



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

## Αξιοποίηση προϊόντων νανοσιδήρου για τον καθαρισμό ρυπασμένων υδάτων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΓΓΕΛΙΚΗ Ι. ΔΕΛΛΑ

Επιβλέπουσα: Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Καθηγήτρια.

Αθήνα 2019



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

## Αξιοποίηση προϊόντων νανοσιδήρου για τον καθαρισμό ρυπασμένων υδάτων

### ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΓΓΕΛΙΚΗ Ι. ΔΕΛΛΑ

Επιβλέπουσα: Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Καθηγήτρια.

**Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις /03/2019.**

Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π ..... (Υπογραφή)

Άνθιμος Ξενίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π ..... (Υπογραφή)

Ιωάννης Πασπαλιάρης, Καθηγητής Ε.Μ.Π ..... (Υπογραφή)

Αθήνα , Μάρτιος 2019

Copyright © Αγγελική Ι. Δέλλα, 2019

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

## Πρόλογος

---

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας του τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου την περίοδο Μάρτιος 2018 – Φεβρουάριο 2019 με θέμα:

### *‘Αξιοποίηση προϊόντων νανοσιδήρου για τον καθαρισμό ρυπασμένων υδάτων’*

Στο σημείο αυτό αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους οι οποίοι συντέλεσαν στην πραγμάτωση της διπλωματικής μου εργασίας και να εκφράσω την βαθύτατη ευγνωμοσύνη μου στην επιβλέπουσα καθηγήτριά μου κ. Νυμφοδώρα Παπασιώπη για την πολύτιμη καθοδήγηση της, την εμπιστοσύνη και εκτίμηση που μου έδειξε.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς την Διδάκτορα Χριστιάνα Μυστριώτη καθώς και την υποψήφια Διδάκτορα Αικατερίνη Τόλη που μου συμπαραστάθηκαν ηθικά και ήταν δίπλα μου σε όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου διατριβής. Με τις χρήσιμες συμβουλές τους και την τεράστια υπομονή τους, μου παρείχαν πολύτιμη βοήθεια για την ολοκλήρωσή της. Επιπλέον, θα ήθελα να τους εκφράσω ένα ακόμη ευχαριστώ για την ανεκτίμητη βοήθειά τους κατά τη διεξαγωγή του εργαστηριακού μέρους της διπλωματικής μου.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο και ειλικρινές ευχαριστώ σε όλους τους δικούς μου ανθρώπους και ιδιαίτερα στην οικογένεια μου για την υποστήριξη και τη συμπαράστασή τους, καθώς και για τη δυνατότητα που μου έδωσαν να πραγματοποιήσω τις σπουδές μου. Ευχαριστώ από καρδιάς τον καθένα ξεχωριστά για την συνεχή πνευματική, ηθική και υλική υποστήριξη που μου προσέφεραν καθ’ όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Αγγελική Ι. Δέλλα

## Περίληψη

Η παρουσία ιόντων βαρέων μετάλλων στο φυσικό περιβάλλον, όπως το Cr(VI) και το Ni έχει επιφέρει μεγάλη περιβαλλοντική ανησυχία, λόγω της τοξικότητάς τους αλλά και των δυσμενών τους επιπτώσεων σε ολόκληρο το οικοσύστημα. Η απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων από ύδατα πραγματοποιείται συχνά μέσω τεχνικών προσρόφησης. Στην περίπτωση όμως του Cr(VI) προτιμώνται μέθοδοι χημικής αναγωγής, διότι το χρώμιο στην τρισθενή μορφή του, Cr(III), δεν είναι τοξικό και καταβυθίζεται στην μορφή υδροξειδίων. Ως αναγωγικό μέσο, χρησιμοποιείται συχνά ο στοιχειακός σίδηρος και μάλιστα σε νανοκλίμακα, λόγω της μεγάλης δραστηριότητας των νανοδομημένων σιδηρών. Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι η δραστηριότητα του νανοσιδήρου βελτιώνεται όταν συνδυάζεται με ένα προσροφητικό μέσο. Στην παρούσα διπλωματική εργασία ως προσροφητικό υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε καολίνη (K) και ως αναγωγικό μέσο στοιχειακός νανοσίδηρος (nZVI). Τα κύρια στάδια της παραγωγής του νανοδομημένου υλικού K-nZVI περιλάμβαναν ανάμιξη του καολίνης με διάλυμα FeCl<sub>3</sub> και αναγωγή του Fe(III) σε στοιχειακό με χρήση βοροϋδριδίου του Na. Ανάλυση του υλικού με XRF έδειξε μειωμένα ποσοστά διοξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>), και οξειδίου του αργιλίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) συγκριτικά με τον αρχικό καολίνη. Το υλικό εμπλουτίστηκε σε Fe, η περιεκτικότητά του οποίου προσδιορίστηκε σε 18% περίπου κ.β. ή 3.2 mmol/g. Με τη χρήση του K-nZVI επιδιώχθηκε η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές παρτίδας καταγράφοντας την κινητική της αναγωγής του χρωμίου σε προκαθορισμένους χρόνους. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI), η οποία μεταβλήθηκε σε εύρος 5 έως 40 mg/L, και η αναλογία K-nZVI ως προς τον όγκο του υδατικού διαλύματος, η οποία εξετάστηκε σε τρία επίπεδα 1, 2 και 4 g/L. Η επεξεργασία των κινητικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε με δύο διαφορετικές προσεγγίσεις: (α) με βάση τις μεταβολές της συγκέντρωσης του Cr(VI) στην υδατική φάση και (β) με βάση την φόρτιση του στερεού σε Cr. Με την πρώτη προσέγγιση προέκυψε ότι το φαινόμενο περιγράφεται με μεγαλύτερη ακρίβεια θεωρώντας κινητική 2<sup>ης</sup> τάξης ως προς την συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα. Η δεύτερη προσέγγιση εφαρμόζεται συνήθως σε φαινόμενα προσρόφησης και το μεταβαλλόμενο μέγεθος είναι η διαφορά ( $q_e - q_t$ ), η οποία περιγράφει την απόκλιση της φόρτισης του στερεού σε χρόνο  $t$ ,  $q_t$ , από την φόρτιση στην κατάσταση ισορροπίας,  $q_e$ . Διαπιστώθηκε ότι τα πειραματικά δεδομένα μπορούν να περιγραφούν με σχεδόν εξίσου ικανοποιητική ακρίβεια, θεωρώντας κινητική προσρόφησης είτε 1<sup>ης</sup> τάξης είτε 2<sup>ης</sup> τάξης ως προς το μέγεθος ( $q_e - q_t$ ). Η συμπεριφορά

αυτή ερμηνεύεται λαμβάνοντας υπόψη ότι το κινητικό μοντέλο Langmuir, το οποίο αποτυπώνει με μεγαλύτερη πιστότητα τα φαινόμενα της προσρόφησης, είναι άθροισμα δύο όρων 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης ως προς το μέγεθος ( $q_e - q_t$ ). Η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) με τη χρήση του υλικού K-nZVI εκτιμήθηκε με βάση την απόδοση του υλικού σε χρόνο επαφής 3 ωρών και βρέθηκε ίση με 20 mg/L. Η απόδοση αυτή είναι παρόμοια με τα αποτελέσματα άλλων δημοσιευμένων εργασιών που χρησιμοποίησαν nZVI σε υπόστρωμα καολίνη. Εν συνεχεία πραγματοποιήθηκαν δοκιμές παρτίδας για την απόδοση του υλικού σε διαφορετικό ρύπο, όπου μελετήθηκε η απόδοση του K-nZVI σε υδατικό διάλυμα που περιείχε ιόντα νικελίου. Εξετάστηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις νικελίου από 10 έως 40 mg/L, καθώς και δύο επίπεδα pH του αρχικού διαλύματος 5.6 και 7.5. Οι δοκιμές έδειξαν ότι στα χαμηλότερα pH 5.6-5.8 η απομάκρυνση του Ni ήταν σχεδόν μηδενική, ενώ από το διάλυμα με pH 7.5 επιτεύχθηκε απομάκρυνση του Ni 47% και φόρτιση του υλικού μέχρι 9.41 mg/g. Πραγματοποιήθηκαν, επίσης, δοκιμές με την ταυτόχρονη παρουσία εξασθενούς χρωμίου και μεταλλικών ιόντων νικελίου σε υδατικό διάλυμα, όπου διαπιστώθηκε ότι το K-nZVI μπορεί να απομακρύνει και τους δύο ρύπους από το διάλυμα. Επισημαίνεται, ότι η σύγκριση της απόδοσης του νανοσύνθετου υλικού K-nZVI με απλό καολίνη έδειξε ότι η απομάκρυνση τόσο του Cr(VI) όσο και του Ni οφείλονται όχι στον καολίνη, αλλά στον ενσωματωμένο nZVI.

## Abstract

---

The presence of heavy metal ions in the environment, such as Cr(VI) and Ni, has caused an environmental concern because of their toxicity and their adverse impacts on the ecosystem. Removal of toxic elements from contaminated water is often carried out by adsorption techniques. However in the case of Cr(VI), the preferred methods are based on the use of chemical reduction processes, because the reduced form of trivalent chromium, Cr(III), is not toxic and is removed from the aqueous phase by precipitation as hydroxide. The most common reducing agent is elemental iron in nanoscale, nZVI (nano zero valent iron) which is characterised by high reactivity. Many studies have demonstrated that the reactivity of nZVI is enhanced in combination with an adsorptive substrate. In this study kaolin was as the adsorptive substrate and nZVI as the reducing agent. The main stages of K-nZVI synthesis involved mixing of kaolin with a FeCl<sub>3</sub> solution and reduction of Fe(III) to Fe(0) using NaBH<sub>4</sub>. Iron content in the K-nZVI product, as determined by XRF analysis, was equal to 18% or 3.2 mmol/g. The effectiveness of K-nZVI for the removal of Cr(VI) from contaminated waters was evaluated by conducting batch tests. The investigated parameters were the initial concentration of Cr(VI) in the range 5-40 mg/L and the amount of kaolin per solution volume at three levels, 1, 2 and 4 g/L. The kinetic data were processed using two different approaches: (a) based on the evolution of Cr(VI) concentration in the aqueous phase; and (b) considering the loading of solid phase in Cr. The first approach revealed that the phenomenon is more accurately described by a second order kinetics with respect to the concentration of Cr(VI) in solution. The second approach is usually applied to adsorption phenomena, and the variable is the difference ( $q_e - q_t$ ), which describes the deviation of the solid load at time t,  $q_t$ , from the load at equilibrium,  $q_e$ . It has been found that experimental data can be described with almost equally good accuracy, considering either a 1<sup>st</sup> or a 2<sup>nd</sup> order adsorption kinetics with respect to the variable ( $q_e - q_t$ ). This fact can be explained taking into consideration that another kinetic model, i.e. the Langmuir model which more accurately describes the adsorption phenomena, is the sum of two terms, one of 1<sup>st</sup> and one of 2<sup>nd</sup> order with respect to variable ( $q_e - q_t$ ). The maximum removal capacity of Cr(VI) using the K-nZVI material was estimated based on the yield of the material at a contact time of 3 hours and found to be 20 mg/L. This performance is similar to the results of other published work that used nZVI on kaolin substrate. The performance of K-nZVI was also evaluated for the removal of Ni from aqueous solutions. Different nickel concentrations ranging from 10 to 40 mg/L, as

well as two pH levels of the initial solution of 5.6 and 7.5, were examined. The tests showed that at the lower pH of 5.6-5.8 the removal of Ni was almost zero; on the contrary the removal of Ni was close to 47% and the load of K-nZVI with Ni was 9.41 mg/g from the solution with initial pH 7.5. Tests were also carried out with the simultaneous presence of hexavalent chromium and metallic nickel ions in aqueous solution. It was found that K-nZVI can remove both pollutants from the solution. Therefore, it should also be mentioned that the comparison of the performance of the K-nZVI nanoparticle with simple kaolin showed that the removal of neither Cr(VI) nor Ni is due to kaolin but to the incorporated nZVI.



## Πίνακας περιεχομένων

Πρόλογος.....	III
Περίληψη.....	IV
Abstract.....	VI
Λίστα Σχημάτων.....	XI
Λίστα Πινάκων.....	XIII
Εισαγωγή.....	XIV
Θεωρητικό Μέρος.....	1
Βαρέα Μέταλλα.....	2
1.1 Εισαγωγή.....	2
1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα των μετάλλων.....	3
1.3 Επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό.....	4
1.4 Μεταλλικά ιόντα χρωμίου Cr (III)/(VI).....	5
1.4.1 Χρώμιο.....	5
1.4.2 Διαλυτότητα των ενώσεων του Cr.....	5
1.4.3 Μηχανισμός τοξικότητας του Cr.....	6
1.5 Μεταλλικά ιόντα νικελίου Ni.....	6
1.5.1 Νικέλιο.....	6
1.5.2 Διαλυτότητα των ενώσεων του νικελίου.....	7
1.5.3 Μηχανισμός τοξικότητας του Ni.....	7
Προσρόφηση.....	9
2.1 Εισαγωγή.....	9
2.2 Προσρόφηση.....	9
2.3 Τα στάδια της προσρόφησης.....	10
Καολίνης.....	11
3.1 Εισαγωγή.....	11
3.2 Κοιτάσματα καολίνη στην Ελλάδα.....	12
3.3 Ο καολίνης ως προσροφητικό μέσο.....	13
Χημική αναγωγή.....	14
4.1 Εισαγωγή.....	14
4.2 Σειρά δραστικότητας μετάλλων.....	14
4.3 Επί τόπου χημική αναγωγή.....	15
4.4 Τεχνικές εφαρμογής.....	15
Νανοσίδηρος μηδενικού σθένους (nZVI).....	17

5.1	Εισαγωγή .....	17
5.2	Μέθοδοι σύνθεσης νανοσιδήρου .....	17
5.3	Απομάκρυνση Cr (VI) με nZVI.....	18
	Νανοσύνθετο υλικό καολίνη-σιδήρου (K-nZVI) .....	19
6.1	Εισαγωγή .....	19
6.2	Μελέτες για την σύνθεση του καολίνη με νανοσίδηρο και την αποδοτικότητα του.19	
	Πειραματική Διαδικασία .....	21
	Υλικά και Μέθοδοι.....	22
7.1	Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν .....	22
7.2	Σύνθεση και ενσωμάτωση νανοσιδήρου σε καολίνη (K-nZVI).....	22
7.3	Χαρακτηρισμοί και μετρήσεις .....	23
7.4	Δοκιμές απομάκρυνσης Cr(VI) από υδατικά διαλύματα.....	24
7.4.1	Διαδικασία Μέτρησης Εξασθενούς Χρωμίου .....	25
7.5	Δοκιμές απομάκρυνσης Ni από υδατικά διαλύματα.....	26
7.6	Δοκιμές απομάκρυνσης Cr(VI) και Ni από μικτά υδατικά διαλύματα Cr-Ni .....	27
	Χαρακτηρισμός των υλικών .....	28
8.1	Χημική και ορυκτολογική σύσταση καολίνη .....	28
8.2	Χημική σύσταση καολίνη μετά την ενσωμάτωση nZVI .....	29
8.3	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM .....	30
	Απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικά διαλύματα .....	33
9.1	Επίδραση της συγκέντρωσης του χρωμίου.....	33
9.2	Επίδραση της ποσότητας του K-nZVI.....	34
9.3	Επεξεργασία δεδομένων κινητικών δοκιμών απομάκρυνσης του Cr(VI).....	36
9.3.1	Με βάση τις μεταβολές της συγκέντρωσης Cr(VI) στην υδατική φάση.....	36
9.3.2	Με βάση τη φόρτιση σε Cr του νανοσύνθετου υλικού K-nZVI .....	39
9.3.3	Ερμηνεία των αποτελεσμάτων με βάση το κινητικό μοντέλο Langmuir.....	43
9.4	Εκτίμηση μέγιστης φόρτισης K-nZVI με βάση την ισόθερμη Langmuir .....	44
	Απομάκρυνση Ni και ταυτόχρονη απομάκρυνση Ni και Cr(VI) από υδατικά διαλύματα..	47
10.1	Επίδραση της συγκέντρωσης νικελίου .....	47
10.2	Επίδραση του pH στην απομάκρυνση νικελίου.....	49
10.3	Δοκιμή απομάκρυνσης των ρύπων από μικτά υδατικά διαλύματα Cr-Ni .....	51
	Συζήτηση των αποτελεσμάτων. Σύγκριση με τη βιβλιογραφία .....	53
11.1	Χρήση nZVI σε αργιλικά υποστρώματα για την απομάκρυνση Cr(VI).....	53
11.2	Χρήση nZVI σε αργιλικά υποστρώματα για την απομάκρυνση Ni .....	55

Συμπεράσματα και προτάσεις .....	57
12.1 Κύρια συμπεράσματα .....	57
12.2 Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας.....	58
Παράρτημα .....	60
Τεχνικές ενόργανης ανάλυσης.....	61
Βιβλιογραφικές Αναφορές .....	67

## Λίστα Σχημάτων

Σχήμα 1. Πληροφοριογράφημα εισόδου βαρέων μετάλλων στον ανθρώπινο οργανισμό. ...	3
Σχήμα 2. Απεικόνιση διεργασίας προσρόφησης. ....	10
Σχήμα 3. Καολίνης. Διαθέσιμο σε:< <a href="https://shreeramminerals.com/">https://shreeramminerals.com/</a> > [Πρόσβαση Αύγουστος 2018].....	11
Σχήμα 4. Κοιτάσματα καολίνη Μήλου. ....	12
Σχήμα 5. Ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων. ....	14
Σχήμα 6. Διάταξη μεθόδου απευθείας έγχυσης. Διαθέσιμο σε:< <a href="http://www.eoa.gov">www.eoa.gov</a> > [Πρόσβαση Ιανουάριος 2019] .....	16
Σχήμα 7. Ενεργός Διαπερατός Φραγμός (PRB). Διαθέσιμο σε:< <a href="https://shreeramminerals.com/">https://shreeramminerals.com/</a> > [Πρόσβαση Ιανουάριος 2019] .....	16
Σχήμα 8. Σύνθεση καολίνη υποστηριζόμενου με νανοσωματίδια σιδήρου, K-nZVI. ....	22
Σχήμα 9. Απεικόνιση καολίνη με ενσωματωμένο nZVI, K-nZVI. ....	23
Σχήμα 10. (α) Φιαλίδιο ορού, (β) Σύριγγα με φίλτρο για τη λήψη δειγμάτων .....	25
Σχήμα 11. Διάλυμα εξασθενούς χρωμίου μετά την προσθήκη του δείκτη. ....	26
Σχήμα 12. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X καολίνη. ....	29
Σχήμα 13. Απεικόνιση από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) σε (α) καολίνη πριν την ενσωμάτωση του νανοσιδήρου και (β) ανάλυση με EDS (γ) K- nZVI και (δ) ανάλυση με EDS (ε) K- nZVI έπειτα από την ανάμιξη του με εξασθένες χρώμιο και (ζ) ανάλυση με EDS.....	32
Σχήμα 14. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) στην κινητική της αναγωγής του Cr(VI) από το K-nZVI. ....	33
Σχήμα 15. Γράφημα επίδρασης ποσότητας K-nZVI στην απομάκρυνση του Cr .....	35
Σχήμα 16. Γράφημα του $\ln C/C_0$ συναρτήσει του χρόνου, t, για έλεγχο της ισχύος κινητικής $1^{ηs}$ τάξης, για (α) Συγκεντρώσεις 5 mg/L και 10 mg/L και (β) Συγκεντρώσεις 20 mg/L και 40 mg/L.....	37
Σχήμα 17. Γράφημα του $1/C-1/C_0$ συναρτήσει του χρόνου, t, για έλεγχο της ισχύος κινητικής $2^{ηs}$ τάξης, (α) Συγκεντρώσεις 5 mg/L και 10 mg/L και (β) Συγκεντρώσεις 20 mg/L και 40 mg/L.....	38
Σχήμα 18. Γράφημα του $1/C-1/C_0$ συναρτήσει του χρόνου, t, για έλεγχο της ισχύος κινητικής $2^{ηs}$ τάξης, για διαφορετικές ποσότητες K-nZVI.....	39
Σχήμα 19. Διαγράμματα επεξεργασίας πειραματικών δεδομένων των δοκιμών με διαφορετική αρχική συγκέντρωση Cr(VI), με βάση τα μοντέλα προσρόφησης κινητικής $1^{ηs}$ και $2^{ηs}$ τάξης. ....	41
Σχήμα 20. Διαγράμματα επεξεργασίας πειραματικών δεδομένων των δοκιμών με διαφορετική ποσότητα K-nZVI με βάση τα μοντέλα προσρόφησης κινητικής $1^{ηs}$ και $2^{ηs}$ τάξης. ....	42
Σχήμα 21. (α) Φόρτιση του K-nZVI σε Cr, $qe$ , ως προς την παραμένουσα συγκέντρωση Cr(VI) στο διάλυμα των 3 ωρών, $Ce$ , για όλες τις δοκιμές. (β) Δεδομένα σε διάγραμμα $Ce/qe$ προς $Ce$ για προσδιορισμό των παραμέτρων $q_{max}$ και $KL$ της ισόθερμης Langmuir. .....	46
Σχήμα 22. Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της συγκέντρωσης του Ni συναρτήσει του χρόνου με K-nZVI. ....	47
Σχήμα 23. Μηχανισμός απομάκρυνσης του Ni με χρήση nZVI σύμφωνα με τους Li et al. (2006). ....	48

Σχήμα 24. Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Ni σε Fe(OH) <sub>3</sub> καθώς και στην καταβύθιση Ni(OH) <sub>2</sub> . Υπολογισμοί με χρήση του λογισμικού VMinteq. ....	49
Σχήμα 25. Επίδραση pH στην απομάκρυνση Ni. ....	50
Σχήμα 26. Γραφική απεικόνιση απομάκρυνσης της συγκέντρωσης Cr και Ni συναρτήσει του χρόνου από μικτά υδατικά διαλύματα Cr-Ni. ....	51
Σχήμα 27. Απομάκρυνση του κάθε ρύπου από τα απλά διαλύματα σε σύγκριση με την αντίστοιχη απομάκρυνση από το διάλυμα μικτής ρύπανσης. (α) Cr(VI), (β) Ni. ....	52

### **Λίστα Σχημάτων Παραρτήματος**

Σχήμα I. Διάταξη XRD-XRF. Διαθέσιμο σε:< ( <a href="http://www.olympus-ims.com">www.olympus-ims.com</a> ) > [Πρόσβαση Ιανουάριος 2019] .....	62
Σχήμα II. Διάταξη SEM. Διαθέσιμο σε:< ( <a href="http://www.diagram schematic.us">www.diagram schematic.us</a> ) > [Πρόσβαση Ιανουάριος 2019] .....	63
Σχήμα III. Διάταξη φασματοφωτόμετρου UV-VIS. Διαθέσιμο σε:< ( <a href="http://www.globalspec.com">www.globalspec.com</a> ) > [Πρόσβαση Ιανουάριος 2019] .....	64
Σχήμα IV. Διάταξη Φασματομέτρου Ατομικής Απορρόφησης, (AAS). Διαθέσιμο σε:< ( <a href="http://lab-training.com">lab-training.com</a> ) > [Πρόσβαση Ιανουάριος 2019] .....	66

## Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1. Επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων σε πόσιμα ύδατα. ....	4
Πίνακας 2. Χημική σύσταση αντιπροσωπευτικών δειγμάτων καολίνη Μήλου (Kelepertsis et al., 1990). ....	12
Πίνακας 3. Στοιχειακή ανάλυση καολίνη με τη μέθοδο XRF. ....	28
Πίνακας 4. Συγκριτικά αποτελέσματα ανάλυσης XRF. ....	29
Πίνακας 5. Πίνακας πειραματικών δεδομένων διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI). ....	34
Πίνακας 6. Πειραματικά δεδομένα αναγωγής Cr(VI) αρχικής συγκέντρωσης 20 mg/L με διαφορετική ποσότητα K-nZVI. ....	35
Πίνακας 7. Παράμετροι $q_e$ , $k_1$ , και $k_2$ και συντελεστές γραμμικής συσχέτισης $R^2$ που προέκυψαν από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων με τα δύο μοντέλα προσρόφησης. ....	43
Πίνακας 8. Πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης Ni με K-nZVI. ....	48
Πίνακας 9. Πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης Ni με K-nZVI και K επίδραση pH Αρχική συγκέντρωση Ni 20 mg/L. ....	51
Πίνακας 10. Απομάκρυνση Ni/Cr(VI) μετά από δύο ώρες με K-nZVI 1g/L. Αρχικό pH 7.5 ....	52
Πίνακας 11. Απομάκρυνση Cr(VI) με χρήση nZVI προσδεδεμένου σε αργιλικά υποστρώματα. Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα. ....	54
Πίνακας 12. Απομάκρυνση Ni με χρήση αιωρημάτων nZVI και nZVI προσδεδεμένου σε αργιλικά υποστρώματα. Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα. ....	55

## Εισαγωγή

Η παρουσία ιόντων βαρέων μετάλλων στο φυσικό περιβάλλον έχει επιφέρει μεγάλη περιβαλλοντική ανησυχία, λόγω της τοξικότητάς τους αλλά και των δυσμενών τους επιπτώσεων σε ολόκληρο το οικοσύστημα. Ωστόσο, μεταξύ των διαφόρων ιόντων βαρέων μετάλλων που συναντώνται, τα ιόντα του χρώμιο ελλοχεύουν σοβαρότατους κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία. Το χρώμιο (Cr) είναι ένα φυσικό μέταλλο και συνήθως συναντάται στα λύματα που προέρχονται από διάφορες βιομηχανικές διεργασίες ρυπαίνοντας το έδαφος, ενώ βρίσκεται σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις Cr(III) και Cr(VI).

Οι δύο οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου, Cr(III) και Cr(VI), έχουν εξαιρετικά διαφορετικές χημικές και περιβαλλοντικές ιδιότητες μεταξύ τους. Ο προσδιορισμός της κατάστασης οξείδωσης του χρωμίου αλλά και της ποσότητας συσσώρευσής του κρίνεται επιτακτικός και αυτό επειδή το Cr(VI) έχει μεγάλη κινητικότητα και αποτελεί μεγάλο κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία σε περίπτωση εισπνοής, επαφής με το δέρμα ή κατάποσης. Εν αντιθέσει, το Cr(III) είναι ένα σημαντικό μικροθρεπτικό συστατικό και συνήθως καταβυθίζεται στη μορφή σταθερών στερεών ενώσεων.

Εκτός από το χρώμιο, το νικέλιο (Ni) αποτελεί ένα ακόμα επιβλαβές για τον άνθρωπο βαρύ μέταλλο. Το νικέλιο, αν και αποτελεί διατροφική απαίτηση για πολλούς οργανισμούς, σε μεγάλες συγκεντρώσεις γίνεται αρκετά τοξικό. Το νικέλιο απαντάται στο φυσικό περιβάλλον σε διάφορες συγκεντρώσεις και η διαλυτότητα του εξαρτάται κυρίως από την θερμοκρασία αλλά και το είδος των ενώσεών του. Στο νερό βρίσκεται συνήθως ως Ni(II). Το ελεύθερο νικέλιο και ορισμένες ενώσεις του έχουν χαρακτηριστεί ως τερατογόνα και καρκινογόνα για τα θηλαστικά.

Μέχρι σήμερα έχουν εφαρμοστεί αρκετές μέθοδοι απομάκρυνσης του Cr(VI) από βιομηχανικά ρυπασμένα ύδατα ή εδάφη, ωστόσο οι περισσότερες τεχνικές έχουν αρκετούς περιορισμούς και μειονεκτήματα, διότι απαιτούν είτε μεγάλα ποσά ενέργειας, είτε έχουν τεράστιο κόστος εφαρμογής. Η προσρόφηση, ωστόσο, αποτελεί ίσως την πιο ελκυστική μέθοδο επεξεργασίας του Cr(VI) καθώς πρόκειται για μία αρκετά απλή και οικονομική διαδικασία. Διάφορα είδη υλικών έχουν χρησιμοποιηθεί ως μέσα προσρόφησης για την αφαίρεση του Cr(VI), όπως ο ενεργός άνθρακας, οξειδία μετάλλων και βιοϋλικά.

Ο καολίνης αποτελεί μια φυσική οικονομική επιλογή, ασφαλή και φιλική προς το περιβάλλον καθώς πρόκειται για αργιλοπυριτικό υλικό με κρυσταλλική τετραεδρική δομή που εμφανίζει κοιλότητες, οι οποίες καταλαμβάνονται από ιόντα και μόρια νερού και

παρουσιάζουν αξιόλογη ελευθερία κινήσεων, γεγονός που συντελεί στην εμφάνιση των φαινομένων της ιοντοεναλλαγής και της αφυδάτωσης. Μέσω, λοιπόν, της ιοντοεναλλαγής ο καολίνης καθίσταται ιδανικός για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ιόντων βαρέων μετάλλων. Έτσι τα τοξικά μέταλλα συγκρατούνται σταθερά στην κρυσταλλική δομή του καολίνης.

Η προσρόφιση του Cr(VI) στον καολίνης, ωστόσο, δεν αρκεί. Παραδοσιακά η απομάκρυνση του χρωμίου από τα ύδατα πραγματοποιείται με την αναγωγή του Cr(VI) στην τρισθενή του μορφή, Cr(III). Ως αναγωγικό μέσω χρησιμοποιείται συχνά ο στοιχειακός σίδηρος. Αφού αναχθεί από τον στοιχειακό σίδηρο σε Cr(III) καθιζάνει είτε ως υδροξείδιο, είτε ως οξυϋδροξείδιο, επιτρέποντας την άμεση απομάκρυνσή του. Η σύνθεση των νανοσωματιδίων του στοιχειακού σιδήρου (nZVI) γίνεται είτε με χημικά μέσα, όπως το βοροϋδριδίο του νατρίου ( $\text{NaBH}_4$ ), είτε με φυσικές πολυφαινόλες όπως είναι το εκχύλισμα πράσινου τσαγιού.

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η αξιολόγηση της δυνατότητας απομάκρυνσης του Cr (VI) από ύδατα με καολίνης υποστηριζόμενο από νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου (K-nZVI) αλλά και της λειτουργικότητας του υλικού να απομακρύνει ταυτόχρονα εξασθενές χρώμιο και νικελίο.





# Θεωρητικό Μέρος

# Βαρέα Μέταλλα

---

## 1.1 Εισαγωγή

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν έναν από τους πλέον επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος με τη συσσώρευσή τους ολοένα να αυξάνεται δημιουργώντας σοβαρά προβλήματα ρύπανσης. Αν και τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά στοιχεία που απαντώνται σε ολόκληρο τον φλοιό της γης, η περιβαλλοντική ρύπανση και η ανθρώπινη έκθεση σε αυτά, οφείλονται κυρίως στις ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά στοιχεία που έχουν υψηλό ατομικό βάρος και πυκνότητα τουλάχιστον πέντε φορές μεγαλύτερη από εκείνη του νερού. Ειδικότερα, βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται τα μεταλλικά στοιχεία που έχουν σχετικά υψηλή πυκνότητα σε σύγκριση με το νερό (*Fergusson JE, 1990*).

Τα τελευταία χρόνια οι πολλαπλές βιομηχανικές, οικιακές, γεωργικές, ιατρικές και τεχνολογικές εφαρμογές τους, έχουν οδηγήσει στην εξάπλωσή τους στο περιβάλλον, προκαλώντας ανησυχία σχετικά με τις πιθανές επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία, αλλά φυσικά και το ίδιο το περιβάλλον. Ως απόρροια της εκθετικής αύξησης αλλά και της γενικευμένης χρήσης των βαρέων μετάλλων, η έκθεση του ανθρώπου σε αυτά είναι πλέον συχνότερη, ενώ ακόμη και σε πολύ χαμηλό επίπεδο έκθεσης είναι ικανά να προκαλέσουν πολλαπλή βλάβη οργάνων.

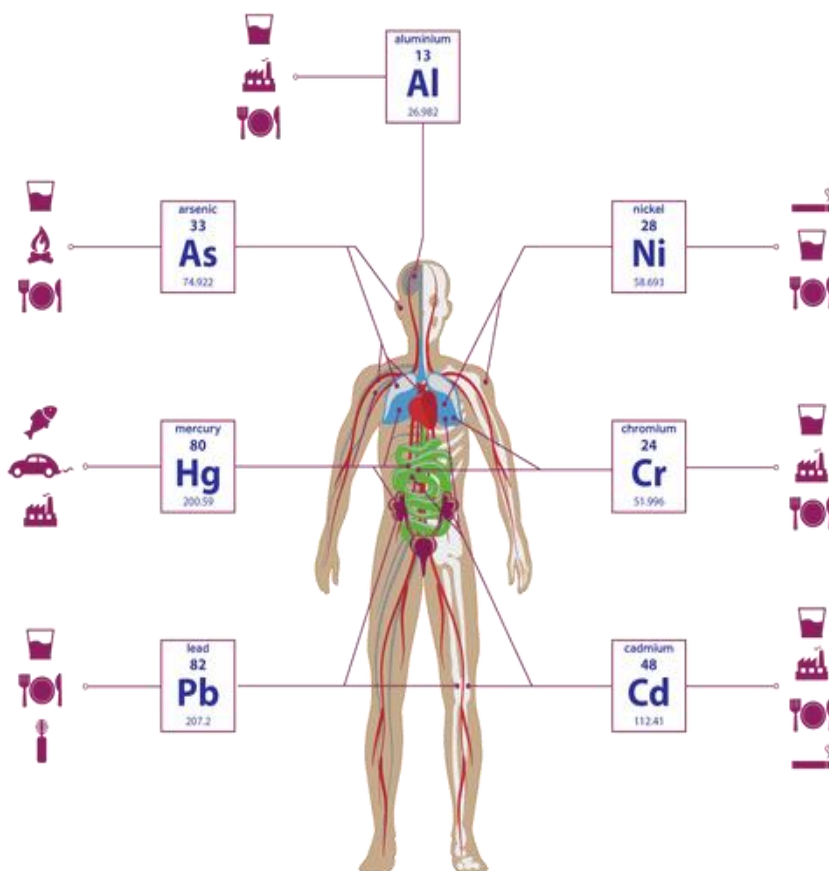
Οι αναφερόμενες πηγές βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον περιλαμβάνουν γεωγονικά, βιομηχανικά, γεωργικά, φαρμακευτικά, οικιακά απόβλητα και ατμοσφαιρικές πηγές (*He ZL et al., 2005*). Ενώ, η ρύπανση του περιβάλλοντος είναι εμφανείς στις περιοχές σημειακών πηγών, όπως τα ορυχεία, τα χυτήρια, καθώς και άλλες βιομηχανικές εργασίες με βάση το μέταλλο. Επιπρόσθετα, φυσικά φαινόμενα όπως οι καιρικές συνθήκες και οι ηφαιστειακές εκρήξεις, έχουν επίσης αναφερθεί ότι συμβάλλουν σημαντικά στη ρύπανση από βαρέα μέταλλα.

Επιπλέον, αναφέρεται ότι μέταλλα όπως το κοβάλτιο (Co), ο χαλκός (Cu), το χρώμιο (Cr), ο σίδηρος (Fe), το μαγνήσιο (Mg), το μαγγάνιο (Mn), το μολυβδαίνιο (Mo), το νικέλιο (Ni), το σελήνιο (Se) και ο ψευδάργυρος (Zn) είναι απαραίτητα θρεπτικά συστατικά που απαιτούνται για διάφορες βιοχημικές και φυσικές λειτουργίες, ενώ η έλλειψη αυτών των θρεπτικών μικροσυστατικών αποτελεί το αίτιο πολλών νόσων και συνδρόμων (*WHO/FAO/IAEA, 1996*). Τέλος, τα βαρέα μέταλλα θεωρούνται, επίσης, ιχνοστοιχεία

λόγω της παρουσίας τους σε συγκεντρώσεις ιχθών (ppb κυμαίνονται σε λιγότερο από 10 mg/L) σε διάφορες περιβαλλοντικές μήτρες (Kabata- Pendia A, 2001).

## 1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα των μετάλλων

Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων αποδεδειγμένα αποτελεί μία σοβαρή απειλή, ενώ εγκυμονεί τεράστιους κινδύνους για την υγεία όλων των ζωντανών οργανισμών. Οι τοξικές επιδράσεις των συγκεκριμένων μετάλλων εξαρτώνται από μία πληθώρα παραγόντων τόσο αβιοτικών όσο και βιοτικών. Συγκεκριμένα, η ποσότητα, η θερμοκρασία, το μέσω έκθεσης, το pH και το χημικό τους είδος, καθώς και η ηλικία, το φύλο, η γενετική και η διατροφική κατάσταση των εκτιθέμενων ατόμων αποτελούν τους βασικούς παράγοντες τοξικότητας των βαρέων μετάλλων. Λόγω του υψηλού βαθμού τοξικότητάς τους, το αρσενικό, το νικέλιο, το κάδμιο, το χρώμιο, ο μόλυβδος και ο υδράργυρος αποτελούν τα πιο επικίνδυνα από τα βαρέα μέταλλα, με τεράστιο αντίκτυπο στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Δυστυχώς, η έκθεση των ατόμων σε αυτά τα μέταλλα είναι πλέον συχνή διότι βρίσκονται τόσο στην ατμόσφαιρα, όσο στην τροφή και στο νερό που καταναλώνεται.



Σχήμα 1. Πληροφοριογράφημα εισόδου βαρέων μετάλλων στον ανθρώπινο οργανισμό.

Διαθέσιμο σε: < [www.safetoxinremoval.com](http://www.safetoxinremoval.com) > [Πρόσβαση Αύγουστος 2018]

Επισημαίνοντας ότι το ασφαλές και καλής ποιότητας πόσιμο νερό αποτελεί τη βάση για την καλή ανθρώπινη υγεία, εθνικοί και διεθνείς οργανισμοί έχουν ορίσει κατά καιρούς το μέγιστο επιτρεπτό όριο των μεταλλικών ρύπων σε πόσιμα ύδατα. Στον Πίνακα 1 παρατίθενται τα όρια που έχουν επισημανθεί από οργανισμούς.

Πίνακας 1. Επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων σε πόσιμα ύδατα.

	pH	Βαρέα Μέταλλα (µg/L)									
		As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>USEPA, 2008</b>	6.5-8.5	10	5	100	100	1300	300	50	100	15	5000
<b>EU, 1998</b>	6.5-9.5	10	5	--	50	2000	200	50	20	10	--
<b>WHO, 2008</b>	--	10	3	--	50	2000	--	400	70	10	--
<b>Australian, 1996</b>	6.5-8.5	7	2	--	50 (ως Cr <sup>6+</sup> )	2000	300	500	20	10	3000
<b>New Zealand, 2008</b>	7.0-8.5	10	4	100	50 (ως Cr <sup>6+</sup> )	2000	200	400	80	10	1500

### 1.3 Επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό

Στα βιολογικά συστήματα (οικοσυστήματα, βιολογικές διαδικασίες, συστήματα οργάνων), έχει παρατηρηθεί ότι τα βαρέα μέταλλα επηρεάζουν κυτταρικά οργανίδια και συστατικά όπως η κυτταρική μεμβράνη, τα μιτοχόνδρια, τα λυσοσώματα, το ενδοπλασματικό δίκτυο, τους πυρήνες και ορισμένα ένζυμα που εμπλέκονται στο μεταβολισμό, την αποτοξίνωση και την αποκατάσταση των βλαβών (Wang S. *et al.*, 2001). Συνάμα, έχει αποδειχθεί ότι τα μεταλλικά ιόντα αλληλοεπιδρούν με κυτταρικά συστατικά, όπως το DNA και τις πυρηνικές πρωτεΐνες, προκαλώντας βλάβες στο DNA, καρκινογένεση ή απόπτωση.

Σε μικρές ποσότητες τα βαρέα μέταλλα, είναι απαραίτητα για τη διατήρηση της καλής υγείας. Ωστόσο, σε μεγαλύτερες ποσότητες μπορούν να γίνουν τοξικά και άκρως επικίνδυνα. Χαρακτηριστικά, η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων μπορεί να μειώσει τα επίπεδα ενέργειας του σώματος επηρεάζοντας τη λειτουργία ζωτικών οργάνων. Ο

εγκέφαλος, οι πνεύμονες, τα νεφρά, το ήπαρ ακόμη και το κυκλοφορικό σύστημα απειλούνται άμεσα, ενώ η μακροχρόνια έκθεση μπορεί να οδηγήσει στην εμφάνιση αυτοάνοσων νοσημάτων, όπως η σκλήρυνση κατά πλάκας αλλά και νευρολογικών, όπως η νόσος του Parkinson και η νόσος του Alzheimer.

#### 1.4 Μεταλλικά ιόντα χρωμίου Cr (III)/(VI)

##### 1.4.1 Χρώμιο

Το χρώμιο (Cr) είναι ένα φυσικό στοιχείο που υπάρχει στο φλοιό της γης, αποτελεί το έβδομο σε σειρά αφθονίας, ενώ απαντάται σε καταστάσεις οξειδωσης που κυμαίνονται από χρώμιο (II) έως χρώμιο (VI). Ωστόσο, οι πιο συχνές μορφές Cr είναι η τρισθενής Cr (III) και η εξασθενής Cr (VI), με αμφότερες και τις δύο καταστάσεις να είναι τοξικές για τα ζώα, τους ανθρώπους και τα φυτά (*Mohanty M. et al., 2013*). Οι ενώσεις του χρωμίου είναι σταθερές στην τρισθενή τους μορφή και εμφανίζονται στη φύση σε αυτή τη κατάσταση σε μεταλλεύματα, όπως ο σιδηροχρωμίτης. Η εξασθενής μορφή του χρωμίου αποτελεί τη δεύτερη πιο σταθερή μορφή του (*Patlolla A. et al., 2009*). Στη στοιχειακή του κατάσταση, ωστόσο, δεν απαντάται στη φύση.

Σήμερα, η αυξημένη χρήση του αποτελεί κίνδυνο τόσο για το περιβάλλον όσο και για τον ίδιο τον άνθρωπο. Χαρακτηριστικά, το χρώμιο εισέρχεται στις περιβαλλοντικές μήτρες (αέρα, νερό και έδαφος) από διάφορες δραστηριότητες, είτε ανθρωπογενείς είτε φυσικές. Ωστόσο, η μεγαλύτερη έκλυση χρωμίου στο περιβάλλον προέρχεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Τα απόβλητα των βιομηχανικών εγκαταστάσεων αλλά και η χρήση λιπασμάτων στις γεωργικές καλλιέργειες, είναι οι κύριες πηγές απελευθέρωσης χρωμίου. Οι μεταλλευτικές και μεταλλουργικές διεργασίες αποτελούν, επίσης, κύριο μέσο απελευθέρωσής του στο φυσικό περιβάλλον.

##### 1.4.2 Διαλυτότητα των ενώσεων του Cr

Η διαλυτότητα των ενώσεων του χρωμίου διαφέρει ανάλογα με την κατάσταση οξειδωσης όπου βρίσκεται. Αναλυτικότερα, οι τρισθενείς ενώσεις χρωμίου, με εξαίρεση το οξικό, το εξαένυδρο χλωρίδιο και τα νιτρικά άλατα, είναι γενικά αδιάλυτες στο νερό. Δεν υδρολύονται, επίσης, τα άλατα ψευδαργύρου και μολύβδου του χρωμικού οξέος.

Αντιθέτως, τα άλατα αλκαλικών μετάλλων χρωμικού οξέος είναι ελαφρώς διαλυτά στο νερό. Ενώ, ορισμένες εξασθενείς ενώσεις, όπως το οξειδίο του χρωμίου (VI) (ή το χρωμικό οξύ), τα αμμωνικά άλατα και τα άλατα αλκαλικών μετάλλων (π.χ. νατρίου και καλίου) χρωμικού οξέος είναι άκρως διαλυτά στο νερό.

Το χρώμιο, λοιπόν, στην τρισθενή μορφή του, τείνει να είναι ακίνητο και αδιάλυτο στο νερό, εν αντιθέσει με την οξειδωμένη μορφή του εξασθενούς χρωμίου, όπου είναι ιδιαίτερος διαλυτή στο νερό και επομένως άκρως κινητή (*lińska A. et al., 2013*). Για τον λόγο αυτό, το τρισθενές χρώμιο δεν αποτελεί βασική ρυπογόνο ουσία, ενώ το εξασθενές θεωρείται τοξικό.

### 1.4.3 Μηχανισμός τοξικότητας του Cr

Η τοξικότητα των ενώσεων του χρωμίου εξαρτάται άμεσα από την κατάσταση οξειδωσης όπου βρίσκονται, όπως και από τη διαλυτότητα των ενώσεων αυτών. Όπως ήδη έχει αναφερθεί το εξασθενές χρώμιο αποτελεί άμεσο κίνδυνο για τους ζωντανούς οργανισμούς, σε αντίθεση με το τρισθενές χρώμιο όπου είναι γενικά αβλαβές. Σύμφωνα με έρευνες, το εξασθενές χρώμιο έχει αποδειχθεί ότι διεισδύει στη κυτταρική μεμβράνη και εισέρχεται στα κύτταρα ευκολότερα από την τρισθενή του μορφή. Έτσι, το εξασθενές χρώμιο ενσωματώνεται στα κύτταρα μέσω ανιονικών διαύλων. Μόλις εισέλθει στο κύτταρο, μπορεί να αναχθεί σε πεντασθενή, τετρασθενή και τέλος τρισθενή μορφή. Οποιοδήποτε από αυτά τα είδη είναι ικανό να προσβάλει το DNA, καθώς δημιουργείται οξειδωτικό στρες στο κύτταρο, προκαλώντας ανεπανόρθωτες βλάβες. Λόγω αυτής της ιδιότητάς του να μεταλλάσσεται μόλις εισέλθει στο κύτταρο, το εξασθενές χρώμιο κατηγοριοποιείται ως ανθρώπινη καρκινογόνος ουσία κατηγορίας 1.

## 1.5 Μεταλλικά ιόντα νικελίου Ni

### 1.5.1 Νικέλιο

Το νικέλιο (Ni) είναι μεταλλικό στοιχείο που ανήκει στην κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης του Περιοδικού πίνακα. Το όνομα του προέρχεται από τη συντομογραφία του γερμανικού «kupfernickel» που σημαίνει χαλκός του διαβόλου ή χαλκός του Αγίου Νικολάου. Αποτελεί το πέμπτο πιο κοινό στοιχείο και εμφανίζεται εκτενώς στο φλοιό της γης. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μέρος του νικελίου είναι απρόσιτο στον πυρήνα της γης. Το Ni απαντάται στη στοιχειακή του μορφή Ni (0), σε δισθενή μορφή Ni (II) ή τρισθενή Ni (III), ενώ στις δύο πρώτες καταστάσεις είναι αρκετά σταθερό στο νερό. Επιπλέον, είναι ένα στοιχείο το οποίο συναντάται κυρίως στη δομή θειούχων, οξειδίων και αλάτων ανόργανων ουσιών (*N. Κατσαγιαννάκης, 2013*).

Το νικέλιο έχει, επίσης, πληθώρα εφαρμογών και χρήσεων, γεγονός που οφείλεται στις ιδιότητές του. Ειδικότερα, χαρακτηρίζεται από:

- υψηλό σημείο τήξης,

- αντοχή στη διάβρωση και την οξείδωση,
- ευκαμπτότητα,
- δυνατότητα δημιουργίας κραμάτων,
- μαγνητικές ιδιότητες σε θερμοκρασία δωματίου,
- δυνατότητα εναπόθεσης με ηλεκτρολυτική επικάλυψη,
- καταλυτικές ιδιότητες.

Χάρη σε αυτά τα χαρακτηριστικά, το νικέλιο χρησιμοποιείται ευρέως σε πάνω από 300.000 προϊόντα για καταναλωτικές, βιομηχανικές, στρατιωτικές, μεταφορικές, αεροδιαστημικές, θαλάσσιες και αρχιτεκτονικές εφαρμογές. Η βασικότερη χρήση είναι στη δημιουργία κραμάτων με διάφορα μέταλλα- ειδικά με χρώμιο- για την παραγωγή ανοξείδωτων και θερμικά ανθεκτικών χαλύβων. Αυτά χρησιμοποιούνται για γλάστρες και κατασρόλες, νεροχύτες κουζίνας κλπ., Καθώς και σε κτίρια, εξοπλισμό επεξεργασίας τροφίμων, ιατρικό εξοπλισμό και χημικές εγκαταστάσεις. Τέλος, το νικέλιο χρησιμοποιείται και στις μπαταρίες, συμπεριλαμβανομένων επαναφορτιζόμενων μπαταριών νικελίου-καδμίου και μπαταριών νικελίου-μεταλλικού υδριδίου που χρησιμοποιούνται σε υβριδικά οχήματα.

### 1.5.2 Διαλυτότητα των ενώσεων του νικελίου

Στα φυσικά νερά το νικέλιο απαντάται κυρίως σε δισθενή μορφή ως  $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$  και μερικές φορές ως ανθρακικό νικέλιο ( $\text{NiCO}_3$ ). Όταν βρίσκεται στη δισθενή μορφή είναι αρκετά σταθερό στο νερό, ενώ το στοιχειακό νικέλιο είναι αδιάλυτο σε αυτό. Ωστόσο, το νικέλιο μπορεί να διαλυτοποιηθεί ή να συμπλοκοποιηθεί με ανόργανα σύμπλοκα. Επίσης, μπορεί να δεσμεύεται σε σωματίδια.

Η διαλυτότητα του νικελίου αλλά και των ενώσεων του εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Στη δισθενή του μορφή το νικέλιο είναι αρκετά σταθερό. Το στοιχειακό νικέλιο είναι επίσης αδιάλυτο στο νερό. Αντιθέτως, αρκετές ενώσεις του νικελίου είναι υδατοδιαλυτές, όπως το χλωριούχο νικέλιο ( $\text{NiCl}_2$ ) με διαλυτότητα 553-800g/lit, και το ανθρακικό νικέλιο 90mg/lit. Άλλες ενώσεις νικελίου, όπως οξείδιο του νικελίου ( $\text{NiO}$ ), θειούχο νικέλιο ( $\text{NiS}$ ) και τετρακαρβονύλιο του νικελίου ( $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ) είναι αδιάλυτες στο νερό.

### 1.5.3 Μηχανισμός τοξικότητας του Ni

Η τοξική επίδραση του νικελίου είναι ευρέως αποδεδειγμένη. Βιβλιογραφικά αναφέρεται ότι η ύπαρξη νικελίου στο φυσικό περιβάλλον επηρεάζει άμεσα όλα τα θηλαστικά αλλά και τα φυτά. Οι συγκεντρώσεις του στο φυσικό περιβάλλον κυμαίνονται από 0.1 mg/L έως

0.1 ppb στα υδατικά συστήματα, 10-40 mg/L στα περισσότερα εδάφη και 100 mg/L σε οφιοειδή πετρώματα (*Nriagu JO, 1980*). Επιπλέον, το νικέλιο αποτελεί κοινό βιομηχανικό ρύπο και επομένως βρίσκεται στα βιομηχανικά λύματα (*Ansari MI et al., 2010*). Οι υψηλές συγκεντρώσεις του στο φυσικό περιβάλλον και αναπόφευκτα η έκθεση του ανθρώπου σε αυτό, προκαλούν τεράστια ανησυχία στην επιστημονική κοινότητα λόγω της σύνδεσης του εν λόγω μετάλλου με τερατογενέσεις και την καρκινογενέσεις.

Η συγκέντρωση του νικελίου στον ανθρώπινο οργανισμό προκαλεί βλάβη στα κύτταρα των υψηλότερων ευκαρυωτικών προκαλώντας καρκίνο. Ειδικότερα, οι μηχανισμοί τοξικότητας του νικελίου στον ανθρώπινο οργανισμό επικεντρώνονται στις οξειδωτικές αντιδράσεις των λιπιδίων, των πρωτεϊνών και του DNA. Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες το νικέλιο επιδρά σημαντικά στην επιδιόρθωση και τη μεθυλίωση του DNA καθώς και στις τροποποιήσεις της ιστόνης, με αποτέλεσμα επιγενετικές επιδράσεις. Επιπλέον το νικέλιο έχει τη δυνατότητα να δεσμεύεται σε διάφορα βιομόρια και αλλάζοντας τις ιδιότητές τους. Είναι φανερό, λοιπόν, ότι πρόκειται για ένα άκρως τοξικό μέταλλο.



## Προσρόφηση

---

### 2.1 Εισαγωγή

Ο μεγάλος βαθμός τοξικότητας των βαρέων μετάλλων, αλλά και η συνεχής αύξηση της συγκέντρωσής τους στο φυσικό περιβάλλον, θέτει επιτακτική την εύρεση νέων μεθόδων αντιμετώπισης του προβλήματος. Οι συμβατικές μέθοδοι, όπως η ηλεκτροδιάλυση, η καταβύθιση και η χημική αναγωγή αποτελούν διαδικασίες ικανές να περιορίσουν το πρόβλημα έως ένα βαθμό, ωστόσο το υψηλό κόστος σε συνδυασμό με την παραγωγή δευτερευόντων ρύπων, τις καθιστούν ασύμφορες.

Μια εναλλακτική και χαμηλού κόστους μέθοδος αντιμετώπισης της ρύπανσης των βαρέων μετάλλων αποτελεί η προσρόφηση. Πρόκειται για μία μέθοδο η οποία εκτός από την απομάκρυνση του ρύπου από τα ύδατα, δίνει και τη δυνατότητα ανακύκλωσης και ανάκτησης των εμπεριεχομένων μετάλλων σε αυτά. Τα υλικά προσρόφησης διαφέρουν, ωστόσο στη συγκεκριμένη διπλωματική ως μέσο προσρόφησης χρησιμοποιείται το πέτρωμα καολίνης ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ).

### 2.2 Προσρόφηση

Με τον όρο προσρόφηση νοείται η φυσικοχημική διεργασία μέσω της οποίας γίνεται δέσμευση μιας ουσίας στην επιφάνεια ενός στερεού. Η προσρόφηση συχνά συγχέεται με την απορρόφηση, ωστόσο διαφέρει από αυτήν. Η ειδοποιός διαφορά των δύο είναι ότι η δεύτερη δεν αποτελεί επιφανειακή διεργασία. Ειδικότερα, η προσρόφηση περιλαμβάνει την απομάκρυνση των μορίων της διαλυμένης ουσίας από το διάλυμα, την απομάκρυνση του διαλύτη από την επιφάνεια του στερεού υλικού και τέλος, την προσκόλληση των μορίων της διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια του στερεού υλικού (*Werner Stumm, 1992*). Η ουσία η οποία προσροφάται ονομάζεται προσρόφημα, ενώ η στερεά φάση στην επιφάνεια της οποίας πραγματοποιείται η προσρόφηση, ονομάζεται προσροφητής.

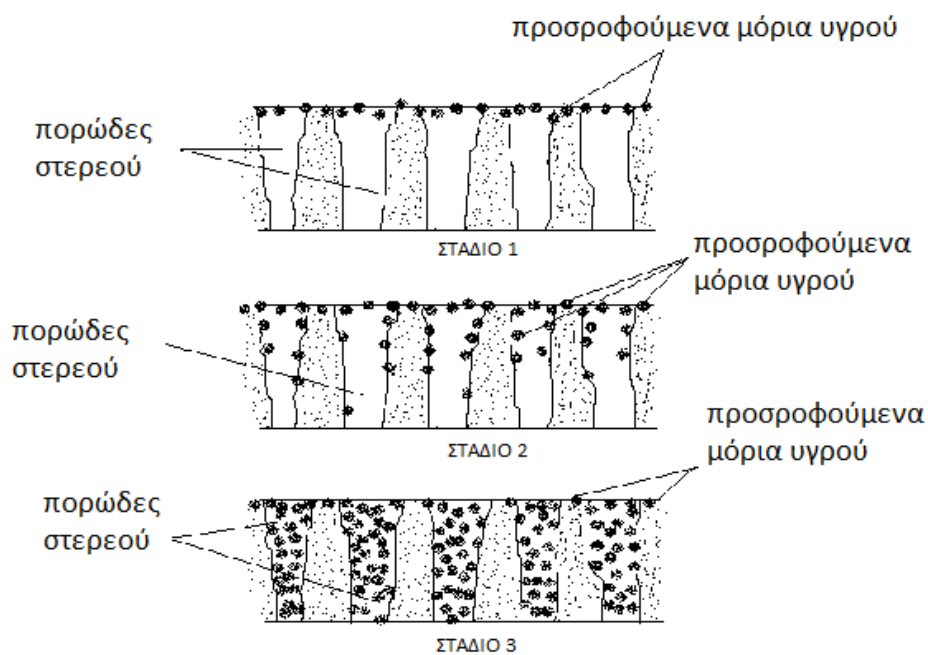
Ως προσροφητές χρησιμοποιούνται συνήθως διάφορα οξείδια μετάλλων, όπως τα οξείδια του αργιλίου και του σιδήρου, οι ρητίνες, ο ενεργός άνθρακας, τα ιζήματα αλλά ακόμη και το έδαφος. Οι εφαρμογές της προσρόφησης σήμερα ποικίλουν, καθώς χρησιμοποιείται στη περιβαλλοντική μηχανική και σε διάφορες μεθόδους απορρύπανσης. Η απομάκρυνση της οργανικής ύλης από το πόσιμο νερό, η απομάκρυνση τοξικών ουσιών από τα βιομηχανικά απόβλητα, αλλά και η απομάκρυνση ατμών οργανικών διαλυτών από απαέρια αποτελούν ορισμένες από τις εφαρμογές της. Επιπλέον χρησιμοποιείται και στην κατασκευή μασκών ατομικής προστασίας.

### 2.3 Τα στάδια της προσρόφησης

Το αρχικό στάδιο της προσρόφησης πραγματοποιείται η διάχυση της ουσίας από τη μάζα του ρευστού στη διεπιφάνεια ρευστού-στερεού. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες της ουσίας αλλά και η ρευστοδυναμική κατάσταση του ρευστού, επηρεάζουν άμεσα τον ρυθμό διάχυσης της ουσίας. Για αυτό το λόγο, πραγματοποιείται συνεχής ανάδευση του ρευστού, καθώς έτσι επιταχύνεται ο ρυθμός μεταφοράς της μάζας.

Εν συνεχεία, οι μηχανισμοί κατακράτησης, φυσικοί και χημικοί, συμβάλλουν στην προσρόφηση της ουσίας στην επιφάνεια του στερεού. Ανάλογα με το είδος του μηχανισμού κατακράτησης, η προσρόφηση μπορεί να χαρακτηριστεί είτε ως φυσική είτε ως χημική προσρόφηση. Στην περίπτωση, ωστόσο, όπου το είδος του μηχανισμού είναι άγνωστο, χαρακτηρίζεται απλά ως ρόφηση.

Στο τελικό στάδιο, η ουσία διαχέεται από την επιφάνεια, στο εσωτερικό πορώδες του υλικού.



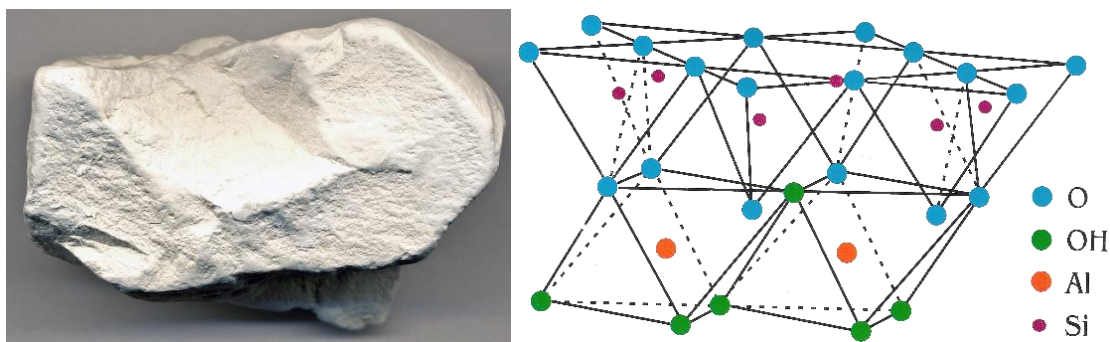
Σχήμα 2. Απεικόνιση διεργασίας προσρόφησης.

# Καολίνη

## 3.1 Εισαγωγή

Η μέθοδος της προσρόφησης αποτελεί μια άκρως ελκυστική εναλλακτική λύση στις πρακτικές απορρύπανσης, ειδικά εάν ο προσροφητής είναι φθηνός και άμεσα διαθέσιμος. Τα τελευταία χρόνια, λοιπόν, πληθώρα επιστημόνων έχει στραφεί προς τα φυσικά υλικά που διατίθενται σε μεγάλες ποσότητες. Η προσρόφηση ιχνοστοιχείων και βαρέων μετάλλων από τις επιφάνειες ορυκτών κεντρίζει όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, με τον καολίνη να αποτελεί μια από τις εναλλακτικές επιλογές.

Ο καολίνης είναι ένα αργιλοπυριτικό υλικό το οποίο πήρε το όνομά του από την κινεζική επαρχία Gaoling. Στη φύση συναντάται συνήθως σε χρώμα λευκό ή υπόλευκο, ωστόσο μπορεί να έχει επίσης χρώμα υποκίτρινο, κοκκινωπό, καστανωπό, τερφό εξαιτίας προσμειξέων. Χαρακτηρίζεται από λεπτόκκοκη λιπαρή υφή και αποκτά πλαστικότητα όταν υγραθεί, εύκολη διασπορά, χημική αδράνεια, ενώ έχει αρκετά χαμηλό κόστος παραγωγής. Ο καολίνης ή η καολίνη έχει χημικό τύπο  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  και κρυσταλλική δομή 1:1, με μικρά ρομβικά πλακίδια ή ψευδοεξαγωνικά.. Το πέτρωμα του καολίνης αποτελείται κυρίως από το ορυκτό καολινίτης.



Σχήμα 3. Καολίνης. Διαθέσιμο σε: < <https://shreeramminerals.com/> > [Πρόσβαση Αύγουστος 2018]

### 3.2 Κοιτάσματα καολίνη στην Ελλάδα

Ο Ελληνικός καολίνης προέρχεται κατά κανόνα από υδροθερμική και ατμιδική εξαλλοίωση ηφαιστειακών αστρίων και πλουτωνικών πετρωμάτων. Κοιτάσματα καολίνη υπάρχουν σε διάφορα νησιά του Αιγαίου. Η Μήλος, η Αίγινα, η Λέσβος, η Κίμωλος, η Κως και η Θήρα διαθέτουν κοιτάσματα καολίνη. Εκτός από τα νησιά, κοιτάσματα υπάρχουν, επίσης, και στην ηπειρωτική χώρα, όπως στην Ροδόπη, το Κιλκίς και τη Δράμα.

Τα αποθέματα καολίνη της Ελλάδας είναι αρκετά εκατομμύρια τόνοι και αποτελούν σημαντικό τομέα του ορυκτού πλούτου της χώρας. Ωστόσο, ο καολίνης εξορύσσεται σήμερα μόνο από τα κοιτάσματα της Μήλου. Η ποιότητα του εξορυσσόμενου καολίνης δεν είναι υψηλή καθώς υπάρχουν αρκετές προσμίξεις, ενώ περιέχει οπαλιοειδή  $\text{SiO}_2$ , αλλά και το ορυκτό αλουνίτη ( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ).

Πίνακας 2. Χημική σύσταση αντιπροσωπευτικών δειγμάτων καολίνη Μήλου (Kelepertsis et al., 1990).

<b>Οξείδια</b>	<b>Δ1</b>	<b>Δ2</b>	<b>Δ3</b>	<b>Δ4</b>
$\text{SiO}_2$	73.13	62.02	54.66	67.85
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.36	0.12	0.27	0.23
$\text{Al}_2\text{O}_3$	17.12	19.96	31.11	19.32
$\text{CaO}$	0.348	0.7	0.84	1.02
$\text{MgO}$	Ίχνη	0.44	0.21	0.12
$\text{Na}_2\text{O}$	0.33	1.28	0.10	0.34
$\text{K}_2\text{O}$	0.29	0.45	0.14	0.52
$\text{SO}_3$	1.58	0.08	1.18	2.52
$\text{TiO}_2$	0.32	0.24	0.31	0.43



Σχήμα 4. Κοιτάσματα καολίνη Μήλου.

### 3.3 Ο καολίνης ως προσροφητικό μέσο

Ο καολίνης είναι ένα από τα παγκοσμίως διαθέσιμα και σε αφθονία φυσικά υλικά της γης. Λόγω της δομής του, ως κρυσταλλικό αργιλοπυριτικό υλικό, έχει καλή προσροφητική ικανότητα, γεγονός που οφείλεται στο μόνιμα αρνητικό επιφανειακό φορτίο του. Η ιδιότητά του αυτή, σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος του, καθιστούν τον καολίνη ως ένα ιδανικό μέσω απορρύπανσης νερού και εδάφους από βαρέα μέταλλα. Ο καολίνης, λοιπόν, μπορεί να συμβάλει στον έλεγχο της εναπόθεσης των βαρέων μετάλλων στο φυσικό περιβάλλον.

Η προσροφητική ικανότητα του καολίνης επηρεάζεται, ωστόσο, από διάφορους παράγοντες. Βιβλιογραφικά έχουν αναφερθεί ότι παράμετροι, όπως το pH, έχουν καταλυτικό ρόλο στην αύξηση ή τη μείωση της προσροφητικής ικανότητας του υλικού. Ειδικότερα, το pH αποτελεί σημαντική μεταβλητή στην υδατική χημεία, καθώς η μεταβολή του επηρεάζει το επιφανειακό φορτίο του πετρώματος και επομένως άμεσα την προσροφητική ικανότητα και τη συσσώρευση των βαρέων μετάλλων σε αυτό. Εκτός από το pH του διαλύματος, οι συγκεντρώσεις μετάλλων, η τυχόν παρουσία άλλων μεταλλικών ιόντων αλλά και ο χρόνος επαφής, καθορίζουν την μέγιστη προσροφητική ικανότητα του καολίνης.

# Χημική αναγωγή

## 4.1 Εισαγωγή

Τα περισσότερα χημικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στο οικοσύστημα βασίζονται σε χημικές αντιδράσεις όπου πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων και ονομάζονται αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Ως οξείδωση ορίζεται η προσθήκη οξυγόνου σε μία ουσία ή η αφαίρεση υδρογόνου απ' αυτή. Αντιθέτως η αναγωγή αποτελεί την απομάκρυνση οξυγόνου από μία ουσία ή την προσθήκη υδρογόνου σε αυτή.

Η χημική αναγωγή, έχει ευρύ πεδίο εφαρμογής τόσο σε οργανικούς ρύπους (πχ χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες), όσο και σε ανόργανους, όπως το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) και το εξασθενές ουράνιο U(VI) και μπορεί να εφαρμοστεί επιτόπου. Η αποτελεσματικότητα της συγκεκριμένης μεθόδου οφείλεται στη δυνατότητα έγχυσης ισχυρών αναγωγικών ενώσεων για την χημική επεξεργασία των ρυπασμένων εδαφών αλλά και των υπογείων υδάτων, με σκοπό την μετατροπή των ρύπων σε λιγότερο τοξικές ή κινητές μορφές.

## 4.2 Σειρά δραστικότητας μετάλλων

Η σειρά δραστικότητας των μετάλλων, κατατάσσει τα μέταλλα με βάση τη σχετική ισχύ τους ως αναγωγικά, από τα πλέον αναγωγικά προς τα λιγότερο δραστικά. Η δραστικότητα των μετάλλων ουσιαστικά καθορίζεται από την ικανότητα του μετάλλου να σχηματίζει ένα θετικό ιόν, δηλαδή να ανάγεται. Μέσω της σειράς δραστικότητας γίνεται δυνατή η πρόβλεψη της συμπεριφοράς των μετάλλων, με βάση τη θέση ή τις ιδιότητές τους. Η σειρά δραστικότητας, επομένως, συμβάλει στην επιλογή κατάλληλου αναγωγικού μέσου προκειμένου να επιτευχθεί η αναγωγή ενός μεταλλικού ρύπου. Η σειρά δραστικότητας των μετάλλων απεικονίζεται στο Σχήμα 5.

ισχυρότερα αναγωγικά →

Au	Pt	Ag	Hg	Cu	H <sub>2</sub>	Pb	Sn	Ni	Co	Cd	Fe	Cr	Zn	Mn	Al	Mg	Na	Ca	Sr	Ba	K	Li
----	----	----	----	----	----------------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	---	----

Σχήμα 5. Ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων.

### 4.3 Επί τόπου χημική αναγωγή

Η επί τόπου χημική αναγωγή αποτελεί ολοένα και πιο δημοφιλή μέθοδο περιβαλλοντικής αποκατάστασης με σχετικά μικρό κόστος εφαρμογής. Πραγματοποιείται με την εισαγωγή ενός αναγωγικού μέσου στον υπόγειο υδροφόρο, με σκοπό την αποδόμηση τοξικών οργανικών ενώσεων σε δυνητικά μη τοξικές ή λιγότερο τοξικές ενώσεις, την ακινητοποίηση μετάλλων, όπως το εξασθενές χρώμιο με προσρόφηση ή καθίζηση, καθώς και την σταθεροποίηση άλλων μη-μεταλλικών οξυανιόντων.

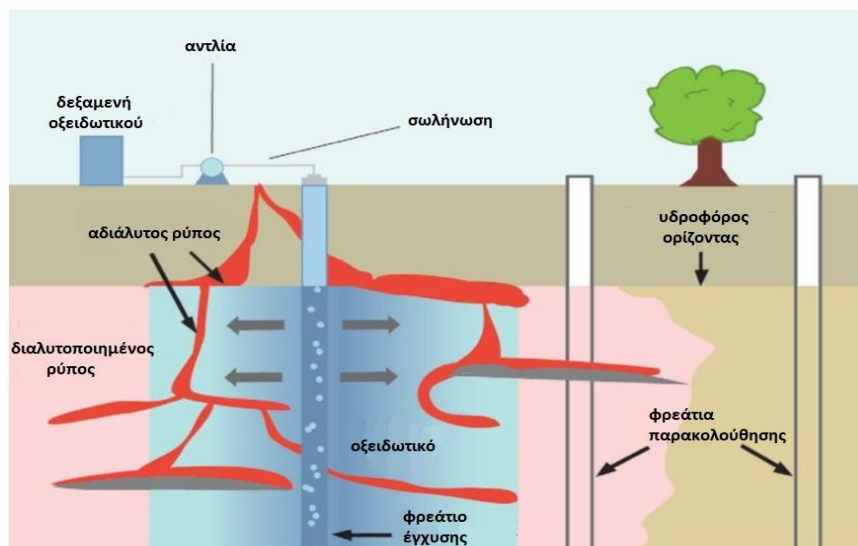
Αναλυτικότερα, τα αναγωγικά διαλύματα εγχέονται στην υπόγεια επιφάνεια, απλώνονται και αντιδρούν με τους ρύπους που υπάρχουν στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα. Στην περίπτωση ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα με οργανικές ενώσεις, πραγματοποιείται μια χημική αντίδραση με την οποία οι ρύποι διασπώνται και μετατρέπονται σε λιγότερο τοξικές ενώσεις και αβλαβή παραπροϊόντα, παραδείγματος χάρη το τοξικό και καρκινογόνο τριχλωροαιθυλένιο ( $C_2HCl_3$ ) μετατρέπεται στο μη επιβλαβές αιθυλένιο ( $C_2H_4$ ), μέσω της αντικατάστασης του χλωρίου με υδρογόνο στο οργανικό μόριο που αποτελεί χαρακτηριστική αναγωγική αντίδραση.

Το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο αναγωγικό μέσο είναι ο σίδηρος μηδενικού σθένους (zero valent iron- ZVI), ο οποίος χρησιμοποιείται για την αποκατάσταση των αλογονωμένων αιθενίων και αιθανίων, που αποτελούν συνθήκες διαλυτές και ορισμένων μετάλλων και μεταλλοειδών, όπως το χρώμιο (VI) και το ουράνιο. Ο κοκκώδης σίδηρος, το διθειονώδες νάτριο, σουλφίδια, όπως το πολυσουλφίδιο του ασβεστίου και το υδρόθειο αποτελούν επίσης αναγωγικούς παράγοντες που χρησιμοποιούνται σε έργα απορρύπανσης (*Dresel et al., 2011*).

### 4.4 Τεχνικές εφαρμογής

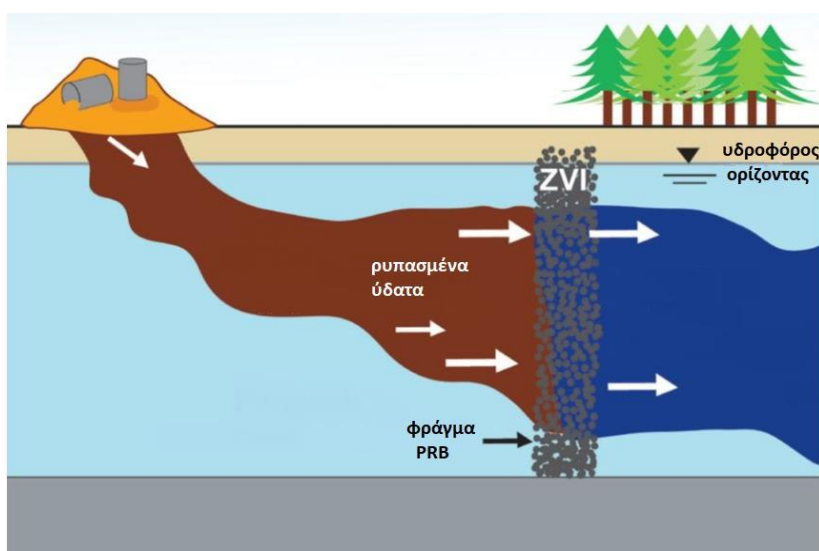
Υπάρχουν δύο τεχνικές εφαρμογής της μεθόδου επί τόπου αναγωγής σε ρυπασμένα εδάφη ή υπόγεια ύδατα. Η πρώτη μέθοδος περιλαμβάνει την απευθείας έγχυση του αναγωγικού μέσου στο πεδίο, ενώ η δεύτερη την κατασκευή ενός ενεργού διαπερατού φράγματος (permeable reactive barrier -PRB).

Η απευθείας έγχυση περιλαμβάνει την ανάμειξη του αναγωγικού παράγοντα με νερό (ή κάποιο φυτικό έλαιο) με σκοπό τη δημιουργία αιωρήματος. Εν συνεχεία το αιώρημα εγχύεται στο ρυπασμένο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα. Στη συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιείται ως αναγωγικό μέσο συνήθως νανοσίδηρος μηδενικού σθένους (nZVI) ή σίδηρος μηδενικού σθένους μικρο-κλίμακας (micro-ZVI).



Σχήμα 6. Διάταξη μεθόδου απευθείας έγχυσης. Διαθέσιμο σε: <[www.eoa.gov](http://www.eoa.gov)> [Πρόσβαση Ιανουάριος 2019]

Η κατασκευή ενός ενεργού διαπερατού φράγματος περιλαμβάνει τη δημιουργία ενός φράγματος με κάποιο αναγωγικό μέσο στο υπέδαφος. Ουσιαστικά πρόκειται για τη δημιουργία μίας τάφρου και εν συνεχεία την πλήρωση της με ένα αναγωγικό μέσο, συνήθως μεταλλικό σίδηρο ZVI. Καθώς το φράγμα είναι διαπερατό, τα υπόγεια ύδατα ρέουν μέσω του PRB όπου πραγματοποιείται αντίδραση μεταξύ των ρύπων και του αναγωγικού μέσου. Τέλος, το επεξεργασμένο πλέον νερό εξέρχεται από το διαπερατό φράγμα καθαρό.



Σχήμα 7. Ενεργός Διαπερατός Φραγμός (PRB). Διαθέσιμο σε: <<https://shreeramminerals.com/>> [Πρόσβαση Ιανουάριος 2019]



## Νανοσίδηρος μηδενικού σθένους (nZVI)

---

### 5.1 Εισαγωγή

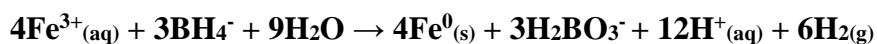
Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι τα νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους (nanoscale zerovalent iron- **nZVI**) έχουν αποτελεσματικές εφαρμογές στην απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων από υδατικά διαλύματα. Στα πρώτα στάδια ανάπτυξης αυτής της τεχνολογίας αναφέρονται ως μειονεκτήματα η ταχεία κατανάλωσή τους από παράπλευρες αντιδράσεις, η συσσωμάτωσή τους καθώς και οι κίνδυνοι για το οικοσύστημα. Στη συνέχεια, είτε μέσω κατάλληλων τροποποιήσεων της επιφάνειας του nZVI, είτε με διασπορά του σε κατάλληλο προσροφητικό υπόστρωμα, έγινε δυνατή η προστασία του από ταχεία οξειδωση, μείωση της συσσωμάτωσής τους αλλά και η μείωση της τοξικότητάς τους. Λαμβάνοντας, λοιπόν, υπόψη τις ιδιότητες αλλά και την αποτελεσματικότητα του nZVI στην απομάκρυνση των ρύπων, σε συνδυασμό με την οικονομική διαδικασία σύνθεσής του, έχει καταστεί ιδιαίτερος δημοφιλής ως μέσο αποκατάστασης.

### 5.2 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσιδήρου

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι σύνθεσης στοιχειακού νανοσιδήρου, είτε χημικές είτε φυσικές. Η ανάπτυξη περιβαλλοντικά φιλικών μεθόδων σύνθεσης των νανοσωματιδίων σιδήρου αποτελεί σημαντική σύγχρονη τάση από την επιστημονική κοινότητα.

Η χρήση του πράσινου τσαγιού αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα περιβαλλοντικά φιλικής χημικής μεθόδου σύνθεσης καθώς το πράσινο τσάι περιέχει πολυφαινόλες οι οποίες δρουν τόσο ως αναγωγικός παράγοντας, όσο και ως μέσο σταθεροποίησης των νανοσωματιδίων στο διάλυμα του σιδήρου. Το εκχύλισμα πράσινου τσαγιού αποτελεί μία περιβαλλοντικά φιλική επιλογή σε σύγκριση με το βοροϋδριδίου του νατρίου, το οποίο είναι διαβρωτικό και έχει μεγάλη αναφλεξιμότητα.

Το βοροϋδρίδιο του νατρίου αποτελεί, ωστόσο, ισχυρότερο αναγωγικό μέσο και σε πολλές περιπτώσεις παρουσιάζει μεγαλύτερη αποδοτικότητα. Κυρίως χρησιμοποιείται στην αναγωγή των αλδεϋδών και των κετονών σε αλκοόλες. Η σύνθεση του νανοσιδήρου με χρήση βοροϋδριδίου του νατρίου πραγματοποιείται μέσω της αναγωγής των ιόντων σιδήρου σε μηδενικό σθένος σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

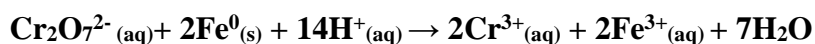


Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία η σύνθεση των νανοσωματιδίων σιδήρου πραγματοποιήθηκε με χρήση βοροϋδριδίου του νατρίου (NaBH<sub>4</sub>).

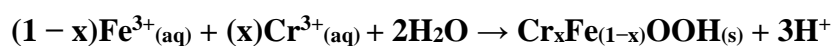
### 5.3 Απομάκρυνση Cr (VI) με nZVI

Ο στοιχειακός σίδηρος σε νανοκλίμακα αποτελεί ισχυρό αναγωγικό μέσο συμβάλλοντας αποτελεσματικά στην αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων από ιόντα βαρέων μετάλλων, όπως του χρωμίου.

Η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα πραγματοποιείται με την χρήση αναγωγικών μέσων και έχει ως αποτέλεσμα την αναγωγή του σε Cr (III). Ο νανοσίδηρος αποτελεί ένα αποτελεσματικό αναγωγικό μέσο το οποίο έχει εξετασθεί σε ένα μεγάλο πλήθος επιστημονικών μελετών για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από το περιβάλλον. Η οξειδοαναγωγική αντίδραση απομάκρυνσης του Cr (VI) πραγματοποιείται γρήγορα και είναι η εξής:



Αφού αναχθεί από τον στοιχειακό σίδηρο στην τρισθενή του μορφή, το Cr (III) καθιζάνει είτε ως υδροξείδιο, είτε ως οξυϋδροξείδιο, επιτρέποντας την απομάκρυνσή του από την υδατική φάση. Οι παρακάτω αντιδράσεις περιγράφουν τον σχηματισμό που αναφέρεται:



## Νανοςύνθετο υλικό καολίνη-σιδήρου (K-nZVI)

---

### 6.1 Εισαγωγή

Τόσο η προσρόφηση όσο και η χημική αναγωγή αποτελούν κοινές πρακτικές στην αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων σιδήρου σε καολίνη και ερευνήθηκε η αναγωγική του δράση σε διαλύματα με εξασθενές χρώμιο και μικτή ρύπανση. Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η αξιολόγηση του μηχανισμού απομάκρυνσης των ρύπων, συνδυάζοντας την προσροφητική ικανότητα ενός αργιλώδους ορυκτού, όπως ο καολίνης και ενός ισχυρού αναγωγικού μέσου, όπως ο nZVI.

Το εξασθενές χρώμιο όντας ένας επικίνδυνος ρύπος, για την πλήρη απομάκρυνση του από το περιβάλλον, καθιστά απαραίτητη αρχικά την προσρόφηση του και εν συνεχεία την αναγωγή του στην τρισθενή του μορφή προκειμένου να απομακρυνθεί τελικά ως ίζημα. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιείται η σύνθεση καολίνης με νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου (K-nZVI).

### 6.2 Μελέτες για την σύνθεση του καολίνης με νανοσίδηρο και την αποδοτικότητα του.

Τα τελευταία χρόνια διάφοροι επιστήμονες έχουν μελετήσει την αποδοτικότητα του K-nZVI σε μεθόδους περιβαλλοντικής αποκατάστασης. Το 2011 οι Zhang X et al., δημοσίευσαν μελέτη απομάκρυνσης ιόντων μολύβδου ( $Pb^{2+}$ ) από υδατικό διάλυμα με χρήση K-nZVI. Στη δημοσίευσή τους αναφέρεται ότι καολίνης με νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου 20% (w/w), απομάκρυνε περισσότερο από το 96% του  $Pb^{2+}$  από υδατικό διάλυμα σε διάρκεια 30 λεπτών. Το διάλυμα περιείχε αρχική συγκέντρωση  $Pb^{2+}$  ίση με 500 mg/L και η απομάκρυνση επιτεύχθηκε με την προσθήκη 10 g/L K-nZVI, σε pH 5.10 και θερμοκρασία 30 °C.

Οι Chen et al. (2012), χρησιμοποίησαν K-nZVI για την απομάκρυνση της χρωστικής κρυσταλλικό ιώδες (crystal violet) από υδατικά διαλύματα. Διαπιστώθηκε ότι ο K-nZVI σε αναλογία καολίνης και nZVI, 1:1 ήταν το πιο αποτελεσματικό μέσο στην απομάκρυνση της χρωστικής. Τα πειράματα έδειξαν ότι περισσότερο από το 97,29% του κρυσταλλικού ιώδους απομακρύνθηκε χρησιμοποιώντας K-nZVI, ενώ μόνο 24,36% χρησιμοποιώντας nZVI μετά από αντίδραση για 7 λεπτά. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε περιείχε 100 mg/L χρωστικής σε pH 6.5.

Οι Wang et al. (2015) δημοσίευσαν μελέτη για την απομάκρυνση χρωμίου με K-nZVI. Σύμφωνα με την μελέτη, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του Cr με K-nZVI μειώθηκε με την ταυτόχρονη αύξηση του pH και της συγκέντρωσης του Cr(VI), ενώ με την αύξηση της ποσότητας του K-nZVI, η αποτελεσματικότητά του αυξήθηκε. Η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης ήταν  $33.39 \text{ mg g}^{-1}$  και παρατηρήθηκε σε θερμοκρασία  $45^\circ\text{C}$  και pH 4.0 χαρακτηρίζοντας το K-nZVI αποτελεσματικό στην απομάκρυνση του ολικού Cr.

Το 2014, οι Jiao Wang et al., μελέτησαν τη δυνατότητα απομάκρυνσης  $\text{Ni}^{2+}$  από υδατικό διάλυμα με K-nZVI. Η σύνθεση του υλικού πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες περιβάλλοντος. Σύμφωνα με την μελέτη, η ικανότητα απομάκρυνσης των ιόντων του νικελίου εξαρτάται άμεσα από την τιμή του pH. Κατέληξαν ότι το K-nZVI έχει μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης ( $9,24 \text{ mg / g}$ ) σε σχέση με τον απλό νανοσίδηρο ( $8,69 \text{ mg / g}$ ), τον καολινίτη ( $1,61 \text{ mg / g}$ ) και το ZVI ( $4,58 \text{ mg / g}$ ).

Το 2017, οι L. Sivarama Krishna et al., μελέτησαν την απομάκρυνση των ιόντων χαλκού (Cu(II)) με K-nZVI. Αρχικά ερευνήθηκε η επίδραση του pH, της αρχικής συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων και ο χρόνος επαφής στην ικανότητα απομάκρυνσης του Cu(II) στο K-nZVI. Σύμφωνα με τη μελέτη το K-nZVI παρουσίασε ικανοποιητικά επίπεδα προσρόφησης για τιμές pH από 2,5 έως 6,5, ενώ η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης, όπως περιγράφεται από την ισόθερμη Langmuir, ήταν  $178\text{-}200 \text{ mg g}^{-1}$  για Cu(II).



# Πειραματική Διαδικασία

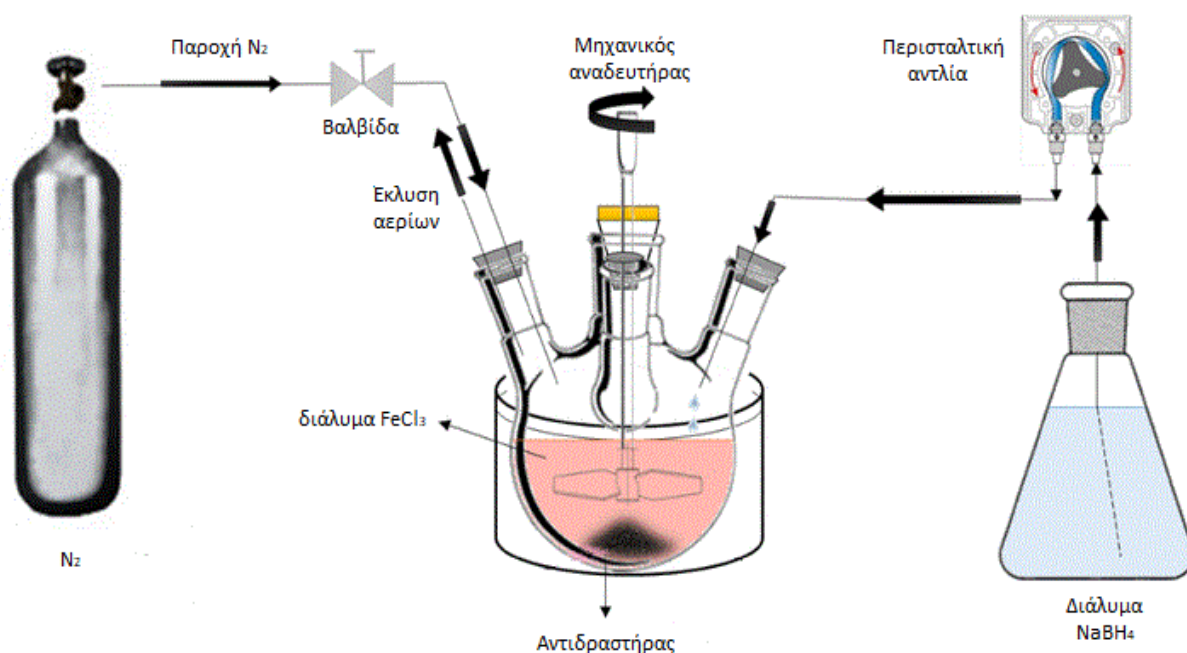
## Υλικά και Μέθοδοι

### 7.1 Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν

Για τη σύνθεση του υλικού χρησιμοποιήθηκε καολίνη με προέλευση από τη Μήλο. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα τριχλωριούχου σιδήρου ( $\text{FeCl}_3$ ), υδροξειδίου του νατρίου ( $\text{NaOH}$ ), υδροχλωρικού οξέως ( $\text{HCl}$ ), βοροϋδριδίου του νατρίου ( $\text{NaBH}_4$ ), διχρωμικού καλίου ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ ), θειϊκού νικελίου ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), δισόξιου φωσφορικού νατρίου ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) και θειϊκού οξέος ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Για τον προσδιορισμό του εξασθενούς χρωμίου σε φασματομέτρο χρησιμοποιήθηκε 1,5-διφαινυλοκαρβαζίδιο. Όλα τα αντιδραστήρια ήταν σχετικά υψηλής καθαρότητας για την αποφυγή εισαγωγής προσμίξεων.

### 7.2 Σύνθεση και ενσωμάτωση νανοσιδήρου σε καολίνη (K-nZVI)

Το K-nZVI παρασκευάστηκε με τη μέθοδο αναγωγής υγρής φάσης. Αναλυτικά, σε τρίλιμη σφαιρική φιάλη που περιείχε 10 g καολίνη προστέθηκαν 250 mL διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου ( $\text{FeCl}_3$ ) συγκέντρωσης 0.2M, όπου αναδεύτηκαν για 1 ώρα. Εν συνεχεία, 15 g στερεού  $\text{NaBH}_4$  αναμείχθηκαν με 250 mL  $\text{NaOH}$  0.1M και δημιουργήθηκε ένα διάλυμα  $\text{NaBH}_4$  1.6 M, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικό μέσο. Το διάλυμα του  $\text{NaBH}_4$  προστέθηκε στη σφαιρική φιάλη σταδιακά με περισταλτική αντλία 2 mL/min. Έπειτα πραγματοποιήθηκε ανάδευση για επιπλέον 20 min. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες αζώτου, με συνεχή ελεγχόμενη παροχή  $\text{N}_2$ .



Σχήμα 8. Σύνθεση καολίνη υποστηριζόμενου με νανοσωματίδια σιδήρου, K-nZVI.

Μετά τη διαδικασία της σύνθεσης πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό, σε συνθήκες αζώτου, σε φίλτρο μεμβράνης μεγέθους πόρων 0.45μm. Στο υπερκείμενο υλικό, K-nZVI, παρατηρήθηκε αλλαγή χρώματος. Το λευκό χρώμα του καολίνη έγινε μαύρο, γεγονός που οφείλεται στην παρουσία του νανοσιδήρου. Ενώ το διάλυμα κατά τη διήθηση ήταν άχρωμο και διαυγές. Το μαύρο στερεό υλικό που προέκυψε, στη συνέχεια, ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και αλκοόλη, ενώ ξηράνθηκε σε λυοφυλιοποιητή (Freeze Dryer). Το υλικό παρέμεινε στον λυοφυλιοποιητή για 3 ημέρες ώστε να επιτευχθεί η πλήρης απομάκρυνση της υγρασίας και της αλκοόλης. Έπειτα τοποθετήθηκε σε φιαλίδια ορού (serum bottles) υπό συνθήκες αζώτου ώστε να αποφευχθεί η οξείδωση του nZVI.



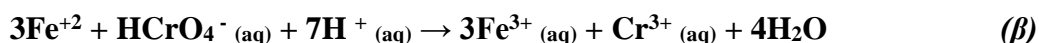
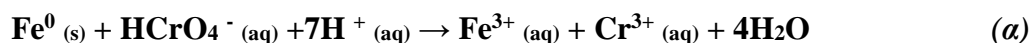
Σχήμα 9. Απεικόνιση καολίνη με ενσωματωμένο nZVI, K-nZVI.

### 7.3 Χαρακτηρισμοί και μετρήσεις

Η δομή του υλικού χαρακτηρίστηκε με διάφορες τεχνικές ενόργανης ανάλυσης. Αρχικά, ο καολίνης αναλύθηκε με φασματοσκόπιο φθορισμού και περίθλασης ακτίνων- X (XRF – XRD), ενώ το υλικό υποβλήθηκε σε χημική ποσοτική ανάλυση μέσω φασματοσκόπιου XRF, SPECTRO XEPOS, με ενσωματωμένη μέθοδο Turbo Quant. Συμπληρωματικά με τις παραπάνω ενόργανες μεθόδους ανάλυσης, μελετήθηκε η επιφάνεια του υλικού και πραγματοποιήθηκε ανάλυση της μικροδομής του μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, SEM, τύπου JEOL6380LV. Για την μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου στα υδατικά διαλύματα χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (UV-Vis). Αντίστοιχα, στα διαλύματα που περιείχαν νικέλιο η μέτρηση Ni πραγματοποιήθηκε με φασματοσκόπιο ατομικής απορρόφησης (AAS, Perkin Elmer 2100).

#### 7.4 Δοκιμές απομάκρυνσης Cr(VI) από υδατικά διαλύματα

Η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III), πραγματοποιείται αρχικά από τον στοιχειακό σίδηρο, Fe<sup>0</sup>, σύμφωνα με την αντίδραση (α) και εν συνεχεία από τον δισθενή σίδηρο, Fe<sup>+2</sup>, σύμφωνα με την αντίδραση (β). Στοιχειομετρικά, στην πρώτη περίπτωση απαιτούνται 1 mol Fe/mol Cr(VI) ενώ στη δεύτερη περίπτωση 3 mol Fe/mol Cr(VI).



Μελετήθηκε και αξιολογήθηκε η ικανότητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου από τον K-nZVI με την εφαρμογή μιας σειράς δοκιμών παρτίδας (batch experiments) σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) και σταθερό pH.

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε φιαλίδια ορού χωρητικότητας 150 mL, ώστε να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος οξείδωσης του nZVI από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο (Σχήμα 10α). Στο φιαλίδιο ορού τοποθετούνταν 100 mL διαλύματος Cr(VI) και ακολουθούσε εμφύσηση N<sub>2</sub>. Στη συνέχεια γινόταν προσθήκη της κατάλληλης ποσότητας K-nZVI, εκ νέου εμφύσηση N<sub>2</sub>, σφράγιση του φιαλιδίου και μεταφορά του στον αναδευτήρα. Οι δοκιμές είχαν συνολική διάρκεια 3 ώρες και πραγματοποιούνταν υπό ανάδευση 200 rpm και θερμοκρασία 25°C.

Οι παράμετροι που εξετάστηκαν περιλαμβάνουν την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI), την αναλογία K-nZVI- διαλύματος και τον χρόνο αντίδρασης. Οι δοκιμές με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση Cr(VI) πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας K-nZVI σε αναλογία 1 g/L και οι αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) ήταν 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L και 40 mg/L. Στις δοκιμές με μεταβαλλόμενη ποσότητα K-nZVI η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) ήταν 20 mg/L και οι ποσότητες του K-nZVI 1, 2 και 4 g/L. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας και την αποφυγή τυχόν σφαλμάτων.

Για την μελέτη της κινητικής της αντίδρασης πραγματοποιούνταν δειγματοληψία στους χρόνους 15, 30, 60, 90, 120 και 180 λεπτά. Για την παραλαβή του δείγματος, ~2 mL, χρησιμοποιούνταν σύριγγα, στην οποία ήταν προσαρμοσμένο φίλτρο με άνοιγμα πόρων 0.45 μm για την συγκράτηση τυχόν στερεών σωματιδίων (Σχήμα 10β). Στην συνέχεια από το δείγμα αυτό γινόταν παραλαβή 1 mL και μεταφορά του σε ογκομετρική φιάλη των 10 mL (αραίωση 1:10).





(α)



(β)

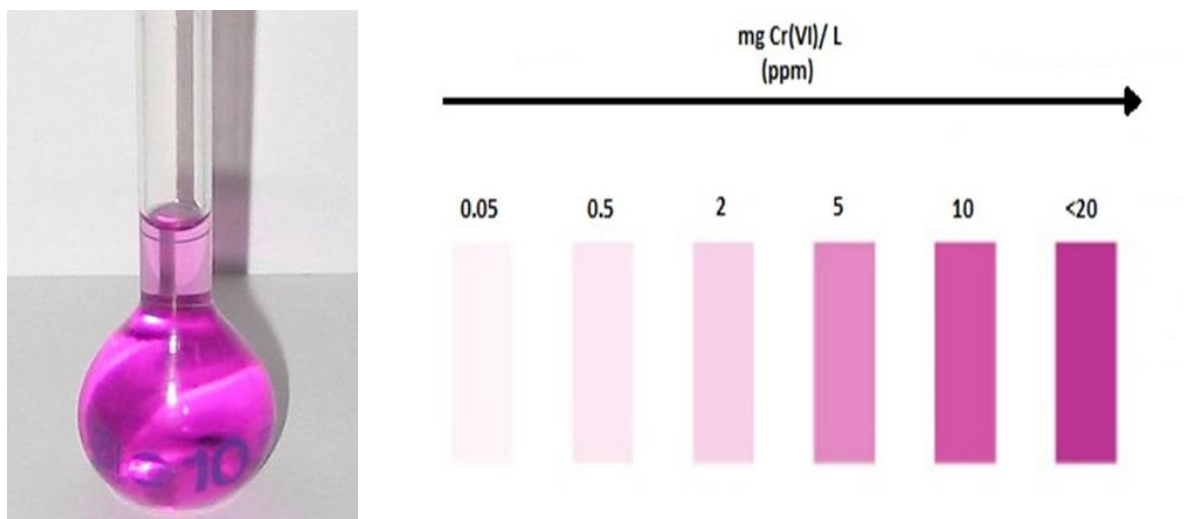
Σχήμα 10. (α) Φιαλίδιο ορού, (β) Σύριγγα με φίλτρο για τη λήψη δειγμάτων

Μετά το τέλος της δοκιμής πραγματοποιούνταν αποσφράγιση των φιαλιδίων, διήθηση των αιωρημάτων σε αντλία κενού με φίλτρα μεμβράνης μεγέθους πόρων  $0.45\mu\text{m}$ . Εν συνεχεία στο διήθημα προσδιορίζονταν το pH.

#### 7.4.1 Διαδικασία Μέτρησης Εξασθενούς Χρωμίου

Η μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιούνταν σύμφωνα με την μέθοδο USEPA 7196a. Στην συγκεκριμένη μέθοδο λαμβάνει χώρα η προσθήκη διαλύματος  $0.2\text{ mL}$  1,5-διφαινυλοκαρβαζίδιο (1,5 diphenylcarbazide) στο προς μέτρηση διάλυμα και μέτρηση του χρώματος αυτού με το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου-ορατού Hitachi U-1100. Στο προς μέτρηση διάλυμα ρυθμίζεται το pH ίσο με 2.0 με την προσθήκη ρυθμιστικού  $\text{H}_2\text{SO}_4$  διαλύματος 1M και χρησιμοποιείται  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  4M για την αποφυγή τυχών παρεμβολής του σιδήρου.

Εν συνεχεία, σε ογκομετρική φιάλη των  $10\text{ mL}$  προστίθενται  $7.5\text{ mL}$  από το αραιωμένο δείγμα,  $1\text{ mL}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  συγκέντρωσης 1 M,  $1\text{ mL}$   $\text{NaOH}$  συγκέντρωσης 4 M και  $0.2\text{ mL}$  1,5-διφαινυλοκαρβαζίδιο (δείκτης). Έπειτα το εκάστοτε διάλυμα τοποθετείται σε κυψελίδες χαλαζία όπου μέσω του φασματοφωτόμετρου UV-VIS αναλύεται για συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων και προσδιορίζεται η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Η απορρόφηση της χρωστικής μετρείται σε μήκος κύματος  $\lambda=540\text{ nm}$ .



Σχήμα 11. Διάλυμα εξασθενούς χρωμίου μετά την προσθήκη του δείκτη.

### 7.5 Δοκιμές απομάκρυνσης Ni από υδατικά διαλύματα

Στη μελέτη της απομάκρυνσης του Ni από τα υδατικά διαλύματα εξετάστηκαν οι παρακάτω παράμετροι:

- i. Μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Ni στα επίπεδα 10, 20 και 40 mg/L παρουσία 1 g/L K-nZVI.
- ii. Εξετάστηκε η αποδοτικότητα του νανοσύνθετου υλικού K-nZVI σε σύγκριση με την προσροφητική ικανότητα του απλού καολίνη (K). Οι δοκιμές αυτές πραγματοποιήθηκαν με σταθερή συγκέντρωση Ni 20 mg/L και σταθερή ποσότητα καολίνη ή K-nZVI 1 g/L, σε δύο pH 5.6 και 7.5.

Τα διαλύματα νικελίου παρασκευάστηκαν από την χημική ένωση  $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν, σε φιαλίδια ορού, εφαρμόζοντας παρόμοια πειραματική διαδικασία με αυτή που περιγράφηκε στην προηγούμενη σειρά δοκιμών.

Η δειγματοληψία πραγματοποιούνταν στα 15, 30, 60 και 120 λεπτά. Μετά τις δειγματοληψίες όλα τα δείγματα αραιώνονταν σε χαμηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης. Ειδικότερα, πραγματοποιήθηκε αραιώση 1:10 και 1:100. Ακολουθούσε οξίνιση των δειγμάτων και μεταφορά τους στο αναλυτικό εργαστήριο για μέτρηση του νικελίου σε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS, Perkin Elmer 2100).

Με τα τέλους τα δοκιμών τα δείγματα διηθούνταν σε αντλία κενού με φίλτρα μεμβράνης μεγέθους πόρων 0.45μm και γινόταν προσδιορισμός του pH.

## 7.6 Δοκιμές απομάκρυνσης Cr(VI) και Ni από μικτά υδατικά διαλύματα Cr-Ni

Η προσροφητική και αναγωγική ικανότητα του K-nZVI για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα μελετήθηκε και παρουσία δεύτερου ρύπου, συγκεκριμένα παρουσία μεταλλικών ιόντων νικελίου. Τα πειράματα παρτίδας διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) και σταθερό pH.

Σε φιαλίδια ορού αναμείχθηκαν νικέλιο και εξασθενές χρώμιο 20 mg/L με 1 g/L K-nZVI . Στη συνέχεια, τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν στον αναδευτήρα με ρυθμό ανάδευσης 200 rpm και πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες ανά 15, 30, 60 και 120 λεπτά. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν.

Σε όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκε μέτρηση εξασθενούς χρωμίου με τον τρόπο που αναλύθηκε στην παράγραφο 7.4.1 και νικελίου με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS, Perkin Elmer 2100).

## Χαρακτηρισμός των υλικών

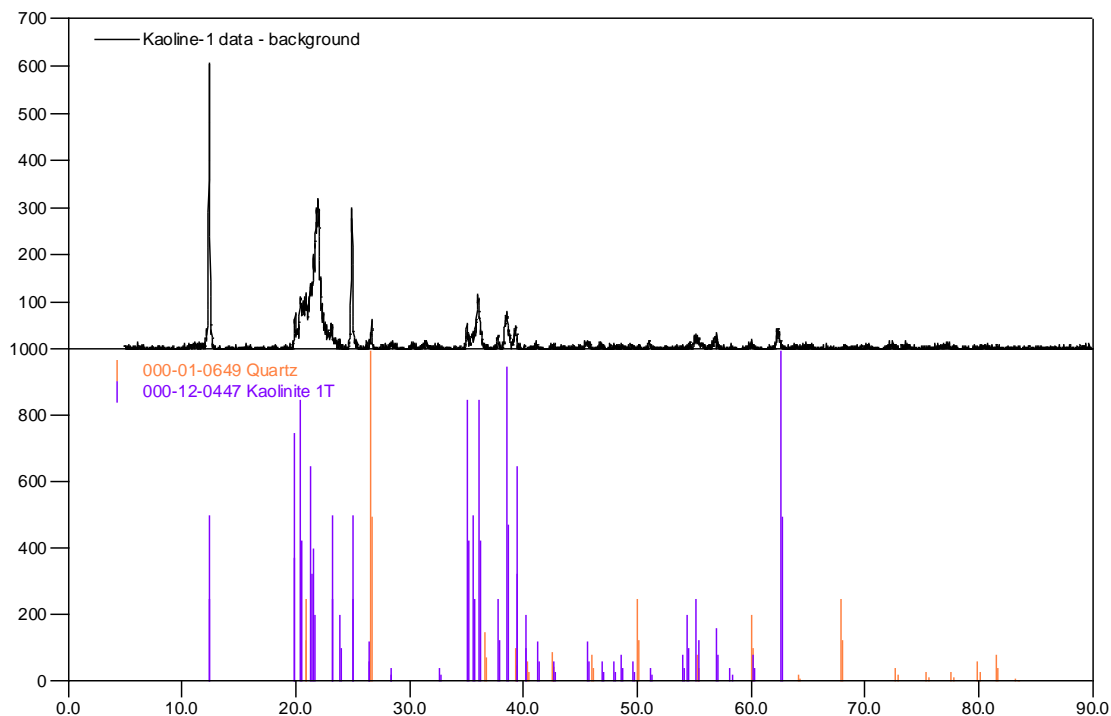
### 8.1 Χημική και ορυκτολογική σύσταση καολίνη

Τα κύρια συστατικά του καολίνη όπως προσδιορίστηκαν με την μέθοδο XRF παρουσιάζονται στον Πίνακα 3. Όπως φαίνεται στον Πίνακα τα κύρια συστατικά του καολίνη είναι το διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) 66% και το οξείδιο του αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 19.43%. Όλα τα άλλα συστατικά βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Ο σίδηρος, ως τριοξείδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) αντιστοιχεί σε ποσοστό μόλις 0.10%.

Πίνακας 3. Στοιχειακή ανάλυση καολίνη με τη μέθοδο XRF.

Κύρια συστατικά	%
$\text{SiO}_2$	65.74
$\text{Al}_2\text{O}_3$	19.43
$\text{CaO}$	0.07
$\text{MgO}$	0.08
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.10
$\text{MnO}$	0.002
$\text{K}_2\text{O}$	0.03
$\text{Na}_2\text{O}$	0.99

Το ακτινοδιάγραμμα του υλικού με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) παρουσιάζεται στο Σχήμα 12. Η κύρια κρυσταλλική φάση που ανιχνεύεται είναι ο καολινίτης,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , με πιθανή παρουσία και χαλαζία,  $\text{SiO}_2$ . Είναι πάντως πιθανόν να υπάρχουν και άλλες φάσεις  $\text{SiO}_2$  χαμηλής κρυσταλλικότητας, όπως ο κριστοβαλίτης, ή και άμορφες. Οι Kelepertsis et al. (1990) μελέτησαν διάφορα δείγματα καολίνη από τη Μήλο, κάποια από τα οποία είχαν χημική σύσταση παραπλήσια με αυτή του υλικού που χρησιμοποιήσαμε, π.χ.  $\text{SiO}_2$  67.85% και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  19.32%. Ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων στο συγκεκριμένο δείγμα έδειξε ότι αποτελείται από καολινίτη 43%, κριστοβαλίτη και άμορφο  $\text{SiO}_2$  33.5% , χαλαζία 14.5%, και αλουνίτη 6.5%.



Σχήμα 12. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X καολίνη.

## 8.2 Χημική σύσταση καολίνη μετά την ενσωμάτωση nZVI

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRF του καολίνη μετά την ενσωμάτωση του nZVI μετά την ενσωμάτωση του νανοσιδήρου παρουσιάζονται στον Πίνακα 4 σε σύγκριση με την σύσταση του καολίνη πριν την επεξεργασία.

Πίνακας 4. Συγκριτικά αποτελέσματα ανάλυσης XRF.

Κύρια συστατικά	Καολίνης	K-nZVI
	%	%
<b>SiO<sub>2</sub></b>	65.74	39.05
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	19.43	11.47
<b>Cl</b>	0.0332	0.4977
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.1016	25.31
<b>Fe</b>		17.72

Στον K-nZVI παρατηρούνται μειωμένα ποσοστά διοξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>), 39.05% και σε οξείδιο του αργιλίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 11.47%. Επιπρόσθετα, εντοπίζεται σημαντική αύξηση του ποσοστού του τριοξειδίου του σιδήρου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), μετά την επεξεργασία του καολίνη σε K-nZVI, από 0.1016% σε 25.31%. Τέλος παρατηρήθηκε μια μικρή αύξηση στο ποσοστό

του χλωρίου στο υλικό K-nZVI από 0.0332% σε 0.4977% η οποία αποδίδεται στην επεξεργασία του υλικού με  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Η παρατηρούμενη σύσταση του K-nZVI μπορεί να ερμηνευθεί με βάση τη μέθοδο σύνθεσης που εφαρμόστηκε. Συγκεκριμένα ο καολίνης αναμίχθηκε με διάλυμα  $\text{FeCl}_3$  0.2 M σε αναλογία 40 g/L, δηλαδή 5 mmol Fe/g καολίνη ή 0.28 g Fe ανά g αρχικού καολίνης. Εάν είχε μετατραπεί όλος ο Fe(III) σε Fe(0) από 1 g αρχικού καολίνης θα προέκυπταν θεωρητικά 1.28 g με την ακόλουθη σύσταση:

$\text{SiO}_2$ : 51.36%

$\text{Al}_2\text{O}_3$ : 15.18%

Fe: 21.88 %

Οι πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις των  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στο K-nZVI μπορεί να οφείλονται σε δύο παράγοντες: (α) Μέρος του Fe(III) μπορεί να μην έχει αναχθεί σε στοιχειακό αλλά να έχει καταβυθιστεί σαν υδροξείδιο  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Σημειώνεται ότι το διάλυμα του προστιθέμενου  $\text{NaBH}_4$  είναι αλκαλικό, συνεπώς εννοείται η καταβύθιση του  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . (β) Το αλκαλικό pH ενδέχεται να προκαλεί μερική διαλυτοποίηση του καολίνης (Gasteiger et al., 1992), συνεπώς μεταβάλλεται η αναλογία των  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  προς Fe, ως προς την θεωρητικά αναμενόμενη.

### 8.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM

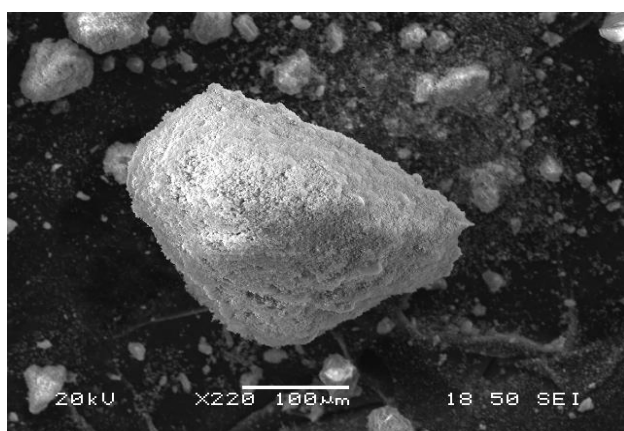
Στο Σχήμα 13 παρουσιάζεται η μορφή του καολίνης πριν την επεξεργασία του (α), και η στοιχειακή ανάλυση του συγκεκριμένου δείγματος με EDS (β), μετά την επεξεργασία του στη μορφή K-nZVI (γ), και η στοιχειακή του ανάλυση με EDS (δ), και τέλος μετά την επεξεργασία του K-nZVI με χρώμιο, (ε) και η στοιχειακή του ανάλυση με EDS, (ζ).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 13 (β) η στοιχειακή ανάλυση με (EDS) του αρχικού καολίνης οδήγησε στην ανίχνευση των στοιχείων οξυγόνου (O), αργιλίου (Al) και πυριτίου (Si), σε ατομική αναλογία 69.81%, 8.44% και 21.75% αντίστοιχα. Στον καολίνη με ενσωματωμένο νανοσίδηρο ανιχνεύεται και σίδηρος (Fe), σε αναλογία περίπου 15-16 % (Σχ. 11 (δ), (ζ)).

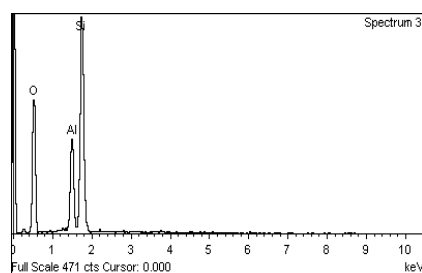
Μορφολογικά, είναι εμφανής η σταδιακή αλλαγή του υλικού στα διάφορα στάδια επεξεργασίας του. Στο Σχήμα 13 (α) είναι διακριτό το πορώδες του καολίνης το οποίο εν συνεχεία, στο (γ) έχει καλυφθεί από σφαιρικού σχήματος σωματίδια σιδήρου.

Επιπρόσθετα, ενώ στον αρχικό καολίνη (α), δεν παρατηρείται καμία φωτεινότητα, στις (γ) και (ε) που αντιστοιχούν σε καολίνη με ανηγμένο νανοσίδηρο (K-nZVI), είναι εμφανής μια λάμψη στην επιφάνεια του κόκκου. Η φωτεινότητα αποδίδεται, συνήθως, στην παρουσία στοιχείων μεγάλου μοριακού βάρους, όπου στην προκειμένη περίπτωση το στοιχείο αυτό είναι ο σίδηρος, (Fe).

Στο Σχήμα 13 (ε), το υλικό που παρουσιάζεται προέρχεται από κινητική δοκιμή μετά από επαφή με διάλυμα Cr(VI). Παρόλο που αναζητήθηκε Cr πρακτικά δεν είναι ανιχνεύσιμο.

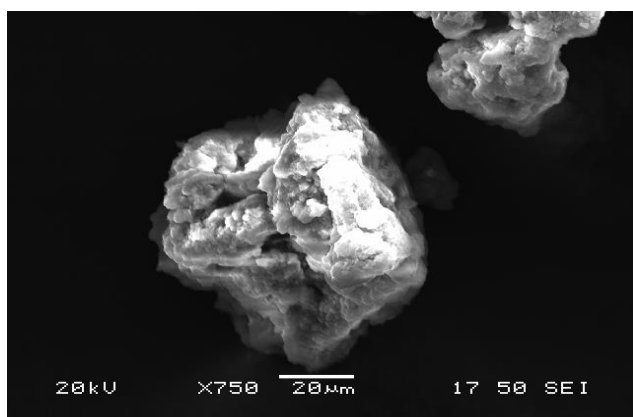


(α)

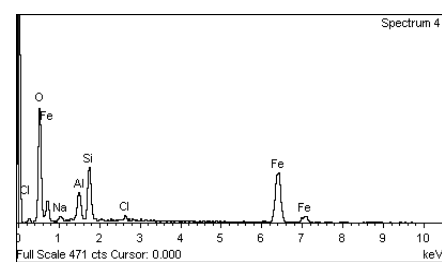


Element	Atomic%
O K	69.81
Al K	8.44
Si K	21.75

(β)

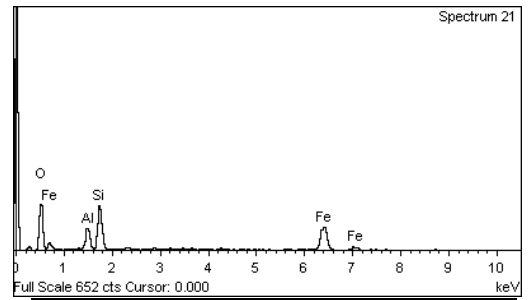
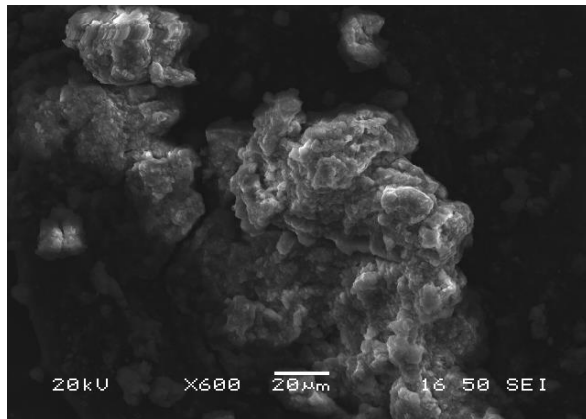


(γ)



Element	Atomic%
O K	67.02
Na K	2.15
Al K	5.09
Si K	9.26
Cl K	0.60
Fe K	15.88

(δ)



Element	Atomic%
O K	61.97
Al K	8.04
Si K	14.95
Fe K	15.04

(ε)

(ζ)

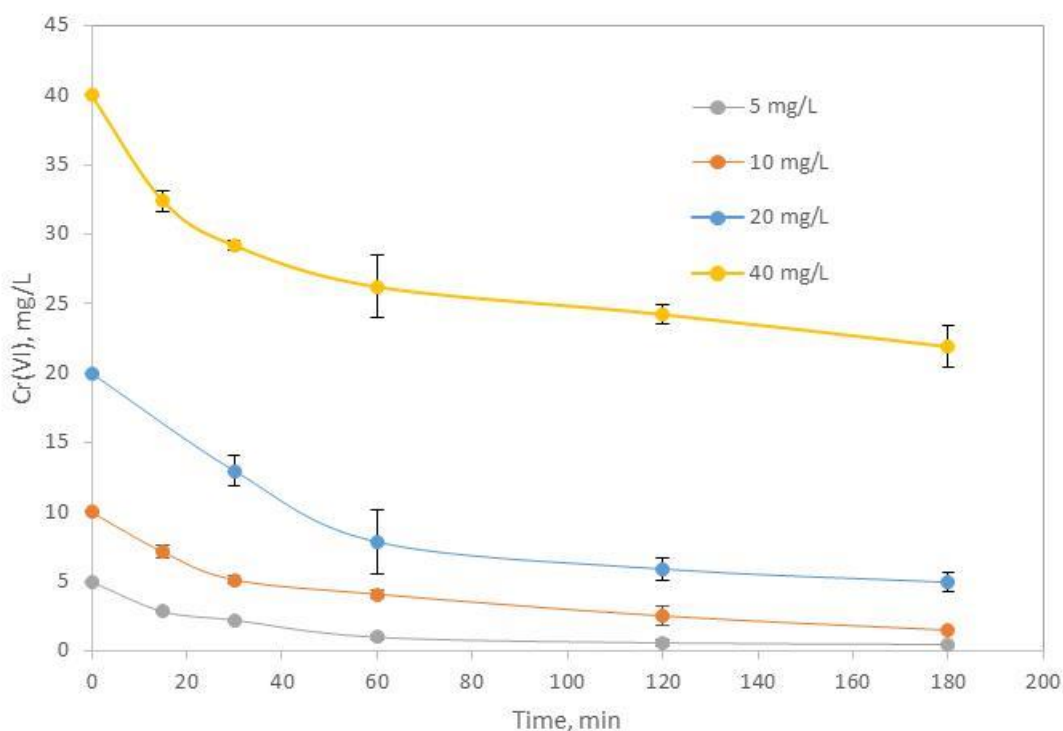
Σχήμα 13. Απεικόνιση από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) σε (α) καολίνη πριν την ενσωμάτωση του νανοσιδήρου και (β) ανάλυση με EDS (γ) K- nZVI και (δ) ανάλυση με EDS (ε) K- nZVI έπειτα από την ανάμιξη του με εξασθένες χρώμιο και (ζ) ανάλυση με EDS



## Απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικά διαλύματα

### 9.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του χρωμίου

Στο Σχήμα 14 απεικονίζεται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσής του από το υδατικό διάλυμα με K-nZVI σε τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις 5, 10, 20, 40 mg/L. Και στις τέσσερις συγκεντρώσεις η μέγιστη αναγωγική ικανότητα του υλικού παρατηρείται στο διάστημα της πρώτης ώρας, με σταδιακή μείωση συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 14. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) στην κινητική της αναγωγής του Cr(VI) από το K-nZVI.

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι τιμές pH, τα ποσοστά απομάκρυνσης του χρωμίου, καθώς και η φόρτιση του K-nZVI σε Cr,  $q_t$ , στις 3 ώρες στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις. Η ποσότητα  $q_t$  (mgCr ανά g K-nZVI) υπολογίζεται από την εξίσωση (9.1):

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{V} \quad (9.1)$$

όπου  $C_0$  η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο διάλυμα (mg/L),  $C_t$  η συγκέντρωση σε χρόνο  $t$  (mg/L),  $m$  η ποσότητα του K-nZVI σε g και  $V$  ο όγκος του διαλύματος σε λίτρα.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5 το τελικό pH κυμαίνεται από 6.0 έως 7.4. Σημειώνεται ότι το φυσικό pH του καολίνη, όταν αναμιγνύεται με απεσταγμένο νερό σε αναλογία 1/1, είναι 7.08, ενώ το pH των αρχικών διαλυμάτων  $K_2CrO_4$  κυμαίνεται μεταξύ 5.0-5.8. Σχετικά με τα ποσοστά απομάκρυνσης του Cr(VI) παρατηρείται ότι στα 5 mg/L η απομάκρυνση είναι περίπου 90% σε χρόνο αντίδρασης τριών ωρών. Για αρχική συγκέντρωση ίση με 10 και 20 mg/L προσδιορίστηκε ποσοστό απομάκρυνσης ~85% και 75% αντίστοιχα. Τέλος για αρχική συγκέντρωση ίση με 40 mg/L μόλις το 45% του Cr(VI) απομακρύνθηκε.

Η φόρτιση του K-nZVI σε Cr κυμάνθηκε από 4.51 mg/g στις δοκιμές με την χαμηλότερη αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) μέχρι 18.09 mg/g στις δοκιμές με την υψηλότερη συγκέντρωση.

Πίνακας 5. Πίνακας πειραματικών δεδομένων διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI).

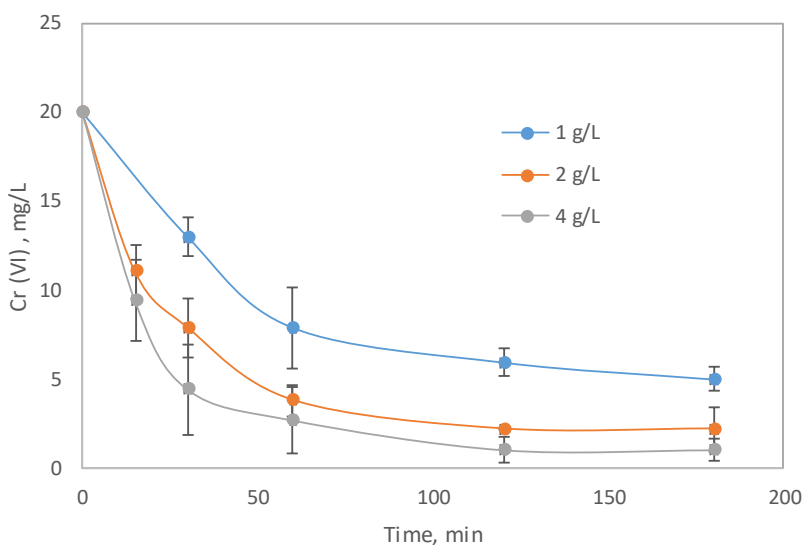
Αρχική Συγκέντρωση Cr(VI), mg/L	Τελικό διάλυμα (3 ώρες)				Ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI), %	Φόρτιση K-nZVI σε Cr, mg/g
	pH	+/-	Συγκέντρωση Cr(VI), mg/L	+/-		
5	6.66	0.12	0.49	0.15	90.2	4.51
10	7.42	0.15	1.52	0.02	84.8	8.48
20	7.28	0.02	4.96	0.68	75.2	15.04
40	6.03	0.01	21.91	1.51	45.2	18.09

Για να ελεγχθεί εάν ο απλός καολίνης χωρίς προσθήκη nZVI έχει την ικανότητα προσρόφησης Cr(VI) έγινε μία δοκιμή διάρκειας 3 ωρών, με 1 g/L καολίνη και 20 mg/L Cr(VI). Η συγκέντρωση του Cr(VI) στο τελικό διάλυμα ήταν 19.5 mg/L, υποδεικνύοντας πολύ χαμηλή προσρόφηση του Cr(VI) στον φυσικό καολίνη της τάξης των 0.5 mg/g.

## 9.2 Επίδραση της ποσότητας του K-nZVI

Στο Σχήμα 15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικές ποσότητες K-nZVI. Είναι σαφές ότι η απόδοση απομάκρυνσης του Cr(VI) από το υδατικό διάλυμα αυξήθηκε, ως απόρροια της αύξησης της αρχικής προστιθέμενης ποσότητας του K-nZVI. Το γεγονός αυτό αποδίδεται

στην αύξηση των ανηγμένων θέσεων σιδήρου και συνεπώς της ικανότητας αγωγής του χρωμίου.



Σχήμα 15. Γράφημα επίδρασης ποσότητας K-nZVI στην απομάκρυνση του Cr

Πίνακας 6. Πειραματικά δεδομένα αναγωγής Cr(VI) αρχικής συγκέντρωσης 20 mg/L με διαφορετική ποσότητα K-nZVI.

Ποσότητα K-nZVI, g/L	Αρχική συγκέντρωση Cr(VI), mg/L	Τελικό διάλυμα (3 ώρες)				Ποσοστό απομάκρυνσης %	Φόρτιση K-nZVI σε Cr, mg/g
		pH	+/-	Συγκέντρωση Cr(VI), mg/L	+/-		
1	20	7.28	0.02	4.96	0.68	75.2	15.04
2	20	6.82	0.68	2.18	0.06	89.1	8.91
4	20	7.82	0.68	0.98	0.63	95.1	4.76

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται οι τιμές pH, τα ποσοστά απομάκρυνσης του χρωμίου, καθώς και η φόρτιση του K-nZVI σε Cr,  $q_t$ , στις 3 ώρες στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικές ποσότητες K-nZVI.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 6 το τελικό pH κυμαίνεται από 6.8 έως 7.8. Το ποσοστό απομάκρυνσης του Cr(VI) είναι 75% για 1 g/L K-nZVI και αυξάνεται σε 89% με 2 g/L K-nZVI, ενώ για 4 g/L K-nZVI φτάνει το 95%. Είναι φανερό ότι η αύξηση της ποσότητας του K-nZVI ευνοεί την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από το υδατικό διάλυμα. Η

φόρτιση βέβαια του K-nZVI σε Cr μειώνεται από 15 σε 8.9 και 4.8 mg/g όταν αυξάνεται η ποσότητα του K-nZVI από 1 σε 2 και 4 g/L αντίστοιχα.

### 9.3 Επεξεργασία δεδομένων κινητικών δοκιμών απομάκρυνσης του Cr(VI)

#### 9.3.1 Με βάση τις μεταβολές της συγκέντρωσης Cr(VI) στην υδατική φάση

Η επεξεργασία των δεδομένων των κινητικών δοκιμών πραγματοποιήθηκε αρχικά με βάση τις μεταβολές της συγκέντρωσης του Cr(VI) στην υδατική φάση, όπου εξετάστηκε εάν η κινητική της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου ικανοποιεί κινητική πρώτης ή δεύτερης τάξης. Μία αντίδραση ακολουθεί την κινητική πρώτης τάξης όταν οι μεταβολές της συγκέντρωσης συναρτηθεί του χρόνου ακολουθούν την εξίσωση (9.2):

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (9.2)$$

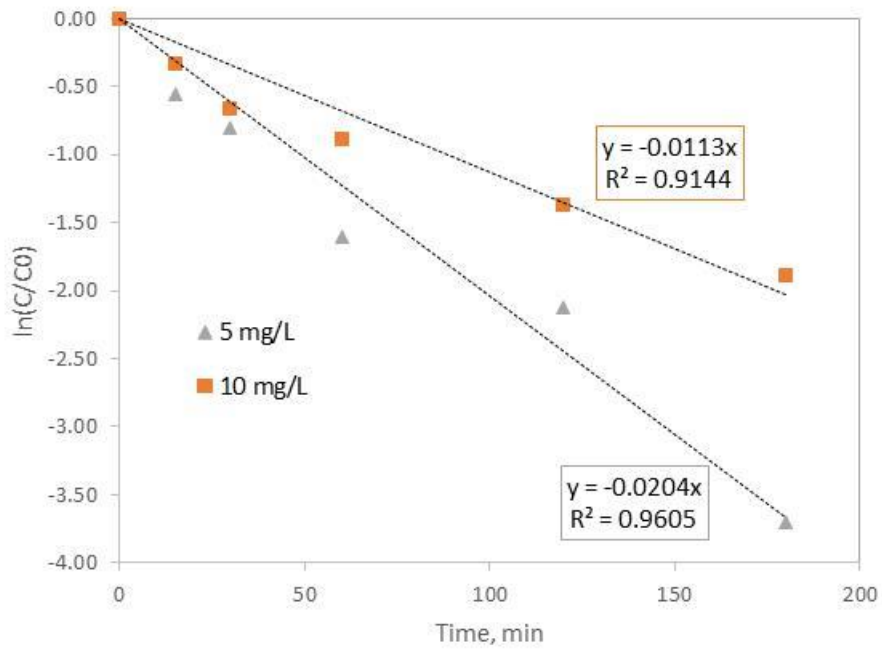
όπου  $C_0$  είναι η αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος,  $C$  η συγκέντρωση σε χρόνο  $t$  και  $k$  η κινητική σταθερά.

Αυτό σημαίνει ότι εάν χαραχθεί ένα διάγραμμα με τους χρόνους δειγματοληψίας στον άξονα των X και τις ποσότητες  $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$  στον άξονα των Y τα σημεία πρέπει να βρίσκονται σε μία ευθεία που διέρχεται από το 0.

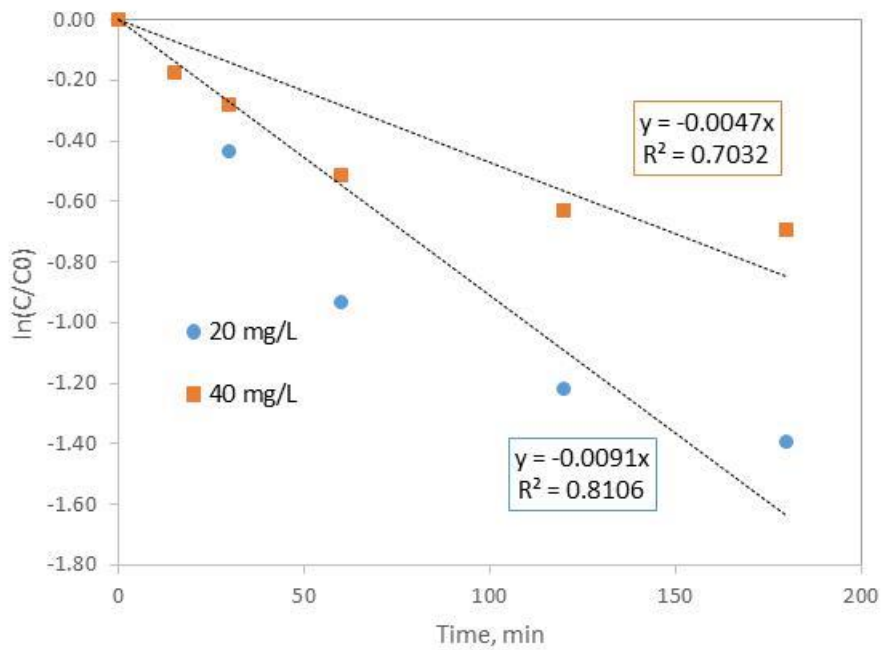
Αντίστοιχα μια αντίδραση ακολουθεί κινητική 2<sup>ης</sup> τάξης εάν οι μεταβολές της συγκέντρωσης ικανοποιούν την εξίσωση (9.3):

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \quad (9.3)$$

Στο Σχήμα 16 παρουσιάζονται τα διαγράμματα  $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = f(t)$  και στο 17 τα διαγράμματα  $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = f(t)$  για τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου. Είναι φανερό ότι η κινητική 2<sup>ης</sup> τάξης περιγράφει ακριβέστερα τα πειραματικά δεδομένα διότι σε όλα τα διαφορετικά επίπεδα αρχικής συγκεντρώσεως Cr(VI), ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης  $R^2$  έχει τιμή κοντά στη μονάδα.

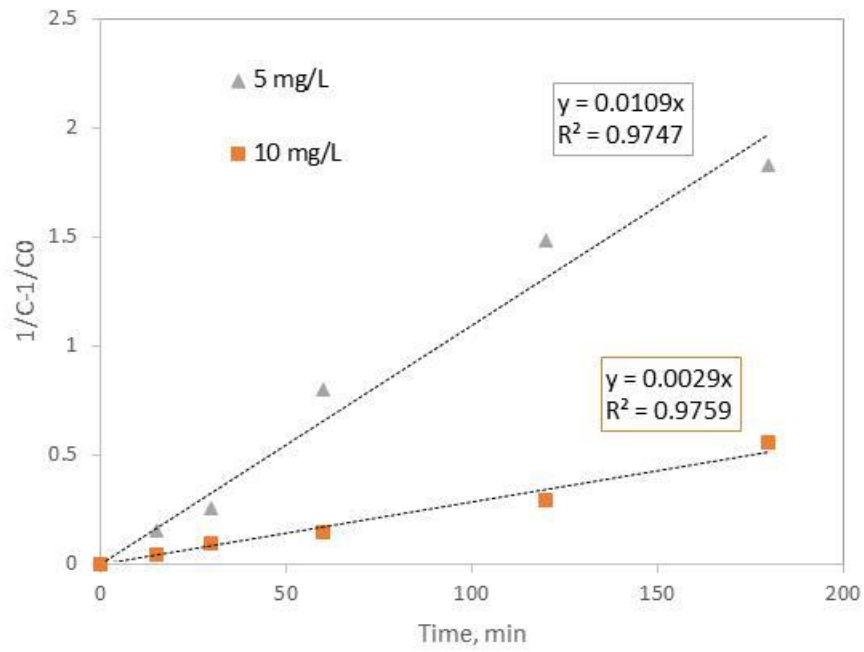


(α)

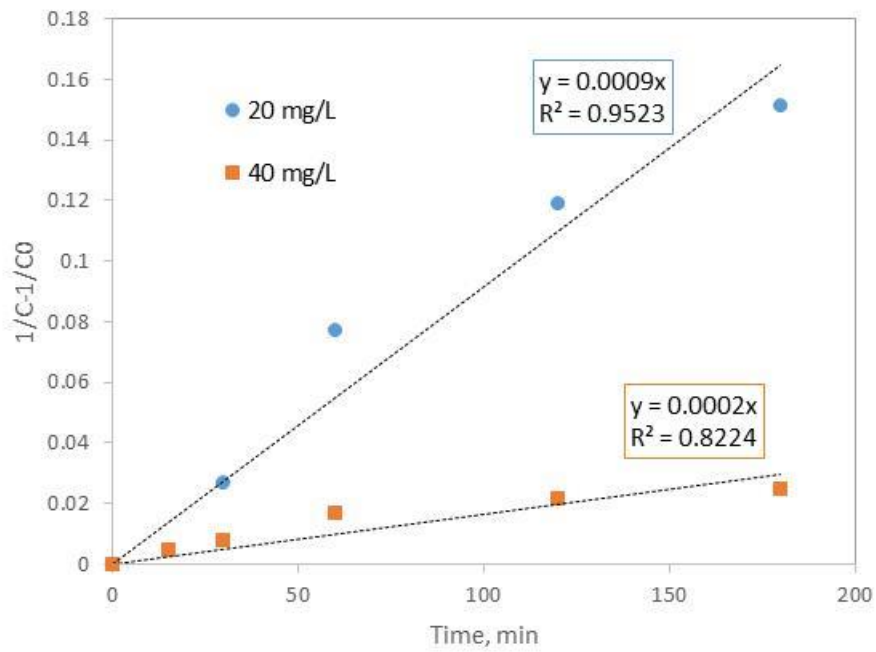


(β)

Σχήμα 16. Γράφημα του  $\ln\left(\frac{c}{c_0}\right)$  συναρτήσει του χρόνου,  $t$ , για έλεγχο της ισχύος κινητικής  $1^{ns}$  τάξης, για (α) Συγκεντρώσεις 5 mg/L και 10 mg/L και (β) Συγκεντρώσεις 20 mg/L και 40 mg/L.



(α)

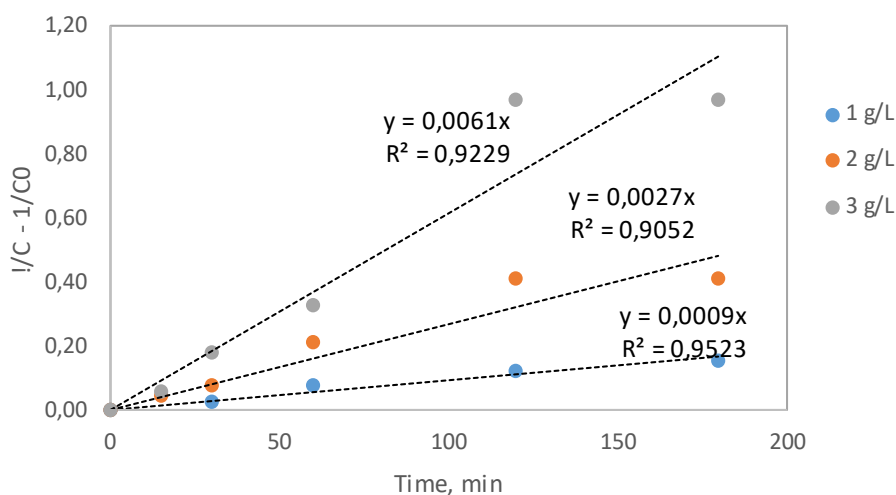


(β)

Σχήμα 17. Γράφημα του  $1/C - 1/C_0$  συναρτήσει του χρόνου,  $t$ , για έλεγχο της ισχύος κινητικής 2<sup>ης</sup> τάξης, (α) Συγκεντρώσεις 5 mg/L και 10 mg/L και (β) Συγκεντρώσεις 20 mg/L και 40 mg/L.

Οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης ( $R^2$ ) που προκύπτει με γραμμική παλινδρόμηση των ελαχίστων τετραγώνων για την κινητική δεύτερης τάξης κυμαίνεται από 0,83 έως 0,98, τιμή κοντά στη μονάδα. Η σταθερά  $k$  υπολογίζεται από την κλίση των ευθειών στο Σχήμα 16α, β και κυμαίνεται από 0,0002 έως 0,011  $\text{min}^{-1}$ .

Στο Σχήμα 18 δίνονται τα πειραματικά δεδομένα με διαφορετική ποσότητα K-nZVI σε διάγραμμα  $1/C-1/C_0$  ως προς χρόνο  $t$  για έλεγχο της ισχύος κινητικής 2<sup>ης</sup> τάξης. Όπως φαίνεται στο σχήμα τα δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά. Ο συντελεστής συσχέτισης  $R^2$  κυμαίνεται από 0.902 μέχρι 0.952, δηλαδή βρίσκεται πολύ κοντά στη μονάδα. Οι τιμές της σταθεράς  $k$  κυμαίνονται από 0.0009 μέχρι 0.0061  $\text{min}^{-1}$  και προκύπτουν από την κλίση των ευθειών.



Σχήμα 18. Γράφημα του  $1/C-1/C_0$  συναρτήσει του χρόνου,  $t$ , για έλεγχο της ισχύος κινητικής 2<sup>ης</sup> τάξης, για διαφορετικές ποσότητες K-nZVI.

### 9.3.2 Με βάση τη φόρτιση σε Cr του νανοςύνθετου υλικού K-nZVI

Μολονότι η απομάκρυνση του Cr(VI) με nZVI λαμβάνει χώρα κυρίως μέσω αναγωγής, στις περισσότερες δημοσιευμένες εργασίες που αφορούν τον συνδυασμό αργιλικών ορυκτών και nZVI, χρησιμοποιούνται μοντέλα προσρόφησης για την περιγραφή της κινητικής. Τα μοντέλα αυτά περιγράφουν όχι τον ρυθμό με τον οποίο απομακρύνεται το διαλυμένο συστατικό από την υδατική φάση, αλλά τον ρυθμό με τον οποίο προσροφάται το συγκεκριμένο συστατικό από την στερεή φάση. Οι δύο συνηθέστερες εξισώσεις είναι οι ακόλουθες (Blanchard et al., 1984, Ho et al., 2000, 2006, Liu and Shen, 2008):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (9.4)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (9.5)$$

όπου  $q_t$  είναι η φόρτιση του στερεού σε χρόνο  $t$ ,  $q_e$  η φόρτιση του στερεού όταν αποκατασταθεί η ισορροπία στις συγκεκριμένες συνθήκες, και  $k_1$  και  $k_2$  οι αντίστοιχες κινητικές σταθερές.

Η εξίσωση (9.4) αντιπροσωπεύει μια κινητική 1<sup>ης</sup> τάξης και είναι γνωστή και ως εξίσωση Lagergren, ενώ η εξίσωση (9.5) αντιστοιχεί σε κινητική 2<sup>ης</sup> τάξης και προτάθηκε πρώτη φορά από τον Blanchard et al. (1984). Μετά από ολοκλήρωση οι παραπάνω εξισώσεις μπορούν να πάρουν τις παρακάτω μορφές αντίστοιχα:

$$\ln \frac{q_e}{q_e - q_t} = k_1 t \quad (9.6)$$

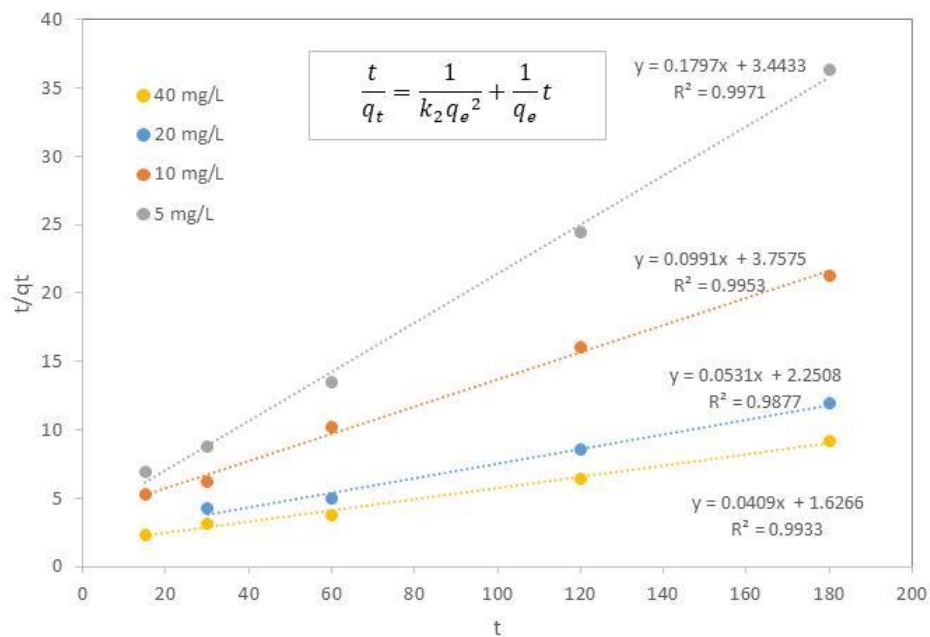
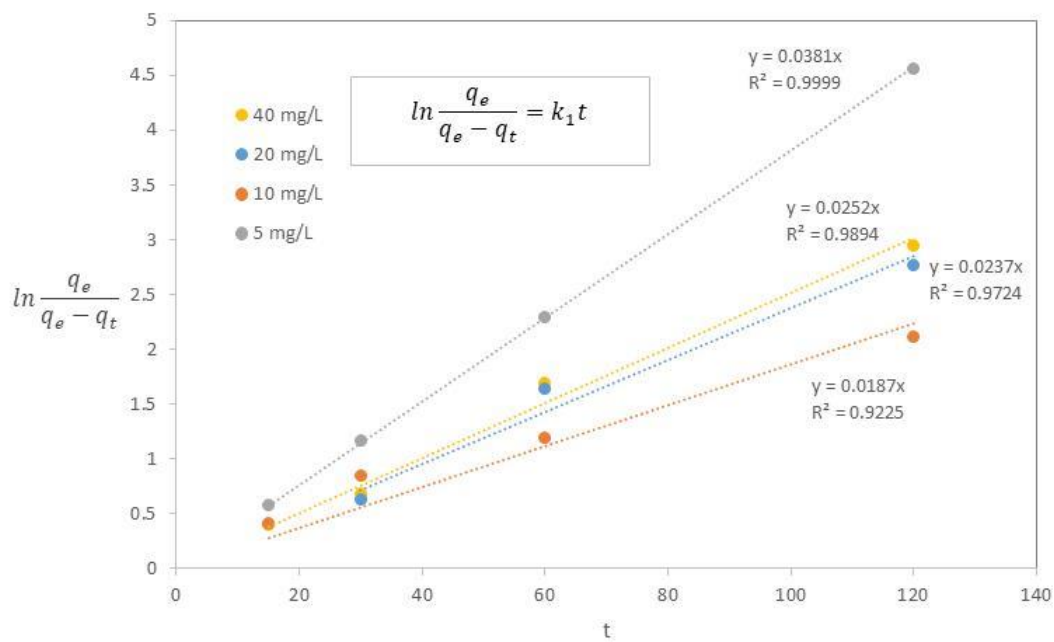
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9.7)$$

Για να διαπιστωθεί εάν μία αντίδραση ακολουθεί την κινητική Lagergren θα πρέπει να χαραχθεί ένα διάγραμμα με τους χρόνους δειγματοληψίας στον άξονα των X και τις ποσότητες  $\ln \frac{q_e}{q_e - q_t}$  στον άξονα των Y και να ελεγχθεί εάν τα σημεία βρίσκονται πάνω σε μία ευθεία που διέρχεται από το 0. Η ποσότητα  $q_e$  βέβαια δεν είναι γνωστή και προσδιορίζεται συνήθως προσεγγιστικά με βάση την φόρτιση του στερεού στο τέλος της δοκιμής.

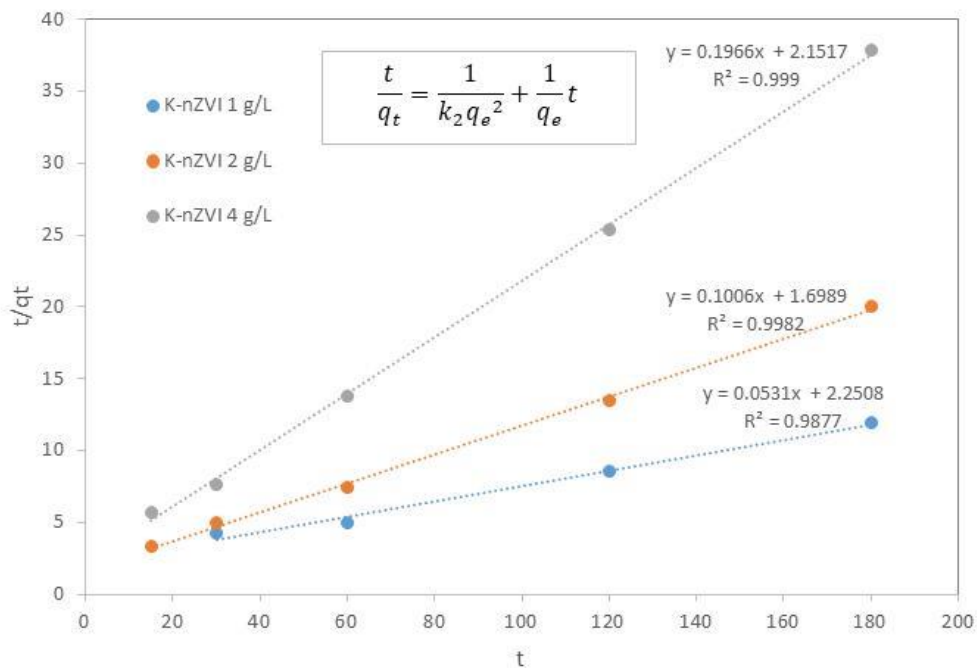
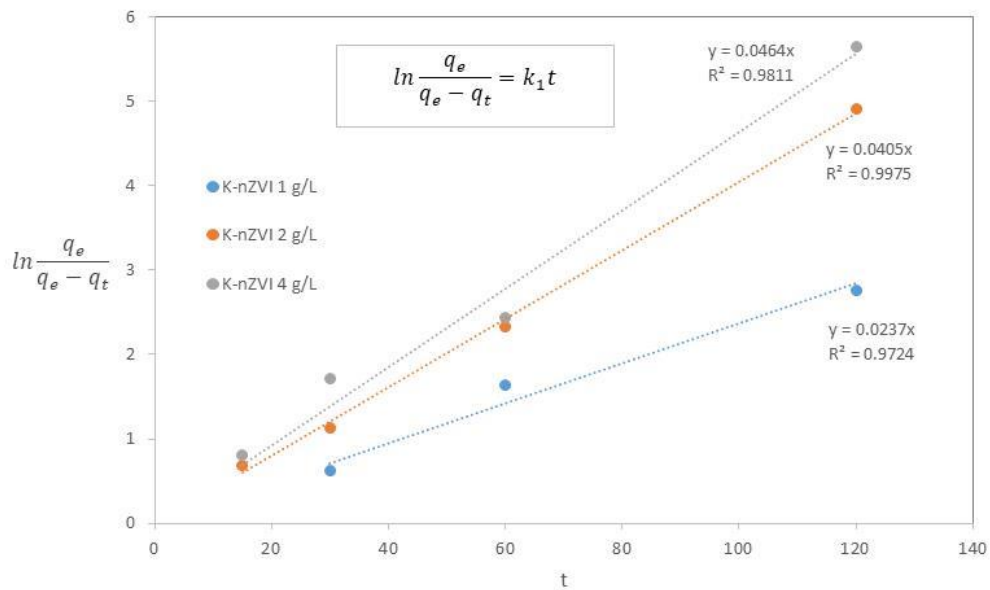
Στην περίπτωση της κινητικής 2<sup>ης</sup> τάξης, όπως φαίνεται από την εξίσωση (9.5) οι παράμετροι  $k_2$  και  $q_e$  μπορούν να προσδιοριστούν από την κλίση και την αποτέμνουσα της ευθείας εάν χαραχθεί διάγραμμα με την ποσότητα  $\frac{t}{q_t}$  στον άξονα των Y και τον χρόνο στον άξονα των X.

Πραγματοποιήθηκε επεξεργασία των πειραματικών μας δεδομένων και για τις δύο περιπτώσεις. Στο Σχήμα 19 παρουσιάζονται τα δεδομένα από τις δοκιμές με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) και στο σχήμα 20 τα δεδομένα από τις δοκιμές με διαφορετική ποσότητα K-nZVI. Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν και με τα δύο μοντέλα συνοψίζονται στον Πίνακα 7. Οι συντελεστές συσχέτισης  $R^2$  έχουν τιμές που προσεγγίζουν περισσότερο την μονάδα για το μοντέλο 2<sup>ης</sup> τάξης. Εντούτοις, είναι φανερό, ότι και το κινητικό μοντέλο 1<sup>ης</sup> τάξης περιγράφει με ικανοποιητική ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα.





Σχήμα 19. Διαγράμματα επεξεργασίας πειραματικών δεδομένων των δοκιμών με διαφορετική αρχική συγκέντρωση Cr(VI), με βάση τα μοντέλα προσρόφησης κινητικής 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης.



Σχήμα 20. Διαγράμματα επεξεργασίας πειραματικών δεδομένων των δοκιμών με διαφορετική ποσότητα K-nZVI με βάση τα μοντέλα προσρόφησης κινητικής 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης.

Πίνακας 7. Παράμετροι  $q_e$ ,  $k_1$ , και  $k_2$  και συντελεστές γραμμικής συσχέτισης  $R^2$  που προέκυψαν από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων με τα δύο μοντέλα προσρόφησης.

Αρχικό Cr(VI), mg/L	Ποσότητα K-nZVI, g/L	1 <sup>ης</sup> τάξης			2 <sup>ης</sup> τάξης		
		$q_e$ mg/g	$k_1$	$R^2$	$q_e$ mg/g	$k_2$	$R^2$
5	1	4.50	0.0381	0.9999	5.56	$9.38 \times 10^{-3}$	0.9971
10	1	8.48	0.0187	0.9225	10.09	$2.61 \times 10^{-3}$	0.9953
20	1	15.04	0.0237	0.9724	18.83	$1.25 \times 10^{-3}$	0.9877
40	1	18.09	0.0252	0.9894	24.88	$0.98 \times 10^{-3}$	0.9933
20	2	8.98	0.0405	0.9975	9.88	$6.16 \times 10^{-3}$	0.9982
20	4	4.75	0.0464	0.9811	5.09	$18.0 \times 10^{-3}$	0.9990

### 9.3.3 Ερμηνεία των αποτελεσμάτων με βάση το κινητικό μοντέλο Langmuir.

Κανένα από τα κινητικά μοντέλα προσρόφησης 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης δεν στηρίζεται σε μία φυσική ερμηνεία των φαινομένων. Αντίθετα το κινητικό μοντέλο που στηρίζεται στο πρότυπο του Langmuir περιλαμβάνει την περιγραφή αυτών των φαινομένων (Liu and Shen, 2008). Σύμφωνα με τον Langmuir η προσρόφηση είναι ένα αντιστρεπτό φαινόμενο μεταξύ του εν διαλύσει προσροφούμενου συστατικού και του προσροφητικού μέσου:



όπου A το προσροφούμενο συστατικό, B η θέση προσρόφησης στην επιφάνεια του στερεού, AB το σχηματιζόμενο επιφανειακό σύμπλοκο,  $k_a$  η κινητική σταθερά της προσρόφησης και  $k_d$  η κινητική σταθερά της εκρόφησης.

Ο ρυθμός της προσρόφησης  $r_a$  περιγράφεται από την εξίσωση (9.9) και ο ρυθμός της εκρόφησης  $r_d$  από την εξίσωση (9.10):

$$r_a = k_a C_t (q_{max} - q_t) \quad (9.9)$$

$$r_d = k_d q_t \quad (9.10)$$

όπου  $C_t$  η συγκέντρωση του διαλελυμένου συστατικού σε χρόνο t,  $q_t$  συγκέντρωση του προσροφούμενου συστατικού στο στερεό και  $q_{max}$  η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του στερεού.

Ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης είναι ο ακόλουθος:

$$\frac{dq_t}{dt} = r_a - r_d = k_a C_t (q_{max} - q_t) - k_d q_t \quad (9.11)$$

Οι Liu and Shen (2008) έδειξαν ότι η εξίσωση (9.11) μπορεί να μετασχηματιστεί στην μορφή της (9.12):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) + \frac{k_2}{q_{max}} (q_e - q_t)^2 \quad (9.12)$$

όπου  $q_e$  η συγκέντρωση του προσροφούμενου συστατικού στην ισορροπία, δηλαδή όταν  $\frac{dq_t}{dt} = 0$ . Από την επίλυση της (9.11) για  $\frac{dq_t}{dt} = 0$  προκύπτει η γνωστή ισόθερμη Langmuir η οποία συσχετίζει τις συγκεντρώσεις στο διάλυμα και στο στερεό στις συνθήκες ισορροπίας:

$$q_e = \frac{q_{max} C_e K_L}{C_e K_L + 1} \quad (9.13)$$

$$K_L = \frac{k_a}{k_d} \quad (9.14)$$

όπου  $K_L$  η σταθερά ισορροπίας μεταξύ των δράσεων προσρόφησης και εκρόφησης.

Οι παράμετροι  $k_1$  και  $k_2$  εξαρτώνται από τις σταθερές  $k_a$  και  $k_b$  αλλά και από τις συνθήκες διεξαγωγής των δοκιμών, δηλαδή την αρχική συγκέντρωση του διαλελυμένου συστατικού  $C_0$  και την αναλογία  $X = m/V$  του προσροφητικού μέσου προς το διάλυμα.

Σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση, όπως φαίνεται και από την εξίσωση (9.12), μπορεί να ερμηνευθεί το γεγονός ότι τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης περιγράφονται άλλοτε με μοντέλα κινητικής 1<sup>ης</sup> τάξης και άλλοτε με μοντέλα κινητικής 2<sup>ης</sup> τάξης. Επίσης δικαιολογείται το γεγονός ότι ανάλογα με τις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων μπορεί να προκύπτει καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με το ένα ή με το άλλο μοντέλο.

#### 9.4 Εκτίμηση μέγιστης φόρτισης K-nZVI με βάση την ισόθερμη Langmuir

Κατά την εκτέλεση των κινητικών δοκιμών παρατηρήθηκε ότι στις τρεις ώρες οι συγκεντρώσεις του Cr(VI) είχαν σχεδόν σταθεροποιηθεί (Σχ. 14 και 15), μπορεί δηλαδή να θεωρηθεί ότι επιτεύχθηκαν συνθήκες ισορροπίας.

Στο σχήμα 21(α) παρουσιάζεται η υπολογιζόμενη φόρτιση του K-nZVI σε Cr,  $q_e$ , ως προς την παραμένουσα συγκέντρωση Cr(VI) στο διάλυμα των 3 ωρών,  $C_e$ , για όλες τις δοκιμές. Η μορφή της καμπύλης προσομοιάζει με τις ισόθερμες προσρόφησης Langmuir. Η εξίσωση (9.13) μπορεί να γραμμικοποιηθεί με αναδιάταξη στην παρακάτω μορφή:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max}K_L} \quad (9.15)$$

Το διάγραμμα  $\frac{C_e}{q_e}$  προς  $C_e$  παρουσιάζεται στο σχήμα 21(β). Όπως φαίνεται στο σχήμα τα πειραματικά δεδομένα ακολουθούν με ικανοποιητική ακρίβεια την γραμμική σχέση ( $R^2=0.995$ ).

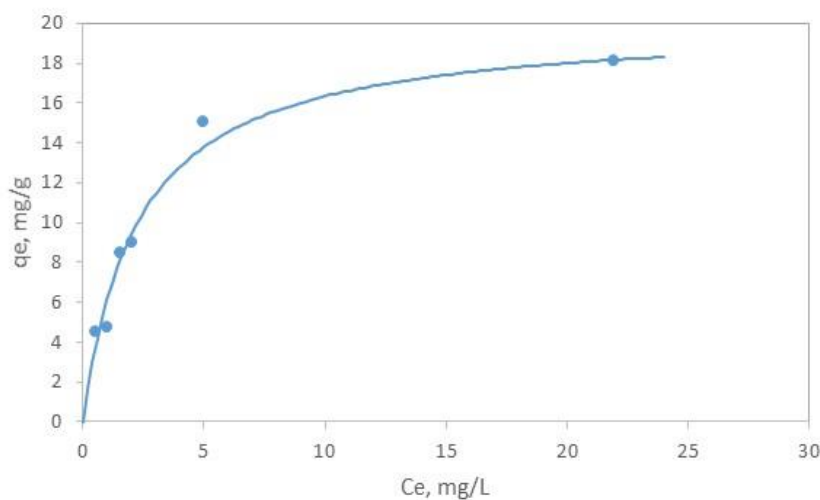
Από την κλίση της ευθείας υπολογίστηκε η μέγιστη φόρτιση:

$$q_{max}=20 \text{ mg/g}$$

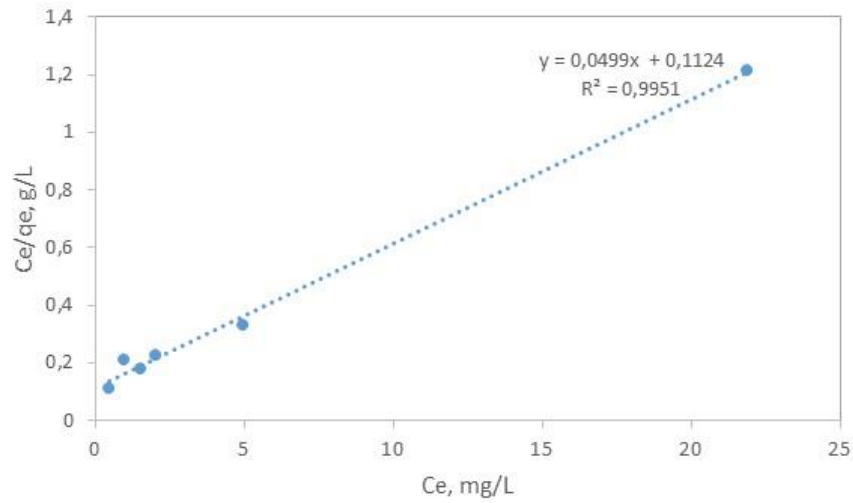
και από την αποτέμνουσα η τιμή της παραμέτρου:

$$K_L=0.44 \text{ L/mg.}$$

Η συνεχής καμπύλη στο διάγραμμα 21(α) υπολογίστηκε από την εξίσωση (9.13) με τις συγκεκριμένες τιμές των παραμέτρων  $q_{max}$  και  $K_L$ .



(α)



(β)

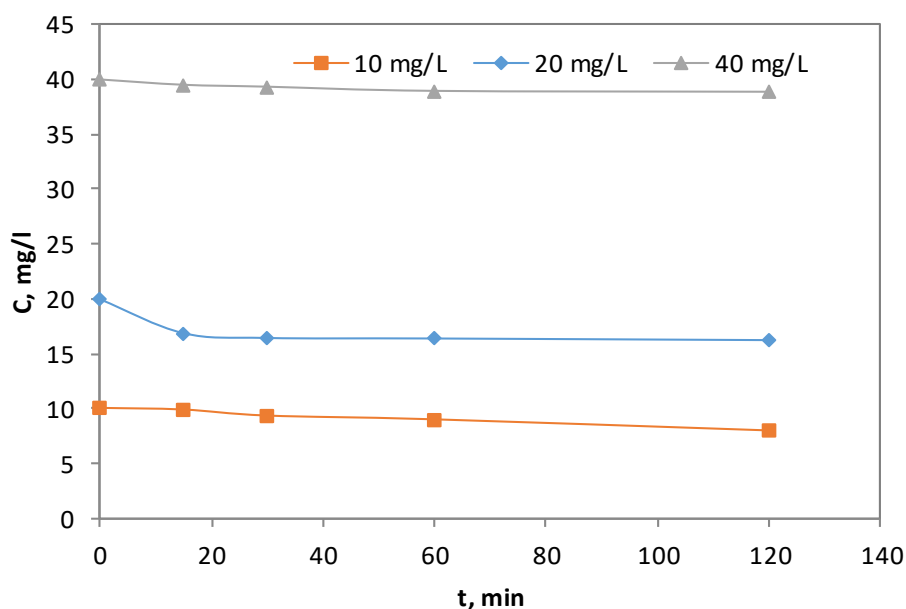
Σχήμα 21. (α) Φόρτιση του K-nZVI σε Cr,  $q_e$ , ως προς την παραμένουσα συγκέντρωση Cr(VI) στο διάλυμα των 3 ωρών,  $C_e$ , για όλες τις δοκιμές. (β) Δεδομένα σε διάγραμμα  $\frac{C_e}{q_e}$  προς  $C_e$  για προσδιορισμό των παραμέτρων  $q_{max}$  και  $K_L$  της ισόθερμης Langmuir.

## Απομάκρυνση Ni και ταυτόχρονη απομάκρυνση Ni και Cr(VI) από υδατικά διαλύματα

### 10.1 Επίδραση της συγκέντρωσης νικελίου

Στο Σχήμα 22, παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών απομάκρυνσης νικελίου διαφορετικής συγκέντρωσης με χρήση K-nZVI. Είναι φανερό ότι το υλικό δεν απέδωσε στην απομάκρυνση των ιόντων νικελίου από υδατικά διαλύματα. Αναλυτικότερα, για τις συγκεντρώσεις των 40 mg/L και 10 mg/L δεν υπήρξε σχεδόν καμία διαφοροποίηση, ενώ για τη συγκέντρωση των 20 mg/L Ni, παρατηρήθηκε μια μικρή μείωση στη συγκέντρωση των ιόντων νικελίου στο υδατικό διάλυμα.

Στον Πίνακα 8 συνοψίζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν στις 3 ώρες. Παρατηρείται ότι το pH του τελικού αιωρήματος είναι περισσότερο όξινο σε σύγκριση με τις δοκιμές με Cr(VI). Συγκεκριμένα κυμαίνεται μεταξύ 5.8 και 6.0, ενώ στις δοκιμές με Cr(VI) μετρήθηκαν τιμές μεταξύ 6.0 και 7.8. Σημειώνεται ότι το pH των αρχικών διαλυμάτων Ni ήταν κοντά στο 5.6. Η ανάμιξη με το K-nZVI προκάλεσε την μικρή μόνον αύξηση του pH.

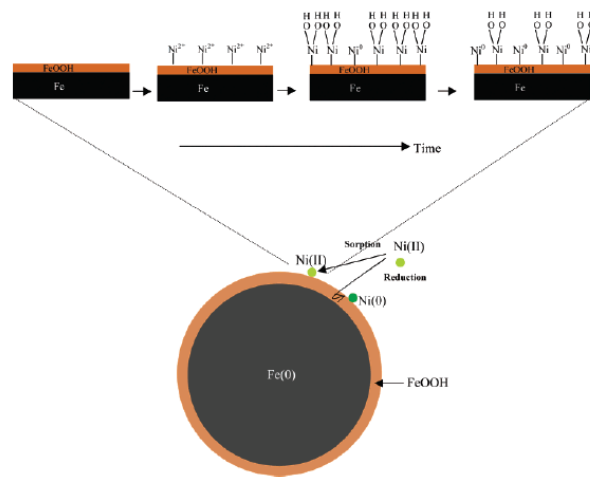


Σχήμα 22. Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της επίδρασης της συγκέντρωσης του Ni συναρτήσεως του χρόνου με K-nZVI.

Πίνακας 8. Πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης Ni με K-nZVI.

Ποσότητα K-nZVI, g/L	Αρχική συγκέντρωση Ni, mg/L	Τελικό διάλυμα (3 ώρες)				Ποσοστό απομάκρυνσης %	Φόρτιση K-nZVI σε Ni, mg/g
		pH	+/-	Συγκέντρωση Ni, mg/L	+/-		
1	10	5.95	0.02	8.09	0.15	19.1	1.91
1	20	5.87	0.12	16.7	0.02	16.5	1.65
1	40	5.78	0.40	38.9	0.68	2.75	0.28

Η χαμηλή απόδοση του υλικού οδήγησε στην διερεύνηση της επίδρασης pH στην απομάκρυνση του Ni από τα υδατικά διαλύματα. Σε διάφορες δημοσιευμένες εργασίες αναφέρεται ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης του Ni με την δράση νανοσωματιδίων στοιχειακού σιδήρου nZVI περιλαμβάνει ένα αρχικό στάδιο προσρόφησης των κατιόντων Ni στο κέλυφος των υδροξειδίων του Fe που περιβάλλει τον στοιχειακό νανοσίδηρο, και την σταδιακή αναγωγή του προσροφημένου Ni(II) σε Ni(0) με μεταφορά ηλεκτρονίων από τον πυρήνα προς το κέλυφος. Χαρακτηριστική αναπαράσταση του μηχανισμού αυτού από την εργασία των Li et al. (2006) δίνεται στο Σχήμα 23.



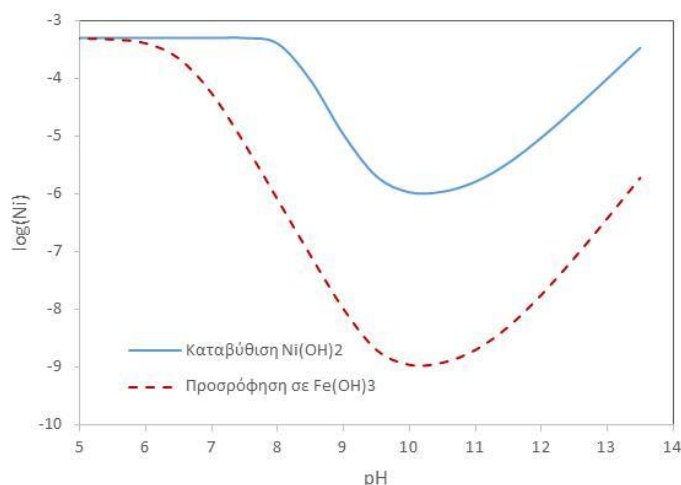
Σχήμα 23. Μηχανισμός απομάκρυνσης του Ni με χρήση nZVI σύμφωνα με τους Li et al. (2006).

Συνεπώς πρέπει οι συνθήκες που επικρατούν στο διάλυμα, και συγκεκριμένα το pH, να επιτρέπουν την προσρόφηση του Ni στο επιφανειακό στρώμα υδροξειδίων του Fe(III). Για να ελεγχθεί η επίπτωση του pH στην προσρόφηση του Ni χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό VMinteq<sup>1</sup>, στο οποίο υπάρχουν ενσωματωμένα και διάφορα μοντέλα προσρόφησης. Οι

<sup>1</sup> Υπολογιστικό πρόγραμμα επίλυσης χημικών ισορροπιών.



υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν θεωρώντας ότι ένα διάλυμα Ni συγκέντρωσης 20 mg/L (0.34 mM) αναμιγνύεται με φερρυδρίτη ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) σε αναλογία 1 g/L. Το pH του αιωρήματος μεταβλήθηκε μεταξύ των τιμών 5 και 13.5 και υπολογίστηκε η ποσότητα του Ni που προσροφάται και αυτή που παραμένει στο διάλυμα συναρτήσει του pH. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 24. Στο ίδιο σχήμα δίνεται για σύγκριση η επίδραση του pH στην καταβύθιση του υδροξειδίου του Ni.



Σχήμα 24. Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Ni σε  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  καθώς και στην καταβύθιση  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Υπολογισμοί με χρήση του λογισμικού VMinteq.

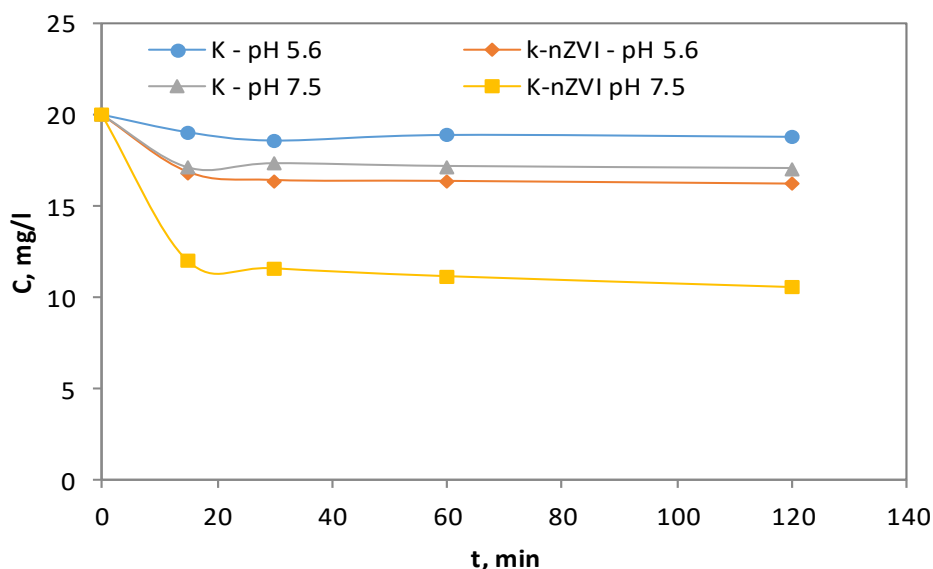
Από το Σχήμα 24 είναι φανερό ότι σε pH μικρότερα του 6 δεν ευνοείται η προσρόφηση του Ni, γεγονός το οποίο ερμηνεύει την χαμηλή απόδοση του υλικού που παρατηρήθηκε στις πειραματικές δοκιμές.

## 10.2 Επίδραση του pH στην απομάκρυνση νικελίου

Με βάση την ανάλυση που προηγήθηκε αποφασίστηκε να γίνουν δοκιμές με ρύθμιση του pH του αρχικού διαλύματος από 5.6 σε 7.5. Δεν επιλέχθηκαν υψηλότερες τιμές pH προκειμένου να αποφευχθεί η καταβύθιση  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

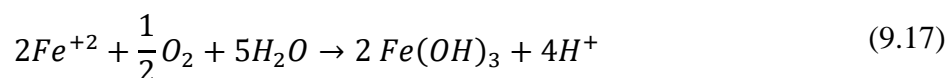
Το γράφημα του Σχήματος 25, απεικονίζει συγκριτικά την απόδοση του φυσικού καολίνης και του K-nZVI σε σταθερή αρχική συγκέντρωση Ni 20 mg/L και την επίδραση του pH σε αυτό. Όπως παρατηρείται στο γράφημα η αύξηση της τιμής του pH, επέφερε σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του νικελίου στο υδατικό διάλυμα παρουσία K-nZVI. Συγκεκριμένα στο pH 7.5 σε δύο ώρες η παραμένουσα συγκέντρωση Ni ήταν 10.6 mg/L ενώ η αντίστοιχη συγκέντρωση σε pH 5.6 ήταν 16.7 mg/L. Η προσρόφηση του Ni στον

φυσικό καολίνη είναι πολύ χαμηλότερη. Η παραμένουσα συγκέντρωση είναι 18.8 mg/L από αρχικό διάλυμα με pH 5.6 και 17.02 από διάλυμα με pH 7.5.



Σχήμα 25. Επίδραση pH στην απομάκρυνση Ni.

Στον Πίνακα 9 παρουσιάζεται η σύσταση των διαλυμάτων που προέκυψαν στο τέλος της δοκιμής η οποία διήρκτησε δύο ώρες. Παρατηρείται ότι και στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με αρχικό pH 7.5 η τιμή του pH διολίσθησε προς χαμηλότερες τιμές. Σε αυτό μπορεί να οφείλεται το γεγονός ότι μετά την σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του Ni κατά τα πρώτα 15 λεπτά, στην συνέχεια η συγκέντρωση παρέμεινε σχεδόν σταθερή. Η παραγωγή οξύτητας μπορεί να ερμηνευθεί λαμβάνοντας υπόψη την αναγωγή του Ni(II) σε στοιχειακό από το νανοσίδηρο, την μετέπειτα οξείδωση του Fe(II) και την καταβύθιση του τρισθενούς σιδήρου, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Η δυνατότητα απομάκρυνσης του Ni σε pH 7.5 από το K-nZVI είναι πιθανώς υψηλότερη, για να προσδιοριστεί όμως με ακρίβεια η απομάκρυνση θα πρέπει να πραγματοποιηθούν δοκιμές με συνεχή ρύθμιση του pH ή με χρήση ρυθμιστικού διαλύματος.

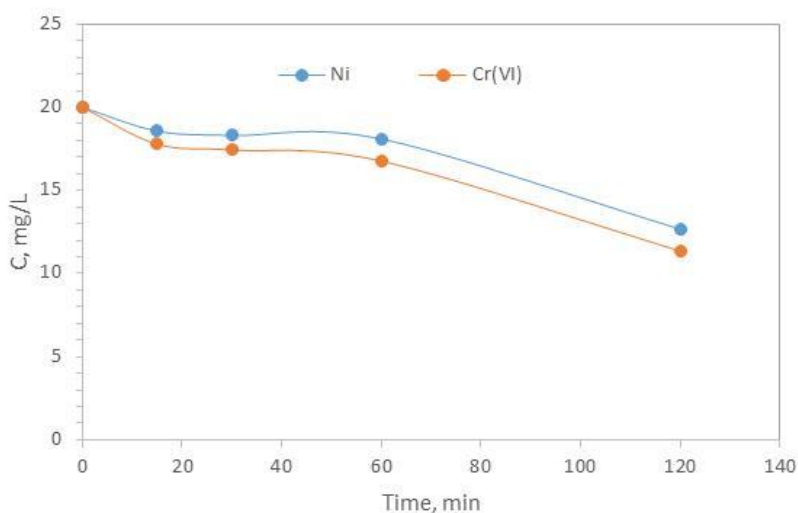
Πίνακας 9. Πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης Ni με K-nZVI και K επίδραση pH Αρχική συγκέντρωση Ni 20 mg/L.

Προσροφητικό μέσο 1g/L	Αρχικό pH	Τελικό διάλυμα (2 ώρες)		Ποσοστό απομάκρυνσης %	Φόρτιση K-nZVI σε Ni, mg/g
		pH	Συγκέντρωση Ni, mg/L		
K	5.6	4.93	18.8	6.0	1.2
K	7.5	5.70	17.06	14.7	2.4
K-nZVI*	5.6	5.87	16.70	16.5	3.3
K-nZVI	7.5	5.74	10.59	47.1	9.41

\* Δεδομένα από δοκιμή διάρκειας 3 ωρών

### 10.3 Δοκιμή απομάκρυνσης των ρύπων από μικτά υδατικά διαλύματα Cr-Ni

Σε μία τελευταία δοκιμή αξιολογήθηκε η ικανότητα του νανοςύνθετου υλικού K-nZVI να απομακρύνει ταυτόχρονα το εξασθενές χρώμιο και το νικέλιο από υδατικά διαλύματα μικτής ρύπανσης. Στο Σχήμα 26, απεικονίζεται γραφικά η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου και των ιόντων νικελίου συναρτήσει του χρόνου. Παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης και των δύο ρύπων συναρτήσει του χρόνου. Η ελάττωση της συγκέντρωσης του Ni συγκριτικά με εκείνης του Cr, είναι λίγο μικρότερη. Στα 120 λεπτά η απομάκρυνση του Cr ήταν 43.5% και αυτή του Ni 36.5%.

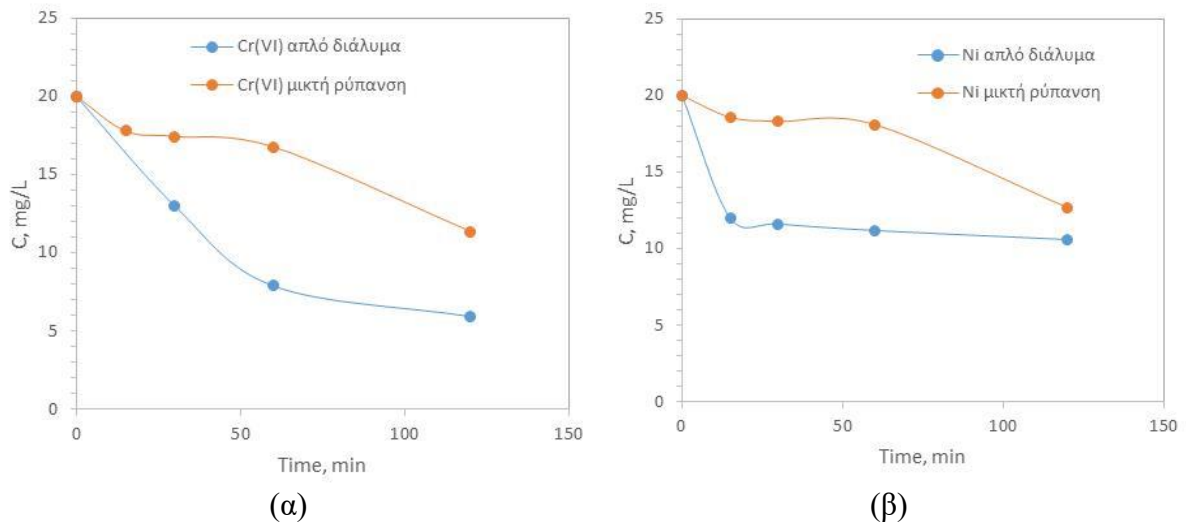


Σχήμα 26. Γραφική απεικόνιση απομάκρυνσης της συγκέντρωσης Cr και Ni συναρτήσει του χρόνου από μικτά υδατικά διαλύματα Cr-Ni.

Πίνακας 10. Απομάκρυνση Ni/Cr(VI) μετά από δύο ώρες με K-nZVI 1g/L. Αρχικό pH 7.5

	Αρχική συγκέντρωση, mg/L	Συγκέντρωση στις δύο ώρες 2, mg/L	+/-	% απομάκρυνση	Φόρτιση K-nZVI, mg/g
Ni	20	12.68	1.41	37	7.33
Cr(VI)	20	11.37	0.67	43	8.64

Στο Σχήμα 27 παρουσιάζεται η απομάκρυνση του κάθε ρύπου από τα απλά διαλύματα σε σύγκριση με την αντίστοιχη απομάκρυνση από το διάλυμα μικτής ρύπανσης. Είναι φανερό ότι στα μικτά διαλύματα η απομάκρυνση εξελίσσεται βραδύτερα.



Σχήμα 27. Απομάκρυνση του κάθε ρύπου από τα απλά διαλύματα σε σύγκριση με την αντίστοιχη απομάκρυνση από το διάλυμα μικτής ρύπανσης. (α) Cr(VI), (β) Ni.

## Συζήτηση των αποτελεσμάτων. Σύγκριση με τη βιβλιογραφία

---

### 11.1 Χρήση nZVI σε αργιλικά υποστρώματα για την απομάκρυνση Cr(VI)

Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των κυριότερων ερευνητικών εργασιών που περιλαμβάνουν χρήση nZVI σε αργιλικό υπόστρωμα για την απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικά διαλύματα. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σαν υπόστρωμα περιλαμβάνουν (i) μπεντονίτη στην φυσική του μορφή ή τροποποιημένο με Na ή Al, (ii) σεπιολίτη, (iii) μοντμοριλλονίτη σε φυσική μορφή ή τροποποιημένο με οργανικά πρόσθετα ή κάλιο, και (iv) καολίνη. Σε πολλές εργασίες μελετήθηκε η επίδραση του pH και διαπιστώθηκε ότι η μέγιστη απομάκρυνση του Cr(VI) επιτυγχάνεται στα χαμηλότερα pH.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 11 η αναφερόμενη μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) από τα διάφορα νανοσύνθετα υλικά παρουσιάζει πολύ μεγάλες διαφοροποιήσεις, από 18 μέχρι και 207 mg/g. Στα αίτια τα οποία μπορούν να εξηγήσουν τις διαφορές αυτές περιλαμβάνονται οι διαφορετικές ιδιότητες του εκάστοτε αργιλικού υποστρώματος, καθώς και οι διαφορετικές συνθήκες διεξαγωγής των δοκιμών με κύρια παράμετρο το pH. Σε όσες εργασίες διερευνήθηκε η επίδρασή του pH διαπιστώθηκε ότι η μέγιστη απομάκρυνση Cr(VI) επιτυγχάνεται στα χαμηλότερα pH.

Σχετικά με τις ιδιότητες του αργιλικού υποστρώματος επισημαίνεται ως ιδιαίτερα σημαντική η διαφορετική ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC, cation exchange capacity) των επιμέρους αργιλικών ορυκτών. Στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται τιμές CEC (meq/100g): 100-270 για τον μπεντονίτη, 3-40 για τον σεπιολίτη, 60-150 για τον μοντμοριλλονίτη και 3-15 για τον καολίνη (Amman, 2003, Universalium, 2010). Η διαφορετική CEC των υλικών επηρεάζει σημαντικά την ποσότητα του nZVI που μπορεί να ενσωματωθεί σε κάθε υλικό και συνεπώς την ικανότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) από τα υδατικά διαλύματα, μέσω αναγωγής από το nZVI.

Σε ορισμένες εργασίες έχει εφαρμοσθεί κατάλληλη τροποποίηση της επιφάνειας των αργιλικών υλικών ώστε να βελτιωθεί η απόδοσή τους. Χαρακτηριστικά οι Li et al. (2012) αναφέρουν ότι επεξεργασία του μπεντονίτη με Na<sup>+</sup> προκαλεί την δημιουργία αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας, με συνέπεια την σχετική παρεμπόδιση της προσρόφησης και αναγωγής των ανιόντων Cr(VI) λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων άπωσης. Αντιθέτως η επεξεργασία του υποστρώματος με αργιλικά ιόντα εξουδετερώνει μερικώς τα αρνητικά φορτία της επιφάνειας και ευνοεί την απομάκρυνση του Cr(VI).

Πίνακας 11. Απομάκρυνση Cr(VI) με χρήση nZVI προσδεμένου σε αργιλικά υποστρώματα.  
Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα.

Προσροφητικό-αναγωγικό μέσο	Μέγιστη απομάκρυνση Cr(VI)	Συνθήκες	Αναφορά
nZVI Bentonite (B) B-nZVI	22.7 mg/g 2 mg/g 18.8 mg/g	pH 4-8, Cr(VI) 20-70 mg/L, nZVI 1.5 g/L, B 1.5 g/L, B-nZVI 3 g/L	Shi et al., 2011
B-nZVI	20.0 mg/g	pH 2-10, Cr(VI) 20-100 mg/L, B-nZVI 2-5 g/L	Shi et al., 2011 (b)
nZVI Al-Bent Na-Bent-nZVI Al-Bent-nZVI	35 mg/g 3.9 mg/g 13.2 mg/g 23.8 mg/g (99.6 mg/g nZVI)	pH 5-7, Cr(VI) 25-100 mg/L, nZVI 0.9 g/L, Al-Bent 1.6 g/L, Na-bent- nZVI 2.65 g/L, Al-Bent-nZVI (23.9% nZVI) 2.1 g/L	Li et al., 2012
S-nZVI (S: Sepiolite)	43.9 mg/g	pH 4-9, Cr(VI) 20-120 mg/L, S-nZVI 0.05-3.2 g/L	Fu et al. 2015
S-nZVI	207 mg/g	pH 4-8, Cr(VI) 100 mg/L S-nZVI (26% nZVI) 0.25-2 g/L	Esfahani et al., 2014
nZVI S-nZVI	135 mg/g 180 mg/g	pH=3-10, Cr(VI) 100 mg/L, S-nZVI (26% nZVI) 0.5 g/L	Esfahani et al., 2015
nZVI M-nZVI OM-nZVI (OM: Organo- montmorillonite)	77 mg/g 91 mg/g 110 mg/g (197 mg/g nZVI)	pH=4-8, Cr(VI) 30-60 mg/L, nZVI 0.39 g/L, M-nZVI 0.155 g/L, OM- nZVI 0.27- 0.64 (56% nZVI) g/L	Wu et al., 2012
nZVI M-nZVI KM-nZVI (KM: potassium pretreated montmorillonite)	75 mg/g 55 mg/g 85 mg/g (165 mg/g nZVI)	pH=6, Cr(VI) 20 mg/L, nZVI 0.18-0.36 g/L, M-nZVI (50% nZVI) 0.30-0.60 g/L, KM-nZVI (50% nZVI) 0.22- 0.46 g/L.	Zhang et al., 2013
K-nZVI	33.4 mg/g	pH 3-10, Cr(VI) 10-80 mg/L, K-nZVI (4-26% nZVI) 0.2-6 g/L	Wang et al., 2015
Kaolin K-nZVI	0.5 mg/g 20.0 mg/g (100 mg/g nZVI)	pH 6.0-7.8, Cr(VI) 10-40 mg/L, K-nZVI (18% nZVI) 1 g/L	Παρούσα εργασία

Με καολίνη εργάστηκαν μόνον οι Wang et al. (2015). Στην εργασία αυτή η μέγιστη φόρτιση του K-nZVI, 33.4 mg/g, επιτεύχθηκε σε pH 4. Η φόρτιση σε pH 7 ήταν 17.5 mg/g, ανάλογη με την φόρτιση των 20.0 mg/g που προσδιορίστηκε στην παρούσα εργασία.

## 11.2 Χρήση nZVI σε αργιλικά υποστρώματα για την απομάκρυνση Ni

Τα δεδομένα στην διεθνή βιβλιογραφία δίνουν πληροφορίες σχετικά με την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του Ni με χρήση αιωρημάτων nZVI και nZVI προσδεμένου σε αργιλικά υποστρώματα. Ορισμένα αντιπροσωπευτικά βιβλιογραφικά δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 12.

Πίνακας 12. Απομάκρυνση Ni με χρήση αιωρημάτων nZVI και nZVI προσδεμένου σε αργιλικά υποστρώματα. Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα

Προσροφητικό-αναγωγικό μέσο	Μέγιστη απομάκρυνση Ni	Συνθήκες	Αναφορά
<b>nZVI</b>	130 mg/g	pH 8-10, Ni 100-1000 mg/L, nZVI 5 g/L	Li et al., 2006
<b>nZVI</b> <b>Bentonite-Al-nZVI</b> <b>Bentonite-Na-nZVI</b>	83 mg/g 90.8 mg/g 197 mg/g	pH 6-8, Ni 200 mg/L, προσροφ. μέσο 1 g/L	Li et al., 2017
<b>nZVI</b> <b>Kaoline</b> <b>K-nZVI</b>	8.68 mg/g 1.61 mg/g 9.24 mg/g	pH 5, Ni 25-125 mg/L, προσροφ. μέσο 5 g/L	Wang et al. 2014
<b>Kaoline</b> <b>K-nZVI</b>	2.4 mg/g 9.41 mg/g	pH 5.6-7.5, Ni 10-40 mg/L, προσροφ. μέσο 1 g/L	Παρούσα εργασία

Οι Li et al. (2006) έκανα δοκιμές μόνον με nZVI σε pH 8-10 χρησιμοποιώντας υψηλές συγκεντρώσεις Ni μέχρι 1000 mg/L και προσδιόρισαν υψηλή ικανότητα απομάκρυνσης του Ni μέχρι 130 mg/g. Εντούτοις, όπως φαίνεται και από τους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν στο VMinteq (Σχ. 24) στις συνθήκες pH 8-10 στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές είναι πολύ πιθανό ότι μέρος του Ni έχει καταβυθισθεί ως Ni(OH)<sub>2</sub>, χωρίς να έχει προσροφηθεί στα επιφανειακά υδροξείδια του Fe.

Ο Li et al. (2017) μελέτησαν την απομάκρυνση Ni(II) από υδατικά διαλύματα με νανοσωματίδια σιδήρου ενσωματωμένα σε μπετονίτη. Χρησιμοποίησαν μπετονίτη ενεργοποιημένο με Na, (Bent-Na-nZVI), καθώς και μπετονίτη ενεργοποιημένο με αργίλιο (Bent-Al-nZVI). Τα καλύτερα αποτελέσματα, με φόρτιση του υλικού μέχρι 197 mg/g, προέκυψαν με το Bent-Na-nZVI. Μετρήσεις ζ-potential έδειξαν ότι η επιφάνεια του συγκεκριμένου υποστρώματος είναι αρνητικά φορτισμένη στα pH 6-8 στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές, και σύμφωνα με τους ερευνητές αυτό διευκόλυνε την αρχική προσρόφηση του Ni μέσω ηλεκτροστατικής έλξης. Στο υπόστρωμα (Bent-Al-

nZVI) η επιφάνεια ήταν θετικά φορτισμένη και αυτό είχε σαν συνέπεια χαμηλότερη απόδοση του υλικού ως προς την προσρόφηση Ni.

Με καολίνη εργάστηκαν οι Wang et al. (2014), σε συνθήκες παρόμοιες με αυτές της παρούσας εργασίας. Προσδιόρισαν μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης του Ni 9.24 mg/g, παραπλήσια με την τιμή 9.41 mg/g, που προέκυψε από τα δικά μας πειραματικά αποτελέσματα.



## Συμπεράσματα και προτάσεις

---

### 12.1 Κύρια συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρασκευάστηκε ένα νανοσύνθετο υλικό (K-nZVI) με σκοπό την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα. Το υλικό παρασκευάστηκε με τη μέθοδο αναγωγής υγρής φάσης και αποτελείται από ένα προσροφητικό μέσο, τον καολίνη, και ένα αναγωγικό μέσο, τον στοιχειακό σίδηρο σε νανοκλίμακα. Τα κύρια στάδια της σύνθεσης περιλάμβαναν ανάμιξη του καολίνη με διάλυμα  $\text{FeCl}_3$  και αναγωγή του  $\text{Fe(III)}$  σε στοιχειακό με χρήση βοροϋδριδίου του Na.

Ανάλυση του υλικού με XRF έδειξε μειωμένα ποσοστά διοξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), και οξειδίου του αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) συγκριτικά με τον αρχικό καολίνη. Το υλικό εμπλουτίστηκε σε Fe, η περιεκτικότητά του οποίου προσδιορίστηκε σε 18% περίπου κ.β. ή 3.2 mmol/g.

Με τη χρήση του K-nZVI επιδιώχθηκε η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές παρτίδας καταγράφοντας την κινητική της αναγωγής του χρωμίου σε προκαθορισμένους χρόνους. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν η αρχική συγκέντρωση του  $\text{Cr(VI)}$ , η οποία μεταβλήθηκε σε εύρος 5 έως 40 mg/L, και η αναλογία K-nZVI ως προς τον όγκο του υδατικού διαλύματος, η οποία εξετάστηκε σε τρία επίπεδα 1, 2 και 4 g/L.

Η επεξεργασία των κινητικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε με δύο διαφορετικές προσεγγίσεις: (α) με βάση τις μεταβολές της συγκέντρωσης του  $\text{Cr(VI)}$  στην υδατική φάση και (β) με βάση την φόρτιση του στερεού σε Cr. Με την πρώτη προσέγγιση προέκυψε ότι το φαινόμενο περιγράφεται με μεγαλύτερη ακρίβεια θεωρώντας κινητική 2<sup>ης</sup> τάξης ως προς την συγκέντρωση του  $\text{Cr(VI)}$  στο διάλυμα. Η δεύτερη προσέγγιση εφαρμόζεται συνήθως σε φαινόμενα προσρόφησης και το μεταβαλλόμενο μέγεθος είναι η διαφορά ( $q_e - q_t$ ), η οποία περιγράφει την απόκλιση της φόρτισης του στερεού σε χρόνο t,  $q_t$ , από την φόρτιση στην κατάσταση ισορροπίας,  $q_e$ . Διαπιστώθηκε ότι τα πειραματικά δεδομένα μπορούν να περιγραφούν με σχεδόν εξίσου ικανοποιητική ακρίβεια, θεωρώντας κινητική προσρόφησης είτε 1<sup>ης</sup> τάξης είτε 2<sup>ης</sup> τάξης ως προς το μέγεθος ( $q_e - q_t$ ). Η συμπεριφορά αυτή ερμηνεύεται λαμβάνοντας υπόψη ότι το κινητικό μοντέλο Langmuir, το οποίο αποτυπώνει με μεγαλύτερη πιστότητα τα φαινόμενα της προσρόφησης, είναι άθροισμα δύο όρων 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης ως προς το μέγεθος ( $q_e - q_t$ ).

Η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) με τη χρήση του υλικού K-nZVI εκτιμήθηκε με βάση την απόδοση του υλικού σε χρόνο επαφής 3 ωρών και βρέθηκε ίση με 20 mg/L. Η απόδοση αυτή είναι παρόμοια με τα αποτελέσματα άλλων δημοσιευμένων εργασιών που χρησιμοποίησαν nZVI σε υπόστρωμα καολίνη.

Εν συνεχεία πραγματοποιήθηκαν δοκιμές παρτίδας για την απόδοση του υλικού σε διαφορετικό ρύπο. Μελετήθηκε η απόδοση του K-nZVI σε υδατικό διάλυμα που περιείχε ιόντα νικελίου. Εξετάστηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις νικελίου από 10 έως 40 mg/L, καθώς και δύο επίπεδα pH του αρχικού διαλύματος 5.6 και 7.5. Οι δοκιμές έδειξαν ότι στα χαμηλότερα pH 5.6-5.8 η απομάκρυνση του Ni ήταν σχεδόν μηδενική, ενώ από το διάλυμα με pH 7.5 επιτεύχθηκε απομάκρυνση του Ni 47% και φόρτιση του υλικού μέχρι 9.41 mg/g.

Πραγματοποιήθηκαν επίσης δοκιμές με την ταυτόχρονη παρουσία εξασθενούς χρωμίου και μεταλλικών ιόντων νικελίου σε υδατικό διάλυμα. Διαπιστώθηκε ότι το K-nZVI μπορεί να απομακρύνει και τους δύο ρύπους ταυτόχρονα από το διάλυμα, αν και με βραδύτερο ρυθμό.

Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι η σύγκριση της απόδοσης του νανοσύνθετου υλικού K-nZVI με απλό καολίνη έδειξε ότι η απομάκρυνση τόσο του Cr(VI), όσο και του Ni οφείλονται όχι στον καολίνη, αλλά στον ενσωματωμένο nZVI.

## 12.2 Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας

Τα πειραματικά αποτελέσματα απέδειξαν τη λειτουργικότητα του υλικού στην απομάκρυνση ιόντων Cr(VI) και Ni από υδατικά διαλύματα. Ωστόσο κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων αναδείχθηκαν παράμετροι, οι οποίες επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση του συστήματος και πρέπει να διερευνηθούν λεπτομερέστερα. Αναλυτικότερα αναφέρονται ορισμένες προτάσεις για μελλοντική έρευνα στο συγκεκριμένο πεδίο.

- Διερεύνηση της επίδρασης του pH στην απομάκρυνση του Cr(VI) και του Ni
- Μελέτη της αναγωγής του Cr(VI) και των ιόντων Ni σε συνθήκες συνεχούς ροής, με δοκιμές σε στήλες.
- Διεξαγωγή δοκιμών με ενεργοποίηση/ τροποποίηση του καολίνη για την αύξηση της επιφανειακής προσρόφησης ιόντων βαρέων μετάλλων για βελτίωση της δραστηριότητας του nZVI.

- Εξέταση της δυνατότητας ανάκτησης των μετάλλων από το νανοσύνθετο υλικό με σκοπό την αξιοποίηση των μετάλλων αλλά και την δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του υλικού.
- Χρήση και άλλων αργιλοπυριτικών πετρωμάτων στην απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων από υδατικά διαλύματα.

# Παράρτημα

## Τεχνικές ενόργανης ανάλυσης

### **Φασματοσκοπικές τεχνικές ακτίνων X: X-ray fluorescence (XRF) και X-ray diffraction (XRD).**

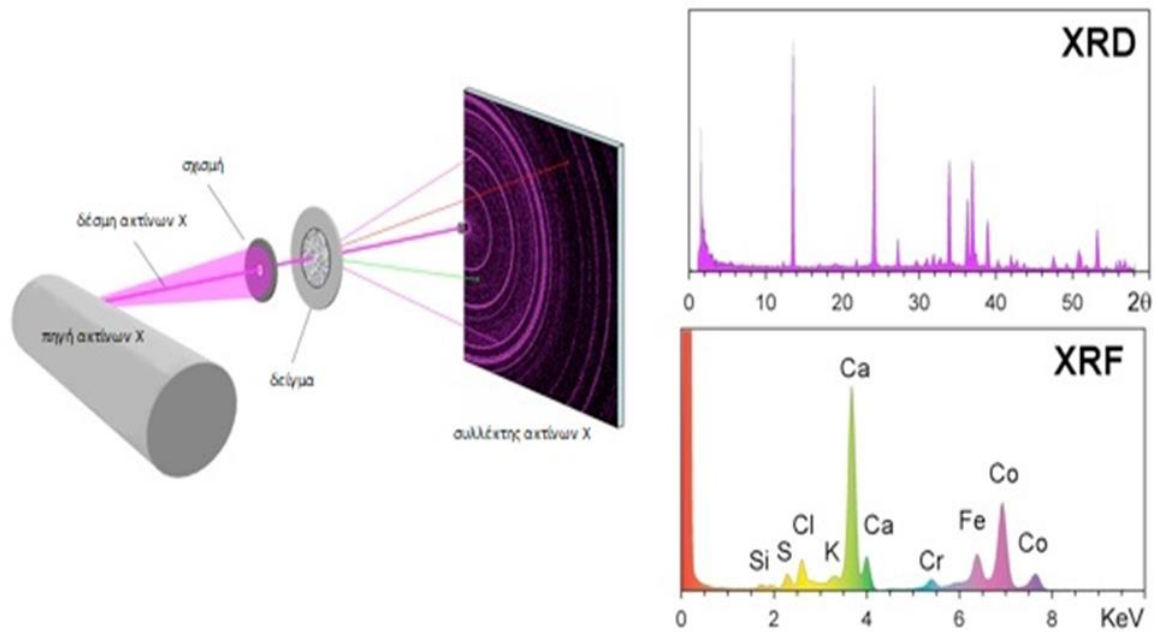
Οι παραπάνω ενόργανες τεχνικές ανάλυσης αποτελούν μη καταστροφικές μεθόδους προσδιορισμού ποιοτικής και ποσοτικής στοιχειακής σύστασης δειγμάτων στερεής ή υγρής κατάστασης. Η βασική αρχή λειτουργίας των φασματοσκοπίων βασίζεται στη διέγερση των ατόμων του δείγματος με ακτίνες X. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση των ηλεκτρονίων του δείγματος από τις ατομικές τροχιακές τους θέσεις. Η ενέργεια που απελευθερώνεται αποτελεί ουσιαστικά και το μέσω αναγνώρισης του εκάστοτε στοιχείου, καθώς αποτελεί μοναδικό χαρακτηριστικό.

#### Φασματοσκόπια XRF και XRD

Το φασματοσκόπιο XRF παρέχει τη δυνατότητα αναγνώρισης της στοιχειακής σύνθεσης και των ατομικών ποσοστών των παρόντων στοιχείων του δείγματος. Ωστόσο δεν προσδιορίζει την ακριβή θέση των στοιχείων αυτών. Στο φάσμα ακτίνων X του δείγματος που υποβάλλεται προς ανάλυση, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών. Η ενεργειακή θέση των κορυφών αυτών, παρέχει τη δυνατότητα ταυτοποίησης των εμπειρεχόμενων στοιχείων του προς ανάλυση δείγματος, ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών.

Το φασματοσκόπιο XRD παρέχει τη δυνατότητα προσδιορισμού της δομής και της σύστασης του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές φάσεις. Για την ανάλυση του δείγματος χρησιμοποιούνται μοτίβα περιθλάσεως. Μια παράλληλη δέσμη ακτίνων X που περιέχει συνεχές φάσμα μηκών κύματος προσπίπτει πάνω σε έναν κρύσταλλο και οι περιθλώμενες ακτίνες ανιχνεύονται με φωτογραφικό φιλμ παρέχοντας τελικά πληροφορίες σχετικά με την κρυσταλλική δομή του δείγματος.

Το XRF, επομένως, παρέχει λεπτομερείς πληροφορίες για τη χημική σύσταση ενός δείγματος αλλά δεν προσδιορίζει τις υπάρχουσες κρυσταλλικές δομές. Εν αντιθέσει, το XRD προσδιορίζει τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά τα υπάρχοντα στοιχεία του δείγματος, ενώ αναγνωρίζει επίσης τις κρυσταλλικές φάσεις του. Πλεονέκτημα των δύο αυτών ενόργανων μεθόδων ανάλυσης αποτελεί η δυνατότητα αναγνώρισης και προσδιορισμού όλων των στοιχείων, συμπεριλαμβανομένων και μετάλλων.



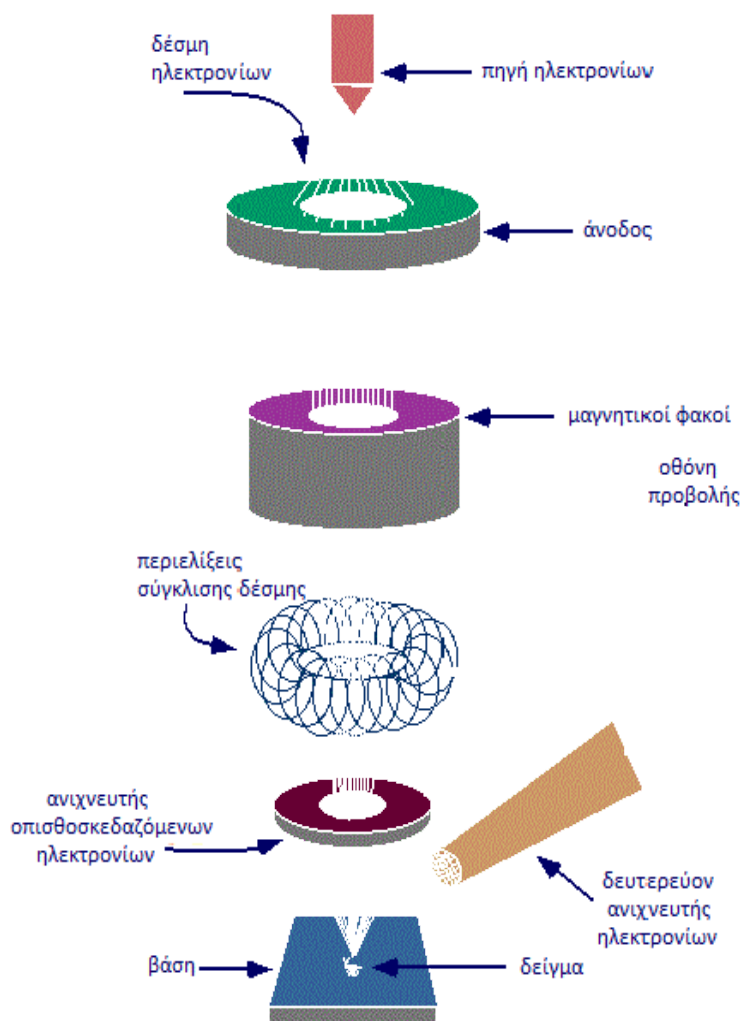
Σχήμα Ι. Διάταξη XRD-XRF. Διαθέσιμο σε: < ([www.olympus-ims.com](http://www.olympus-ims.com)) > [Πρόσβαση Ιανουάριος 2019]

### Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM αποτελεί μέθοδο ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών, παρέχοντας εικόνες υψηλής ανάλυσης της επιφάνειας του δείγματος. Το βάθος ανάλυσης είναι συνήθως περίπου 1-2 $\mu$ m. Το SEM χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια για την απεικόνιση, όπως το οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί ορατό φως. Το πλεονεκτήματα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, έναντι του συμβατικού μικροσκοπίου, είναι η δυνατότητα εξέτασης του δείγματος σε λεπτομερή κλίμακα, ωστόσο μειονεκτεί στο υψηλότερο κόστος.

Το SEM μέσω μίας θερμικής πηγής παράγει δέσμη προσπιπτόντων ηλεκτρονίων σε μια στήλη πάνω από το θάλαμο δειγμάτων. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλοεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM παρέχει πληροφορίες για τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας του δείγματος.

Εκτός από την περιγραφή της σύστασης των υλικών που εμπεριέχονται στο δείγμα, η τεχνική μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των επιμέρους υλικών του δείγματος. Αναλυτικότερα, εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτινών X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του δείγματος. Επομένως, το SEM παρέχει τη δυνατότητα μελέτης της μικροδομής στερεών δειγμάτων μέσω εικόνων υψηλού βαθμού διείσδυσης.



Σχήμα II. Διάταξη SEM. Διαθέσιμο σε: < ([www.diagrammatic.us](http://www.diagrammatic.us)) > [Πρόσβαση Ιανουάριος 2019]

## Φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού, UV-Vis

Το UV-VIS αποτελεί φασματοσκοπική μέθοδο χημικής ανάλυσης και χρησιμοποιείται για την επίλυση διαφόρων χημικών ζητημάτων, που σχετίζονται με τη δομή, την κινητική, την ταυτοποίηση και την ποσοτική ανάλυση μοριακών και ιοντικών ενώσεων. Η λειτουργία

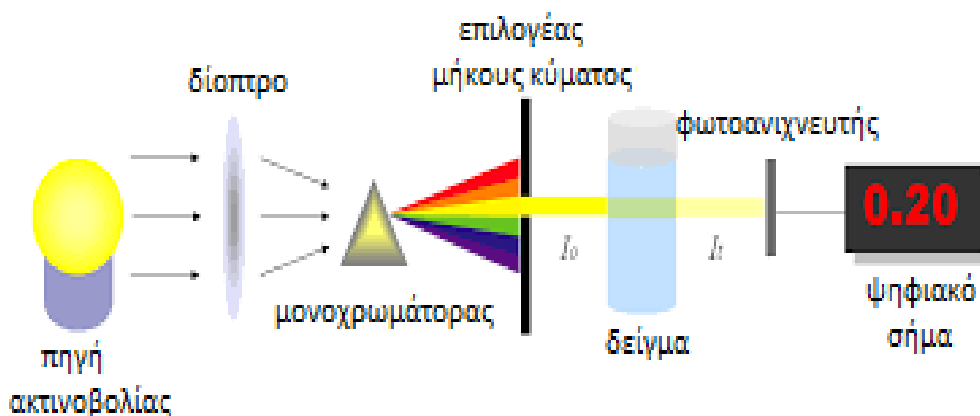
του βασίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από τα μόρια μιας διαλυμένης ουσίας, τα οποία υφίστανται ηλεκτρονικές μεταπτώσεις. Η ενέργεια των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων είναι της τάξης μερικών eV και δίνεται από τον τύπο:

$$E = E_1 - E_2 = h * \nu = h * \frac{c}{\lambda}$$

Όπου:

- E η ενέργεια,
- h η σταθερά του Planck,
- $\nu$  η συχνότητα της ακτινοβολίας,
- $\lambda$  το μήκος κύματος.

Οι ποσοτικές μετρήσεις που δίνει η φασματοφωτομετρία UV-VIS προκύπτουν από την απορρόφηση της ακτινοβολίας η οποία εξαρτάται από την ποσότητα της ουσίας που απορροφά την ακτινοβολία. Αναλυτικότερα, η επίδραση κατάλληλης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μια ουσία, που δεσμεύεται από τα άτομα, ή τα μόρια της ύλης, προκαλεί ηλεκτρονιακές διεγέρσεις, διεγέρσεις πυρήνων, αλλαγές στην περιστροφή και τη δόνηση των μορίων.



Σχήμα III. Διάταξη φασματοφωτόμετρου UV-VIS. Διαθέσιμο σε: < ([www.globalspec.com](http://www.globalspec.com)) > [Πρόσβαση Ιανουάριος 2019]

Εν συνεχεία, τα άτομα και τα μόρια επιστρέφουν συνήθως στην αρχική τους κατάσταση, αποβάλλοντας παράλληλα το ποσό της ενέργειας που απορρόφησαν. Η καταγραφή της απορρόφησης της ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος, ή της συχνότητας της



ακτινοβολίας αποτελεί το φάσμα απορρόφησης, που είναι γραμμικό στα άτομα και ταινίες στα μόρια και η ποσοτική σχέση δίνεται από το νόμο Beer-Lambert:

$$I = I_0 * 10^{-\epsilon Cd}$$

Όπου:

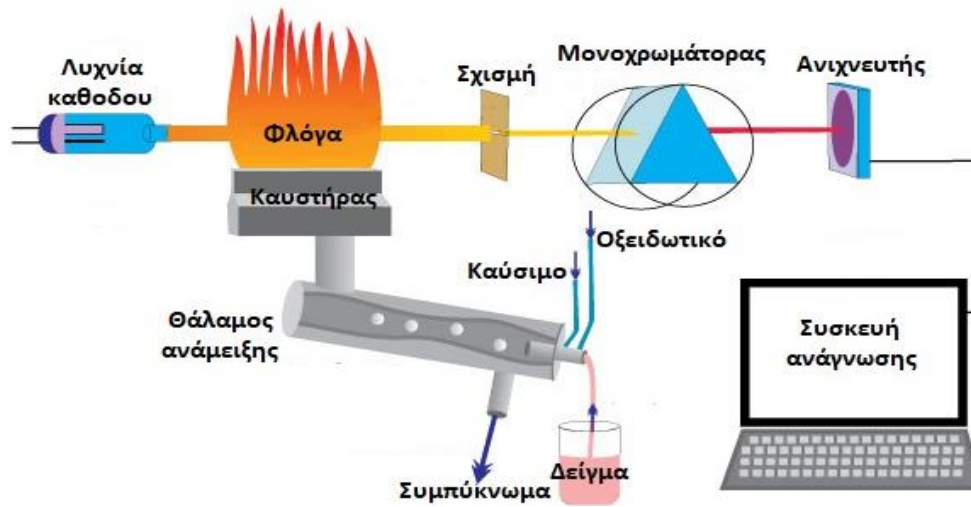
- $I_0$  = η ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο διάλυμα,
- $I$  = η ένταση της ακτινοβολίας που διαπερνά το διάλυμα,
- $\epsilon$  = μοριακός συντελεστής απορρόφησης,
- $C$  = η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα,
- $d$  = το πάχος της στιβάδας του διαλύματος.

### **Φασματοσκόπιο Ατομικής Απορρόφησης, ASS**

Το φασματοσκόπιο ατομικής απορρόφησης αποτελεί από τις πλέον κοινές μεθόδους προσδιορισμού μετάλλων και μεταλλοειδών στην αναλυτική χημεία. Το δείγμα εκτίθεται είτε σε θερμική, είτε σε ηλεκτροθερμική ενέργεια προκειμένου να επέλθει η εξαέρωση και η ατομοποίηση του δείγματος. Η ατομοποίηση του δείγματος, δηλαδή η μετατροπή του δείγματος σε ελεύθερα άτομα, επιτυγχάνεται καθώς το δείγμα διέρχεται αρχικά από τη φλόγα και εν συνέχεια μέσα από μια ακτίνα φωτός κατάλληλου μήκους κύματος. Η ακτίνα διεγείρει τα άτομα του προσδιοριζόμενου στοιχείου κατά την απορρόφησή του από αυτά. Με την μέτρηση της απορρόφησης και τη μετέπειτα σύγκρισή της με την απορρόφηση που προκύπτει από πρότυπο διάλυμα βαθμονόμησης του εκάστοτε στοιχείου, προσδιορίζεται η συγκέντρωση του στοιχείου αυτού στο δείγμα.

Αναλυτικότερα, το προς ανάλυση διάλυμα αρχικά μετατρέπεται, μέσω ενός συστήματος εκνεφέλωσης, σε αεροζόλ προκειμένου να διευκολυνθεί η εξάτμισή του. Εν συνεχεία, οδηγείται σην καυστήρα και μέσω της φλόγας ατομοποιείται. Ως αέριο καύσιμο της φλόγας χρησιμοποιείται είναι μίγμα οξειδωτικού και ασετιλίνης. Η λυχνία καθόδου αποτελεί τη συνηθέστερη πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η οποία περιέχει έλασμα καθόδου του προς ανάλυση μεταλλικού στοιχείου, καθώς και ευγενές αέριο. Καθώς έχει επιλεγεί το κατάλληλο μήκος κύματος, εκπέμπεται ακτινοβολία μέσω της λυχνίας, η οποία διέρχεται από τη φλόγα και διεγείρει τα άτομα του αντίστοιχου μεταλλικού στοιχείου. Η γραμμή του φάσματος απορρόφησης του μετάλλου απομονώνεται στον μονοχρωμάτορα

και η έντασή της μετράται σε σύστημα των φωτοπολλαπλασιαστών, όπου και μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα.



Σχήμα IV. Διάταξη Φασματόμετρου Ατομικής Απορρόφησης, (AAS). Διαθέσιμο σε: < lab-training.com > [Πρόσβαση Ιανουάριος 2019]

## Βιβλιογραφικές Αναφορές

---

### Ελληνική

A. Τόλη, Απομάκρυνση χρωμίου από ρυπασμένα εδάφη με εφαρμογή ηλεκτροκινητικών μεθόδων, ΕΜΠ, 2012.

Ισορροπία ρόφησης ενός συστατικού. Εργαστήριο Χημικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημείας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

Ιωάννου Ι. Δάφνη. Μελέτη της προσρόφησης βαρέων μεταλλικών και τοξικών στοιχείων στα ιζήματα του Θερμαϊκού Κόλπου, με τη χρήση μαθηματικών προτύπων επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Πολυτεχνείο Κρήτης. 2001.

Κ.Σ.Τριανταφυλλίδης. Προσρόφηση αερίων-Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας πορώδων υλικών με τη μέθοδο BET.

N. Κατζαγιαννάκης. Ορυκτολογική-Πετρογραφική μελέτη και δυνατότητες εμπλουτισμού του νικελιούχου λατεριτικού σιδηρομεταλλεύματος του κοιτάσματος Nome (Αλβανία). Πολυτεχνείο Κρήτης, 2013.

Σ.Τσιρίγκος. Κατανομή, ταξινόμηση και ψηφιακή χαρτογράφηση των κοιτασμάτων-ορυχείων στον Ελληνικό χώρο. Πανεπιστήμιο Πατρών. 2007-2008.

### Αγγλική

A.Fiúzab, A.Silva a, G.Carvalho, A. V. de la Fuenteb, C.Delerue-Matosa. Heterogeneous kinetics of the reduction of chromium (VI) by elemental iron. J. Hazard. Mater. 2009. 175(1-3):1042-7.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) Toxicological Profile for Chromium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Ansari MI, Malik A. Environ Monit Assess. 2010.

Amman, L. Cation exchange and adsorption on clays and clay minerals, PhD thesis, Kiel, Germany, 2003

Babich H, Stotzky G. Adv Appl Microbiol. 1983.

Blanchard, G.; Maunaye, M.; Martin, G., Removal of Heavy Metals from Waters by Means of Natural Zeolites, *Water Res.* 1984, 18, 1501–1507.

B. Mukhopadhyay, J. Sundquist, R.J. Schmitz, Removal of Cr(VI) from Cr contaminated groundwater through electrochemical addition of Fe(II), *J. Environ. Manage.* 2007.vol 82, p.66-72.

C.Wang, Z.Xu, G.Ding, X.Wang, M.Zhao, S.SaiHang Ho & Y.Li. Comprehensive study on the removal of chromate from aqueous solution by synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron. *Desalination and Water Treatment.* 2015. p. 5065-5078

C. Üzüüm, T. Shahwan, A.E. Eroglu, ~ K.R. Hallam, T.B. Scott, I. Lieberwirth, Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions, *Appl. Clay Sci.* 2009. 43(2):172-181.

Cohen MD, Kargacin B, Klein CB, Costa M. Mechanisms of chromium carcinogenicity and toxicity. *Crit Rev Toxicol.* 1993. 3(3):255-81.

Costa M. Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans. *Critical Reviews in Toxicology.* 1997. 27(5):431-42.

Das KK, Das SN, Dhundasi SA. *Indian J Med Res.* 2008. 128(4):412-25.

Denkhaus E, Salnikow K. *Crit Rev Oncol Hematol.* 2002. 42(1):35-56.

Donald Sparks. *Environmental soil chemistry.* Academic Press. 1995.

Dresel, P.E., D. Wellman, K. Cantrell, and M. Truex. Technical and Policy Challenges in Deep Vadose Zone Remediation of Metals and Radionuclides, *Environmental Science & Technology.* 2011. 46 (11), 5931-5938.

Esfahani, A., S. Hojati, A. Azimi, L. Alidokht, A. Khataee, M. Farzadian, Reductive removal of hexavalent chromium from aqueous solution using sepiolite-stabilized zero-valent iron nanoparticles: process optimization and kinetic studies, *Korean J. Chem. Eng.* 2014. 31,630–638.

Esfahani, A., S. Hojati, A. Azimi, M. Farzadian, A. Khataee, Enhanced hexavalent chromium removal from aqueous solution using a sepiolite stabilized zero-valent iron

nanocomposite: impact of operational parameters and artificial neural network modeling, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2015.49, 172–182.

Fergusson JE, editor. The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Oxford: Pergamon Press, 1990. 211-212.

Fu, R., Y. Yang, Z. Xu, X. Zhang, X. Guo, D. Bi, The removal of chromium, (VI) and lead (II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S-NZVI, Chemosphere. 2015. 138, 726–734.

Gasteiger, H., Frederick, W, and Streisel, R., Solubility of Aluminosilicates in Alkaline Solutions and a Thermodynamic Equilibrium Model, Ind. Eng. Chem. Res. 1992. 31, 1183-1190.

Glavee, G. N., K.J. Klabunde, C.M. Sorensen, and G.C. Hadjipanayis. Chemistry of Borohydride Reduction of Iron(II) and Iron(III) Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe, FeB, and Fe<sub>2</sub>B Powders. Inorganic Chemistry. 1995. 34 (1), 28–35

Guertin J. Toxicity and health effects of chromium (all oxidation states) In: Guertin J, Jacobs JA, Avakian CP, editors. Chromium (VI) Handbook. Boca Raton, FL: CRC Press.2005.

H.-Y. Shu, M.-C. Chang, H.-H. Yu, W.-H. Chen, Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles, J. Colloid Interface Sci. 2007. 314(1):89-97.

He ZL, Yang XE, Stoffella PJ. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. J Trace Elem Med Biol., 2005. 19(2-3):125-40.

Ho, Y. S.; Ng, J. C. Y.; McKay, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review, *Sep. Purif. Methods* 2000, 29, 189–232

ITRC, Permeable Reactive Barrier: Technology Update. 2011.

J.E. Yang, J.S. Kim, Y.S. Ok, K.R. Yoo, Mechanistic evidence and efficiency of the Cr(VI) reduction in water by different sources of zerovalent irons, Water Sci. Technol. 2007. 55(1-2):197-202.

Jiao Wang, Guijian Liu, Chuncai Zhou, Tanfu Li, Jingjing Liu, Synthesis, characterization and aging study of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and its application for Ni(II) adsorption, *Mat. Research Bulletin*. 2014. vol.60. (37), 118.

Kabata- Pendia A 3rd, editor. *Trace Elements in Soils and Plants*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2001.

Kasprzak KS, Sunderman FW, Jr, Salnikow K. *Mutat Res*. 2003.

Kasprzak KS, Salnikow K. In: *Metal Ions in Life Sciences*. Sigel A, Sigel H, Sigel RKO, editors. Vol. 2. John Wiley & Sons, Ltd; New York. 2007.

Kelepertsis, A., Economou, K., Skounakis, S., and Porfyrus, S., Mineral and chemical composition of kaolins from Milos Island, Greece- procedure of kaolinite enrichment, *Applied Clay Science*. 1990. 5, 277-293.

Li Z., Dong H., Zhang Y., Li J., Li Y., Enhanced removal of Ni(II) by nanoscale zero valent iron supported on Na-saturated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 497 (2017) 43–49

L. Sivarama Krishna, K. Soontarapa, A. Yuzir, V. Ashok Kumar, Wan Zuhairi Wan Yaacob. Kaolin-nano scale zero-valent iron composite(K-nzvi): Synthesis, characterization and application for heavy metal removal, *J. Desalination and Water Treatment*. 2017. Vol.10.

Lińska A, Stępniewska Z, Włosek R. The influence of old leather tannery district on chromium contamination of soils, water and plants. *Nat Sci*. 2013. 5, 253-258.

M. Erdem, H.S. Altundogan, M.D. Turan, F. Tumen, Hexavalent chromium removal by ferrochromium slag, *J. Hazard. Mater*. 2005. 126(1-3):176-82.

M. Erdem, F. Tumen, Chromium removal from aqueous solution by the ferrite process, *J. Hazard. Mater*. 2004. 109(1-3):71-7.

M.N. Nadagouda, A.B. Castle, R.C. Murdock, S.M. Hussain, R.S. Varma, In vitro biocompatibility of nanoscale zerovalent iron particles (NZVI) synthesized using tea polyphenols, *Green Chem*. 2010. 12(1):114-122.

- Mohanty M, Kumar Patra H. Effect of ionic and chelate assisted hexavalent chromium on mung bean seedlings (*Vigna Radiata* l. Wilczek. Var k-851) during seedling growth. *JSPB*. 2013.
- Nieminen TM, Ukonmaanaho L, Rausch N, Shotykh W. In: *Metal Ions in Life Sciences*. Sigel A, Sigel H, Sigel RKO, editors. Vol. 2. John Wiley & Sons, Ltd, New York, NY: 2007.
- Nriagu JO. *Nickel in the Environment*. John Wiley & Sons, New York, NY: 1980. 354-355.
- Patlolla A, Barnes C, Yedjou C, Velma V, Tchounwou PB. Oxidative stress, DNA damage and antioxidant enzyme activity induced by hexavalent chromium in Sprague Dawley rats. *Environ Toxicol*. 2009. 24, 66-73.
- Shi, L-N., Lin, Y-M, Zhang, X., Chen, Z. Synthesis, characterization and kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 2011. 171, 612– 617.
- Shi, L-N., Zhang, X., Chen, Z-L., (b). Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron, *Water Res*. 2011. 45, 886–892.
- S. Guha, P. Bhargava, Removal of chromium from synthetic plating waste by zerovalent iron and sulfate-reducing bacteria, *Water Environ. Res.* 2005. 77(4):411-6.
- W.X. Zhang, *Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview*, *J. Nanopart*. 2003. Vol. 5, Issue 3–4. 323–332.
- W. Yan, A.A. Herzing, C.J. Kiely, W.-X. Zhang, *Nanoscale zero-valent iron (nZVI): aspects of the core–shell structure and reactions with inorganic species in water*, *J. Contam. Hydrol*. 2010. 118(3-4):96-104.
- Wang S, Shi X. *Molecular mechanisms of metal toxicity and carcinogenesis*. *Mol Cell Biochem.*, 2001. Vol. 222, Issue 1–2. 3–9.
- Wang XF, Xing ML, Shen Y, Zhu X, Xu LH. Oral administration of Cr (VI) induced oxidative stress, DNA damage and apoptotic cell death in mice. *Toxicology*. 2006. 228(1): 16-23.
- Werner Stumm. *Chemistry of the solid-water interface*. Wiley. 1992.

WHO/FAO/IAEA. World Health Organization. Trace Elements in Human Nutrition and Health. 1996.

Y.-T. Wei, S.-C. Wu, C.-M. Chou, C.-H. Che, S.-M. Tsai, H.-L. Lien, Influence of nanoscale zero-valent iron on geochemical properties of groundwater and vinyl chloride degradation: a field case study, *Water Res.* 2010. 44(1):131-40.

Wu, P., S. Li, L. Ju, N. Zhu, J. Wu, P. Li, Z. Dang, Mechanism of the reduction of hexavalent chromium by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 2012. 219. 283–288.

Yusuf M, Fariduddin Q, Hayat S, Ahmad A. *Bull Environ Contam Toxicol.* 2011.

Zhang, Y.-Y., H. Jiang, Y. Zhang, J.-F. Xie, The dispersity-dependent interaction between montmorillonite supported nZVI and Cr(VI) in aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 2013. 229. 412–419.

Zhanfeng Li, Huaping Dong, Yuling Zhang, Jianfa Li, Yimin Li, Enhanced removal of Ni(II) by nanoscale zero valent iron supported on Na-saturated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2017. 497:43-49.

Zhang X1, Lin S, Chen Z, Megharaj M, Naidu R., Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution: reactivity, characterization and mechanism. *Water Res.* 2011. 45(11):3481-8.

Zheng-xian Chen, Ying Cheng Zuliang Chen, Mallavarapu Megharaj, Ravendra Naidu., Kaolin-supported nanoscale zero-valent iron for removing cationic dye—crystal violet in aqueous solution. *Springer Link.* 2012. 189-196.

### **Ιστότοποι**

A Citizen's Guide to In Situ Chemical Reduction. EPA/(clu-in.org).

Cation exchange capacities and specific surface areas of clay mineral. Universalium, 2010/(<https://universalium.academic.ru>).

Nickel Metal-The Facts. Nickel Institute/([www.nickelinstitute.org](http://www.nickelinstitute.org)).

Nickel (Ni) and water. LENNTECH/([www.lenntech.com](http://www.lenntech.com)).

Nickel. Royal Society of chemistry/([www.rsc.org](http://www.rsc.org)).

Sodium Borohydride./([www.commonorganicchemistry.com](http://www.commonorganicchemistry.com)).



### **Ιστότοποι εικόνων**

[www.diagram schematic.us](http://www.diagram schematic.us)

[www.epa.gov](http://www.epa.gov)

[www.globalspec.com](http://www.globalspec.com)

[www.olympus-ims.com](http://www.olympus-ims.com)

[www.safetoxinremoval.com](http://www.safetoxinremoval.com)

<http://lab-training.com>

<http://shreeramminerals.com>