη, σύμφωνα με τον Fogler

(2009), η κινητική αντίδραση ενδέχεται να εξαρτάται όχι μόνο από την ίδια την αντίδραση μεταξύ των νανοσωματιδίων σιδήρου (nZVI) και του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)), αλλά ταυτόχρονα και από τα φαινόμενα διάχυσης. Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4.2) φαίνονται τα διαδοχικά στάδια μεταφοράς της μάζας, στην περίπτωση που η αντίδραση πραγματοποιείται μέσα σε ένα πορώδες σωματίδιο.



Σχήμα 4.2: Στάδια της αντίδρασης και μεταφορά μάζας μέσα σε ένα πορώδες σφαιρικό σωματίδιο (Fogler, 2005)

Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα, φαίνεται πως υπάρχει ένα στάδιο εξωτερικής διάχυσης (πρώτο στάδιο) και ένα στάδιο εσωτερικής διάχυσης (δεύτερο στάδιο). Στο πρώτο στάδιο, το αντιδρών A της ρευστής φάσης, το εξασθενές χρώμιο δηλαδή στο υδατικό διάλυμα, διαχέεται διαμέσου του στάσιμου στρώματος του ρευστού που περιβάλλει το σωματίδιο, και ακολουθεί μια διαδρομή από την κυρίως μάζα του ρευστού προς την εξωτερική επιφάνεια του πορώδους σωματιδίου, που είναι η ρητίνη. Στο δεύτερο στάδιο, η μεταφορά του συστατικού γίνεται από την εξωτερική επιφάνεια προς τις ενεργές θέσεις, στις οποίες και θα συμβεί χημική αντίδραση. Στις περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση του A στην κυρίως μάζα του ρευστού (C_{AB}), θεωρηθεί ίση με τη συγκέντρωση στην εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου (C_{AS}), δηλαδή όταν ισχύει $C_{AB} = C_{AS}$, η εξωτερική διάχυση θεωρείται αμελητέα συγκριτικά με την εσωτερική.

Σύμφωνα με το κριτήριο Weisz-Prater, μπορεί να αποδειχθεί εάν ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται και αν ναι πόσο επηρεάζεται από την εσωτερική διάχυση στο πορώδες. Παρακάτω δίνεται η εξίσωση (4.1) που αντιπροσωπεύει το κριτήριο αυτό :

$$C_{WP} = \frac{-r'(obs)\rho_c R^2}{DeC_{AS}} \quad (4.1)$$

Όπου :

- $r'_A(obs)$ η ταχύτητα κατανάλωσης του αντιδρώντος A, όπως διαπιστώνεται πειραματικά, και εκφράζεται ανά μονάδα μάζας του πορώδους στερεού (kmol/kg στερεού/s), C_{AS} η συγκέντρωση του αντιδρώντος A στο διάλυμα δίπλα στην εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου (kmol/m³), ρ_c η πυκνότητα του στερεού (kg/m³), R η ακτίνα των στερεών σωματιδίων (m), και De η διαχυτότητα στο πορώδες (m²/s).

Η διαλυτότητα σχετίζεται με τη διαχυτότητα στο ρευστό μέσω της εξίσωσης (4.2)

$$De = \frac{D_{AB} * \varphi_p * \sigma_c}{\tilde{\tau}} \quad (4.2)$$

Όπου :

D_{AB} η διαχυτότητα του αντιδρώντος A στο ελεύθερο ρευστό B (m^2/s), φ_p το πορώδες του σωματιδίου, σ_c παράγοντας στένωσης, και $\tilde{\tau}$ το δαιδαλώδες.

Για τον παράγοντα στένωσης και το δαιδαλώδες χρησιμοποιούνται συχνά οι τιμές 0.8 και 3 αντίστοιχα.

Η σχετική βαρύτητα της εσωτερικής διάχυσης ή της χημικής αντίδρασης με βάση τις τιμές του κριτηρίου Weisz-Prater είναι για $C_{WP} \ll 1$ χημική αντίδραση και $C_{WP} \gg 1$ εσωτερική διάχυση.

4.3. Δοκιμές κινητικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI))

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μιας προηγούμενης μελέτης που έλαβε χώρα στο εργαστήριο μεταλλουργίας, η κινητική που περιγράφει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση του Cr(VI), καθώς και ως προς τη συγκέντρωση του μεταλλικού σιδήρου στην ρητίνη C_{nFe} (Toli et al., 2016). Η κινητική αυτή περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση (4.3):

$$-\frac{dC}{dt} = k * C_{nFe} * C \quad (4.3)$$

Στην περίπτωση που η ποσότητα του σιδήρου nZVI βρίσκεται σε περίσσεια ως προς τη αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου, μπορεί να θεωρηθεί ότι η σταθερά $k' = k * C_{nFe}$ παραμένει σχεδόν σταθερή, και έτσι η παραπάνω διαφορική εξίσωση μπορεί να εκφραστεί στην ολοκληρωμένη της μορφή μέσα από την εξίσωση (4.4) :

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k * C_{nFe} * t \quad (4.4)$$

Όπου:

C είναι η συγκέντρωση σε χρόνο t,

C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI), και τέλος,

k είναι η χημική κινητική σταθερά.

Η εξίσωση (7.2) δείχνει ότι εάν τα πειραματικά αποτελέσματα μεταφερθούν σε διάγραμμα με τις τιμές $\ln \left(\frac{C}{C_0} \right)$ στον άξονα των Y και τις τιμές t στον άξονα των X, τα πειραματικά σημεία πρέπει να βρίσκονται σε μια ευθεία που διέρχεται από την αρχή των αξόνων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 5: Υλικά και μέθοδοι

5.1. Υλικά

Στόχος της συγκεκριμένης μελέτης είναι η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων σιδήρου (nZVI) σε κατιονικές ρητίνες, καθώς και η πλήρης κινητική μελέτη για τις ρητίνες αυτές. Με σκοπό την αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) σε nZVI χρησιμοποιήθηκε φυσικό εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (GT), σαν πηγή πολυφαινολών.

Τα υλικά και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση όλων των πειραμάτων αναφέρονται παρακάτω: ισχυρώς όξινη κατιονική ρητίνη με εμπορική ονομασία Amberlyst 15, τύπου H^+ (Sigma Aldrich, China), NaCl (Merck, Germany), τριχλωριούχος σίδηρος ως πηγή σιδήρου για την παραγωγή nZVI, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Germany) και εμπορικά φύλλα πράσινου τσαγιού, Pure Green Tea (Twinings of London) ως πηγή πολυφαινολών. Διχρωμικό κάλιο, χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή υδατικών διαλυμάτων εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Mallinckrodt Chemical Works, USA). Οξικό νάτριο, CH_3COONa (Merck, Germany) και οξικό οξύ, CH_3COOH (Merck, Germany) για τη ρύθμιση του pH.

Η μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε χρωματομετρικά σύμφωνα με την μέθοδο USEPA 7196a και χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια

- Δισόξινο φωσφορικό νάτριο, NaH_2PO_4
- 1,5-diphenylcarbazide (Sigma Aldridge)

5.2. Χαρακτηριστικά της κατιονικής ρητίνης

Η μορφολογία, το μέγεθος και η χημική ποσοτική ανάλυση της ρητίνης Amberlyst 15 και του νανοςύνθετου υλικού με nZVI προσδιορίστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) JEOL 6380LV και εφαρμόστηκε στα δείγματα στοιχειακή μικροανάλυση με φασματόμετρο ακτίνων X διασπαρμένης ενέργειας (EDS, Energy Dispersive System), Oxford INCA, που συνδέεται με το SEM για ποσοτική μικροανάλυση. Οι κόκκοι της ρητίνης υφίστανται εγκυβωτισμό σε εποξική ρητίνη, με σκοπό την λήψη μιας απεικόνισης της εσωτερικής δομής της ρητίνης που είναι φορτισμένη σε Fe(III) και nFe. Τέλος, τα δείγματα λειάνθηκαν και μελετήθηκαν σε χαμηλό κενό στο SEM.

Η ειδική επιφάνεια BET των νανοσωματιδίων καθορίστηκε με τον αναλυτή Quantachrome Nove 1200. Η χημική ανάλυση με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (X-ray Fluorescence) καθορίστηκε σε φασματοφωτόμετρο SPECTRO XEPOS χρησιμοποιώντας τη μαθηματική μέθοδο Turbo Quant.

Η ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) πραγματοποιήθηκε σε περιθλασίμετρο Bruker D8 Focus με λογισμικό EVA 100. Χρησιμοποιήθηκε λυχνία Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) και η σάρωση έγινε σε γωνίες 2θ από 5° μέχρι 80° .

Για τον προσδιορισμό του ποσοστού του θείου της ρητίνης χρησιμοποιήθηκε στοιχειακός αναλυτής (LECO CS-200).

Η διαδικασία που ακολουθείται με σκοπό να υπολογιστεί η υγρασία φ που περιέχεται στη ρητίνη είναι η τοποθέτησή της σε φούρνο στους $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 24 ώρες και η ζύγιση της, πριν και μετά τη θέρμανσή της. Η υγρασία φ αυτή υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση (5.1) :

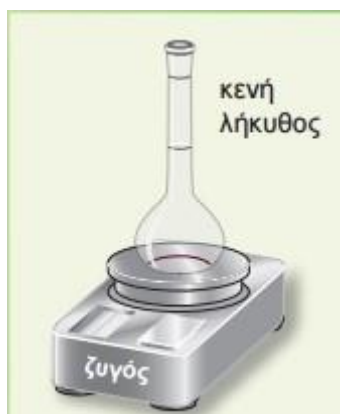
$$\varphi = \left(1 - \frac{W_d}{W_w}\right) * 100 \quad (5.1)$$

Όπου :

W_d είναι το βάρος της ξηρής ρητίνης, και

W_w είναι το βάρος της υγρής ρητίνης.

Η σωματιδιακή πυκνότητα υγρής ρητίνης υπολογίστηκε πειραματικά με τη μέθοδο της ληκύθου, η οποία και απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα (5.1). Αρχικά ζυγίζεται η ληκύθος (50ml) στεγνή. Στη συνέχεια προστίθενται περίπου 5g δείγματος και συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό (DI). Έπειτα, ζυγίζεται μαζί με το περιεχόμενο (δείγμα - απιονισμένο νερό) και το πώμα, εφόσον έχει καθαριστεί πρώτα εξωτερικά από τυχόν δείγμα ή νερό, μετά αδειάζεται από το περιεχόμενό της, ξεπλένεται πολύ καλά και γεμίζεται εκ νέου με απιονισμένο νερό. Τέλος, καθαρίζεται εξωτερικά με διηθητικό χαρτί ή στεγνό ύφασμα και αφού έρθει σε θερμοκρασία δωματίου, ίση με $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, ζυγίζεται ξανά.



Σχήμα 5.1 Απεικόνιση ληκύθου

Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα (Exchange Capacity) ή ικανότητα συγκράτησης θεωρείται το μέτρο της ικανότητας της ρητίνης να μπορεί να συγκρατεί ανταλλάξιμα ιόντα. Για να μπορέσει να υπολογιστεί αυτή η ικανότητα της ρητίνης, που αλλιώς καλείται (CEC), χρησιμοποιείται ο συνολικός αριθμός χημικών χιλιοστοϊσοδύναμων που διατίθενται για ανταλλαγή ανά γραμμάριο υγρής ρητίνης (meq/g wR). Στις ισχυρώς κατιονικές ρητίνες, στη μορφή δηλαδή της ρητίνης που χρησιμοποιείται και στην παρούσα διπλωματική, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα που παρουσιάζουν οι ρητίνες, οφείλεται στις σουλφονικές λειτουργικές ομάδες. Έτσι, η ικανότητα CEC, μπορεί έμμεσα να υπολογιστεί με βάση την περιεκτικότητα της ρητίνης σε θείο. Παράλληλα, το

ποσοστό του θείου μπορεί να προσδιοριστεί με τη χρήση του στοιχειακού αναλυτή (LECO CS-200), σε ξηρό λειοτριβημένο δείγμα ρητίνης. Καταλήγωντας, η συνολική ικανότητα της υγρής ρητίνης (CEC) για ανταλλαγή ιόντων μπορεί να υπολογιστεί με βάση την εξίσωση (5.2) :

$$CEC = \frac{\%S}{100} * (1 - \frac{\%φ}{100}) * 1000 (\frac{meq}{g_{wetResin}}) \quad (5.2)$$

Όπου:

AW: ατομικό βάρος θείου (32 g/ mol)

φ: το ποσοστό της υγρασίας της ρητίνης που προσδιορίστηκε προηγουμένως

5.3 Προετοιμασία δείγματος εργασίας

Διαχωρισμός ρητίνης σε κοκκομετρικά κλάσματα

Η εμπορική ρητίνη Amberlyst 15 παρέχεται με ένα εύρος μεγέθους σωματιδίων. Η ρητίνη διαχωρίστηκε σε επιμέρους κοκκομετρικά κλάσματα, με τη μέθοδο της υγρής κοσκίνισης ώστε το δείγμα εργασίας να έχει παρόμοιο μέγεθος κόκκου. Με τον όρο υγρή κοσκίνιση αναφέρεται μια από τις μεθόδους ταξινόμησης, η οποία επιτυγχάνεται με τη διοχέτευση υλικού πάνω από διάτρητη επιφάνεια (κόσκινο). Το μέγεθος των διερχόμενων και μη διερχόμενων τεμαχιδίων καθορίζει το άνοιγμα των βροχίδων. Χαρακτηριστικά, η διάσταση των βροχίδων φαίνεται να υποδεικνύει όχι μόνο το ελάχιστο μέγεθος του υλικού που δεν μπορεί να διέλθει, το οποίο και χαρακτηρίζεται ως υπόλειμμα, αλλά και το μέγιστο μέγεθος των διερχόμενων τεμαχίων. Επαναλαμβάνοντας την διαδικασία την υγρής κοσκίνισης λαμβάνονται ομάδες τεμαχιδίων, που ονομάζονται κοκκομετρικά κλάσματα, με όρια μεγέθους τα οποία καθορίζονται από τις διαστάσεις των αντίστοιχων βροχίδων.

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, με τη χρήση της υγρής κοσκίνισης, η ρητίνη διαχωρίστηκε στα εξής κοκκομετρικά κλάσματα : +850μm, +700-850μm, +500-700μm, και <500μm. Η πιθανότητα διέλευσης μέσα από τα ανοίγματα (βροχίδες) των κοσκίνων εξετάζεται στατιστικά, και ζυγίζοντας την ρητίνη που αντιστοιχεί στο κάθε κοκκομετρικό κλάσμα προέκυψε ότι το 37% κ.β. (σε υγρή βάση) των σφαιριδίων της ρητίνης παρουσιάζει διάμετρο μεγαλύτερη από 850μm. Αντίστοιχα, το 45% κ.β. της ρητίνης κυμαίνεται μεταξύ +700-850μm, το 15% κ.β. μεταξύ +500-700μm και τέλος μόλις το 1,4% κ.β. βρίσκεται υπό μορφή πούδρας.

5.4. Σύνθεση ρητίνης

Η κατιονική ρητίνη ιοντοανταλλαγής αποτελεί ένα πορώδες υπόστρωμα στο οποίο προσροφάται ο τρισθενής σίδηρος, από διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου. Με τη χρήση του εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού, λόγω του φαινολικού περιεχομένου, προκύπτει η αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε νανομεταλλικά σωματίδια σιδήρου. Συνεπώς, η πράσινη σύνθεση του νανοσύνθετου υλικού προκύπτει ύστερα από την εκτέλεση δυο διαδοχικών βημάτων. Το πρώτο περιλαμβάνει την προσρόφιση των κατιόντων του τρισθενούς σιδήρου Fe(III) στο πορώδες της ρητίνης και το δεύτερο

την αναγωγή του προσροφημένου σιδήρου από τις πολυφαινόλες που βρίσκονται στο εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (GT).

5.4.1. Στάδιο 1^ο: Προσρόφηση τρισθενούς σιδήρου στη ρητίνη, R-Fe

Η απομάκρυνση των ιόντων υδρογόνου που υπάρχουν στη ρητίνη και η μετατροπή της σε ρητίνη τύπου Na^+ επιτεύχθηκε με την ανάμιξη 20g της ρητίνης τύπου H^+ , με 200ml διαλύματος NaCl (1N), (R_{Na}). Το μίγμα που δημιουργείται αναδεύεται σε επωαστήρα (incubator) για 2 ώρες, σε 200rpm. Η απομάκρυνση των ιόντων υδρογόνου πραγματοποιείται για την σταθεροποίηση του pH του συστήματος. Αυτή η διεργασία έχει σαν στόχο την απομάκρυνση των κατιόντων υδρογόνου (H^+) από τη ρητίνη, έτσι ώστε να απελευθερωθούν θέσεις και στη συνέχεια να πληρωθούν από τα κατιόντα νατρίου (Na^+). Μέτα από 2 ώρες, η ρητίνη υφίσταται διήθηση και έκπλυση με απιονισμένο νερό (DI) με σκοπό την απομάκρυνση τυχόν υπολειμάτων Cl από την επιφάνεια της ρητίνης, διαδικασία που ακολουθείται έπειτα από κάθε στάδιο σύνθεσης.

Το νέο υλικό αναδεύεται με διάλυμα τριγλωριούχου σιδήρου, ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), συγκέντρωσης 0,05M, για 4 ώρες. Η ανάδευση πραγματοποιείται σε επωαστήρα σε 200rpm με αναλογία στερεού προς υγρό (S/L) ίση με 1/10, (R-Fe). Η ρητίνη διηθείται σε πτυχωτούς ηθμούς, 4-12 μm και ηθμούς 2-4 μm και η R-Fe που βρίσκεται στον ηθμό ξεπλένεται με 300ml απιονισμένου νερού (DI).

Λαμβάνεται δείγμα από το διηθημένο διάλυμα με σκοπό την ανάλυσή του ως προς το συνολικό περιεχόμενο του σε σίδηρο, έτσι ώστε να μελετηθεί και να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα της προσρόφησης των ιόντων του τρισθενούς σιδήρου από τη μήτρα της ρητίνης. Ενώ παράλληλα συλλέγεται ένα δείγμα ρητίνης (R-Fe) και αναμιγνύεται για 24 ώρες με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl), συγκέντρωσης 4N, σε αναλογία στερεού προς υγρό (S/L) ίση με 1/100 με σκοπό την εκρόφιση του τρισθενούς σιδήρου που βρίσκεται μέσα στην R-Fe και την αξιολόγησή του. Τα δύο αυτά διαλύματα σιδήρου που προκύπτουν από τις παραπάνω διαδικασίες αναλύονται με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης, AAS.

5.4.2. Στάδιο 2^ο: Σύνθεση ρητίνης R-nFe με τη χρήση εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού

Στο δεύτερο στάδιο της σύνθεσης η R-Fe, η οποία έχει φορτιστεί στο πρώτο στάδιο με σίδηρο, αναμίχθηκε με ένα φυτικό διάλυμα πολυφαινόλης το οποίο προέρχεται από το εκχύλισμα πράσινου τσαγιού, (GT). Το εκχύλισμα πράσινου τσαγιού παρασκευάστηκε με την εμβάπτυση των φύλλων πράσινου τσαγιού, σε συγκέντρωση 20g/L, σε απιονισμένο νερό στους 80 °C για 5 min (Σχήμα 6.2). Έπειτα, το διάλυμα αφήνεται να επιστρέψει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και διηθείται με τη χρήση ηθμών με μέγεθος πόρων 0,45 μm .

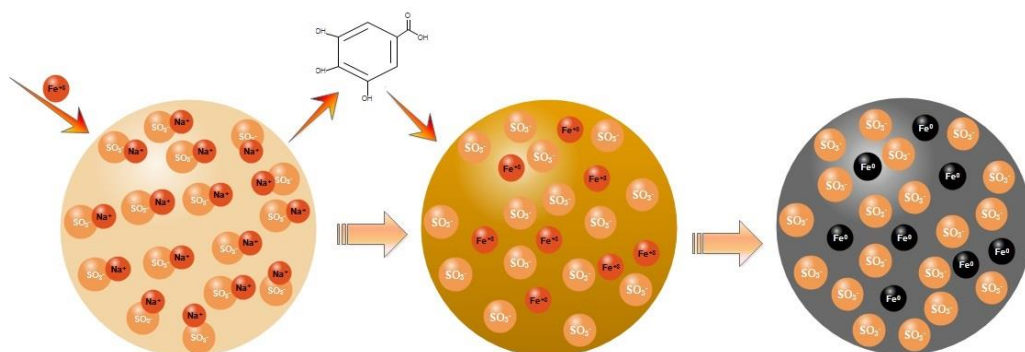
Τα 20g της R-Fe αναμιχθηκαν με 150ml διαλύματος πολυφαινόλης και 100ml απιονισμένο νερό για 20 ώρες στον επωαστήρα στα 200rpm. Στη συνέχεια, η ρητίνη διηθείται σε πτυχωτούς ηθμούς, 4-12 μm και ηθμούς 2-4 μm . Η φορτισμένη με νονοσωματίδια σιδήρου ρητίνη ονομάζεται ως R-nFe.

Πραγματοποιείται ανάμιξη της R-nFe με 100ml διαλύματος οξικού νατρίου CH_3COONa , συγκέντρωσης 0,1M σε αναλογία στερεού προς υγρού ίση με $S/L = 1/25$ σε επωαστήρα κι αναδεύεται για 24 ώρες, στα 200rpm. Η ανάμιξη αυτή εξυπηρετεί την απομάκρυνση της οξύτητας και την σταθεροποίηση του pH. Στο διήθημα πραγματοποιείται μέτρηση pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής και ανάλυση της συγκέντρωσης σε ολικό σίδηρο στην ατομική απορρόφηση (AAS).



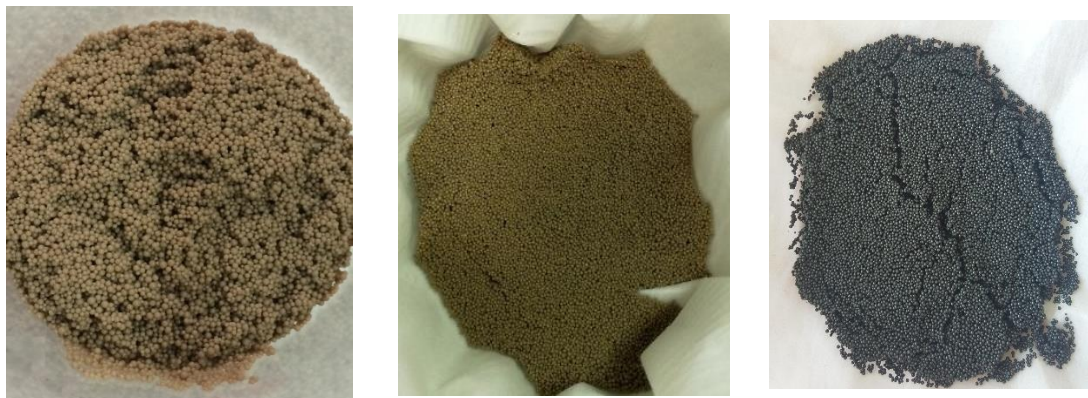
Σχήμα 5.2: Παρασκευή εκχυλίσματος τσαγιού

Στο Σχήμα 5.3. παρουσιάζεται σχηματικά η διαδικασία σύνθεσης του υλικού, κατά την οποία αρχικά επιτυγχάνεται η μετατροπή της ρητίνης από τύπου H^+ , σε τύπου Na^+ , στη συνέχεια η προσρόφηση του τρισθενούς σιδήρου στο πορώδες της ρητίνης, και μετά η αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε μεταλλικό, με τη χρήση του εκχυλίσματος του πράσινου τσαγιού ως αναγωγικό μέσο.



Σχήμα 5.3. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας σύνθεσης της ρητίνης

Στη συνέχεια, στο σχήμα 5.4 (α), (β) και (γ) απεικονίζεται η ρητίνη στα τρία στάδια που αναφέρθηκαν παραπάνω μέσα από πραγματικές φωτογραφίες που τραβήχθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία. Είναι φανερό πως τα χρώματα της κατιονικής ρητίνης διαφέρουν από στάδιο σε στάδιο.



(α)

(β)

(γ)

Σχήμα 5.4. Φωτογραφική απεικόνιση της ρητίνης: (α) ρητίνη R-Na⁺, (β) ρητίνη με προσροφημένα ιόντα Fe(III), R-Fe, (γ) ρητίνη με προσροφημένα νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου και πράσινο τσάι, R-nFe.

5.5. Κινητικές δοκιμές αναγωγής εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI))

Με σκοπό την αξιολόγηση της αναγωγικής ικανότητας των νανοσωματιδίων του σιδήρου, τα οποία είναι ενσωματωμένα σε κατιοντοανταλλακτική ρητίνη παρασκευασμένη με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (R-nFe), ακολουθήθηκε μια σειρά δοκιμών παρτίδας (batch experiments).

Οι σταθερές συνθήκες που διατηρήθηκαν κατά την διάρκεια των κινητικών ήταν η αρχική ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου ίση με 20mg/L, η ποσότητα της ρητίνης με νανοσωματίδια σιδήρου ίση με 20g/L, η θερμοκρασία ίση με 25°C, το pH του συστήματος ίσο με 5.5, και ο ρυθμός ανάδευσης του επωαστήρα ίσος με 200rpm.

Στα πειράματα αξιολογήθηκε η επίδραση των παρακάτω παραμέτρων:

- η επίδραση της ποσότητας της ρητίνης
- η επίδραση του ρυθμού ανάδευσης στον επωαστήρα
- η επίδραση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων σιδήρου nZVI
- η επίδραση του pH.

Στα δείγματα που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια των κινητικών πειραμάτων μελετήθηκε η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου και τα πειράματα έγιναν εις διπλούν για τη μελέτη της επαναληψιμότητας και την αποφυγή τυχόν σφαλμάτων. Η δειγματοληψία σε όλες τις δοκιμές κινητικής λάμβανε χώρα ανά 30, 60, 90 και 120 λεπτά.



Σχήμα 5.5 : Δείγματα για τη μελέτη εξασθενούς χρωμίου

Στα δείγματα προσδιορίστηκε ολικός σίδηρος και το ολικό χρώμιο με τη μέθοδο της Φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS– Atomic Absorption Spectroscopy). Με τη συγκεκριμένη μέθοδο προσδιορίστηκε η συγκέντρωση στοιχείων σε διάλυμα. Για τις μετρήσεις του οξειδοαναγωγικού δυναμικού ORP (Oxydation Reduxtion Potential), το φορητό πολύμετρο Hach Lange HQ40d. Σε όλα τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) μετρήθηκαν οι τιμές του pH και ORP, τόσο πριν την έναρξη των πειραμάτων κινητικής, όσο και μετά τη λήξη τους.

Επίδραση της ποσότητας της ρητίνης

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα κινητικής με διαφορετικές ποσότητες ρητίνης: 20g/L, 40g/L και 60g/L, κρατώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους.

Επίδραση της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου Cr(VI)

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα κινητικής με διαφορετικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου: 5, 10, και 20 ppm που αντιστοιχούν σε 0,10, 0,19 και 0,38 mM.

Επίδραση των στροφών ανάδευσης στον επωαστήρα

Στο εξεταζόμενο σύστημα τρεις είναι οι κυριότερες διεργασίες που μπορούν να καθορίσουν την κινητική της αντίδρασης : (i) διάχυση του Cr(VI) από το κύριο διάλυμα προς την εξωτερική επιφάνεια των σφαιριδίων ρητίνης, (ii) διάχυση Cr(VI) μέσα στους πόρους της ρητίνης και (iii) η χημική αντίδραση μεταξύ του Cr(VI) και των ενσωματωμένων νανοσωματιδίων σιδήρου. Το πρώτο βήμα, η διάχυση δηλαδή του εξασθενούς χρωμίου από το διάλυμα προς την εξωτερική επιφάνεια των σφαιριδίων, εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα της ανάδευσης που καθορίζει το πλάτος της μεμβράνης γύρω από το σωματίδιο της ρητίνης.

Μια σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με διαφορετική ταχύτητα ανάδευσης, στον επωαστήρα ίση με 250rpm, 200rpm, 100rpm και 50rpm, για την αξιολόγηση της επίδρασης των στροφών ανάδευσης στην κινητική της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου.

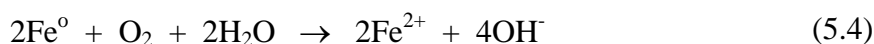
Επίδραση της συγκέντρωσης νανοσωματιδίων σιδήρου nZVI

Δοκιμές κινητικής με διαφορετικές συγκεντρώσεις φόρτισης της ρητίνης με nZVI έλαβαν χώρα. Η φόρτιση της ρητίνης με nZVI ήταν 20%, 40%, 60% και 100%. Ως 100% φόρτιση θεωρείται η μέγιστη ιοντοανταλλακτική ικανότητα της ρητίνης.

Ουσιαστικά, έγιναν κινητικές μελέτες σε ποσότητες nZVI ενσωματωμένου στη ρητίνη ίσες με 4,05g/l, 8,1g/l, 20g/l και 27g/l αντίστοιχα.

Επίδραση του pH

Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις επηρεάζονται έντονα από το pH και τις μεταβολές του, άρα επηρεάζονται και τα νανοσωματίδια του σιδήρου εφόσον στην επιφάνεια τους λαμβάνουν χώρα αυτές οι αντιδράσεις. Το χαμηλό pH βοηθάει στη διάβρωση, ενώ το υψηλό στην εξουδετέρωση της επιφάνειας του σιδήρου. Η οξείδωση των Fe⁰ στα υδατικά διαλύματα απελευθερώνει υδρολύξια και αυξάνει έτσι το pH του διαλύματος. Αυτό είναι φανερό και από την παρακάτω αντίδραση 5.4 :



Πραγματοποιήθηκαν πειράματα κινητικής μελετώντας την επίδραση του pH σε τιμές pH 3.58, 4.65, 5.5, και 7.6.

Αξιολόγηση της αναγωγικής ικανότητας της R-nFe ανά κύκλο επαναχρησιμοποίησης

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα κινητικής 9 κύκλων επαναχρησιμοποίησης της R-nFe, με χρόνους ίσους με 120', 240', 360', 480', 600', 720', 840', και 960'. Έγινε εκφόρτιση και επανασύνθεσή της για κάθε κύκλο πειραμάτων. Μελετήθηκε η ικανότητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου και αξιολογήθηκε η αντοχή της.

Συνοπτικά, στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων, σταθερές και μεταβλητές.

Πίνακας 5.1 Πειραματικές συνθήκες λειτουργίας για την αξιολόγηση της αναγωγικής ικανότητας της R-nFe

Συνθήκες λειτουργίας	
Δοχεία πειραμάτων	Κωνικές φιάλες 500ml
Θερμοκρασία	25 °C
Ανάδευση	200rpm
Όγκος διαλύματος	100ml
pH διαλύματος	4.5
Χρόνος δειγματοληψίας (λεπτά)	30, 60, 90, 120
Πρώτη σειρά πειραμάτων	
Κοκκομετρικά κλάσματα	462.5 μm 388 μm 300 μm
Ποσότητα ρητίνης	20 g/L
Συγκέντρωση χρωμίου	20 mg/L
Δεύτερη σειρά πειραμάτων – Κοκκομετρικό κλάσμα 388 μm	
<i>Εξεταζόμενοι παράμετροι</i>	
Ποσότητα ρητίνης R-nFe:	20, 40, 60 g/L
Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου:	5, 10, 20 ppm / 0,10, 0,19, 0,38 mM
Στροφές ανάδευσης στον επωαστήρα:	50, 100, 200, 250rpm
Συγκέντρωση νανοσωματιδίων σιδήρου nZVI:	20%, 40%, 60%, 100%
Αλλαγή του pH:	3.58, 4.65, 5.5, 7.6
Αντοχή του R-nFe :	9 κύκλοι

Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα και αξιολόγηση

6.1. Χαρακτηρισμός της ρητίνης

Στον πίνακα 6.1 παρουσιάζονται οι ιδιότητες, όπως αναφέρονται από τον κατασκευαστή, από τη βιβλιογραφία, καθώς και αυτές που έχουν ήδη προσδιοριστεί εργαστηριακά στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Η ειδική επιφάνεια της ρητίνης ισούται με $33 \text{ m}^2/\text{g}$ και το μέγεθος των πόρων με $38,4 \text{ nm}$. σύμφωνα με το ποσοστό του θείου που αναφέρθηκε ότι υπάρχει στη συγκεκριμένη ρητίνη, το οποίο και αντιστοιχεί στις σουλφονικές λειτουργικές ομάδες της, γίνεται γνωστό πως η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων της ρητίνης αυτής ισούται με $4,18 \text{ meq}$ ανά g ξηρής ρητίνης (dR) ή με $2,45 \text{ meq}$ ανά g υγρής ρητίνης (wR). Η υγρασία προσδιορίστηκε ίση με 41.5% και η σωματιδιακή πυκνότητα ίση με 1.278 g/cm^3 .

Πίνακας 6.1 Ιδιότητες εμπορικής ρητίνης Amberlyst 15

	Από τον κατασκευαστή	Kun and Kunin, 1968; Kunin et al, 1962	Εργαστηριακές Μετρήσεις
Όριο	120°C μέγιστη θερμοκρασία		
Τύπος Μήτρα	Μακροπορώδες Στυρενίου – διβινυλοβενζολίου		
Συνδέσεις	2%		
Λειτουργική ομάδα	Σουλφονικό οξύ		
Λειτουργικό pH	1-14		
Μέγεθος σωματιδίων	$\leq 300 \mu\text{m}$		$\leq 1000 \mu\text{m}$
Υγρασία		49%	41.5%
Σκελετική πυκνότητα		1.513 g/cm^3	
Σωματιδιακή πυκνότητα (λήκυθος)			1.278 g/cm^3
Φαινόμενη πυκνότητα (κλίνης)		0.982 g/cm^3	1.08 g/cm^3
Μέγεθος πόρων		28.8 nm	16.1 nm
Ειδική επιφάνεια, BET			$32.12 \text{ m}^2/\text{g}$
S% (dry Resin)		13.8%	13.39%
Ικανότητα ανταλλαγής			2.45 meq/g wR

6.2. Σύνθεση ρητίνης R-nFe

Στο πρώτο στάδιο σύνθεσης της ρητίνης, R-Fe, χρησιμοποιήθηκε ποσότητα σιδήρου, η οποία αντιστοιχεί στο 60% της μέγιστης ιοντοανταλλακτικής ικανότητας της ρητίνης. Μετά από τα πειράματα παρτίδας που διεξήχθησαν, μετρήθηκε η ποσότητα του Fe(III) που παρέμεινε στη ρητίνη και βρέθηκε ίση με $27,46 \text{ mg/g}$ (wR) ή αλλιώς με $0,49 \text{ mmol/g}$ (wR). Τα $27,46 \text{ mg/g}$ (wR) αναφέρονται στον μέσο όρο των τιμών

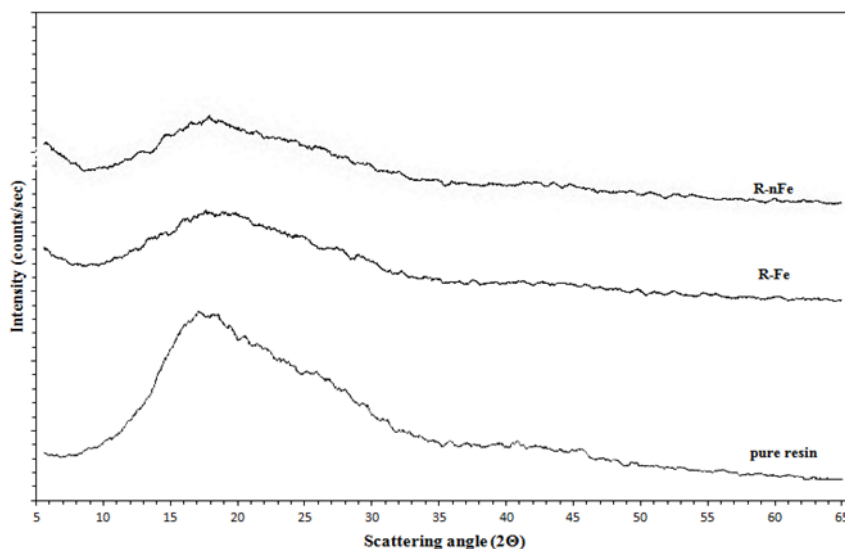
που μετρήθηκαν, εφόσον τα πειράματα έγιναν εις διπλούν. Αντίστοιχα, στο δεύτερο στάδιο σύνθεσης, R-nFe, φαίνεται ότι στους κόκκους της ρητίνης παραμένει τελικά όλος ο σίδηρος. Έτσι, στον Πίνακα 6.2. παρουσιάζεται συνοπτικά η ποσότητα του προσροφημένου Fe ανά γραμμάριο υγρής ρητίνης, η οποία και υπολογίζεται από την παραμένουσα συγκέντρωση του σιδήρου στο διάλυμα FeCl₃ με τη ρητίνη.

Πίνακας 6.2 Η ποσότητα του προσροφημένου σιδήρου που συγκρατήθηκε από τη ρητίνη και στα δυο στάδια της σύνθεσης.

	<i>mg Fe/g (wR)</i>	<i>mmol Fe/g (wR)</i>
Στάδιο 1^ο (R-Fe)	27,46	0,49
Στάδιο 2^ο (R-nFe)	26,04	0,47

6.2.1. Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στο παρακάτω σχήμα 6.1 φαίνεται το ακτινογράφημα με περιθλασιμετρία ακτίνων X της ρητίνης σε όλα τα στάδια της σύνθεσής της, δηλαδή στη ρητίνη ως έχει (pure resin), στην R-Fe και στην R-nFe. Δεν παρατηρείται κάποια φανερή μεταβολή του ακτινοδιαγράμματος κατά την προσρόφηση του Fe(III) και την προσκόλληση του νανοσιδήρου στη μήτρα της ρητίνης. Ωστόσο δεν ανιχνεύεται η χαρακτηριστική κορυφή του στοιχειακού σιδήρου, Fe(0), σε $2\theta = 44.9^\circ$ στο ακτινογράφημα της ρητίνης R-nFe.

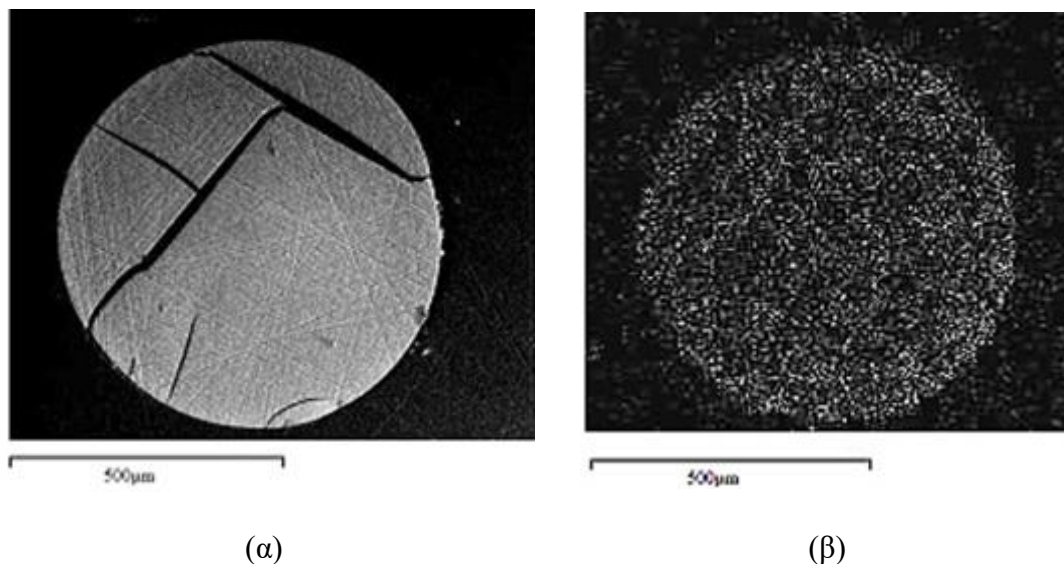


Σχήμα 6.1 Ακτινογράφημα XRD της pure resin, της R-Fe και της R-nFe

6.2.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Στο σχήμα 6.2 (α) παρουσιάζεται μία τομή ενός σφαιριδίου R-nFe, όπως παρατηρείται στο SEM. Η τομή της επιφάνειας του σφαιριδίου πραγματοποιήθηκε με τον εγκυβωτισμό του δείγματος σε επωξική ρητίνη και την λείανση της επιφάνειας αυτής. Η ποσοτική ανάλυση σε Fe με την ανάλυση EDS παρουσιάζεται στο σχήμα

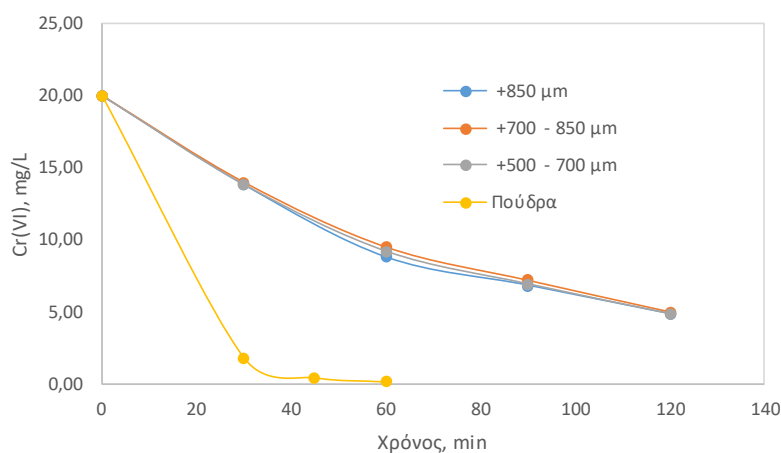
6.2 (β). Η κατανομή του σιδήρου είναι σχεδόν ομοιόμορφη σε ολόκληρη την τομή, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο στοιχειακός σίδηρος Fe(0) παραμένει ομοιόμορφα διασκορπισμένος στο εσωτερικό των σφαιριδίων της ρητίνης, μετά το στάδιο της αναγωγής με το εκχύλισμα του πράσινου τσαγιού. Σύμφωνα με την μελέτη των Fu et al., (2013), στην οποία παρασκευάστηκε νανοσίδηρος με τη χρήση βορουδριδίου του νατρίου σε ρητίνη, ανέφεραν ότι ο νανοσίδηρος προσκολλήθηκε στην επιφάνεια των σφαιριδίων της ρητίνης και όχι στο εσωτερικό τους.



Σχήμα 6.2.: (α) Τομή σφαιριδίου ρητίνης R-nFe με τη χρήση του SEM, (β) χαρτογράφηση περιεχόμενου Fe με βάση την ανάλυση EDS

6.3. Κινητική απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου στα διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα

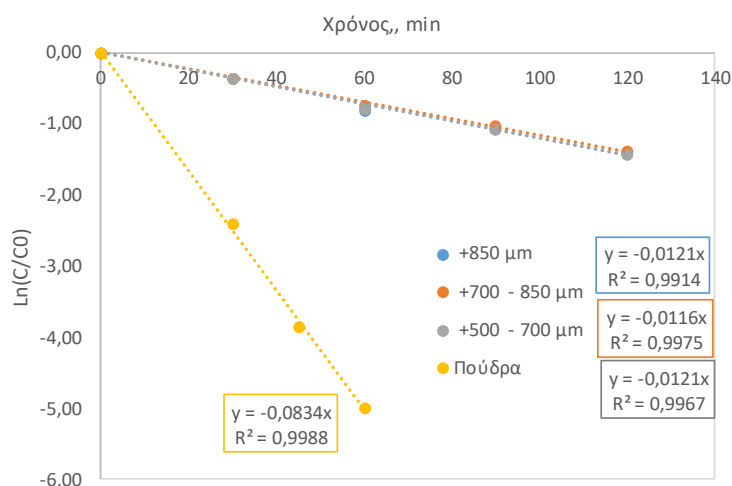
Οι δοκιμές αναγωγής στα διαφορετικά κοκκομετρικά κλάσματα πραγματοποιήθηκαν με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 20mg/l και με σταθερή τιμή pH ίση με 6. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.3.



Σχήμα 6.3: Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου για τα διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα

Παρατηρείται ότι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου για τα κοκκομετρικά κλάσματα +850 μm , +700-850 μm και +500-700 μm είναι παρόμοια με ελάχιστες αποκλίσεις. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με τον ενσωματωμένο νανοσίδηρο στη πούδρα διαφέρει με τα μεγαλύτερα κοκκομετρικά κλάσματα και είναι πιο αποτελεσματική. Αυτό γίνεται αντιληπτό αφού μέσα στα 60 πρώτα λεπτά των πειραμάτων έχει καταναλωθεί το 100% του χρωμίου, ενώ αντίθετα στα υπόλοιπα κοκκομετρικά κλάσματα περίπου το 50%.

Στο Σχήμα 6.4 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα με τις τιμές $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ ως προς το χρόνο t .

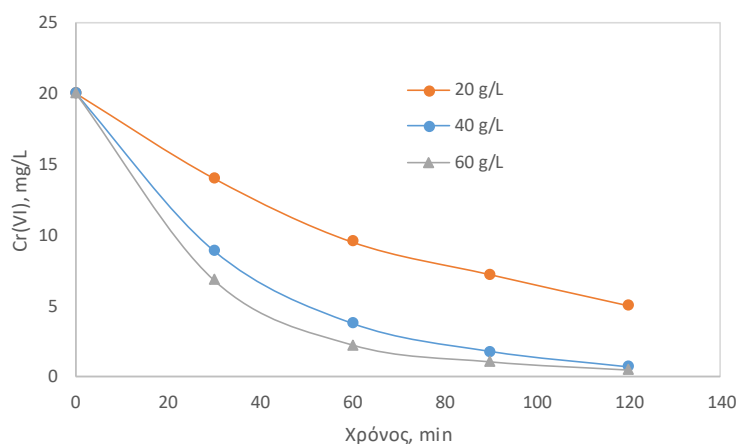


Σχήμα 6.4: Γραμμική παλινδρόμηση $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ συναρτήσει του χρόνου για τα διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 6.4 τα δεδομένα περιγράφονται με ικανοποιητική ακρίβεια από τις ευθείες γραμμές να διέρχονται από την αρχή των αξόνων. Ο συντελεστής συσχέτισης R^2 που προκύπτει με γραμμική παλινδρόμηση των ελαχίστων τετραγώνων κυμαίνεται από 0,991 έως 0,999, τιμή κοντά στη μονάδα. Αντίστοιχα, η κινητική σταθερά έχει μια τιμή περίπου ίση με $0,0120\text{min}^{-1}$ για τα τρία πρώτα κλάσματα, ενώ διαφέρει κατά πολύ για την περίπτωση της πούδρας που φαίνεται από το σχήμα να ισούται με $0,0834\text{min}^{-1}$, γεγονός που υποδηλώνει την μεγάλη ταχύτητα της αντίδρασης.

6.3.1 Επίδραση της ποσότητας της ρητίνης

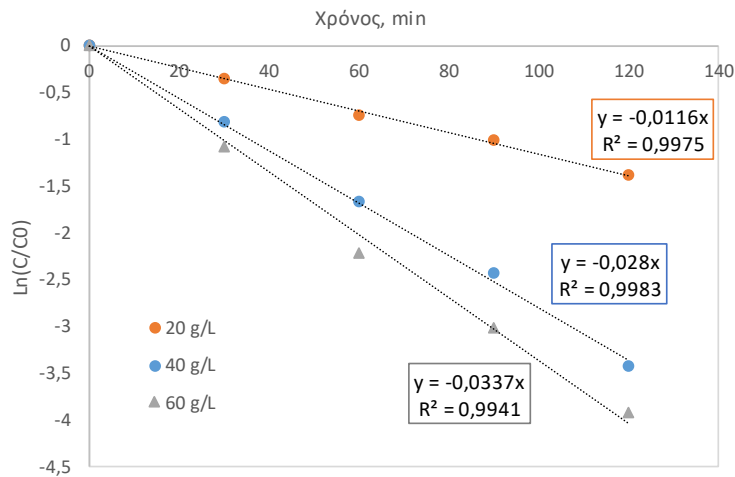
Στο Σχήμα 6.5. παρουσιάζεται η μείωση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του χρόνου σε διαφορετικές ποσότητες R-nFe.



Σχήμα 6.5: Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου στις διάφορες ποσότητες της ρητίνης

Σύμφωνα με το σχήμα 6.5 παρατηρείται ότι η αύξηση της ποσότητας της ρητίνης 20 g/L σε 40 g/L και 60g/L επιδρά θετικά στην αύξηση της αναγωγής της Cr(VI). Δεν παρατηρείται σημαντική αλλαγή στην ρυθμό αναγωγής του χρωμίου από 40g/L σε 60g/L. Αυτό είναι λογικό εφόσον η κύρια μεταβαλλόμενη παράμετρος για τη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων είναι η ποσότητα του nZVI, η οποία είναι διαθέσιμη για την αναγωγή του Cr(VI). Όσο μεγαλύτερη ποσότητα ρητίνης χρησιμοποιηθεί τόσο μεγαλύτερη θα είναι και συγκέντρωση του nZVI, οπότε και η συγκέντρωση του Cr(VI) θα ελαττωθεί πιο γρήγορα. Συνεπώς παρατηρείται ότι, το ποσοστό αναγωγής στα 20,40,60 g/L είναι 75%, 97% και 98% αντίστοιχα. Αυτό γίνεται επίσης αντιληπτό από το σχήμα 7.5, όπου για ποσότητα ρητίνης ίση με 40 και 60g/L η τελική συγκέντρωση χρωμίου φαίνεται να τείνει στο μηδέν.

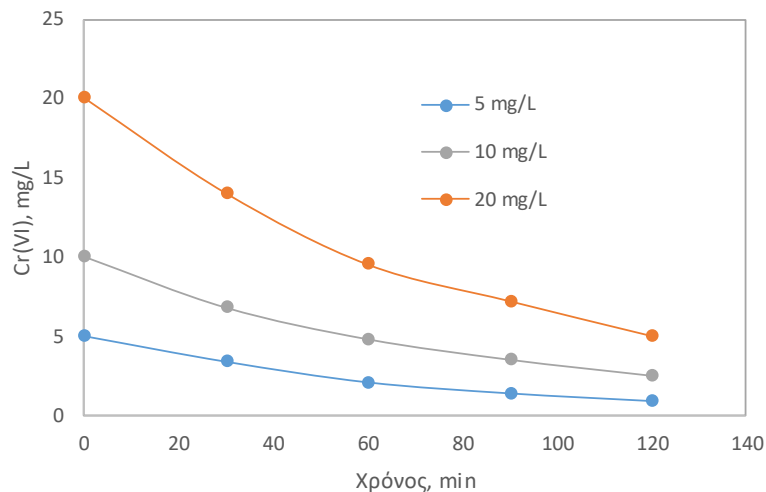
Στο σχήμα 6.6 δίνονται τα πειραματικά δεδομένα με διαφορετική ποσότητα ρητίνης σε διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ ως προς το χρόνο t για έλεγχο της ισχύος κινητικής πρώτης τάξης. Όπως φαίνεται στο σχήμα τα δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά από τη λογαριθμική σχέση. Ο συντελεστής συσχέτισης R^2 κυμαίνεται από 0,9941 έως 0,9983 δηλαδή βρίσκεται πολύ κοντά στη μονάδα. Επίσης στο συγκεκριμένο σχήμα παρουσιάζονται οι τιμές των κινητικών σταθερών k , για τα πειράματα που έγιναν με τη χρήση 40 και 60g/L ρητίνης σχεδόν να ταυτίζονται μεταξύ τους και να ισούνται με την τιμή $0,03\text{min}^{-1}$, ενώ αντίθετα όταν χρησιμοποιήθηκαν 20g/L ρητίνης η κινητική σταθερά της αντίδρασης υπολογίστηκε ίση με $0,01\text{min}^{-1}$. Είναι φανερό λοιπόν, πως με τη χρήση περισσότερων g ρητίνης στο λίτρο ο ρυθμός αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου αυξάνεται σημαντικά.



Σχήμα 6.6: Γραμμική παλινδρόμηση $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ συναρτήσεως του χρόνου, για τια διάφορες ποσότητες ρητίνης

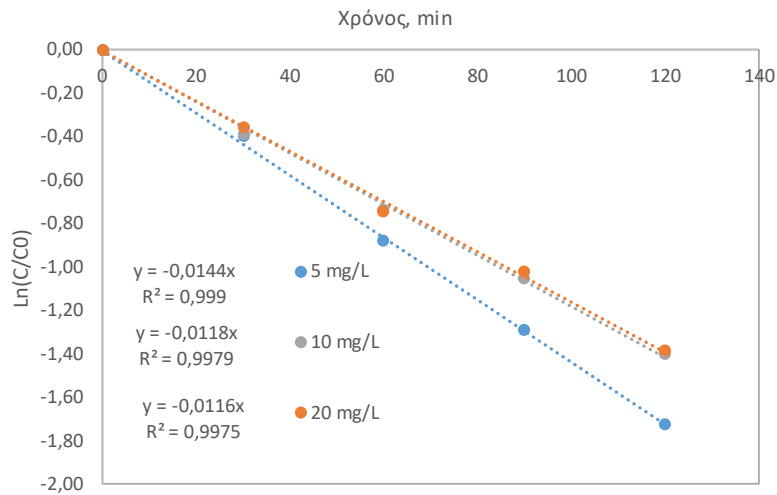
6.3.2. Επίδραση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI)

Στα συγκεκριμένα πειράματα μεταβλήθηκαν οι αρχικές συγκεντρώσεις του Cr(VI), ενώ όλες οι υπόλοιπες παράμετροι διατηρήθηκαν σταθερές. Στο Σχήμα 6.7 παρουσιάζεται η μείωση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου συναρτήσεως του χρόνου σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Σε χρόνο ίσο με 30 λεπτά για όλες τις αρχικές ποσότητες χρωμίου παρατηρείται 25% αναγωγή. Αντίθετα, για χρόνο ίσο με 120 λεπτά και αρχική συγκέντρωση 20mg/L, η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι 75%, για αρχική συγκέντρωση 10mg/L η αναγωγή είναι 76% και για αρχική συγκέντρωση 5mg/L η αναγωγή είναι 82%.



Σχήμα 6.7: Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσεως του χρόνου με μεταβαλλόμενη αρχική συγκέντρωση Cr(VI)

Οι τιμές της κινητικής k για τα πειράματα με αρχικές συγκεντρώσεις 5, 10 και 20 mg/L είναι ίσες με $0,0012 \text{ min}^{-1}$. Από το σχήμα 7.8 παρατηρείται ότι και οι τρεις συντελεστές συσχέτισης R^2 είναι ίδιοι και πολύ κοντά στη μονάδα, ίσοι με 0,99.



Σχήμα 6.8. Γραμμική παλινδρόμηση $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ συναρτήσει του χρόνου, με μεταβαλλόμενη αρχική συγκέντρωση Cr(VI)

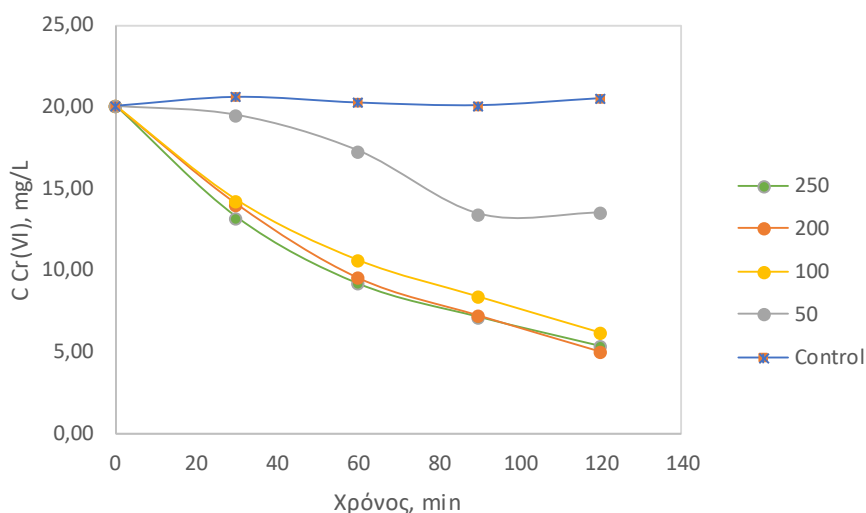
Η αναγωγή του Cr(VI) μπορεί να περιγραφεί με τον κινητικό νόμο πρώτης τάξης συναρτήσει του χρωμίου με ικανοποιητική ακρίβεια σε όλα τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Ο κινητικός νόμος μπορεί να εκφραστεί από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$-\frac{dC_{Cr(VI)}}{dt} = k_1 \cdot C_{Cr(VI)} \quad (6.1)$$

$$\ln\left(\frac{C_{Cr(VI)}}{C_{Cr(VI),0}}\right) = -k_1 \cdot t \quad (6.2)$$

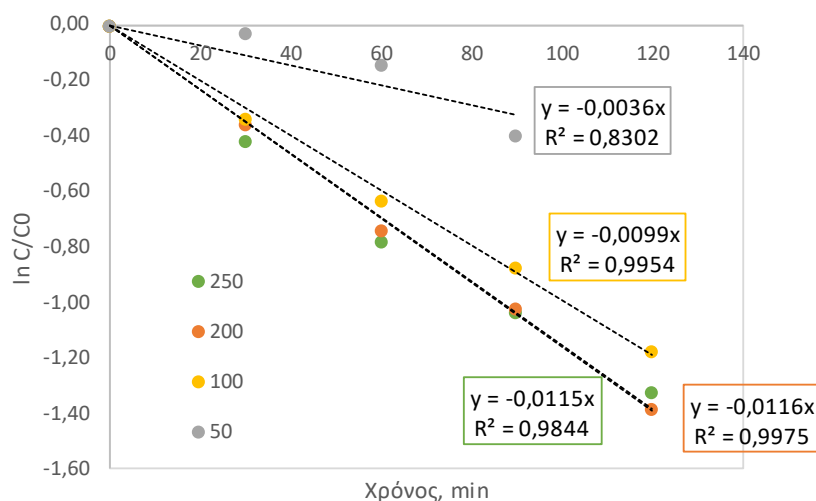
6.3.3. Επίδραση των στροφών ανάδευσης

Μια σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε αυξάνοντας το ρυθμό ανάδευσης από 50 έως 250rpm. Η εξέλιξη της συγκέντρωσης του Cr(VI) με διαφορετικό ρυθμό ανάδευσης απεικονίζεται στο Σχήμα 6.9.



Σχήμα 6.9 Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου με μεταβαλλόμενη ταχύτητα ανάδευσης.

Παρατηρείται ότι για ρυθμό ανάδευσης ίσο με 50 rpm η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου μετά την πάροδο 120 λεπτών είναι 33%, ενώ για ρυθμό ανάδευσης από 100 έως 250 rpm είναι 69%, 75% και 73% αντίστοιχα. Στο παρακάτω σχήμα (6.10) παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα με διαφορετικές στροφές ανάδευσης σε διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ ως προς το χρόνο t .



Σχήμα 6.10. Γραμμική παλινδρόμηση $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ συναρτήσει του χρόνου με μεταβαλλόμενη ταχύτητα ανάδευσης.

Ο συντελεστής συσχέτισης R^2 , που προκύπτει με γραμμική παλινδρόμηση των ελαχίστων τετραγώνων κυμαίνεται από 0.984 έως 0.997, τιμή κόντα στην μονάδα. Η σταθερά k , υπολογίζεται από τη κλίση των ευθειών στο Σχήμα 6.10, και κυμαίνεται από 0,0036 έως 0,012 min^{-1} .

Παρατηρείται ότι με περισσότερες στροφές ανά λεπτό (250rpm), η κινητική δεν βελτιώνεται. Αυτό υποδηλώνει, ότι το βήμα της εξωτερικής διάχυσης δεν επηρεάζει

την κινητική πάνω από το ρυθμό ανάδευσης των 200 rpm. Για το λόγο αυτό διεξήχθησαν όλα τα πειράματα σταθερά στα 200 rpm

6.3.4. Επίδραση της συγκέντρωσης νανοσωματιδίων σιδήρου nZVI

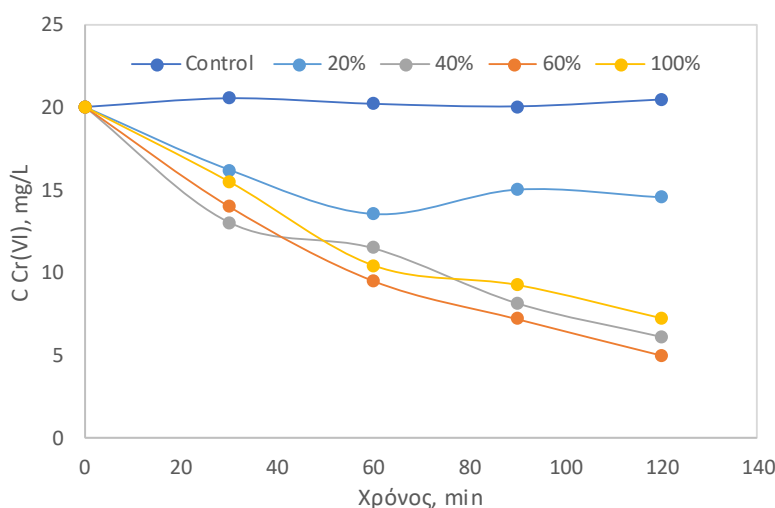
Στην συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων η κύρια μεταβαλλόμενη παράμετρος ήταν η ποσότητα φόρτισης της ρητίνης με nZVI, η οποία ήταν διαθέσιμη για την αναγωγή του Cr(VI) ανά λίτρο διαλύματος. Η παράμετρος αυτή είναι ουσιαστικά η συγκέντρωση του nZVI στην υδατική φάση C_{nFe} (εκφρασμένη σε mmol ανά λίτρο) και μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση 6.3.

$$C_{nFe} = \frac{C_{SnFe} * M_R}{V_L} \quad (6.3)$$

Όπου :

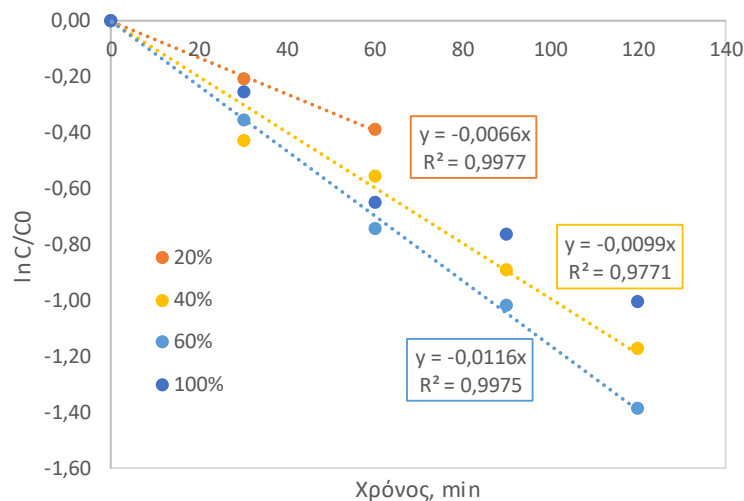
C_{SnFe} είναι το περιεχόμενο nZVI στη ρητίνη (mmol/g), M_R η ποσότητα της ρητίνης που αναμιγνύεται με το υδατικό διάλυμα (g), και V_L ο όγκος του διαλύματος Cr(VI) (L).

Στο σχήμα 6.11 παρουσιάζονται η εξέλιξη της συγκέντρωσης του Cr(VI) ανάλογα με τη φόρτιση της ρητίνης με nZVI. Ως 100% φόρτιση θεωρείται η μέγιστη ιοντοανταλλακτική ικανότητα της ρητίνης και ισούται με 27g/L. Παρατηρείται πως ενώ γενικά για φόρτιση 40%, 60% και 100% ο ρυθμός κατανάλωσης του Cr(VI) μειώνεται σχεδόν σταθερά, στην περίπτωση της φόρτισης με 20% ο ρυθμός φαίνεται να είναι συγκριτικά πιο μικρός.



Σχήμα 6.11 Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση nZVI

Στο σχήμα 6.12 οι κινητικές σταθερές εκφράζονται ως συνάρτηση της γραμμικής παλινδρόμησης $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ και του χρόνου. Το σχήμα 6.12 δείχνει ότι για φόρτιση 40% και 60% ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνει γραμμικά και έτσι η κινητική σταθερά k ισούται με $0,0099\text{min}^{-1}$ και $0,0116\text{min}^{-1}$ αντίστοιχα. Εξαίρεση αποτελεί η περίπτωση της ρητίνης που φορτίζεται με τη μέγιστη ποσότητα nZVI, δηλαδή με 27g/L.



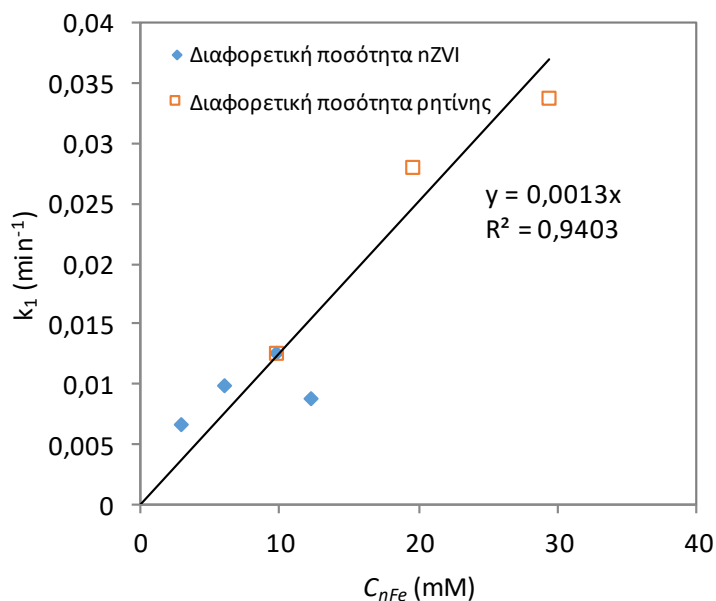
Σχήμα 6.12 Γραμμική παλινδρόμηση $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ συναρτήσει του χρόνου με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση nZVI

Στο Σχήμα 6.13, οι κινητικές σταθερές k_1 που υπολογίστηκαν από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικές δόσεις ρητίνης και με διαφορετική περιεκτικότητα nZVI στη ρητίνη σχεδιάστηκαν ως συνάρτηση του CnFe. Το σχήμα δείχνει ότι ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει σχεδόν γραμμικά με την ποσότητα nZVI ανά λίτρο διαλύματος. Εξάιρεση είναι η περίπτωση της ρητίνης που φορτίζεται με τη μέγιστη ποσότητα nZVI, δηλ. 0,61 mmol / g. Σε αυτό το πείραμα οι κινητικές ήταν σχετικά πιο αργές, υποδηλώνοντας ότι τα νανοδοματίδια σιδήρου έχουν μπλοκάρει μερικώς τους πόρους της ρητίνης. Οι τιμές k_1 συναρτήσει της συγκέντρωσης CnFe ικανοποιούν μια γραμμική σχέση, με συντελεστή συσχέτισης R^2 ίσο με 0,94. Η κλίση της ευθείας είναι ίση με $0,0013 \text{ mM}^{-1}\text{min}^{-1}$ και παριστάνει την κινητική σταθερά k_2 της δεύτερης τάξης, εάν ο κινητικός νόμος της αναγωγής Cr (VI) εκφράζεται σύμφωνα με την εξίσωση (6.4):

$$-\frac{dC_{Cr(VI)}}{dt} = k_2 \cdot C_{nFe} \cdot C_{Cr(VI)} \quad (6.4)$$

Από τις εξισώσεις (6.1) και (6.4) αποδεικνύεται ότι:

$$k_1 = k_2 \cdot C_{nFe} \quad (6.5)$$

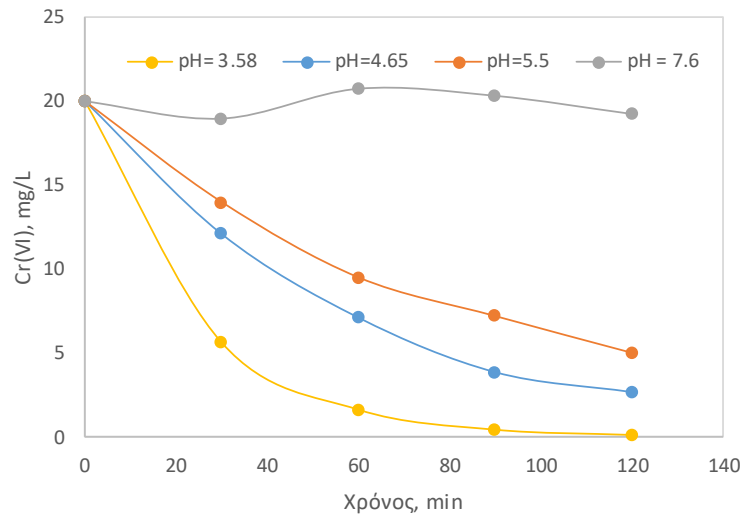


Σχήμα 6.13 Οι κινητικές σταθερές πρώτης τάξης k_1 (από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με μεταβλητές την φόρτηση της ρητίνης με nZVI και την ποσότητα της ρητίνης), σχεδιάστηκαν ως συνάρτηση της ποσότητας nZVI ανά λίτρο υδατικού διαλύματος (C_{nFe}).

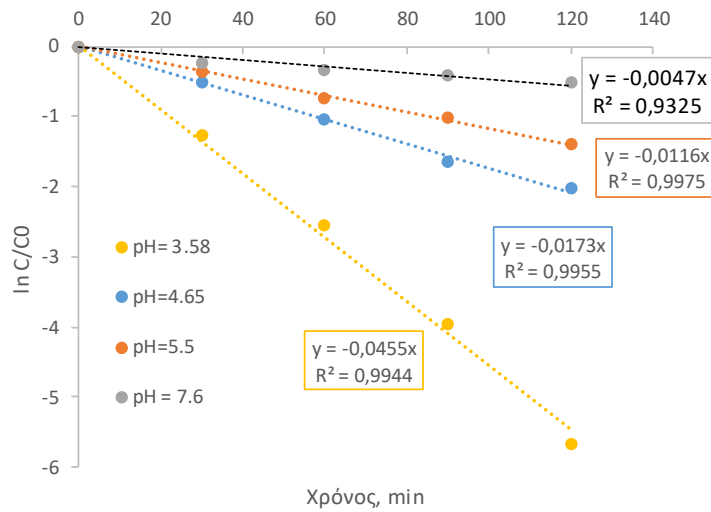
6.3.5. Επίδραση του pH

Για να μπορέσει να ρυθμιστεί κατάλληλα το pH, χρησιμοποιήθηκαν ρυθμιστικά διαλύματα. Για την ρύθμιση του pH κοντά στο 5 έγινε χρήση CH_3COOH και CH_3COONa , ενώ για την ρύθμιση pH κοντά στο 7 χρησιμοποιήθηκε το ρυθμιστικό διάλυμα TRIS (Trishydroxymethyl-aminomethone σε μορφή Na). Με σταθερές όλες τις υπόλοιπες παραμέτρους παρουσιάζεται η μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου στο Σχήμα 6.14. Παρατηρήθηκε ότι στα πρώτα 30 λεπτά, σε τιμή pH ίση με 4,65 και σε pH 5,5 η αναγωγή του Cr(VI) ήταν της τάξης του 25%-30%, ενώ αντίθετα σε pH ίσο με 3,58 η αναγωγή ήταν της τάξης του 75%. Μεγάλη διαφορά παρουσιάζει η αναγωγή στο pH=7,6 όπου ισούται ούτε με 5% από την αρχική συγκέντρωση. Σε αυτά τα 120 λεπτά η συγκέντρωση του χρωμίου φαίνεται να τείνει στο μηδέν στην περίπτωση που το pH ισούται με 3,58, ενώ για τα άλλα δυο pH που βρίσκονται κοντά στο 5, η τελική συγκέντρωσή του ισούται περίπου με 5mg/L.

Στο σχήμα 6.15 παρουσιάζονται οι κινητικές k και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 συναρτήσει του χρόνου. Όπως φαίνεται από το σχήμα τα δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά από τη λογαριθμική σχέση. Ο συντελεστής συσχέτισης κυμαίνεται από 0,9325 έως και 0,9975 για pH ίσο με 7.6 και 5.5 αντίστοιχα. Είναι φανερό ότι το pH = 3,58, το οποίο και παρουσιάζει τιμή κινητικής σταθεράς ίση με $k = 0,0455$ είναι εκείνο το οποίο προκαλεί πολύ γρηγορότερη αναγωγή Cr(VI) συγκριτικά με τις υπόλοιπες τιμές pH.



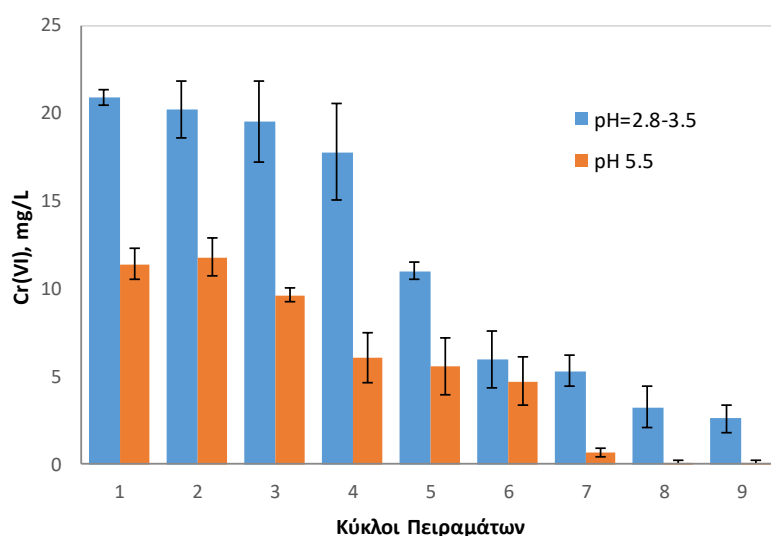
Σχήμα 6.14 Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου με μεταβαλλόμενο pH



Σχήμα 6.15 Γραμμική παλινδρόμηση $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ συναρτήσει του χρόνου με μεταβαλλόμενο pH

6.3.6. Μέτρηση της αντοχής του R-nFe

Για την αξιολόγηση της αντοχής της ρητίνης R-nFe πραγματοποιήθηκαν δοκιμές 9 κύκλων αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης, με σκοπό την αξιολόγηση της ικανότητας αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου. Οι δοκιμές αυτές περιλαμβάνουν την επαναλαμβανόμενη σύνθεση, χρήση σε δοκιμή αναγωγής εξασθενούς χρωμίου και εκρόφιση της R-nFe. Συγκεκριμένα ένας κύκλος περιλαμβάνει τη σύνθεση R-nFe (όπως έχει περιγραφεί σε παραπάνω ενότητα), δοκιμή αναγωγής διαλύματος Cr(VI) αρχικής συγκέντρωσης 20mg/L και ποσότητα ρητίνης 20g/L και τέλος την εκρόφιση της R-nFe με ανάμιξη της ρητίνης με διάλυμα HCl, 4N σε αναλογία S/L 1:100, ώστε να απομακρυνθεί ο προσροφημένος σίδηρος και τα μικτά υδροξείδια σιδήρου χρωμίου. Στη συνέχεια έλαβε χώρα εκ νέου ο κύκλος σύνθεσης νανοσωματιδίων σιδήρου, αναγωγής και εκρόφισης. Στο Σχήμα 6.16 παρουσιάζονται σε μορφή ιστογράμματος η απομάκρυνση του Cr(VI) συναρτήσει των κύκλων επαναχρησιμοποίησης της ρητίνης σε δύο διαφορετικές τιμές pH.



Σχήμα 6.16 Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει των 9 κύκλων πειραμάτων

Σε τιμές pH μεταξύ 2.8 και 3.5 η αναγωγή του χρωμίου στον πρώτο κύκλο είναι 100% ενώ στον ένατο κύκλο είναι μόλις 13,8%. Σε pH ίσο με 5.5 το ποσοστό απομάκρυνσης του Cr(VI) είναι στον πρώτο κύκλο ίσο με 57% ενώ στον έκτο κύκλο είναι 23% και στους επόμενους κύκλους είναι κοντά στο 1%.

7. Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρασκευάστηκε ένα νανοςύνθετο υλικό κατάλληλο για τον καθαρισμό ρυπασμένων νερών. Το υλικό αυτό αποτελείται από Fe(0) στο πορώδες της κατιονικής ρητίνης Amberlyst 15, R-nFe. Η σύνθεση του νανοςύνθετου υλικού έγινε με την χρήση μίας περιβαλλοντικά φιλικής τεχνολογίας. Στη παρούσα εργασία αξιολογήθηκε η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με τη χρήση του νανοςύνθετου υλικού σε δοκιμές παρτίδας και μελετήθηκε η κινητική της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου. Επίσης εξετάστηκε η δυνατότητα επανασύνθεσης και επαναχρησιμοποίησης του υλικού σε εννέα κύκλους δοκιμών. Για

τιμές pH μεταξύ 2.8 και 3.5 η αναγωγική ικανότητα του νανοσύνθετου υλικού είναι πάνω από 85% για 4 κύκλους δοκιμών.

Σύμφωνα με την ποσοτική ανάλυση σε Fe, με την ανάλυση EDS, ο στοιχειακός σίδηρος Fe(0) παραμένει ομοιόμορφα διασκορπισμένος στο εσωτερικό των σφαιριδίων της ρητίνης, μετά το στάδιο της αναγωγής με το εκχύλισμα του πράσινου τσαγιού.

Τα πειράματα παρτίδας έδειξαν ότι η αναγωγή του Cr (VI) ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως ως προς τη συγκέντρωση του Cr (VI).

Η μέγιστη αποτελεσματικότητά του ανιχνεύθηκε σε σχετικά ευρύ φάσμα με pH να κυμαίνεται από 3,5 έως 7,5.

Οι κινητικές σταθερές πρώτης τάξης k_1 (από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με μεταβλητές την φόρτωση της ρητίνης με nZVI και την ποσότητα της ρητίνης), σχεδιάστηκαν ως συνάρτηση της ποσότητας nZVI ανά λίτρο υδατικού διαλύματος (C_{nFe}). Ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει σχεδόν γραμμικά με την ποσότητα nZVI ανά λίτρο διαλύματος με εξαίρεση την περίπτωση της ρητίνης που φορτίζεται με τη μέγιστη ποσότητα nZVI, δηλ. 0,61 mmol / g.

8. Βιβλιογραφία

8.1. Ξενόγλωσσες

Aitken, R., Hankin, S., Ross, B., Tran, C.L., Stone, V., Fernandes, T.F., Donaldson, K., Duffin, R., Chaudhry, Q., Wilkins, T.A., Wilkins, S., Levy, L., Rocks, S., Maynard, A., 2009. EMERGNANO: a review of completed and near completed environmental, health and safety research on nanomaterials and nanotechnology.

Ashby M, Jones D., 1998, *Engineering Materials 2, An Introduction to Microstructures, Processing and Design*, Second edition, Pergamon Press.

Auffan, M., Achouak, W., Rose, J., Roncato, M-A., Chaneac, C., Waite, D.T., et al., 2008, Relation between the redox state of iron-based nanoparticles and their cytotoxicity toward *Escherichia coli*, *Environ. Sci. Technol.* 42(2008)6730-6735.

Babuponnusami A, Muthukumar K (2014) A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J Environ Chem Eng* 2:557–572. doi: 10.1016/j.jece.2013.10.011

Bardos P., Bone B., Elliott D., Hartog N., Henstock J., Nathanail P., 2011, A Risk/Benefit Approach to the Application of Iron Nanoparticles for the Remediation of Contaminated Sites in the Environment.

Bardos R. P., Bone, B. D., Boyle, R., Ellis, D., Evans, F., Harries, N. and Smith, J.W.N., 2011, Applying Sustainable Development Principles to Contaminated Land Management Using the SuRF-UK Framework'. *Remediation Journal*, Spring 2011, 77-100

Cheryl Bagley Thompson RN, PhD, Edward A, Panacek MD, MPH, *Air Medical Journal* 2006, Research study designs: Experimental and quasi-experimental

Crane R. A. and T. B. Scott, "Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology." *Journal of Hazardous Materials* 211,112-125, 2012

Crane R.A., Dickinson M., Popescu I.C., Scott T.B. (2011), Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water, *Water Res.* 45,2931–2942.

Dermatas, D. Chrysochoou M., Moon D.H., Grubb D.G., Wazne M., Christodoulatos C., 2006, Ettringite-induced heave in chromite ore processing residue (COPR) upon ferrous sulfate treatment, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 5786–5792.

Dermatas, D., Mpouras, A., Chrysochoou, M., Panagiotakis, I., Vatsaris, C., Linardos, N., Theologou, E., Boboti, N., Xenidis, A., Papassiopi, N., Sakellariou, L., 2014, Origin and concentration profile of chromium in a Greek aquifer, *Journal of Hazardous Materials*, In Press.

Elliott D.W., Zhang W. (2010), Field assessment of nanoscale biometallic particles for groundwater treatment, *Environ. Sci. Technol.* 35, 4922–4926

- Environmental Protection Agency (EPA), Health Assessment Document for Chromium, Final Report, Washington, D.C, 1985
- EPA (1986). Air quality criteria document for lead. Environmental Criteria and Assessment Office, US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina.
- Fu F, Ma J, Xie L, et al (2013) Chromium removal using resin supported nanoscale zero-valent iron. *J Environ Manage* 128:822–827. doi: 10.1016/j.jenvman.2013.06.044
- Fu FL, Dionysiou DD, Liu H (2014) The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *J Hazard Mater* 267:194–205. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.062
- Gheju M (2011) Hexavalent chromium reduction with zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems. *J. Water Air Soil Pollut* 222:103–148 doi 10.1007/s11270-011-0812-y
- Grieger K., Fjordbøge A., Hartmann N., Eriksson E., Bjerg P., Baun A. (2010), Environmental benefits and risks of zerovalent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: risk mitigation or trade-off. *J. Contam. Hydrol.* 118, 165–183.
- Harland C.E., "Ion exchange: Theory and practice" 2nd Edition, Royal Society of Chemistry, UK, 1994
- Hoch, Laura B., 2008, Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of hexavalent chromium." *Environmental science & technology* 42, 2600-2605.
- Hubicki, Z. and Kołodyńska, D. "Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods", 2012
- Hubicki, Z., Jakowicz, A., Łodyga, A. (1999) Application of the ions from waters and sewages, In: Adsorption and its applications in industry and environmental protection. Studies in surface science and catalysis, ed. A. Dąbrowski, Elsevier, Amsterdam, New York.
- IARC, Chromium (VI) compounds, "IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans", vol.100C, Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, Vol 100C, pp. 148-167, 2012
- J.C.D. Brand, J.H.Callomon, K.K.Innes, J.Jortner, S,Leach, D.H.Levy, A.J.Meter, I.M.Mills, C.B.Moore, C.S.Parmenter, D.A.Ramsay, K.Narahari, Rao, E.W.Schlag, J.K.G.Watson, R.N.Zare. *Journal of Molecular Spectroscopy* 1983, «The vibrational numbering of bands in the spectra of polyatomic molecules»
- Jan Busch, Tobias Meißner, Annegret Potthoff, Sascha E. Oswald. *Journal of Contaminant Hydrology* 2014, Transport of carbon colloid supported nanoscale zero-valent iron in saturated porous media

- Karn, B., Kuiken, T. and Otto, M., 2009, Nanotechnology and in situ remediation: A review of the benefits and potential risks, *Environmental Health Perspectives*, 117, 12, 1823-1831.
- Keane, E., Giulio, D.R.Di, 2010. Fate, Transport and Toxicity of Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) Used During Superfund Remediation, 2010, Masters project, Nicholas Sch. Environ. Duke University
- Keenan C. R. and Sedlak D.L. "Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen. "Environmental Science & Technology" 42(4), 1262-1267, 2008
- Kerekes, L., Hakl, J., Meszaros, S., Vad, K., Gurin, P., Kis-Varga, I., Uzonyi, I., Szabo, S., and Beke D., 2002, Study of magnetic relaxation in partially oxidized nanocrystalline iron, *Czechoslovak journal of physics* 52, pp. A89-A92.
- Kocur Chris M., Denis M. O'Carroll, Brent E. Sleep,"Impact of nZVI stability on mobility in porous media", *Journal of Contaminant Hydrology*, 2012
- Kotas J. Â, Z. Stasicka, "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation", Department of Inorganic Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena, KrakoÂw, Poland, 1999
- Li L., Fan M., Brown R.C., Van Leeuwen H.J., Wang J., Wang, W., Song Y. and Zhang P., 2006, Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 5, 405-431.
- Li XQ, Elliot DW, Zhang Wx. 2006. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Crit Rev Solid State*, 31:111–22.
- Li, H, CaO, H., Li, Y. and Zhang, Y. "Mass transport model of Cr(VI) through contaminated soil under the effect of external electric field". *Proceedings of International Symposium on EcoTopia Science 2007, ISETS07*, 919-925, 2007.
- Liu J, Gao X, Liu C, et al (2013) Adsorption properties and mechanism for Fe(III) with solvent impregnated resins containing HEHEHP. *Hydrometallurgy* 137:140–147. doi: 10.1016/j.hydromet.2013.06.002
- Logan B.E, Camesano T.A., DeSantis A.A., Unice K.M., Baygents J.C., Comment on "A method for calculating bacterial deposition coefficients using the fraction of bacteria recovered from laboratory columns" by Bolster et al., *Environ. Sci. Technol.* 33, 1316–1317, 1999
- Malterer, T., McCarthy, B. and Adams, R. (1996). Use of peat in waste treatment. *Mining Engineering* January, 53-56.
- Masciangioli T., Zhang W.X. (2003), Environmental technologies at the nanoscale, *Environ. Sci. Technol.* 37, 102–108.

- McLellan J. K. and Rock C. A. (1986) The application of peat in environmental pollution control: a review. *Int. Peat J.* 1, 1-14.
- Mohan D., Rittman J. C. U., “Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water”, *Journal of Hazardous Materials*, 2006
- Müeller N.C. Nowack, B., “Nano zero valent iron – The solution for water and soil remediation” Report of the Observatory NANO, 2010
- Mystrioti C., Sparis D., Papassiopi N., Xenidis A., Dermatas D., Chrysochoou M., Hexavalent chromium reduction with polyphenol-coated nano zero valent iron. 3rd Int. Conf. on Industrial and Hazardous Waste Management, Chania, Gr, Sep. 12-14, 2012.
- N.N.Greenwood, A.Earnshaw, *Chemistry of the Elements (Second Edition) 1997, Preface to the Second Edition*
- Naeim Ezzatahmedi, Godwin A. Ayokob, Graeme J. Miller, Robert Speightab, Cheng Yan, Jihong Lic, Shizhong Li, Jianxi Zhud, Yunfei Xia. *Chemical Engineering Journal* 2017, Clay-supported nanoscale zero-valent iron composite materials for the remediation of contaminated aqueous solutions: A review
- Nopphorn Chanthapona, Sudipta Sarkar, Pinit Kidkhunthod, Surapol Padungthonad. *Chemical Engineering Journal* 2018, Lead removal by a reusable gel cation exchange resin containing nano-scale zero valent iron
- Nowack B. (2008) Pollution prevention and treatment using nanotechnology. In: Krug H (ed) *Nanotechnology, vol 2, Environmental aspects*. Wiley-VCS, Weinheim, pp 1–15
- Nowack, B. and Bucheli, T.D., 2007, Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment’, *Environmental Pollution*, 150, 1, 5-22
- O’Carroll Denis, Brent Sleep, Magdalena Krol, Hardiljeet Boparai, Christopher Kocur. “Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation”, *AdvWaterResour*, 2012
- Papassiopi N., Gaitanarou Z., Xenidis A., “Stabilization of chromium in the form of mixed Fe(III)-Cr(III) hydroxides”, *Fresenius Environmental Bulletin*, Volume 21, No. 8b, pages 2399-2405, 2012
- Papassiopi, N., Pinakidou, F., Katsikini, M., Antipas, G.S.E., Christou, C., Xenidis, A., Paloura, E.C., 2014, A XAFS study of plain and composite iron (III) and chromium (III) hydroxides, *Chemosphere*, 111, pp. 169-176.
- Phenrat, T., Long, T.C., Lowry, G.V., Veronesi, B., 2009, Partial oxidation (“Aging”) and surface modification decrease the toxicity of nanoscaled zerovalent iron, *Environ. Sci. Technol.* **43** (2009) 195-200
- Pieter Vanelderen, Julie Vancauwenbergh, Bert F.Sels, Robert A.Schoonheydt. *Coordination Chemistry Reviews* 2013, Coordination chemistry and reactivity of copper in zeolites

- Pisanic T., Blackwell J., Shubayev V., Fiñones R., Jin S., 2007, Nanotoxicity of iron oxide nanoparticle internalization in growing neurons, *Biomaterials* 28, 2572-2581.
- Ponder SM, Darab JG (2000) Remediation of Cr (VI) and Pb (II) Aqueous Solutions Using Supported , Nanoscale Zero-valent Iron. 34:2564–2569. doi: 10.1021/es9911420
- Powell, R., Puls, R. Hightower, S., and Sabatini, D., 1995, Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Remediation. *Environmental Science and Technology* 29, 1913-1922.
- Rongbing Fu, Yingpin Yang, Zhen Xu, Xian Zhang, Xiaopin Guo, Dongsu Bi. *Chemosphere* 2015, The removal of chromium (VI) and lead (II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S-NZVI)
- Schrick B., Hydutsky B.W., Blough J.L., Mallouk T.E., “Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater”, *Chem. Mater.* 16, 2187–2193, 2004
- Scott T.B., “Inorganic nanoparticles for remediation, in: *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives*”, CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 393–441, 2011
- Seigneur, Ch. and Constantinou, E., 1995. “Chemical kinetics mechanism for atmospheric chromium”, *Environ. Sci. Technol.* Vol. 29, pp. 222-231.
- Shang, G., Yan, S., Tyagi, R., Surampalli, R., Zhang, T., 2009, Applications of nanomaterials in environmental science and engineering: review, *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage.* 13 (2009)110-119
- Shu Hung-Yee et al., “Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles”, 2007
- Shu Hung-Yee et. al., “Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of AcidBlue 113 azo dye solution”, 2010
- Stasinakis AS, Thomaidis NS, Mamais D, Lekkas TD., “Investigation of Cr(VI) reduction in continuous-flow activated sludge systems”. *Chemosphere*, 57(9): 1069-1077, 2004
- Stefaniuk, M., Oleszczuk, P., Ok, Y, S, 2015, Reviw on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications, *Chemical Engineering Journal* 287(2016)618-632
- Toli A, Chalastara K, Mystrioti C, et al (2016) Incorporation of zero valent iron nanoparticles in the matrix of cationic resin beads for the remediation of Cr(VI) contaminated waters. *Environ Pollut* 214:419–429.
- Toli A., Alexopoulou M., Mystrioti Ch., Xenidiw A., Papassiopi N., 2016b. Column tests for evaluating the remediation of Cr(VI) contaminated waters using resin supported nanoiron. Presented in the 13th International Conference on Protection and Restoration of the Environment, 3rd to 8th July, 2016 | Mykonos island, Greece

U.S. EPA 2008c; CLU-IN, 2009, Reduction of hexavalent chromium mediated by micro-and nanosized mixed metallic particles, Rivero.

U.S. EPA. 2008c., 2009, Office of Solid Waste and Emergency Response. Nanotechnology for Site Remediation Fact Sheet. Report number: EPA 542-F-08-009. Available at: <http://www.epa.gov/tio/download/remed/542-f-08-009.pdf>.

US EPA, 2009, Nanoparticle Field Studies Supplemental Material: DOI (<http://dx.doi.org/>), record: 10.1289/ehp.0900793.S1

Weast RC, Astle MJ, Beyer WH, eds., 1988, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69th Ed. (1988-1989). Chemical Rubber Company, Boca Raton, Florida.

Wiley J, Hepburn K, Levenspiel O (1964) Chemical Reaction Engineering

Xie B, Zuo J, Gan L, et al (2014) Cation exchange resin supported nanoscale zero-valent iron for removal of phosphorus in rainwater runoff. *Front Environ Sci Eng* 8:463–470. doi: 10.1007/s11783-013-0575-3

Yang Z., Zhang S., Liao Y., Li Q., Wu B., Wu R., 2012. “Remediation of Heavy Metal Contamination in Calcareous Soil by Washing with Reagents: A Column Washing”, *Procedia Environ. Sci.*, 16, pp. 778–785

Zhang X., Bai, R., Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules, *Journal of Colloid and Interface Science*, 264 (2003) 30–38

8.2. Ελληνόγλωσσες

Αιβαλιώτη Β. Μαρία, Διπλωματική Εργασία, «Μοντελοποίηση της ροής και της μεταφοράς στραγγισμάτων στην ακόροεστη και κορεσμένη ζώνη σε υπόγειο υδροφόρο. Εφαρμογή στο χώρο υγειονομικής ταφής Αμαρίου», 2003

Γιαννοπούλου Ιωάννα, Διδακτορική Διατριβή, “Ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων”, 2014

Δερματάς Δ., Χρυσοχόου Μ., Moon D.H, 2008. “Geoenvironmental Characterization to Assess Waste Stabilization/Solidification Treatment Performance and Sustainability”, *Geotechnics of Waste Management and Remediation*, ASCE, Geotechnical Special Publication, 177, pp. 660-667.

Κόλλιας Κώστας, Μεταπτυχιακή εργασία, “Μελέτη της αντίδρασης όξινων νερών μεταλλείου με επιφάνειες αργιλοπυριτικών και ανθρακικών ορυκτών”, 2008

Λεοντόπουλος Χαράλαμπος, Διδακτορική Διατριβή, «Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας ελληνικού μπετονίτη», 2012

Μ. Μήτρακας, Ε. Καπράρα, Κ. Συμεωνίδης Ν. Καζάκης Α. Ζουμπούλης Π. Σαμαράς Παρουσία εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) στο πόσιμο νερό της Ελλάδας- Εκτίμηση της προέλευσης του. 9ο ΠΕΣΧΜ. Αθήνα, 2013

Μελάς Αντώνιος, Διπλωματική Εργασία, «Διερεύνηση απομάκρυνσης και ανάκτησης Cr(VI) από υδατικά διαλύματα με τη μέθοδο εκχύλισης υγρού-υγρού», 2014

Μυστριώτη Χριστιάνα, Διδακτορική Διατριβή, “Σύνθεση και χρήση νανουλικών για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων”, 2014

Νυμφοδόρα Παπασιώπη επικ. καθηγήτρια, Ιωάννης Πασπαλιάρης καθηγητής, Αθήνα Μάιος 2008 , Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών

Ξανθοπούλου Θέμις - Δήμητρα, Διπλωματική Εργασία, “Παρασκευή Νανοσιδήρου από εκχυλίσματα βοτάνων και καρπών”, 2013

Σαμαράς, Πέτρος, “Παραγωγή, χαρακτηρισμός και προσροφητική ικανότητα ενεργών ανθράκων από ελληνικό λιγνίτη”, ΑΠΘ 1995

Τόλη Αικατερίνη, Απομάκρυνση χρωμίου από ρυπασμένα εδάφη με εφαρμογή ηλεκτροκινητικών μεθόδων. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2012

Τουρναβίτου Αφροδίτη, Διπλωματική Εργασία, “Η Ερυθρά ιλύς ως πρώτη ύλη σύνθεσης προσροφητικού υλικού σε νανο-κλίμακα, για την απομάκρυνση καδμίου από υδατικά διαλύματα”, 2014

Χαλαστάρα Κωνσταντίνα, Διπλωματική Εργασία, “Σταθεροποίηση νανοσιδήρου σε κατιονικές ρητίνες για περιβαλλοντικές εφαρμογές”, 2015

8.3 Ιστοσελίδες

<http://www.who.int/classifications/icd/en/GRNBOOK.pdf>

<http://press.ntua.gr/documents/xromio.pdf>

<http://users.uoa.gr/~thanost/iyf/2011-06-01/Chromium.pdf>

https://www.osha.gov/OshDoc/data_General_Facts/hexavalent_chromium.pdf

Παράρτημα

Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM): Η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM-Scanning Electron Microscopy), JEOL6380LV χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την μελέτη δειγμάτων ρητίνης, έτσι ώστε να επιτευχθεί ποιοτική χημική ανάλυση της ρητίνης στα διάφορα στάδια παραγωγής της.

Μέθοδος μέτρησης του εξασθενούς χρωμίου: Με σκοπό την μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος USEPA 7196a. Αναφέρεται στην προσθήκη διαλύματος 1,5-diphenylcarbazine στο προς μέτρηση διάλυμα, και κατόπιν τη μέτρηση του χρώματος με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου υπέρυθρου-ορατού Hitachi U-1100. Πιο συγκεκριμένα, τα βήματα που ακολουθήθηκαν στα εργαστηριακά πειράματα για τη μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου, έγινα με την εξής σειρά :

- Προσθήκη 1ml δείγματος σε ογκομετρική φιάλη των 10ml,
- Προσθήκη 1ml H₂SO₄ (1M) και 1ml NaH₂PO₄ (4M), με σκοπό την ρύθμιση του pH (< 2),
- Προσθήκη 0,2ml του διαλύματος 1,5-diphenylcarbazine (δείκτης χρώματος),
- Πλήρωση με απιονισμένο νερό (DI) μέχρι τη χαραγή της ογκομετρικής φιάλης,
- Αναμονή 15min μέχρι να σταθεροποιηθεί το χρώμα, και τέλος,
- Μεταφορά του διαλύματος σε κυψελίδες και μέτρηση στο UV-VIS σε μήκος κύματος 540nm.

Χημική ανάλυση με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF)

Η συγκεκριμένη τεχνική είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί με σκοπό την ανάλυση στερεών αλλά και υγρών δειγμάτων, κρυσταλλικών και μη. Κάποια τέτοια παραδείγματα είναι η ανάλυση κραμάτων, μεταλλευμάτων, ορυκτών, χρωστικών υλών, βιολογικών και πλαστικών υλικών σε μία κλίμακα συγκεντρώσεων από 100% μέχρι 10ppm. Η μέθοδος XRF επιλέγεται μεταξύ άλλων ιδιαίτερα στην περίπτωση κατά την οποία η ανάλυση με φασματομετρία εκπομπής δίνει οπτικά φάσματα με πολλές φασματικές γραμμές. Συγκριτικά με διάφορες μεθόδους ατομικής εκπομπής είτε ανόργανης φασματομετρίας μάζας, το όριο ανίχνευσης που επιτυγχάνεται με την XRF είναι μεγαλύτερο, ενώ όσο πιο ελαφριά είναι τα κύρια στοιχεία του δείγματος, τόσο καλύτερα μπορούν και να αναλυθούν τα βαρύτερα στοιχεία σε περιεκτικότητα ιχνών.

Η μέθοδος XRF ενδείκνυται όχι μόνο για τον ποιοτικό αλλά ταυτόχρονα και για τον ποσοτικό προσδιορισμό σχεδόν όλων των στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα. Στοιχεία με ατομικό αριθμό $Z \geq 20$ (Ca) είναι εύκολα στην ανίχνευση από την XRF, ενώ στοιχεία με $11 (\text{Na}) < Z < 20$ απαιτούν την χρήση κενού. Τέλος, για τα στοιχεία Be, C, N, O, F χρησιμοποιούνται ειδικοί κρύσταλλοι και υψηλό κενό. Για την ποσοτική ανάλυση των στοιχείων απαραίτητη είναι η μέτρηση της έντασης μίας ή και περισσότερων γραμμών ενός στοιχείου, προσδιορίζοντας τη συχνότητα των παλμών ν , με $\nu = N/t$, όπου N ο αριθμός των παλμών και t ο χρόνος μέτρησης. Λόγω του

γεγονότος ότι οι εντάσεις των γραμμών επηρεάζονται πολύ από τα κύρια στοιχεία του δείγματος (Matrix Effects), αναγκαία κρίνεται κατά την ποσοτική ανάλυση, η σύγκριση του δείγματος με ένα πρότυπο δείγμα, δυνατόν ίδιας σύστασης.

Υπάρχουν δύο τύποι οργάνων XRF, τα όργανα διασποράς μήκους κύματος (WD-XRF) και τα όργανα διασποράς ενέργειας (ED-XRF). Τα πρώτα χρησιμοποιούν κατάλληλους κρυστάλλους για να διαχωρήσουν το εκπομπόμενο από το δείγμα φάσμα ακτίνων X σε συγκεκριμένα μήκη κύματος πριν τα ανιχνεύσουν. Αντίθετα, τα δεύτερα χρησιμοποιούν έναν ανιχνευτή κατευθείαν για την επεξεργασία ολόκληρου του εκπομπόμενου φάσματος ακτίνων X σε κλίμακα ενεργειακής διασποράς. Στην παρούσα διπλωματική, η μέτρηση έγινε σε φασματοφωτόμετρο SPECTRO XEPOS, το οποίο και ανήκει στην κατηγορία των ED-XRF.

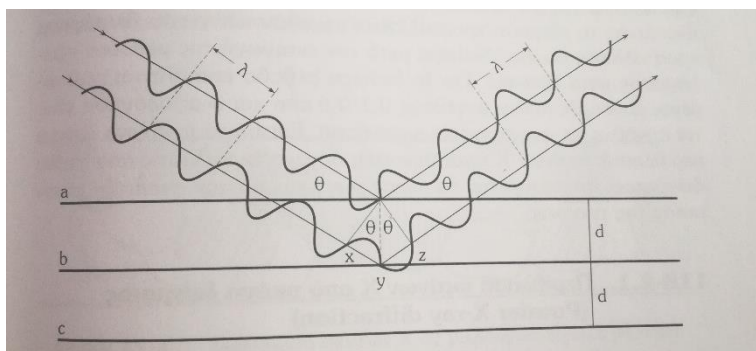


Σχήμα Παρατήματος 1: SPECTRO XEPOS

Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη (3D) διάταξη των ατόμων ή των μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό. Με την μέθοδο αυτή προκύπτει η κρυσταλλική δομή των υλικών, η οποία σε συνδυασμό με τη στοιχειακή ανάλυση δίνουν την ταυτοποίηση μίας ουσίας. Βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, με γνωστό μήκος κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας X, σύμφωνα με το νόμο του Bragg (εξίσωση 1) :

$$n\lambda = 2d * \sin\theta \quad (1)$$



Σχήμα Παρατήματος 2 : *Περίθλαση ακτίνων X από έναν κρύσταλλο*

Μέσω του προσδιορισμού των κρυσταλλικών επιπέδων d που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση πετυχαίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από τη μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μια επιλεγμένη γωνία θ γίνεται η ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης. Οι παράλληλες ακτίνες X μήκους κύματος λ προσπίπτουν σε έναν κρύσταλλο ($d =$ απόσταση κρυσταλλικών επιπέδων) σε μια γωνία θ . Το πρώτο κύμα ακτίνων X σκεδάζεται λόγω της ελαστικής πρόσκρουσης με τα άτομα του πρώτου κρυσταλλικού επιπέδου (a). Το περιθλώμενο κύμα έχει το ίδιο μήκος κύματος και ανακλάται με την ίδια γωνία θ . Το ίδιο συμβαίνει στο επόμενο και μεθεπόμενο κρυσταλλικό επίπεδο, αλλά οι ακτίνες X που ανακλώνται από το δεύτερο κρυσταλλικό επίπεδο (b) έχουν να διανύσουν μια μεγαλύτερη απόσταση $xyz = 2d * \sin\theta$ σε σύγκριση από του 1^{o} κρυσταλλικού επιπέδου. Οι ακτίνες X που ήταν σε φάση πριν την ανάκλαση, δεν θα είναι οπωσδήποτε σε φάση μετά την ανάκλαση και η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας θα είναι σχεδόν μηδενική. Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας θα είναι διαφορετική του μηδενός, μόνον όταν η διαφορά της απόστασης xyz είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος ($xyz = n\lambda$).

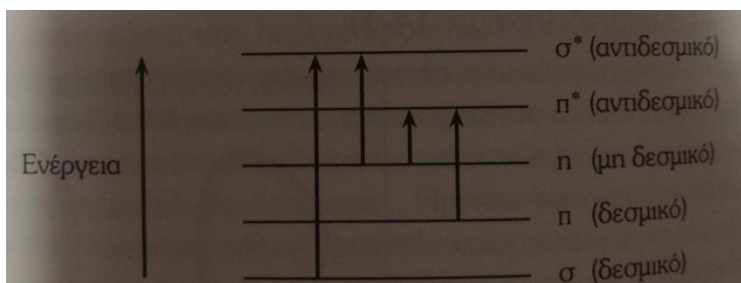
Για την επίτευξη της ποιοτικής ανάλυσης του δείγματος χρησιμοποιούνται ειδικά λογισμικά του οργάνου, με τη βοήθεια των οποίων συγκρίνονται οι πειραματικές κορυφές με αποθηκευμένα φάσματα κόνεων PDF (Powder Diffraction Files). Αντίστοιχα, η ποσοτική ανάλυση γίνεται με τη βοήθεια της μεθόδου προσθήκης του αναλυτή στο δείγμα. Σε μια καθορισμένη γωνία 2θ , η οποία φανερώνει ως επί το πλείστον τη μεγαλύτερη σε ένταση κορυφή της κρυσταλλικής ένωσης, σταθεροποιείται το γωνιόμετρο και προσμετρούνται οι παλμοί πριν και μετά την προσθήκη. Οι συγκεντρώσεις που μπορούν να προσδιορισθούν με τη μέθοδο XRD πρέπει να είναι πάνω από 1%, αν και με πιο εξελιγμένους ανιχνευτές στερεάς κατάστασης, λόγω του μικρού τους θορύβου, ανιχνεύονται συγκεντρώσεις της τάξης του 0,1%, ανάλογα πάντα με το δείγμα.

Η συγκεκριμένη μέθοδος θεωρείται μη καταστροφική και χρησιμοποιείται τόσο στον ερευνητικό όσο και στο βιομηχανικό χώρο, δίνοντας λεπτομερείς πληροφορίες για τη δομική και τη χημική σύσταση των ενώσεων. Χρησιμεύει ουσιαστικά στην ταυτοποίηση (ποιοτική ανάλυση) μεμονομένων ή πολλαπλών κρυσταλλικών φάσεων σε ένα άγνωστο δείγμα, στην ποσοτική ανάλυση γνωστών κρυσταλλικών φάσεων σε ένα μείγμα, στην κρυσταλλογραφία, στην ανάλυση σε μη κανονικές συνθήκες

περιβάλλοντος, στην ανάλυση επιφανειών και λεπτών υμενίων, και τέλος στην ανάλυση της υφής ενός υλικού.

Υπεριώδης και ορατή φασματομετρία (UV-Vis)

Στην UV-Vis φασματομετρία απορροφάται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία από 190-800 nm από τα μόρια μιας διαλυμένης ουσίας, τα οποία υφίστανται ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 3.



Σχήμα Παρατήματος 3: Ενεργειακό διάγραμμα ηλεκτρονιακών μοριακών τροχιακών

Για αυτό η μέθοδος αυτή ονομάζεται και μοριακή φασματομετρία απορρόφησης, σε αντίθεση με την ατομική φασματομετρία απορρόφησης (AAS), κατά την οποία τα άτομα απορροφούν την εκπεμπόμενη ακτινοβολία από την πηγή διέγερσης. Τα ορατά και υπεριώδη φάσματα μιας ένωσης δεν είναι εκείνα που μπορούν να χαρακτηρίσουν το μόριο ως σύνολο, αλλά είναι ικανά να δώσουν πληροφορίες για ορισμένες ομάδες ατόμων μέσα στο μόριο. Έτσι, οι διάφορες ενώσεις που έχουν αυτές τις ομάδες ατόμων μπορούν να μετρηθούν ποσοτικά με την μέθοδο της φασματομετρίας UV-Vis και με μεγάλη ακρίβεια σύμφωνα με τον νόμο του Lambert-Beer.

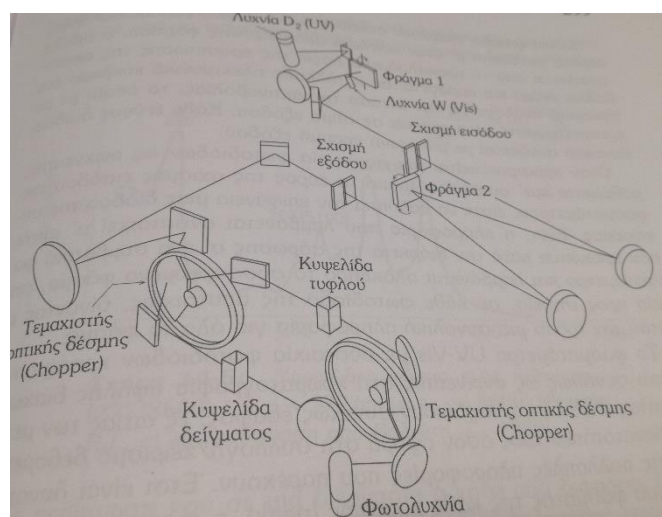
$$A = \ln \frac{I_0}{I} = \ln \frac{1}{I} = \varepsilon * b * c \quad (3)$$

Στο υπεριώδες φάσμα διακρίνουμε δύο περιοχές, το εγγύς υπεριώδες (400-190 nm) και το άπω υπεριώδες (190-100 nm). Οι ομάδες ατόμων που είναι υπεύθυνες για την απορρόφηση στο εγγύς υπεριώδες ονομάζονται χρωμοφόρες ή αυξόχρωμες ομάδες. Στην ορατή περιοχή του φάσματος τα φαινόμενα της απορρόφησης και ανάκλασης ή εκπομπής της ακτινοβολίας από διάφορες ενώσεις γίνονται αντιληπτά από το ανθρώπινο μάτι, δηλαδή το δείγμα παρουσιάζεται στον παρατηρητή ως έγχρωμο. Λαμβάνεται όμως υπόψιν ότι το μάτι βλέπει μόνο το συμπληρωματικό χρώμα της ένωσης που απορροφά, δηλαδή το ποσοστό της ακτινοβολίας η οποία ανακλάται και όχι απορροφάται. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθεται για την ορατή περιοχή του φάσματος, το χρώμα μίας ένωσης, το οποίο προκύπτει από το φάσμα απορρόφησης και το συμπληρωματικό της χρώμα και γίνεται αντιληπτό από το μάτι του παρατηρητή.

Πίνακας Παρατήματος 1: Ορατή περιοχή φάσματος για το χρώμα μίας ένωσης

Περιοχή μήκους κύματος (nm)	Χρώμα (φάσμα απορρόφησης)	Συμπληρωματικό χρώμα (αντιληπτό στο μάτι)
400 – 435	Ιώδες	Κίτρινο / πράσινο
435 – 480	Μπλε	Κίτρινο
480 – 490	Πράσινο / μπλε	Πορτοκαλί
490 – 500	Μπλε / πράσινο	Κόκκινο
500 – 560	Πράσινο	Κόκκινο / ιώδες
560 - 580	Κίτρινο / πράσινο	Ιώδες
595 – 610	Πορτοκαλί	Πράσινο / μπλε
610 – 680	Κόκκινο	Μπλε / πράσινο
680 - 700	Κόκκινο / ιώδες	Πράσινο

Τα φασματόμετρα UV-Vis είναι ως επί το πλείστον διπλής δέσμης και χρησιμοποιούν 2 πηγές ακτινοβολίας, μια για την υπεριώδη περιοχή (λυχνία δευτερίου) και μια για την ορατή περιοχή (λυχνία βολφραμίου). Στην εικόνα 4 παρουσιάζεται ένα φασματόμετρο μοριακής απορρόφησης UV-Vis, διπλής δέσμης, με δυνατότητα μέτρησης από 190-900 nm.



Σχήμα Παρατήματος 4: Φασματόμετρο μοριακής απορρόφησης UV-Vis (Varian)