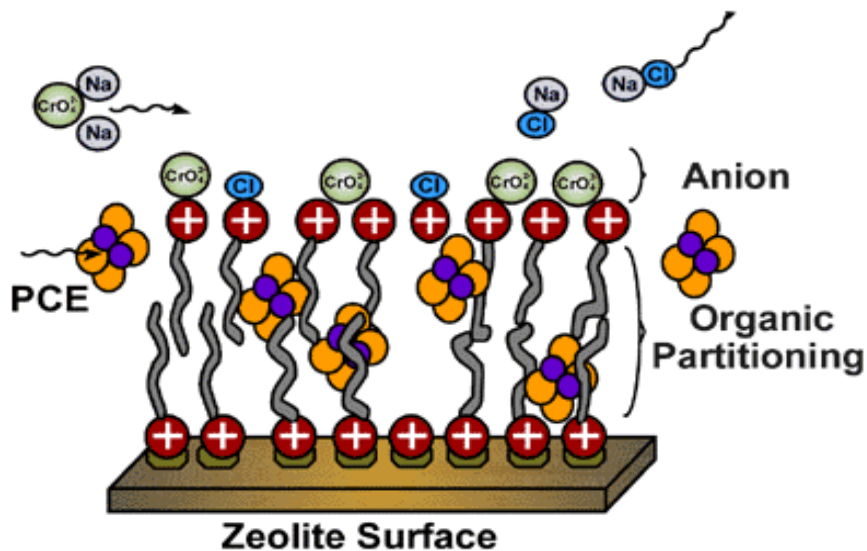




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ / ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΨΑΡΡΑΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Αικατερίνη Χαραλάμπος

ΑΘΗΝΑ 2011

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας νοιώθω την υποχρέωση να ευχαριστήσω όλους αυτούς που συνέβαλαν στην ομαλή διεξαγωγή της.

Θερμές ευχαριστίες απευθύνονται στην επιβλέπουσα καθηγήτρια κα Αικατερίνη Χαραλάμπους για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, που για μένα υπήρξε αφετηρία ενδιαφερόντων και αναζητήσεων.

Σημαντικό μέρος των ευχαριστιών θα ήθελα να εκφράσω στην διδάκτορα Ε.Μ.Π. κα Εβίνα Κάτσου και τον υποψήφιο διδάκτορα Ε.Μ.Π. κ. Αθανάσιο Θάνο, για τη συνεχή καθοδήγηση, τις συμβουλές, τη συμπαράσταση, και την αμέριστη βοήθειά τους σε όλη την πορεία εκπόνησης της εργασίας μου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του Τομέα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. για το φιλικό κλίμα καθώς και για τη συνεργασία και τη συμπαράσταση τους.

Τέλος, θα ήθελα να απευθύνω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου για την ηθική και υλική συμπαράσταση που έδειξαν και την κατανόησή τους, όλα τα χρόνια των σπουδών μου, καθώς όλα αυτά συνετέλεσαν τα μέγιστα για να επιτευχθούν όλα όσα με οδήγησαν ως το σημείο αυτό.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το εξασθενές χρώμιο θεωρείται ένα από τα πιο τοξικά μέταλλα στους αποταμιευτές νερού και στα υγρά απόβλητα. Εμφανίζεται συνήθως ως οξυανιόν με τη μορφή CrO_4^{2-} ή $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και είναι καρκινογόνος παράγοντας. Μία εφικτή διαδικασία που εφαρμόζεται για την επεξεργασία των υδάτων τα οποία έχουν μολυνθεί με εξασθενές χρώμιο είναι η χρησιμοποίηση χαμηλού κόστους προσροφητικών ορυκτών, υπό την προϋπόθεση ότι αυτά έχουν λάβει ειδική προεπεξεργασία. Σε αυτήν την εργασία, η απομάκρυνση του Cr^{6+} από υδατικά διαλύματα διερευνήθηκε με τη χρήση διαφόρων ορυκτών, όπως ζεόλιθος, μπεντονίτης, βερμικουλίτης, ατταπουλγίτης και περλίτης. Αυτά τα ορυκτά τροποποιήθηκαν χρησιμοποιώντας την κατιονική επιφανειοδραστική ουσία HDTMA-Br. Τα ορυκτά τοποθετήθηκαν σε διάλυμα HDTMA-Br για 1 ημέρα υπό συνθήκες περιοδικής ανάδευσης και θερμοκρασίας δωματίου. Οι παράμετροι που αποτελούν αντικείμενο της έρευνας αυτής είναι: η συγκέντρωση του HDTMA-Br (0,36 έως 8 g/l), το pH (3-9) στο οποίο η διαδικασία τροποποίησης διεξήχθη, το pH (3-9) του διαλύματος για την προσρόφηση του μετάλλου, ο τροποποιημένος τύπος ορυκτού και η συγκέντρωσή του (1,5 - 10 g/l), ο χρόνος επαφής, η αρχική συγκέντρωση χρωμικών (10 έως 500 mg / l) και ο χρόνος ισορροπίας. Για τα φυσικά και τροποποιημένα ορυκτά διεξήχθησαν FT-IR και SEM-EDX αναλύσεις. Η τροποποίηση των ορυκτών με HDTMA-Br ήταν πολύ αποτελεσματική όσον αφορά την πρόσληψη του εξασθενούς χρωμίου. Η βέλτιστη τιμή pH του διαλύματος προσρόφησης ήταν 4, σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν. Η τροποποίηση των 10 g/l μπεντονίτη με 2 g/l HDTMA-Br είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση του Cr^{6+} σε pH = 4 για αρχική συγκέντρωση μετάλλων 50 mg/l σε ποσοστό 96%. Η τροποποίηση των 10 g/l ζεόλιθου χρησιμοποιώντας 1 g/l HDTMA-Br είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση του Cr^{6+} σε pH = 4 για αρχική συγκέντρωση μετάλλων 50 mg/l σε ποσοστό 85%. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η υψηλότερη προσρόφηση της κατιονικής επιφανειοδραστικής ουσίας από τα ορυκτά κατά το στάδιο της τροποποίησης συνοδεύτηκε από την υψηλότερη πρόσληψη Cr (VI) κατά τη διάρκεια του σταδίου της προσρόφησης. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης ακολούθησε τη σειρά: βερμικουλίτης (27 mg/g) > ο μπεντονίτης (24 mg/g) > ο ατταπουλγίτης (15 mg/g) > ο ζεόλιθος (13 mg/l). Ο περλίτης δεν ήταν αποτελεσματικός για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου δεδομένου ότι το στάδιο τροποποίησης δεν ήταν επιτυχές. Η εξέταση των ισόθερμων έδειξε ότι τα πειραματικά δεδομένα που διαθέτουμε ακολουθούν καλά το μοντέλο Langmuir σε όλες τις περιπτώσεις εκτός από την περίπτωση του ατταπουλγίτη. Στην τελευταία περίπτωση, η εξίσωση Freundlich ήταν πιο κατάλληλη. Η εξέταση των κινητικών έδειξε μια γρήγορη προσρόφηση των μετάλλων κατά τα αρχικά στάδια, λόγω της υψηλής διαθεσιμότητας των θέσεων προσρόφησης. Ισορροπία επιτεύχθηκε μέσα σε 3 - 4 ώρες. Η εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης περιγράφει επαρκώς τα πειραματικά δεδομένα. Οι εξισώσεις διάχυσης έδειξαν ότι η διαδικασία διάχυσης πραγματοποιήθηκε σε τρία στάδια. Οι αναλύσεις SEM-EDX και FT-IR επιβεβαίωσαν τις διαφορές στη δομή των φυσικών και τροποποιημένων ορυκτών.

Η εργασία αυτή έδειξε ότι η τροποποίηση ορυκτών με τη χρησιμοποίηση οργανικών ουσιών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων που έχουν μολυνθεί με εξασθενές χρώμιο. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου περιλαμβάνουν το χαμηλό κόστος, τη διαθεσιμότητα των ορυκτών και την απλότητα της λειτουργίας. Ωστόσο, περαιτέρω έρευνα πρέπει να πραγματοποιηθεί σχετικά με την πιθανή αναγέννηση του φορτωμένου ορυκτού με μέταλλο και την τροποποιημένη απόδοση ορυκτών σε πραγματικές ροές των υγρών αποβλήτων.

ABSTRACT

Hexavalent chromium is considered to be one of the most toxic metals in water recipients and wastewater. It usually occurs as an oxyanion in the form of CrO_4^- or $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and is a carcinogenic agent. The treatment of water and wastewater contaminated with hexavalent chromium using low cost adsorbents is a feasible process, provided that the adsorbents have received specific pre-treatment. In this work, the removal of Cr^{6+} from aqueous solutions was investigated using various minerals, such as zeolite, bentonite, exfoliated vermiculite, attapulgite and perlite. These minerals were modified using the cationic surfactant HDTMA-Br. The minerals were placed in HDTMA-Br solution for 1 day at room temperature under continuous agitation. The parameters under investigation were: the HDTMA-Br concentration (0.36-8 g/l), the pH (3-9) at which the modification process was conducted, the pH (3-9) of the solution for metal adsorption, the modified mineral type and concentration (1.5-10 g/l), the contact time, the chromium initial concentration (10-500 mg/l) and the equilibrium time. FT-IR and SEM-EDX analyses were conducted for the natural and modified minerals. The mineral modification with HDTMA-Br was very effective concerning the uptake of hexavalent chromium. The optimum pH value of the adsorption solution was 4, in all the examined cases. The modification of 10 g/l bentonite using 2 g/l HDTMA-Br resulted in 96% removal of Cr^{6+} at pH = 4 and for initial metal concentration of 50 mg/l. The modification of 10 g/l zeolite using 1 g/l HDTMA-Br resulted in 85% removal of Cr^{6+} at pH = 4 and for initial metal concentration of 50 mg/l. In most cases the highest adsorption of the cationic surfactant by the minerals during the modification stage was accompanied by the highest chromium(VI) uptake during the subsequent adsorption stage. The maximum adsorption capacity followed the order vermiculite (27 mg/g) > bentonite (24 mg/g) > attapulgite (15 mg/g) > zeolite (13 mg/l). Perlite was not effective for the removal of hexavalent chromium as the modification stage was not successful. The isotherm examination showed that the experimental data fitted well to the Langmuir model in all cases except when attapulgite was employed. In the latter case, the Freundlich equation was more suitable. Kinetics examination revealed a rapid adsorption of the metal during the initial stages, due to the high availability of adsorption sites. Equilibrium was reached within 3-4 hours. The pseudo-second-order equation fitted well to the experimental data. The diffusion equations showed that a three stage diffusion process took place. SEM-EDX and FT-IR analyses confirmed the differences in the structure of natural and modified minerals.

This work has shown that the mineral modification using organic substances can be used to treat aqueous solutions contaminated with hexavalent chromium. The advantages of this method include low cost, mineral availability and simplicity of operation. However, further research must be conducted concerning the potential regeneration of the metal loaded mineral and the modified mineral performance in real wastewater streams.

– ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ –

	σελ.
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	ii
ABSTRACT.....	iii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	v

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ Cr (VI) ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

1.1. Εισαγωγή.....	1
1.2. Ιστορικό.....	3
1.3. Στοιχειακό / Μεταλλικό Χρώμιο.....	4
1.4. Χημεία Χρωμίου (Cr).....	6
1.4.1 Τρισθενές Χρώμιο Cr (III).....	9
1.4.2 Εξασθενές Χρώμιο Cr (IV).....	11
1.5 Εμφάνιση του Χρωμίου (Cr) στο Περιβάλλον.....	12
1.5.1 Το Cr στα Υδατικά Συστήματα (Νερό).....	13
1.5.2 Το Cr στα Εδαφικά Συστήματα.....	15
1.5.3 Το Cr στα Ατμοσφαιρικά Συστήματα.....	18
1.6 Μεταφορά και Τύχη του Cr στο Περιβάλλον.....	19
1.7 Χρήσεις του Cr.....	22
1.8 Έκθεση και Διασπορά του Cr.....	24
1.9 Επιπτώσεις του Cr στην Υγεία.....	25
1.10 Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις.....	28
1.11 Νομοθετικό Πλαίσιο.....	31
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (1 ^{ου} Κεφαλαίου).....	42

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΟΜΙΟΥ Cr (VI)

2.1 Εισαγωγή.....	43
2.2 Χημική Καταβύθιση.....	46
2.3 Προσρόφηση.....	47
2.4 Ιοντοεναλλαγή.....	49
2.5 Αποσκλήρυνση με Υδροξείδιο του Ασβεστίου (Ca(OH) ₂).....	50
2.6 Συμβατική Κροκίδωση.....	51
2.7 Ενεργός Άνθρακας.....	51
2.8 Μεμβράνες.....	52
2.9 Αντίστροφη Ωσμωση, Νανοδιήθηση και Ηλεκτροδιάλυση.....	53
2.10 Αναγωγή.....	54
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (2 ^ο κεφαλαίου).....	55

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

3.1. Εισαγωγή.....	57
3.2. Ζεόλιθος.....	59
3.2.1 Κλινοπτιλόλιθος (Ca,Mg,Na,K) ₆ (Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂)20H ₂ O.....	62
3.3. Βερμικουλίτης.....	67
3.4. Μπεντονίτης.....	70
3.5. Ατταπουλγίτης.....	74
3.6. Περλίτης.....	76
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (3 ^ο Κεφαλαίου).....	78

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

4.1. Εισαγωγή.....	80
4.2. Χημική Τροποποίηση του Ζεόλιθου και Αλλαγή του Εξωτερικού του Φορτίου..	82
4.3. Ο Τροποποιημένος Φυσικός Ζεόλιθος ως Μέσο Απομάκρυνσης Ανιόντων από Υδατικά Συστήματα και η Χρήση του ως Μέσο Απορρόπανσης των Υδάτων.....	84
4.4. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση για την Απομάκρυνση Χρωμικών Ανιόντων με τη Χρήση Τροποποιημένων, με Οργανικές Ουσίες, Ορυκτών.....	87
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (4 ^ο Κεφαλαίου).....	91

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΠΕΙΡΑΜΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΟ

5.1. Εισαγωγή.....	94
5.2. Υλικά και Όργανα.....	95
5.3. Πειραματική Διαδικασία.....	97
5.3.1 Προετοιμασία ορυκτών.....	97
5.3.2 Πειραματικοί κύκλοι.....	97
5.3.2.1 1 ^ο ς πειραματικός κύκλος.....	97
5.3.2.2 2 ^ο ς πειραματικός κύκλος.....	99
5.3.2.3 3 ^ο ς πειραματικός κύκλος.....	101
5.3.2.4 4 ^ο ς πειραματικός κύκλος.....	102
5.3.2.5 5 ^ο ς πειραματικός κύκλος.....	102
5.3.2.6 6 ^ο ς πειραματικός κύκλος.....	103

5.3.2.7 7 ^{ος} πειραματικός κύκλος.....	104
5.3.3 Παρατηρήσεις.....	106
5.4 Μέτρηση TOC.....	106
5.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης SEM (Scanning electron microscope)	107
5.6 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)...	110
Βιβλιογραφία (5 ^{ου} Κεφαλαίου).....	112

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1 Προσδιορισμός βέλτιστου pH στο οποίο γίνεται καλύτερη τροποποίηση του επιφανειακού φορτίου των ορυκτών.....	113
6.2 Προσδιορισμός ιδανικής συγκέντρωσης HDTMA-Br στο διάλυμα (στο βέλτιστο pH) έτσι ώστε να έχουμε την μέγιστη προσρόφηση χρωμικών ανιόντων (Cr^{6+}), από υδατικό διάλυμα 50ppm $K_2Cr_2O_7$	125
6.3 Μελέτη της κινητική της αντίδρασης, που λαμβάνει χώρα, κατά την τροποποίηση του επιφανειακού φορτίου των ορυκτών.....	132
6.4 Προσδιορισμός βέλτιστου pH του διαλύματος χρωμίου στο οποίο γίνεται καλύτερη απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων.....	134
6.5 Προσδιορισμός βέλτιστης ποσότητας ορυκτού για την μέγιστη απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων.....	138
6.6 Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων (Cr^{6+}), από το τροποποιημένο) ορυκτό.....	142
6.7 Μελέτη ισόθερμων προσρόφησης χρωμικών ανιόντων.....	156
6.8 FT-IR Ανάλυση.....	164
6.9 SEM - EDX Ανάλυση.....	167
Βιβλιογραφία (6 ^{ου} Κεφαλαίου).....	172

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 Συμπεράσματα.....	174
7.2 Βιομηχανική εφαρμογή.....	177
7.3 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	177

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ Cr (VI) ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το χρώμιο (Cr) είναι ένα από τα πιο σημαντικά βαρέα μέταλλα στο περιβάλλον. Χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλές χημικές και μεταλλουργικές βιομηχανίες. Προστίθεται σε μεταλλικά κράματα για την αύξηση της αντοχής τους στην οξείδωση και την διάβρωση. Χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή επιχρωμιωμένου και ανοξειδώτου χάλυβα, στην παραγωγή μη σιδηρούχων κραμάτων για επικαλύψεις μεταλλικών επιφανειών, στην παραγωγή χρωστικών, στη βυρσοδεψία για την κατεργασία δερμάτων, στην παραγωγή καταλυτών, στην επεξεργασία μεταλλικών επιφανειών και σε πυρίμαχα υλικά.^{[1][2]}

Οι ιδιότητες του χρωμίου (Cr) εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη μοριακή δομή του, ιδίως σχετικά με την οξειδωτική κατάσταση (ή τον αριθμό οξείδωσης) του. Το χρώμιο εμφανίζεται στο περιβάλλον κυρίως σε δύο διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης, το Cr(III) και το Cr(VI) (όπως θα αναλύσουμε εκτενέστερα παρακάτω). Έχει βρεθεί όμως και σε σπάνιες περιπτώσεις στοιχειακό χρώμιο με αριθμό οξείδωσης μηδέν, Cr(0). Άλλες οξειδωτικές καταστάσεις του Cr είναι ασταθές και ως εκ τούτου, δεν βρίσκονται στο φυσικό περιβάλλον.

Το εξασθενές χρώμιο είναι η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου. Το Cr(VI) είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς Cr(III) όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη, στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς. Είναι κυρίως αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας και βιομηχανικής ρύπανσης, (καύση ανθράκων ή πετρελαίου, παραγωγή χάλυβα, ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, βυρσοδεψία, επεξεργασία ξυλείας, παραγωγή τσιμέντου κ.ά.) και αποτελεί σημαντική απειλή για το περιβάλλον. Εκτός όμως από τις βιομηχανικές πηγές ρύπανσης υπάρχουν και φυσικές πηγές εξασθενούς χρωμίου όπως είναι τα σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα και οι οφιόλιθοι.

Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) ασκεί τοξική δράση στα βιολογικά συστήματα και έχει χαρακτηριστεί ως πιθανό καρκινογόνο. Είναι δυνητικός ρυπαντής του εδάφους, των υπόγειων και επιφανειακών νερών. Η παρουσία του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον μπορεί να οφείλεται σε γεωλογικούς σχηματισμούς, αλλά όπως αναφέρθηκε η επιβάρυνση του περιβάλλοντος με χρώμιο οφείλεται κυρίως σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες και έχει αποτελέσει αντικείμενο ερευνητικών μελετών, ρυθμιστικών διατάξεων και νομικών διαμαχών.

Η ρύπανση των εδαφών και των νερών με χρώμιο, τη σημερινή εποχή, αποτελεί πλέον σημαντικό πρόβλημα παγκοσμίως, λόγω της ραγδαίας βιομηχανικής ανάπτυξης. Για περισσότερο από έναν αιώνα στο βιομηχανικό περιβάλλον χρησιμοποιούνται μεγάλες

ποσότητες ενώσεων εξασθενούς χρωμίου και έχει διαπιστωθεί ότι από κακή διαχείριση κυρίως, (διαρροές, πλύσιμο και άδειασμα δεξαμενών, απορρίψεις στο έδαφος,) έχουν ρυπανθεί εδάφη και υπόγεια νερά.

Η κατανάλωση νερού από υδάτινα αποθέματα (υπόγεια ή επιφανειακά) που χρησιμοποιούνται ως πηγές τροφοδότησης και έχουν ρυπανθεί με εξασθενές χρώμιο μπορεί να προκαλέσει δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία αν και υπάρχουν αδυναμίες και ασάφειες στις υπάρχουσες επιδημιολογικές μελέτες και δεν είναι πλήρως τεκμηριωμένο ότι τα επίπεδα χρωμίου που έχουν προσδιοριστεί στα νερά μπορούν να προκαλέσουν την εμφάνιση καρκίνου. Όμως, υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις και στοιχεία που συνηγορούν με την άποψη ότι το χρώμιο μπορεί να είναι καρκινογενές και με την κατάποση. Επίσης, ένας άλλος τρόπος έκθεσης του οργανισμού σε νερό ρυπασμένο με χρώμιο είναι η δερματική επαφή με το νερό. Τα χρωμικά ιόντα που υπάρχουν στο νερό μπορούν να εισέλθουν στο αίμα από δερματικές αμυχές και να καταστρέψουν ερυθρά αιμοσφαίρια.

Το χρώμιο εισέρχεται επίσης στον ανθρώπινο οργανισμό με την εισπνοή, αλλά ο τρόπος αυτός έκθεσης συνδέεται με βιομηχανικές διεργασίες και πρακτικές (συγκόλληση, κοπή, θέρμανση κραμάτων χρωμίου) που δημιουργούν ατμούς και αιωρούμενα σωματίδια εξασθενούς χρωμίου και όχι με το εξασθενές χρώμιο των νερών και των εδαφών.

Η οριοθέτηση, αξιολόγηση και αποκατάσταση ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο περιοχών είναι ένα εξαιρετικά σύνθετο πρόβλημα με οικονομικές και κοινωνικές διαστάσεις. Για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και για την εξυγίανση υπόγειων υδροφόρων έχουν αναπτυχθεί τεχνολογίες οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν σε *in situ* (εφαρμόζονται απευθείας στην περιοχή) και σε *ex situ* (άντληση και επεξεργασία). Με βάση τις ενδείξεις και τις πρόσφατες επιστημονικές έρευνες κρίνεται αναγκαίο να αξιολογηθούν και να εξετασθούν όλα τα στοιχεία που σχετίζονται με την παρουσία του χρωμίου στο πόσιμο νερό, ώστε να γίνει αναθεώρηση της ισχύουσας νομοθεσίας και θέσπιση αυτόνομων ορίων για το εξασθενές χρώμιο που θα εξασφαλίσουν την προστασία της ανθρώπινης υγείας.^[1]

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζονται αναλυτικά τα κύρια χαρακτηριστικά και θέματα που αφορούν στο χρώμιο. Εξετάζονται η χημεία του χρωμίου, η εμφάνιση του στο περιβάλλον (στο νερό, στο έδαφος και στην ατμόσφαιρα), η μεταφορά και η τύχη του χρωμίου στο περιβάλλον, οι χρήσεις του, οι επιπτώσεις του στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον και η ισχύουσα νομοθεσία για το χρώμιο.

1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΟ

Το χρώμιο ανακαλύφθηκε το 1797 από το γάλλο χημικό Louis-Nicolas Vauquelin. Όταν λαμβάνοντας δείγματα μεταλλεύματος κροκοΐτη, παρήγαγε οξείδιο του χρωμίου (CrO_3), αναμειγνύοντας κροκοΐτη με υδροχλωρικό οξύ. Το νέο αυτό στοιχείο το ονόμασε chromium από την ελληνική λέξη «χρώμα», επειδή όλες οι ενώσεις του έχουν έντονα, διαφορετικά και μοναδικά χρώματα.^{[1][3]}

Το 1798, ο Vauquelin ανακάλυψε ότι θα μπορούσε να απομονώσει το μεταλλικό χρώμιο, με τη θέρμανση του οξειδίου. Επίσης, εντόπισε ίχνη χρωμίου σε πολύτιμους λίθους, όπως το ρουμπίνι και το σμαράγδι. Περίπου δύο χρόνια μετά την ανακάλυψη του χρωμίου, ένας Γερμανός χημικός, ο Tassaert, ανακάλυψε ότι το χρώμιο βρίσκεται σε ένα μετάλλευμα που σήμερα γνωρίζουμε ως χρωμίτη, FeCr_2O_4 .

Υπήρξαν και παλαιότερα ενδείξεις για το χρώμιο όταν το 1761, ο Johann Gottlob Lehmann ανακάλυψε ένα πορτοκαλί-κόκκινο ορυκτό στα ορυχεία Beresof στα Ουράλια Όρη το οποίο το ονόμασε «κόκκινος μόλυβδος της Σιβηρίας». Αν και αναγνωρίστηκε λανθασμένα, ως ένωση μολύβδου με βασικά συστατικά το σελήνιο και τον σίδηρο, το μετάλλευμα ήταν κροκοΐτης (χρωμικός μόλυβδος) με χημικό τύπο PbCrO_4 . Επίσης, το 1770, ο Peter Simon Pallas επισκέφθηκε την ίδια τοποθεσία με τον Lehmann και ανακάλυψε πως από το σπάνιο αυτό ορυκτό μπορούσε να παρασκευάσει με κονιορτοποίηση μια φωτεινή κίτρινη χρωστική ουσία. Το ορυκτό αυτό χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική ουσία. Η χρήση του κόκκινου μολύβδου της Σιβηρίας ως χρωστική ουσία χρώματος αναπτύχθηκε ραγδαία.

Κατά τη διάρκεια του 1800, το χρώμιο χρησιμοποιήθηκε κυρίως ως συστατικό στα χρώματα. Πρώτα, ο κροκοΐτης από τη Ρωσία ήταν η κύρια πηγή, αλλά το 1827, ένα μεγαλύτερο απόθεμα χρωμίτη ανακαλύφθηκε στην πολιτεία του Μέριλαντ, στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής. Αυτό έκανε τις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής τον μεγαλύτερο παραγωγό προϊόντων χρωμίου έως το 1848 όταν μεγάλα αποθέματα χρωμίου, βρέθηκαν κοντά στην Προύσα της Τουρκίας. Το 1906 άρχισε η εξόρυξη FeCrO_4 στην Ινδία και στη Νότιο Αφρική. Παρόλο που αρχικά οι ενώσεις του χρωμίου χρησιμοποιήθηκαν ως χρωστική, το χρώμιο βρήκε εφαρμογή στην βυρσοδεψία και στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών. Από το 1920, όπου και αναπτύχθηκαν οι επιμεταλλώσεις και η διεργασία της ηλεκτροπόθεσης το χρώμιο έχει βρει ευρεία εφαρμογή στις διεργασίες αυτές.^[1]

1.3 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟ / ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ

Το χημικό στοιχείο χρώμιο είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 24 και ατομικό βάρος 51,996. Έχει θερμοκρασία τήξης 1857 °C και θερμοκρασία βρασμού 2672 °C. Το σύμβολό του είναι Cr. ^[E3] Είναι μέλος της έκτης ομάδας των στοιχείων μετάπτωσης (ομάδα 6B του περιοδικού πίνακα). Έχει ηλεκτρονιακή δομή της μορφής $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$, λόγω της αρχής ελαχίστης ενέργειας στη διαμόρφωση του high spin. Το Χρώμιο εμφανίζει μια ευρεία ποικιλία πιθανόν καταστάσεων οξειδωσης. Οι πιο κοινές από αυτές είναι +2, +3 και +6, με την +3 να είναι η πλέον σταθερή. Οι +1, +4 και +5 καταστάσεις είναι σπάνιες.^[1]

Το χρώμιο σε κανονικές συνθήκες (20 – 25°C) είναι ένα στοιχειακό μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης, άοσμο, λαμπερό, ανθεκτικό στη διάβρωση και σκληρό με ασημή χρώμα που, όταν γυαλίζεται, δίνει μια όμορφη μεταλλική λάμψη. Γι' αυτό η βιομηχανία το χρησιμοποιεί για την παρασκευή εντυπωσιακών μεταλλικών αντικειμένων. Οι ενώσεις του είναι συνήθως τοξικές. Επίσης, είναι αξιοσημείωτο για τις μαγνητικές του ιδιότητες: είναι το μόνο στερεό στοιχείο που μπορεί, όταν βρίσκεται στη φύση σαν στοιχείο και όχι σε ενώσεις, να μην έλκεται μαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου (ή χαμηλότερη). Πάνω από τους 38°C έρχεται σε παραμαγνητική κατάσταση. ^{[1], [E2], [E3]}



Εικόνα 1.1:Κρύσταλλος χρωμίου ^[5]

Στον παρακάτω πίνακα 1.1 περιλαμβάνονται συνοπτικά όλες τις ιδιότητες του στοιχειακού χρωμίου:

Πίνακας 1.1

Ιδιότητες Στοιχειακού Χρωμίου ^[1]

Γενικές		Φυσικές	
Όνομα Σύμβολο	Χρώμιο Cr	Φάση Πυκνότητα (στους 20 °C) Πυκνότητα υγρού (στο σημείο τήξης)	Στερεή 7,19 g·cm ⁻³ 6,3 g·cm ⁻³
Μαζικός αριθμός	52	Σημείο τήξης	2180 K, 1907 °C,
Ατομικός αριθμός	24	Ατομική Ακτίνα	0,185 nm
Κατηγορία στοιχείου	Στοιχείο	Ομοιοπολική ακτίνα	0,118 nm
Ομάδα, Περίοδος, Τομέας	6,4,d	Ακτίνα Vanderwaals	0,127 nm
Ατομικό Βάρος	51,996 g·mol ⁻¹	Ακτίνα ιονισμού	0,0623 nm
		Ατομικός όγκος	7,23 cm ³ /mol
Ηλεκτρικές		Θερμικές	
Αριθμοί οξείδωσης	6,5,4,3,2,1,-1,-2	Σημείο βρασμού	2944 K, 2671 °C, 4840 °F
Ισότοπα	6 *	Θερμότητα τήξης	21,0 kJ·mol ⁻¹
Ηλεκτραρνητικότητα (κλίμακα Pauling)	1,66	Θερμότητα εξατμίσης	339,5 kJ·mol ⁻¹
Απόλυτη Ηλεκτραρνητικότητα (eV)	3,72	Ειδική Θερμοχωρητικότητα(στους 25°C)	23,35 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Δυναμικό	- 0,71 V (Cr ³⁺ / Cr)		
Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση	[Ar]3d ⁵ 4s ¹		
Ηλεκτρόνια ανά στοιβάδα	2,8,13,1		
Ενέργειες Ιονισμού	1 ^{ου} : 652.9 kJ·mol ⁻¹ 2 ^{ου} : 1590.6 kJ·mol ⁻¹ 3 ^{ου} : 2987 kJ·mol ⁻¹		

* Ισότοπα

Έως σήμερα υπάρχουν 26 γνωστά ισότοπα χρωμίου (σταθερά και ραδιενεργά). Το χρώμιο που προκύπτει φυσιολογικά αποτελείται από 3 σταθερά ισότοπα: το ^{52}Cr , το ^{53}Cr και το ^{54}Cr με το πρώτο από τα τρία να υπερισχύει σε ποσοστό ισοτοπικής αναλογίας από τα άλλα δύο (83,789%). Από τα ραδιενεργά το ^{50}Cr έχει διάρκεια ημιζωής: παραπάνω από $1,8 \cdot 10^{17}$ χρόνια και μπορεί να θεωρηθεί σχεδόν σταθερό και το ^{51}Cr με διάρκεια ημιζωής: 27,7 μέρες. Όλα τα υπόλοιπα ισότοπα έχουν διάρκεια ημιζωής μικρότερη από 24 ώρες και η πλειοψηφία αυτών έχει διάρκεια ημιζωής μικρότερη του ενός λεπτού.^{[E2] [1]}

1.4 ΧΗΜΕΙΑ ΧΡΩΜΙΟΥ (Cr)

Το χρώμιο μπορεί να εμφανιστεί σε διαφορές χημικές ενώσεις, με βαθμό οξειδωσης από -2 έως +6. Οι 3 κύριες οξειδωτικές του καταστάσεις είναι: το στοιχειακό χρώμιο Cr(0), το τρισθενές χρώμιο Cr(III) και το εξασθενές χρώμιο Cr(VI). Ωστόσο στο περιβάλλον εμφανίζεται κυρίως ως τρισθενές χρώμιο Cr(III) και ως εξασθενές χρώμιο Cr(VI), που είναι πιο σταθερές. Το Cr(IV) και το Cr(V) είναι ασταθείς μορφές που μεσολαβούν στις αντιδράσεις και στις καταστάσεις οξειδωσης του τρισθενούς χρωμίου Cr(III).^[2]

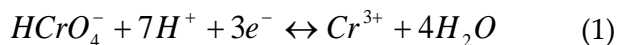
Το στοιχειακό χρώμιο, Cr(0), είναι ένα ασημόχρωμο μέταλλο, που λειώνει δύσκολα (1857°C), είναι άοσμο, μη πτητικό και συναντάται εξαιρετικά σπάνια στη φύση. Το τρισθενές χρώμιο, είναι η πλέον πιο σταθερή μορφή του χρωμίου και συναντάται στη φύση ως ορυκτό (σιδηροχρωμίτης, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$). Το τρισθενές χρώμιο είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο στη διαίτα του ανθρώπου για την ενεργοποίηση της ινσουλίνης. Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI) είναι η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου και στη φύση συναντάται στο σπάνιο ορυκτό κροκοϊτη (PbCrO_4). Γενικότερα όμως όπου συναντάται είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας.^[E1]

Από τις διάφορες μορφές οξειδωσης του χρωμίου, το Cr(III) είναι το σταθερότερο (Εικόνα 1.4.1) και για την μετατροπή του σε χαμηλότερες ή υψηλότερες καταστάσεις οξειδωσης απαιτείται σημαντική ενέργεια.^[2]

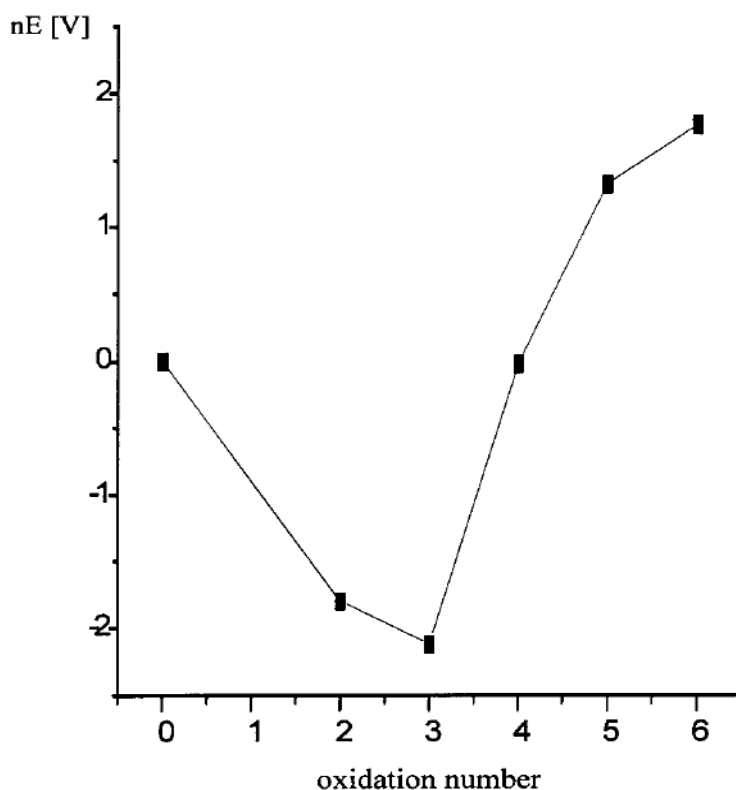
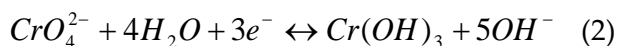
Το αρνητικό πρότυπο δυναμικό (E°) του μέταλλο-ιονικού ζεύγους Cr(III)/Cr(II) δηλώνει ότι Cr(II) οξειδώνεται εύκολα σε Cr(III), και ότι τα είδη Cr(II) είναι σταθερά μόνο σε περίπτωση απουσίας οποιουδήποτε οξειδωτικού (αναερόβιες συνθήκες).

Το Cr(VI) σε όξινα διαλύματα παρουσιάζει ένα πολύ υψηλό θετικό οξειδοαναγωγικό δυναμικό (E° ανάμεσα στο 1.33 και 1.38 Volt, Εικόνα 1.4.1), γεγονός το οποίο δείχνει ότι είναι ισχυρό οξειδωτικό και ασταθές παρουσία των δοτών ηλεκτρονίων. Δεδομένου ότι η αναγωγή του

$HCrO_4^-$ συνοδεύεται με κατανάλωση H^+ σύμφωνα με την αντίδραση 1. Με τη μείωση της οξύτητας μειώνεται και το κανονικό δυναμικό όπως απεικονίζεται στο σχήμα 1.4.2.



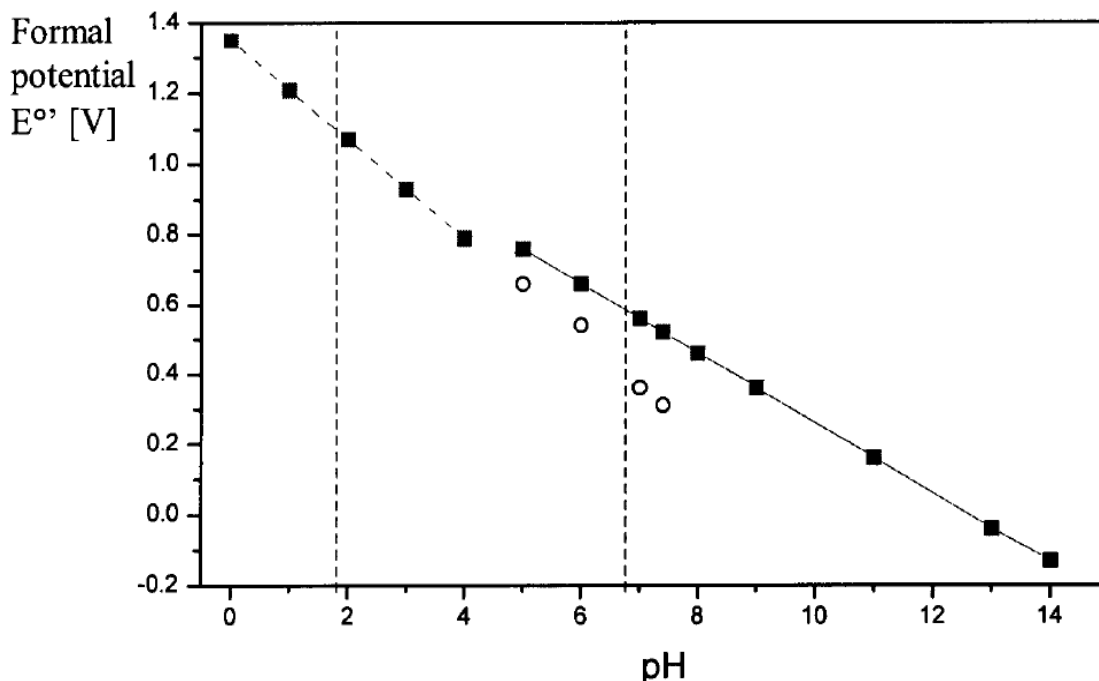
Σε πιο αλκαλικά διαλύματα η αναγωγή των CrO_4^{2-} δημιουργεί OH^- σύμφωνα με την αντίδραση 2, στο σχήμα 1.4.2 (κλίση $E^\circ = 0,13V$) συνεχόμενη ευθεία.



Εικόνα 1.4.1: Διάγραμμα Frost για τα είδη χρωμίου (Cr) σε όξινο διάλυμα

Αυτό καθιστά ασταθές το Cr(III) σε σχέση με την οξειδωτική κατάσταση του Cr(VI) και οδηγεί στη μείωση του δυναμικού με αύξηση της βασικότητας (περιοχή $pH > 4$ βλέπε σχήμα εικόνας 1.4.2). Στην πραγματικότητα η κλίση της ευθείας του E συναρτήσει του pH, στις ελαφρώς όξινες και ελαφρώς αλκαλικές περιοχές, είναι εντονότερο από ότι προκύπτει από την εξίσωση (2) λόγω της παραγωγής των δι- και μόνο - υδροξο συμπλόκων, $Cr(OH)_2^+$ (aq) και $Cr(OH)^{2+}$

(aq), αντί του σχηματισμού $Cr(OH)_3(aq)$ (Ανοιχτοί κύκλοι στην εικόνα 1.4.2, βλέπε επίσης εικόνα 1.4.3)

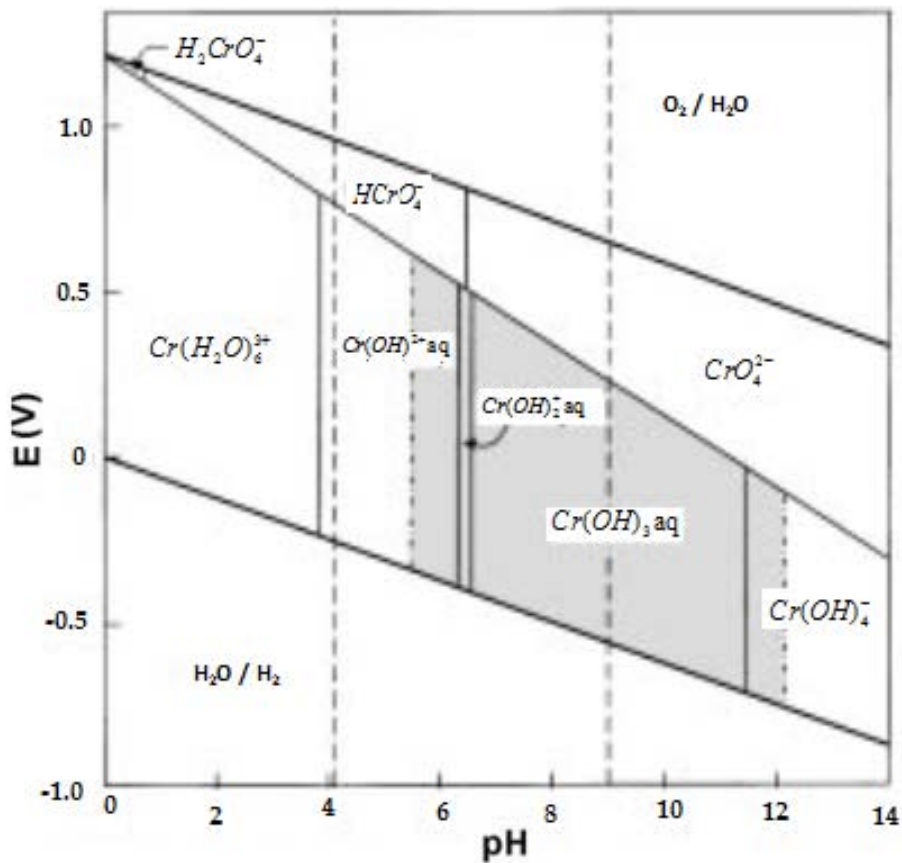


Εικόνα 1.4.2: Εξάρτηση του οξειδωτικού δυναμικού του Cr(VI) από το pH όπως υπολογίζεται από τη σχέση 1 (διακεκομμένη γραμμή) και από τη σχέση 2 (συνεχόμενη γραμμή). Οι ανοικτοί κύκλοι επεξηγούν την επίδραση της υδρόλυσης του $Cr(OH)_3$ που παράγει το $Cr(OH)_2^+(aq)$ και το $Cr(OH)^{2+}(aq)$. Οι κάθετες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα όρια pH στα φυσικά νερά.

Εξετάζοντας την ισορροπία μεταξύ του Cr (III) και του Cr (VI) σε αεριζόμενα διαλύματα, θα πρέπει να τονιστεί ο καθοριστικός ρόλος που διαδραματίζουν το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Ωστόσο, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η δημιουργία σύμπλοκων ενώσεων Cr(III) και Cr(VI) και ο σχηματισμός πολυπυρηνικών συμπλόκων τόσο του Cr(III) όσο και του Cr(VI).

Η παρουσίαση των συνθηκών του pH και του δυναμικού οξείδωσης, σύμφωνα με τις οποίες κάθε χημικό είδος είναι θερμοδυναμικά σταθερό, γίνεται με τη βοήθεια του διαγράμματος Pourbaix (σχήμα εικόνας 1.4.3). Ένα τέτοιο διάγραμμα για το Cr σε αραιά υδατικά διαλύματα, παρουσία αέρα και απουσία οποιουδήποτε συμπλοκοποιητικού μέσου, εκτός από το H_2O ή το OH^- , φαίνεται στην εικόνα 1.4.3. Αυτή η προσέγγιση, ωστόσο, δεν λαμβάνει υπόψη τους κινητικούς περιορισμούς και έτσι όταν το Cr εισάγεται ή υπάρχει στο φυσικό περιβάλλον η

πραγματική του χημική μορφή, μπορεί να εμφανίζεται διαφορετική από αυτή που παρουσιάζεται στο διάγραμμα.^[2]



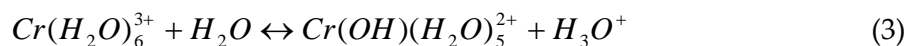
Εικόνα 1.4.3: Διάγραμμα Pourbaix για το Cr^[2]

1.4.1 ΤΡΙΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr (III)

Η παρουσία του Cr(III), η συγκέντρωση και οι μορφές του σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον εξαρτώνται από διάφορες χημικές και φυσικές διεργασίες, όπως η υδρόλυση, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και η προσρόφηση.

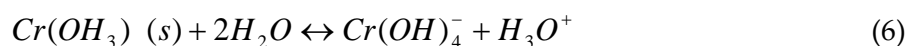
Σε περίπτωση απουσίας συμπλοκοποιητικών παραγόντων πλην του H₂O ή των OH⁻, το Cr(III) εμφανίζεται ως Cr(H₂O)₆³⁺ (εξα-υδατοχρώμιο(3+)) και ως προϊόντα της υδρόλυσης του.

Το $Cr(H_2O)_6^{3+}$ είναι ένα μετρίως ισχυρό οξύ (pK~4) και οι μη πρωτονιομένες μορφές του, οι οποίες συμβολίζονται χάριν απλότητας ως $CrOH^{2+}.aq$, $CrOH_2^+.aq$ και $Cr(OH)_3.aq$, κυριαρχούν διαδοχικά μεταξύ των τιμών pH 4 έως 10.



Το $Cr(OH)_3$ (υδροξείδιο του Cr(III)) είναι ελάχιστα διαλυτό στην περιοχή pH από 5,5 ως 12 (ελάχιστο ανάμεσα σε pH 6,5 και 11,5) και η περιοχή αυτή συμπίπτει σε σημαντικό βαθμό με την περιοχή pH των φυσικών υδάτων. Κατά συνέπεια, τα υδροξυ-σύμπλοκα $CrOH^{2+}.aq$ και $CrOH_2^+.aq$, αναμένετε να είναι οι κυρίαρχες μορφές του Cr(III) στο περιβάλλον.

Το $Cr(OH)_3.aq$ παρουσιάζει επαμφοτερίζουσα συμπεριφορά και σε υψηλότερες τιμές pH μετατρέπεται σε ευδιάλυτο τετρα-υδροξο σύμπλοκο $Cr(OH)_4^-$.



Στα πιο πυκνά διαλύματα Cr(III) ($C > 10^{-6}M$) μπορεί επίσης, να εμφανιστούν και τα πολυπυρηνικά προϊόντα υδρόλυσης: $Cr_2(OH)_2^{4+}$, $Cr_3(OH)_4^{5+}$, $Cr_4(OH)_6^{6+}$.

Το τρισθενές χρώμιο Cr(III) θεωρείται σκληρό οξύ κατά Lewis και έχει την τάση να σχηματίζει σύμπλοκα με έξι υποκαταστάτες (αριθμός μοριακής σύντηξης = 6) οκταεδρικής δομής, όπως νερό, αμμωνία, ουρία, αιθυλενοδιαμίνη και με φυσικές ή συνθετικές οργανικές ενώσεις. Τα σύμπλοκα που σχηματίζει το Cr(III) με υποκαταστάτες πλην του OH-, όταν αυτοί είναι σε μορφή διακριτών μορίων ή ιόντων, αυξάνουν τη διαλυτότητα του.

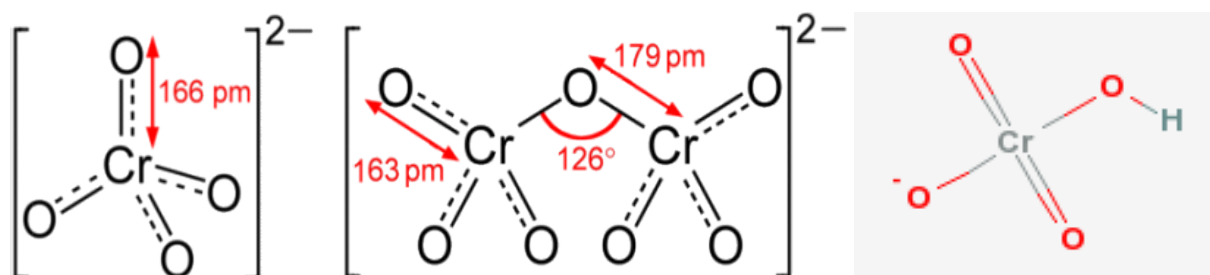
Όταν, όμως, τα άτομα του δότη είναι ενωμένα σε πολυμερές, όπως τα χουμικά οξέα, τότε τα σύμπλοκα του Cr (III) θεωρούνται πως έχουν μικρή κινητικότητα. Εάν όμως η συμπλοκοποίηση με τέτοιου είδους υποκαταστάτες, μπορεί να αγνοηθεί, στις οξειδοαναγωγικές συνθήκες και οι τιμές pH που συνήθως επικρατούν στα φυσικά συστήματα, τότε το Cr απομακρύνεται από το διάλυμα ως $Cr(OH)_3$, ή αν υπάρχει με την παρουσία Fe(III), με τη μορφή της $(Cr_x, Fe_{1-x})(OH)_3$, (όπου x είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του Cr).

Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους Cr (VI) / Cr (III) είναι αρκετά υψηλό, έτσι ώστε δεν υπάρχουν πολλά οξειδωτικά στα φυσικά συστήματα, που μπορούν να οξειδώσουν το Cr (III) σε Cr (VI). Η οξείδωση του Cr (III) από το διαλυμένο οξυγόνο, χωρίς τη μεσολάβηση οποιονδήποτε ενδιάμεσων ειδών, έχει αναφερθεί ως αμελητέα, ενώ η διαμεσολάβηση οξειδίων του

μαγγανίου, βρέθηκε να είναι αποτελεσματικός τρόπος οξείδωσης σε περιβαλλοντικά συστήματα.^[2]

1.4.2 ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr(VI)

Το Cr(VI) απαντάται ως χρωμικό ανιόν $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$ ή ως διχρωμικό ανιόν $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (εικόνα 1.4.4).



Εικόνα 1.4.4: (από αριστερά προς τα δεξιά) χρωμικό (CrO_4^{2-}), διχρωμικό ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) και υδροχρωμικό (HCrO_4^-)^{[E1][E4]}

Οι μορφές αυτές είναι διαλυτές στο νερό και ο σχηματισμός κάθε μιας εξαρτάται από το pH και από συνολική συγκέντρωση του Cr (VI). Η εξάρτηση από το pH φαίνεται στην Εικόνα 1.4.5.

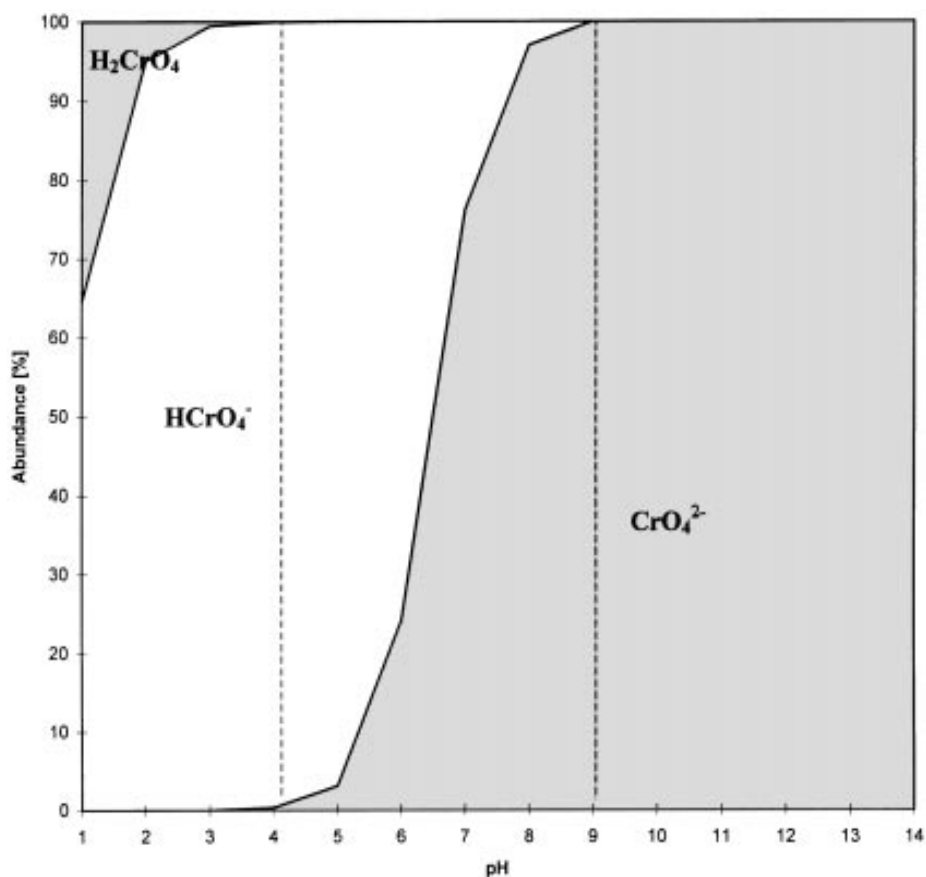
Το H_2CrO_4 ανήκει στα ισχυρά οξέα και για $\text{pH} > 1$ επικρατούν οι μη πρωτονιωμένες μορφές:



Για pH πάνω από 7 υπάρχουν μόνο τα χρωμικά (CrO_4^{2-}) ιόντα, τα οποία βρίσκονται σε όλο το εύρος της συγκέντρωσης του διαλύματος.

Στην περιοχή pH μεταξύ 1 και 6 το HCrO_4^- είναι η κυρίαρχη μορφή του Cr(VI) μέχρι συγκέντρωσης 10^{-2}M , όπου σε μεγάλη συγκέντρωση συμπυκνώνεται, αποδίδοντας το πορτοκαλο-κόκκινο διχρωμικό ιόν.





Εικόνα 1.4.5: Διάγραμμα κατανομής κατανομής των ειδών του Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-6} M σε Cr (VI) και σε τιμές pH 1 - 14. Οι διακεκομμένες, κάθετες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα όρια του pH των φυσικών υδάτων.^[2]

Εντός των φυσιολογικών ορίων του pH σε φυσικά ύδατα τα ιόντα CrO_4^{2-} , $HCrO_4^-$ και $Cr_2O_7^{2-}$ είναι οι μορφές που αναμένονται (βλ. Εικόνα 1.4.5). Αυτές οι μορφές αποτελούν πολλές ενώσεις του Cr(VI), οι οποίες είναι αρκετά διαλυτές και, επομένως, εμφανίζουν κινητικότητα στο περιβάλλον. Ωστόσο, τα οξυανιόντα του Cr(VI) μπορεί εύκολα να μειωθούν καθώς μπορούν να μετατραπούν στις τρισθενείς μορφές από δότες ηλεκτρονίων, όπως η οργανική ύλη ή άλλα ανηγμένα ανόργανα είδη, τα οποία υπάρχουν στο έδαφος, το νερό και την ατμόσφαιρα.^[2]

1.5 ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ Cr ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Το χρώμιο είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση με φυσική αφθονία στο φλοιό της Γης 100ppm. Τα φυσιολογικά επίπεδά του στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται στην περιοχή 1-10 $\mu\text{g/L}$, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή 0,4 – 8

μg/L. Στον αέρα βρίσκεται σε συγκεντρώσεις < 0,1 μg/m³. Η περιεκτικότητα των περισσότερων πετρωμάτων σε χρώμιο κυμαίνεται από 5 έως 1800 mg/kg. Στα περισσότερα εδάφη υπάρχει σε χαμηλές περιεκτικότητες (2 - 60 mg/kg). Μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό είναι διαθέσιμο στα φυτά (μέχρι 0,19 mg/kg) και δεν έχει διευκρινιστεί επαρκώς το κατά πόσο το χρώμιο είναι γι' αυτά ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο.^{[E1],[4]}

Σχεδόν όλο το χρώμιο στη φύση βρίσκεται ως τρισθενές χρώμιο, Cr(III). Το εξαθενές χρώμιο, Cr(VI), που συναντάται στο περιβάλλον, είναι σχεδόν αποκλειστικά ανθρωπογενές (προέρχεται από δραστηριότητες του ανθρώπου). Διάφορες βιομηχανίες εκπέμπουν στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος πλήθος ενώσεων του Cr(VI). Το Cr(VI) είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς Cr(III), όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς.^{[E1],[4]}

1.5.1 ΤΟ Cr ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ (ΝΕΡΟ)

Το Cr στο νερό προέρχεται από φυσικές πηγές, όπως η αποσάθρωση των πετρωμάτων, η ατμοσφαιρική συμπύκνωση και η ξηρή απόθεση της ατμόσφαιρας καθώς και η απορροή από τα επίγεια συστήματα (έδαφος). Η συγκέντρωση του Cr στα ποτάμια και τις λίμνες είναι συνήθως περιορισμένη στα 0.5 - 100 nM, ενώ στα θαλάσσια ύδατα ποικίλει από 0.1 - 16 nM. Η συγκέντρωση του Cr σε ρυπασμένες περιοχές μπορεί να είναι πολύ υψηλότερη.

Η τοπική αύξηση του Cr στα νερά (κυρίως των ποταμών) προκαλείται από τη ρίψη υγρών αποβλήτων της μεταλλουργικής βιομηχανίας, τις διαδικασίες ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, τα βυρσοδεψεία τις διεργασίες παραγωγής υφάνσιμων υλών, τους πύργους ψύξης νερού τα στραγγίσματα χώρων υγειονομικής ταφής και άλλες χημικές βιομηχανίες.

Ο αριθμός και ο τύπος των ειδών χρωμίου που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα εξαρτάται από το χαρακτήρα των βιομηχανικών διεργασιών που χρησιμοποιούν το χρώμιο. Στα φυσικά νερά το Cr εμφανίζεται και στις δυο σταθερές καταστάσεις οξειδωσης του, ως Cr(III) και ως Cr(VI). Η παρουσία και η αναλογία αυτών των δυο μορφών εξαρτάται από διάφορες διεργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν: τη χημική και φωτοχημική οξειδοαναγωγική μετατροπή, και τις αντιδράσεις καταβύθισης / διαλυτοποίησης και προσρόφησης / εκρόφησης.

Κάτω από ανοξικές ή υποξικές συνθήκες το τρισθενές χρώμιο αναμένεται να είναι η μόνη μορφή. Όπως προβλέπεται από θερμοδυναμικούς υπολογισμούς στα οξυγονομένα υδατικά διαλύματα κυρίαρχο είδος είναι το Cr(III) σε pH ≤ 6, ενώ όταν το pH ≥ 7 πρέπει να κυριαρχούν τα $Cr(OH)_4^-$ ιόντα. Στις ενδιάμεσες τιμές του pH, η αναλογία Cr(III) / Cr(VI) εξαρτάται από τη συγκέντρωση του O₂.

Στα οξυγονωμένα επιφανειακά ύδατα, ρόλο δεν παίζουν μόνο το pH και η συγκέντρωση του O_2 , αλλά εξίσου σημαντικό ρόλο παίζουν: η φύση και η συγκέντρωση των αναγωγικών ενώσεων, των μεσολαβητών οξειδωσης και των συμπλοκοποιητικών παραγόντων. Σε αυτούς τους παράγοντες φαίνεται να οφείλεται η εμφάνιση σημαντικών ποσοτήτων Cr(III) σε πολλά οξυγονωμένα επιφανειακά ύδατα.

Για την μείωση του Cr(VI) από τα επιφανειακά ύδατα έχουν γίνει μια σειρά από προτάσεις, όπως η αναγωγή του Fe(II) με υπεροξειδίου του υδρογόνου και με διαλυμένη οργανική ύλη. Επίσης έχει προταθεί η μετατροπής του σε Cr(III) μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων. Επίσης σε συνθήκες που συνήθως επικρατούν στα φυσικά ύδατα το Cr(III) οξειδώνεται εύκολα σε Cr(VI) παρουσία οξειδίων μαγγανίου.

Από την ανάλυση των χημικών μορφών (speciation) του Cr(III) στα επιφανειακά φυσικά ύδατα δείχνει ότι τα ύδατο / και ύδροξυ-σύμπλοκα είναι κυρίαρχα στις συνθήκες που επικρατούν στα φυσικά ύδατα, παρόλο που το Cr(III) παρουσιάζει την τάση να σχηματίζει πολλά διαφορετικά σύμπλοκα με φυσικές οργανικές ύλες, όπως τα αμινοξέα, φουλβικά, τα χουμικά και άλλα οξέα.

Η συμπλοκοποίηση του Cr(III) μειώνει την καταβύθιση του $Cr(OH)_3.aq$, στις φαινομενικές συνθήκες pH που επικρατούν στα φυσικά νερά (βλ. Εικόνα 1.4.3), αλλά στα περισσότερα από αυτά τα σύμπλοκα, το Cr(III) ακινητοποιείται από τις μακρομοριακές ενώσεις και απομακρύνεται έτσι από τα διαλύματα.

Επιπλέον, τα ύδατο / και ύδροξυ-σύμπλοκα του Cr(III) έχουν μια ισχυρή τάση να προσροφώνται σε φυσικά στερεά, τα οποία συμβάλλουν στη μείωση της κινητικότητας και της βιοδιαθεσιμότητας του Cr(III) στα ύδατα.

Τα σύμπλοκα που σχηματίζει το Cr(III) με οργανικούς υποκαταστάτες δεν οξειδώνονται τόσο εύκολα, όπως τα ανάλογα ύδατο / και ύδροξυ-σύμπλοκα του, πράγμα που σημαίνει ότι η τρισθενής κατάσταση σταθεροποιείται καλύτερα από άλλους υποκαταστάτες εκτός από το H_2O και το OH^- . Σε αντίθεση με τα σύμπλοκα του Cr(III), τα χημικά είδη του Cr(VI) προσροφώνται ασθενώς από τις ανόργανες επιφάνειες και αποτελούν τις μορφές Cr με τη μεγαλύτερη κινητικότητα στο περιβάλλον.

Η φύση και η συμπεριφορά των διαφόρων μορφών Cr που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα μπορεί να είναι αρκετά διαφορετική από αυτή που παρουσιάζεται στα φυσικά νερά, εξαιτίας της μεταβολής των φυσικοχημικών συνθηκών στα απόβλητα οι οποίες προέρχονται από τις διάφορες βιομηχανικές πηγές.

Η παρουσία και η συγκέντρωση των μορφών χρωμίου σε απορρίπτομενα υγρά απόβλητα εξαρτώνται κυρίως από τις ενώσεις του Cr που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογική διεργασία,

στο pH και στα οργανικά ή ανόργανα απόβλητα που προέρχονται από την επεξεργασία του υλικού.

Έτσι, το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) απαντάται κυρίως σε απόβλητα μεταλλουργικών βιομηχανιών, βιομηχανιών επεξεργασίας μεταλλικών επιφανειών (επιμετάλλωση Cr με σκληρό περίβλημα), βιομηχανιών παραγωγής πυρίμαχων και βιομηχανιών παραγωγής χρωστικών ουσιών.

Το τρισθενές χρώμιο Cr(III) απαντάται κυρίως σε απόβλητα από βυρσοδεψεία, κλωστοϋφαντουργίες και βιομηχανίες παραγωγής ή εφαρμογής χρωστικών (χρωμικές χρωστικές και παραμποδιστές διάβρωσης).

Η παρουσία των διαφόρων ανόργανων και οργανικών υποκαταστατών, καθώς και η τιμή του pH στα απόβλητα καθορίζει τις μορφές του Cr, επηρεάζοντας έτσι τη διαλυτότητα, τη ρόφιση και τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Για παράδειγμα στα απόβλητα των βυρσοδεψείων αν και η πιο αναμενόμενη μορφή Cr, είναι η το Cr(III), οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, που συμβαίνουν στην ιλύ μπορεί να αυξήσουν την συγκέντρωση των εξασθενών μορφών Cr. Υπό συνθήκες ελαφρώς όξινου ή ουδέτερου pH σε αυτό τον τύπο αποβλήτων το δυσδιάλυτο Cr(OH)₃aq θα πρέπει να είναι η επικρατούσα μορφή. Όμως, ένα υψηλό περιεχόμενο οργανικής ύλης που μπορεί να προέρχεται από την επεξεργασία άλλων υλών έχει ως αποτέλεσμα της δημιουργίας διαλυτών οργανικών συμπόκων Cr(III).^[2]

1.5.2 ΤΟ Cr ΣΤΑ ΕΔΑΦΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Η κύρια πηγή Cr στα εδαφικά συστήματα είναι η αποσάθρωση των υλικών που το αποτελούν. Η μέση τιμή του στα διάφορα είδη εδαφών κυμαίνεται από 0,02 - 58 μmol/g. Η αύξηση της τοπικής συγκέντρωσης του Cr στα εδάφη προέρχεται από την απόθεση και έκπλυση ατμοσφαιρικών σωματιδίων που περιέχουν Cr όπως επίσης ιλύες και απόβλητα από τη βιομηχανική δραστηριότητα που περιέχουν Cr. Στα εδάφη το Cr απαντάται επί το πλείστον ως αδιάλυτο Cr(OH)₃aq ή ως Cr(III) προσροφημένο στα συστατικά του εδάφους, γεγονός που εμποδίζει την εκχύλιση του Cr στα υπόγεια ύδατα ή την πρόσληψη του από τα φυτά.

Η κυρίαρχη μορφή του Cr εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH: σε όξινα εδάφη (pH<4) είναι το Cr(H₂O)₆³⁺, ενώ σε εδάφη με pH < 5,5 είναι τα προϊόντα της υδρόλυσης και κυρίως το CrOH²⁺aq και οι δύο αυτές μορφές ποροσροφώνται εύκολα από τις μακρο-μοριακές ενώσεις αργιλικών ορυκτών. Η διαδικασία αυτή ενισχύεται από την αύξηση του pH, η οποία οφείλεται είτε στην αύξηση του αρνητικού φορτίου των ενώσεων του ορυκτού είτε στην αποπρωτονίωση διαδοχικών ομάδων υποκατάστασης του ορυκτού. Τα χουμικά οξέα κατατάσσονται μεταξύ των ενώσεων που ομάδες δότες ηλεκτρονίων και διαμορφώνουν σταθερά σύμπλοκα Cr(III),

ειδικά όταν σχηματίζουν χηλικές ενώσεις. Η προσρόφηση Cr(III) στα χουμικά οξέα το ακινητοποιεί και το καθιστά αδιάλυτο και αδρανές. Αυτή η διαδικασία είναι η αποτελεσματικότερη εντός του εύρους pH 2.7 - 4.5.

Άλλοι μακρομοριακοί υποκαταστάτες συμπεριφέρονται παρόμοια. Σε αντίθεση, με ευκίνητους υποκαταστάτες όπως το κιτρικό οξύ, το διαιθυλενοτριαμινοπενταοξικό οξύ (DTPA) και τα φουλβικά οξέα το Cr (III) σχηματίζει διαλυτά σύμπλοκα που διαμεσολαβούν στη μετεγκατάσταση και την οξειδωση του σε Cr(VI) στο έδαφος. Σε πιο αλκαλικά διαλύματα (pH 7 - 10), η καθίζηση του Cr(OH)₃aq ανταγωνίζεται αποτελεσματικά με τις αντιδράσεις συμπλοκοποίησης.

Σε ουδέτερα έως αλκαλικά εδάφη, το εξασθενές χρώμιο υπάρχει ως επί το πλείστον ως διαλυτές χρωμικές ενώσεις (π.χ. Na₂CrO₄), αλλά και ως λίγο διαλυτές χρωμικές ενώσεις (π.χ. ενώσεις όπως CaCrO₄, BaCrO₄, PbCrO₄). Σε πιο όξινα εδάφη (pH<6) κυρίαρχη μορφή είναι το HCrO₄⁻ (βλ. εικόνα 1.4.5).

Τα ιόντα CrO₄²⁻ και HCrO₄⁻ είναι μορφές του Cr στο έδαφος με τη μεγαλύτερη κινητικότητα. Μπορούν εύκολα να προσλαμβάνονται από τα φυτά και να εκχυλίζονται εύκολα στα βαθύτερα εδαφολογικά στρώματα προκαλώντας έτσι ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

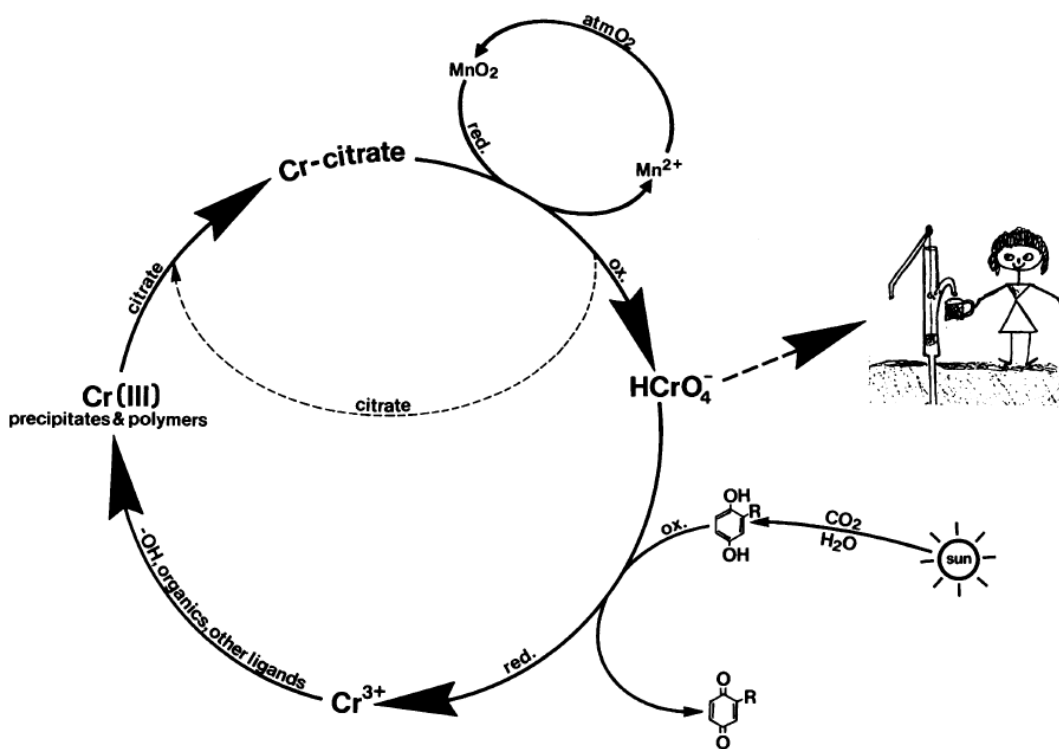
Μερικές μικρές ποσότητες Cr(VI) δεσμεύονται στο έδαφος. Αυτή η δέσμευση εξαρτάται από την ορυκτολογική σύσταση και το pH του εδάφους. Τα ιόντα CrO₄²⁻ μπορούν να προσροφηθούν από το γαιίτη, FeO(OH), τα οξειδία του αργιλίου και άλλα κολλοειδή του εδάφους με θετικά φορτισμένη επιφάνεια. Η πρωτονιωμένη μορφή, HCrO₄⁻, η οποία εμφανίζεται σε πιο όξινα εδάφη, μπορεί επίσης να προσροφηθεί στο έδαφος, ή να παραμείνει διαλυτή.

Οι αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής μπορούν να μετατρέψουν το Cr(III) σε Cr(VI) και αντίστροφα. Οι διαδικασίες αυτές εξαρτώνται από το pH, τη συγκέντρωση του οξυγόνου, την παρουσία των κατάλληλων αναγωγικών μέσων που ενεργούν ως καταλύτες ή υποκαταστάτες (Εικόνα 1.4.6). Οι μορφές του Cr(VI) (CrO₄²⁻ και HCrO₄⁻) με κινητικότητα μπορούν να αναχθούν με διάφορα οργανικά αναγωγικά. Η αντίδραση αυτή μπορεί να καταλυθεί από Fe(II) ή S²⁻. Η διαδικασία αυτή, που ονομάζεται αποχρωμίσωση (dechromification) θεωρείται ζωτικής σημασίας, γιατί χωρίς αυτή, θεωρητικά, όλο το ατμοσφαιρικό οξυγόνο θα μπορούσε να μετατραπεί σε Cr(VI), το οποίο θα αποτελούσε απειλή για τη ζωή στη γη.

Στον κύκλο του χρωμίου στο έδαφος και στο νερό ακολουθείται από την μεταφορά του Cr(III) στην περιοχή της οξειδωσης. Η μεταφορά θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μόνο με τη μεσολάβηση ενός ευκίνητου υποκαταστάτη όπως φουλβικά ή κιτρικά άλατα. Η διαδικασία της

οξειδωσης εμφανίζεται κυρίως σε περιοχές που αποτελούνται από υδροξειδία και οξειδία του Mn(III, IV), όπου η ανηγμένη μορφή του Mn(II) οξειδώνεται εύκολα από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο για να ξανασχηματιστεί MnO₂.

Ο συνδυασμός των διεργασιών οξειδωσης, αναγωγής, και συμπλοκοποίησης στον κύκλο του Cr στο έδαφος παρουσιάζεται στην εικόνα 1.4.6. Μια πιο λεπτομερής ανάλυση των διαδικασιών οξειδοαναγωγής οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο κύκλος μπορεί επίσης να θεωρηθεί ως ο κύκλος της οξειδωσης των οργανικών ενώσεων από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο που καταλύεται από τα Cr(VI) / Cr(III). Δεδομένου ότι η οργανική ουσία που παράγεται άμεσα ή έμμεσα, μέσω της φωτοσύνθεσης, ο κύκλος του Cr μπορεί να θεωρηθεί ως εργασία σε αντίθετη κατεύθυνση, δηλαδή ως μία από τις πιθανές πορείες της κατανάλωσης της ενέργειας που συσσωρεύεται από τη φωτοσύνθεση.^[2]



Εικόνα 1.4.6: Ο οξειδοαναγωγικός κύκλος του χρωμίου (Cr) στο έδαφος^[6]

1.5.3 ΤΟ Cr ΣΤΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Το Cr που υπάρχει στην ατμόσφαιρα προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές, οι οποίες αντιπροσωπεύουν το 60 - 70%, καθώς και από φυσικές πηγές, που αντιπροσωπεύουν το 30 - 40%.

Οι κύριες ανθρώπινες δραστηριότητες που συμβάλλουν στην αύξηση του χρωμίου στην ατμόσφαιρα είναι: οι μεταλλουργικές βιομηχανίες, η παραγωγή πυρίμαχων τούβλων, ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, η καύση των καυσίμων και η παραγωγή των χημικών ουσιών χρωμίου, κυρίως τα χρωμικά και διχρωμικά άλατα, τις χρωστικές ουσίες, το τριοξειδίο του χρωμίου και άλατα χρωμίου.

Άλλες πιθανές πηγές του ατμοσφαιρικού χρωμίου οι οποίες έχουν όμως μικρότερη σημασία είναι η βιομηχανίες: τσιμέντου, η παραγωγής του φωσφορικού οξέος με θερμικές διεργασίες, και η καύση των απορριμμάτων και ιλύος. Οι κύριες φυσικές πηγές είναι οι ηφαιστειακές εκρήξεις και η διάβρωση του εδάφους και των πετρωμάτων. Άλλες φυσικές πηγές όπως τα αιωρούμενα σωματίδια θαλάσσιων αλάτων και ο καπνός από τις πυρκαγιές δασών δεν φαίνεται να είναι και τόσο σημαντικές πηγές του χρωμίου.

Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις του χρωμίου ($5 - 13 \text{ pg/m}^3$) έχουν παρατηρηθεί πάνω από το νότιο Πόλο. Οι μέσες τιμές των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων αυτού του μετάλλου είναι, εντούτοις, πολύ υψηλότερες και κυμαίνονται από 1 ng/m^3 στις αγροτικές περιοχές, έως 10 ng/m^3 σε ρυπασμένες αστικές περιοχές. Η συγκέντρωση του χρωμίου σε κάποια χρονική στιγμή και περιοχή, εξαρτάται από την ένταση των βιομηχανικών διεργασιών, την εγγύτητα της περιοχής στις πηγές, την ποσότητα του χρωμίου που απελευθερώνεται και τις μετεωρολογικές συνθήκες.

Το χρώμιο σχηματίζει συνήθως ιοντικές ενώσεις, των οποίων οι πιέσεις των ατμών τους θα μπορούσαν να αγνοηθούν και να θεωρηθεί ότι τα αεριώδη είδη χρωμίου δεν υπάρχουν στις περιβαλλοντικές ατμοσφαιρικές θερμοκρασίες και το χρώμιο είναι παρόν στην ατμόσφαιρα υπό μορφή μορίων και σταγονιδίων αέρα. Τα σωματίδια χρωμίου που εκπέμπονται από διάφορες πηγές διαφέρουν σημαντικά ως προς το μέγεθος (διάμετρος των σωματιδίων: $0.2 - 50 \text{ mm}$).

Το μέγεθος των σωματιδίων ελέγχει τη δυνατότητα μετακίνησης τους στην ατμόσφαιρα: τα μικρότερα μόρια, που παράγονται από την καύση του άνθρακα ή από την παραγωγή χρωμικών αλάτων και πυρίμαχων (διάμετρος σωματιδίων $< 1 \text{ mm}$), μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις, τα μεγαλύτερα σωματίδια αποτίθενται τοπικά και μετακινούνται στα διάφορα περιβαλλοντικά μέσα. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι σημαντικό όταν εξετάζονται οι τοξικές επιδράσεις του χρωμίου. Διαπιστώθηκε ότι μόνο τα σωματίδια με διαμέτρους από 0.2

έως 10mm είναι αναπνεύσιμα, και ότι η κατακράτηση τους στον πνεύμονα αποτελεί κίνδυνο καρκινογένεσης.

Όπως και σε άλλα περιβαλλοντικά μέσα (έδαφος και νερό) έτσι και στην ατμόσφαιρα, οι δύο σταθερές καταστάσεις οξειδωσης του Cr που υπάρχουν είναι το Cr(III) και το Cr(VI). Αν και η χημεία του ατμοσφαιρικού χρωμίου συνδέεται με τα σταγονίδια και τα σωματίδια, τα τελευταία δεν συμβάλλουν στις χημικές αντιδράσεις που ελέγχουν την εμφάνιση και την αναλογία μεταξύ των δύο αυτών μορφών Cr. Η χημεία του Cr στην ατμόσφαιρα μοιάζει με αυτή στα υδάτινα συστήματα και οι αντιδράσεις καταβύθισης (ιζηματοποίησης), συμπλοκοποίησης και οξειδωσης επηρεάζουν την αφθονία και την αναλογία των μορφών Cr.

Η μόνη διαφορά σε σχέση με τα φυσικά νερά, στηρίζεται στο pH το οποίο είναι πιο όξινο (pH~1) για τα χαρακτηριστικά ατμοσφαιρικά αερολύματα, ενώ είναι συγκρίσιμο (pH~5) για τα χαρακτηριστικά σύννεφα και τα σταγονίδια. Στις χαμηλότερες τιμές pH, οι κυρίαρχες μορφές του Cr(III) είναι: $Cr(H_2O)_6^{+3}$ και $CrOH^{2+}$ (βλ. εικόνα 1.4.3), ενώ το Cr(VI) εμφανίζεται κυρίως ως $HCrO_4^-$ και $Cr_2O_7^{2-}$ (βλ. εικόνα 1.4.5). Το $Cr_2O_7^{2-}$ κυριαρχεί σε αερολύματα με αυξημένες συγκεντρώσεις Cr(VI). Το ποσό του ατμοσφαιρικού εξασθενούς χρωμίου στα σταγονίδια μπορεί να μειωθεί από το σχηματισμό ελαφρώς δυσδιάλυτων χρωμικών αλάτων με ορισμένα ιόντα μετάλλων, όπως Pb^{2+} , Cu^{2+} , και Zn^{2+} .

Σε σταγονίδια με υψηλότερες τιμές pH, καταβυθίζεται $Cr(OH)_3.aq$. Όταν είναι παρούσες ενώσεις σιδήρου, σχηματίζονται τα μικτά υδροξειδία, όπως $(Cr,Fe)(OH)_3$. Παρουσία χλωρίου ή φθορίου σχηματίζονται μικτά χλώρο και φθόρο σύμπλοκα του Cr τα οποία αυξάνουν την διαλυτότητα του. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία^[2] η ανάλυση που έγινε για την αναλογία Cr(III)/Cr(VI) στους ατμούς χρωμίου συγκόλλησης έδειξαν ότι ανέρχεται περίπου σε 0,3. Η κυριαρχία του εξασθενούς χρωμίου θεωρήθηκε πως προέρχεται από ατμοσφαιρικές διεργασίες οξειδωσης, που λαμβάνουν χώρα σε σωματίδια αερολυμάτων με την εκπομπή χρωμίου. Υπολογιστικά μοντέλα που έγιναν οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι οι συνήθεις ατμοσφαιρικές συνθήκες ευνοούν την αναγωγή του Cr (VI) σε Cr (III).^[2]

1.6 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΤΥΧΗ ΤΟΥ Cr ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η ατμόσφαιρα είναι μια σημαντική οδός για τη μεταφορά του χρωμίου σε μεγάλες αποστάσεις, στα διάφορα οικοσυστήματα. Τα σωματίδια του ατμοσφαιρικού αέρα που περιέχουν χρώμιο μεταφέρονται σε διαφορετικές αποστάσεις από τον άνεμο, πριν αποθεθούν ή παρασυρθούν από συμπυκνώσεις στις χερσαίες και υδάτινες επιφάνειες. Η απόσταση που καλύπτει το μέταλλο εξαρτάται από τις μετεωρολογικές συνθήκες, την τοπογραφία και τη βλάστηση. Η υγρή και η ξηρά απόθεση χρωμίου από την ατμόσφαιρα επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος των σωματιδίων.

Αντίθετα, η μεταφορά στα χερσαία και υδάτινα συστημάτων επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το χημικό είδος του χρωμίου: οι χημικές μορφές του χρωμίου και η σχέση τους με χημικούς και φωτοχημικούς οξειδοαναγωγικούς μετασχηματισμούς με διεργασίες καταβύθισης / διαλυτοποίησης και ρόφησης / εκρόφησης που συμβαίνουν στα επιμέρους διαμερίσματα του περιβάλλοντος καθορίζουν το βιογεωχημικό κύκλο αυτού του στοιχείου.

Η αποτελεσματική προσρόφηση των μετάλλων από τα εδάφη τείνει να περιορίσει την εισαγωγή του χρωμίου από την ατμόσφαιρα. Η απόρριψη όμως των βιομηχανικών αποβλήτων αυξάνει σημαντικά τη συγκέντρωση του χρωμίου στο έδαφος και συνήθως συνοδεύεται από ρύπανση των υπογείων υδάτων. Όπως προαναφέρθηκε, το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) είναι η μορφή του χρωμίου με την μεγαλύτερη κινητικότητα στα χερσαία και υδάτινα συστήματα, ενώ το Cr(III) γενικά δεν μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις, λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς του και της τάσης να προσροφάται σε τιμές pH οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για το φυσικό έδαφος και τα νερά. Η οξειδοαναγωγική μετατροπή του Cr(III) σε Cr(VI) μπορεί να αυξήσει την εξάρθρωση του χρωμίου από το έδαφος στα υδάτινα συστήματα. Υπάρχουν δύο βασικοί τρόποι με τους οποίους το χρώμιο κινείται από τα επίγεια συστήματα προς τα υδάτινα συστήματα: η επιφανειακή απορροή και η μεταφορά μέσω του εδάφους στα υπόγεια ύδατα. Εκτός από το εξασθενές χρώμιο, το διαλυτό σύμπλοκο του Cr(III) με οργανικούς υποκαταστάτες μπορεί να μεταφερθεί στα υπόγεια ύδατα ή και ανάμεσα σε διάφορα υδατικά συστήματα.

Λαμβάνοντας υπόψη τη μεταφορά του χρωμίου στα φυσικά νερά, διακρίνονται τρία υποσυστήματα (τα ποτάμια, οι λίμνες, και το νερό των ωκεανών). Οι διαδρομές της μεταφοράς ελέγχονται από τις συγκεκριμένες συνθήκες που επικρατούν σε αυτά τα υποσυστήματα, όπως η θερμοκρασία, το βάθος, ο βαθμός της ανάμειξης, οι συνθήκες οξείδωσης και η ποσότητα της οργανικής ύλης. Ο μηχανισμός μεταφοράς των μετάλλων στα ποτάμια συνδέεται κυρίως με τα αιωρούμενα σωματίδια. Το ποσό του διαλυμένου χρωμίου στο νερό του ποταμού μειώνεται κατά της διέλευσής του μέσω των θολών παράκτιων συστημάτων. Το χρώμιο εισέρχεται στο νερό των ωκεανών με δύο βασικούς τρόπους: από τους ποταμούς και ατμοσφαιρικά. Οι δύο τρόποι εισόδου είναι ποσοτικά συγκρίσιμοι και οδηγούν σε διαφορετική κατανομή χρωμίου. Οι ατμοσφαιρικές εισροές εξαπλώνονται πιο ομοιόμορφα από τις παραποτάμιες, οι οποίες εξαρτώνται τόσο από διεργασίες απομάκρυνσης Cr στα παράκτια και την κυκλοφορία των ωκεάνιων υδάτων.

Στα νερά των ωκεανών και της θάλασσας το καταβυθισμένο και το διαλυμένο χρώμιο βρίσκονται σε ισορροπία. Το διαλυμένο χρώμιο απομακρύνεται από την ωκεάνια υδάτινη στήλη μέσω της ενσωμάτωσης του σε ύλη βιολογικής προέλευσης κυρίως στους πυριτικούς και ανθρακούχους σκελετούς, και με την προσρόφηση σωματίδια του ιζήματος. Η αυτού του δεσμευμένου Cr λαμβάνει χώρα τόσο σε όλη την υδάτινη στήλη όσο και στη διεπιφάνεια νερού ιζήματος. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιείται σε ανοξικές λεκάνες και σε ζώνες χωρίς οξυγόνο, όπου η αυξανόμενη απομάκρυνση του χρωμίου μπορεί να οφείλεται

στην προσρόφηση του Cr(III) πάνω στο ίζημα. Η επανακινητοποίηση του Cr (III) από τα ιζήματα μπορεί να προκύψει από την οξειδωση του, η οποία πραγματοποιείται κυρίως παρουσία διοξειδίου του μαγγανίου.

Οι λίμνες, σε σύγκριση με τους ωκεανούς, χαρακτηρίζονται από υψηλότερη βιολογική δραστηριότητα, από μεγαλύτερη αναλογία ιζήματος προς υδάτινη επιφάνεια, και από πολύ διαφορετικές συνθήκες ανάμιξης. Αυτά τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα οδηγούν σε αρκετά διαφορετικές συνθήκες μεταφοράς χρωμίου, στις λίμνες σε σύγκριση με αυτές στους ωκεανούς. Τα υψηλά επίπεδα οργανικής ύλης αποτελούν τα αναγωγικά και συμπλοκοποιητικά μέσα, τα οποία ευνοούν την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III), το οποίο στη συνέχεια καθιζάνει ή προσροφώνεται γρήγορα από το ίζημα. Το χρώμιο που περιέχεται στα ιζήματα μπορεί να επανακινητοποιηθεί στο νερό των πόρων μέσω της οξειδωσης ή μέσω της διαλυτοποίησης των ιζημάτων του Cr(III). Οι πιο σύνθετες διαδρομές μεταφοράς έχουν αναφερθεί σε ανοξικές λίμνες, στις οποίες το νερό του πυθμένα το καλοκαίρι γίνεται ανοξικό λόγω της υψηλής βιολογικής παραγωγικότητας και της θερμικής διαστρωμάτωσης. Σε τέτοιου τύπου λίμνες, τόσο η συγκέντρωση όσο και η διάκριση χημικών μορφών του χρωμίου βρέθηκαν να ποικίλλουν σε συνάρτηση με το βάθος και την εποχή. Παρατηρήθηκε μια γενική μείωση στη συγκέντρωση εποχιακού διαλυμένου χρωμίου μεταξύ του Ιουνίου και του Σεπτεμβρίου.

Επίσης οι περιοχές επικράτησης του Cr(VI) και του Cr(III), διαχωρίζονται στις επιφανειακές το Cr(VI) και τα βαθιά στρώματα το Cr(III). Αυτή η συμπεριφορά είναι σύμφωνη με αυτή που αναμένεται από την εποχιακή αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία συνοδεύεται από μια σταδιακή μείωση του pH, και κυρίως του περιεχόμενου οξυγόνου: το οξυγονωμένο μέσο ευνοεί το Cr(VI), ενώ υπό ανοξικές συνθήκες, το Cr(III) είναι το κύριο χημικό είδος. Το φαινόμενο που παρατηρείται το καλοκαίρι ερμηνεύεται από την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης οξειδοαναγωγής, που παράγει Cr(III), και ακολουθείται από τη δέσμευσή του σε σωματίδια.

Κατά συνέπεια, το Cr(III) αφαιρείται από την υδάτινη στήλη, αποτρέποντας την περαιτέρω μεταφορά στο οικοσύστημα της λίμνης.

Οι ζωντανοί οργανισμοί μπορούν επίσης να διαδραματίσουν ρόλο στη μεταφορά μετάλλων. Το πλαγκτόν στις παράκτιες περιοχές μπορεί να έχει μια ποσοτική επίδραση της μεταφοράς χρωμίου στους ωκεανούς. Οι υψηλού επιπέδου καλλιέργειες ζωοπλαγκτόν και φυτοπλαγκτόν μπορούν να απορροφήσουν ένα μέρος αυτού του μετάλλου. Επιπλέον, μπορεί να υποστεί με στερεές αποκρίσεις ή νεκρούς οργανισμούς και να ενσωματωθεί στο ίζημα αντί να μεταφερθεί. Η μεταφορά χρωμίου μέσω της τροφικής αλυσίδας δεν οδηγεί σε ποσοτική μετάθεση του, διότι το ποσοστό του μεταλλικού περιεχομένου σε ένα οικοσύστημα που αφαιρείται ή εισάγεται από τους οργανισμούς είναι συνήθως μικρό. Αξίζει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι η εξασθενής ανιονική μορφή είναι περισσότερο διαθέσιμη για τους ζωντανούς οργανισμούς από ότι είναι το

Cr(III), και διαδραματίζει έναν κύριο ρόλο στην απομάκρυνση αυτού του μετάλλου από τα συστήματα νερού και εδάφους.^[2]

1.7 ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ

Η μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίου χρησιμοποιείται στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα. Με προσθήκη χρωμίου σε ποσοστό 13% (κατ' ελάχιστο), το οποίο μπορεί να αυξηθεί μέχρι 30%, οι χρωμιοχάλυβες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με τον κοινό χάλυβα στη διάβρωση και στην οξείδωση σε φυσικό και αστικό περιβάλλον. Το χρώμιο σχηματίζει μια αδρανή επικάλυψη Cr₂O₃, απρόσβλητη από το νερό και τον αέρα, αλλά ταυτόχρονα εξαιρετικά λεπτή ώστε το κράμα να μην χάνει τη λάμψη του.^[E1] Επίσης, χρησιμοποιείται στα οδοντοτεχνικά κράματα όπως: CoCr και NiCr.^[E3]

Το Cr(VI) έχει πολλές βιομηχανικές χρήσεις. Οι μεταλλοβιομηχανίες χρησιμοποιούν πολλές ενώσεις του Cr(VI) ως επιστρώσεις προστασίας μεταλλικών επιφανειών από τη διάβρωση (anti-corrosion and conversion coatings). Στη συγκεκριμένη διεργασία, τμήμα της μεταλλικής επιφάνειας μετατρέπεται με χημικό ή ηλεκτροχημικό τρόπο σε αδρανή επίστρωση. Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση (electrolytic plating/electroplating) επιτυγχάνεται με την παροχή συνεχούς ρεύματος σε ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιέχει μεταλλικά ιόντα και το υπόστρωμα (συνήθως μεταλλικό) το οποίο πρόκειται να επικαλυφθεί. Το μεταλλικό υπόστρωμα λειτουργεί ως κάθοδος, και έλκει τα ιόντα του διαλύματος. Σιδηρούχα και μη σιδηρούχα υποστρώματα επικαλύπτονται με ένα πλήθος μετάλλων όπως αργίλιο, ορείχαλκος, κάδμιο, χαλκός, χρώμιο, χρυσός, άργυρος, μόλυβδος, νικέλιο, πλατίνα, σίδηρος, κασσίτερος και ψευδάργυρος. Τυπική είναι διεργασία Cronak για επιφάνειες ψευδαργύρου ή καδμίου κατά την οποία το αντικείμενο εμβαπτίζεται για 5-10 s σε διάλυμα 182g Na₂Cr₂O₇·2H₂O/L και 6 mL πυκνού H₂SO₄/L.

Πολλά χρωμικά και διχρωμικά άλατα χρησιμοποιούνται ως παρεμποδιστές διάβρωσης (corrosion inhibitors), αλλά η υψηλή τους τοξικότητα έχει οδηγήσει τη βιομηχανία στην σταδιακή αντικατάστασή τους. Η διεργασία επικάλυψης με χρωμικά (chromate conversion coating, CCC) εφαρμόζεται για την παθητικοποίηση (passivation) μεταλλικών επιφανειών αργιλίου, ψευδαργύρου, καδμίου, χαλκού, αργυρού, μαγνησίου, κασσιτέρου και κραμάτων τους. Τα κυριότερα χρωμικά άλατα που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη διεργασία είναι το χρωμικό ασβέστιο, το χρωμικό στρόντιο και ο χρωμικός ψευδάργυρος. Για την ίδια διεργασία χρησιμοποιείται και το τριοξείδιο του χρωμίου.

Τα χρωμικά συχνά χρησιμοποιούνται ως χρωστικές στη φωτογραφία. Ο χρωμικός μόλυβδος (PbCrO₄), γνωστός ως κίτρινο του χρωμίου (Chrome Yellow) είναι μια εξαιρετικής ποιότητας κίτρινη χρωστική, χρησιμοποιείται στο χρωματισμό του βινυλίου, του ελαστικού (rubber) και του χαρτιού, αλλά λόγω της μεγάλης τοξικότητάς του η χρήση του πλέον αποθαρρύνεται.

Επίσης οι ενώσεις του Cr(VI) χρησιμοποιούνται σε βαφές υφασμάτων και δέρματος, χρώματα και μελάνια. Εκτεταμένη χρήση των αλάτων του Cr(VI) (κυρίως του χρωμικού νατρίου και αμμωνίου) γίνεται στη βυρσοδεψία για την κατεργασία δερμάτων (δέψη, leather tanning). Η δέψη με χρωμικά είναι ταχύτερη από τη δέψη με φυτικές τανίνες και τα δέρματα που παράγονται με αυτόν τον τρόπο έχουν μεγαλύτερη αντοχή στην τάση και είναι ιδανικά για δερμάτινες τσάντες και ρούχα.

Επίσης, το εξασθενές χρώμιο χρησιμοποιείται πολύ στην κλωστοϋφαντουργία, στο φινίρισμα, στις βαφές των ρούχων, καθαρισμό, απολίπανση και άλλες επεξεργασίες. Οι ιλύες που προκύπτουν από την επεξεργασία αποβλήτων συγκεντρώνουν την μεγαλύτερη ποσότητα τοξικών ουσιών στις βιομηχανίες και περιέχουν χλωριωμένα οργανικά, βαρέα μέταλλα όπως το Hg, Ba, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn κ.α. Τα πιο συχνά εμφανιζόμενα βαρέα μέταλλα είναι ο Cu και το Cr με εντονότερη εμφάνιση στις μονάδες επεξεργασίας μαλλιού. Η διαδικασία παραγωγής ενός ρούχου ή δέρματος απορρίπτει μεγάλα ποσά τοξικών ουσιών με την μορφή υδατικών αποβλήτων. Όλα αυτά τα υδατικά απόβλητα καταλήγουν σε ποτάμια, λίμνες και γενικώς σε διάφορα υδατικά συστήματα.

Χρησιμοποιούνται στις βαφές που είναι υδατοδιαλυτές, ανιονικές, που εφαρμόζονται απευθείας στην πρώτη ύλη, χωρίς προηγούμενη επεξεργασία με χημικά (στερεωτικά ή μέταλλα όπως χρώμιο και χαλκό). Εφαρμόζονται εύκολα, έχουν χαμηλό κόστος και προσδίδουν μεγάλο εύρος αποχρώσεων. Έχουν χαμηλή αντοχή στο φως και στο πλύσιμο, στα οξέα και στις βάσεις. Τα όξινα χρώματα από χημικής πλευράς είναι συνήθως σουλφονικά άλατα νατρίου και σε αυτά ανήκουν τα αζωχρώματα, τα χρώματα ανθρακινόνης, αζινών, ξανθενίου και χρησιμοποιούνται για τις βαφές μαλλιών. Η κατηγορία αυτή είναι από τις σπουδαιότερες και περιέχει χρώματα ποικίλων αντοχών, αποχρώσεων και λάμψης τα οποία βάφουν συνήθως σε λουτρά, που περιέχουνθειικό, μυρμηγκικό ή οξικό οξύ ήθειικό αμμώνιο και πολλές φορέςθειικό νάτριο. Τα όξινα χρώματα που μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκες ενώσεις με μέταλλα (λάκκες) χαρακτηρίζονται σαν όξινα προστύψεως ή όξινα χρωμώσεως ή χρώματα χρωμίου διότι για τον σχηματισμό της λάκκας χρησιμοποιείται κατά κανόνα χρώμιο υπό μορφή άλατος (διχρωμικό νάτριο ή κάλλιο). Ο σχηματισμός της λάκκας μπορεί να γίνει μετά τη βαφή (χρωμίσωση μετά τη βαφή) ή συγχρόνως (συγχρόνως βαφή και χρωμίσωση).

Ενώσεις του Cr(VI) χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά ξύλου. Το 1996, το 52% της παραγωγής των ενώσεων Cr στις ΗΠΑ χρησιμοποιούνταν στην παρασκευή ενός συντηρητικού ξύλου, του χρωμιωμένου αρσενικικού χαλκού (chromated copper arsenate, CCA). Το CCA είναι μίγμα χρωμικών αλάτων, οξειδίου του χαλκού και οξειδίου του αρσενικού (As₂O₅). Τα χρωμικά βασικά δρουν με τα χημικά στερεωτικά μέσα (chemical fixing) του χαλκού και αρσενικού, τα οποία δρουν ως μυκητοκτόνα / βακτηριοκτόνα και ως εντομοκτόνα, αντίστοιχα.^{[E1], [1]}

1.8 ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΣΠΟΡΑ Cr

Ο αριθμός οξειδωσης του Cr έχει σημαντικές επιπτώσεις για τη μεταφορά και την τύχη του Cr. Οι περισσότεροι άνθρωποι εκτίθενται μόνο στο χρώμιο Cr(III) (η απαραίτητη μορφή) από τα τρόφιμα και σε μικρότερο βαθμό από το νερό. Ο αέρας έχει μια σχετικά μικρή συμβολή, εκτός από τον αέρα που υπάρχει κοντά σε ορισμένα εργοστάσια. Η χαρακτηριστική καθημερινή λήψη χρωμίου σε έναν ενήλικα κυμαίνεται από 0,03 σε 0,1 χιλιοστόγραμμα, το 90% της οποίας προέρχεται από τα τρόφιμα. Εντούτοις, τα βρέφη μέχρι 6 μηνών που τρέφονται αποκλειστικά με γάλα σε σκόνη λαμβάνουν πάνω από το 99% της δόσης χρωμίου από το νερό που χρησιμοποιείται για να διαλύσει τη σκόνη. Αυτό το παράδειγμα εξηγεί την άποψη ότι τα επίπεδα των ουσιών στο πόσιμο νερό, ενώ θεωρούνταν ασφαλή για τους ενήλικες, ενδέχεται να είναι επικίνδυνα για τα μωρά που τρέφονται αποκλειστικά με γάλα σε σκόνη, των οποίων η λήψη θρεπτικών συστατικών βασίζεται εξ ολοκλήρου στο πόσιμο νερό. Οι γονείς των μωρών που τρέφονται με γάλα σε σκόνη θα πρέπει να εξακριβώνουν την ποιότητα του τοπικού δικτύου τροφοδοσίας νερού και, εάν υπάρχουν αμφιβολίες, θα πρέπει να αναζητούν άλλη πηγή νερού για να διαλύουν τη σκόνη γάλατος ή θα πρέπει να χρησιμοποιούν εκείνους τους τύπους γάλατος που είναι από την παρασκευή τους έτοιμοι προς πόση. Καμία επίπτωση δεν έχει αναφερθεί από τις συνηθισμένες εκθέσεις στο χρώμιο Cr(III). Η Εθνική Ακαδημία Επιστημών στις ΗΠΑ θεωρεί ως επαρκή αλλά ασφαλή λήψη χρωμίου τα 0,05 έως 0,20 χιλιοστόγραμμα την ημέρα.

Επίσης η διαρροές από τους πύργους ψύξης μπορεί να αποτελεί μια σημαντική πηγή έκθεσης σε χρώμιο Cr(VI) στις περιοχές που γειτνιάζουν με τις εγκαταστάσεις παράγωγης ηλεκτρικής ενέργειας. Επίσης, χρώμιο Cr(VI) ελευθερώνεται όταν αποτεφρώνονται τα δημοτικά απορρίμματα και όταν διατίθενται η ιλύς και τα απόβλητα από διεργασίες ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης και εξευγενισμού του ορυκτού χρωμίτη.

Τα στερεά απόβλητα που περιέχουν χρώμιο Cr(VI) μπορεί να αποτελέσουν κίνδυνο όταν απορρίπτονται σε περιοχές υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, επειδή αυτή η μορφή χρωμίου είναι πολύ ευκίνητη στα υπόγεια νερά, ενώ, αντιθέτως, το χρώμιο Cr(III) δεν είναι. Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου Cr(VI) μπορούν να είναι υψηλές σε οποιοδήποτε από τις προαναφερθείσες βιομηχανίες και στις περιοχές που γειτνιάζουν με τέτοιες βιομηχανικές μονάδες.

Η παραγωγή χάλυβα, η καύση του άνθρακα και του πετρελαίου, καθώς και η παραγωγή χημικών χρωμίου ελευθερώνουν το μεγαλύτερο ποσοστό χρωμίου στον αέρα. Οι διαδικασίες ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, τα βυρσοδεψεία και οι διεργασίες παραγωγής υφάνσιμων υλών αποτελούν τους μεγαλύτερους καταναλωτές νερού. Οι βιομηχανίες παρασκευής χημικών χρωμίου και οι εγκαταστάσεις εξευγενισμού του ορυκτού χρωμίτη είναι οι μεγαλύτερες πηγές στερεών απόβλητων που περιέχουν χρώμιο. Στις αρχές της δεκαετίας του

1990, η συνολική κατανάλωση χρωμίου στις Ηνωμένες Πολιτείες ήταν περίπου 500.000 τόνοι το χρόνο, το 60% των οποίων αφορούσε στις μεταλλουργικές χρήσεις, το 21% στην παραγωγή χημικών και το 18% σε χρήση στην εσωτερική επένδυση φούρνων (χρήσεις στην παραγωγή προϊόντων ανθεκτικών σε υψηλές θερμοκρασίες).^{[E1], [E2]}



Εικόνα 2.2.6: Εκτιμάται ότι σε περίπου 80 διαφορετικές επαγγελματικές κατηγορίες, οι εργαζόμενοι εκτίθενται στο τοξικό Cr(VI). Στις συγκολλήσεις έχουν παρατηρηθεί περιστατικά οξείας έκθεσης μέσω εισπνοής^[E2]

1.9 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ Cr ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ

Το μεταλλικό χρώμιο φαίνεται να είναι βιολογικά αδρανές και γι' αυτό δεν έχει αναφερθεί καμία επίπτωση. Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, αφού φαίνεται να συμμετέχει στον παράγοντα ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF), είναι απαραίτητο για την υγεία των ανθρώπων, ενώ όλες οι τυπικές εκθέσεις θεωρούνται ότι είναι ασφαλείς. Οι ενώσεις χρωμίου Cr(VI) είναι υπεύθυνες για την πλειονότητα των επιπτώσεων του χρωμίου.^{[E6], [2]}

Το χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και της κατανάλωσης τροφής και ποτών που το περιέχουν. Ο παράγοντας GTF μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Έλλειψη χρωμίου, όπως παρατηρήθηκε σε πειραματόζωα, προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα. Ενδείκνυται η πρόσληψη 30 έως 50 μg Cr(III) ημερησίως, ενώ ποσότητες μέχρι 200 μg δεν έχει αναφερθεί ότι προκαλούν προβλήματα υγείας.^{[E1], [E2]}

Το Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο ήπαρ και στους νεφρούς, εσωτερική αιμορραγία, δερματίτιδα, βλάβη του αναπνευστικού συστήματος και καρκίνο των πνευμόνων, αν και μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1990 είναι σπάνια τα περιστατικά δηλητηρίασης από χρώμιο, λόγω των βελτιώσεων που έχουν επιτευχθεί στη βιομηχανική ασφάλεια και υγιεινή. Μόλις έξι περιστατικά οξείας δηλητηρίασης έχουν αναφερθεί από το 1935, αλλά τα περισσότερα απ'

αυτά ήταν θανατηφόρα, παρά τη θεραπευτική αγωγή που ακολουθήθηκε. Οι μακροχρόνιες εκθέσεις του αναπνευστικού συστήματος και του δέρματος μπορεί να προκαλέσουν διάτρηση και έλκος του ρινικού διαφράγματος, φλεγμονή των ρινικών διόδων, συχνές αιμορραγίες της μύτης και δερματικά έλκη. Αυτές οι επιπτώσεις συνήθως εμφανίζονται μετά από βιομηχανικές εκθέσεις. Η πιο συνηθισμένη απόκριση είναι μια αλλεργική αντίδραση του δέρματος (αλλεργική δερματίτιδα λόγω επαφής) μετά από έκθεση στο χρώμιο σε διάφορα προϊόντα, όπως το δέρμα, το τσιμέντο, η μαγιά μπύρας, τα συντηρητικά ξύλου, το αστάρι, η κόλλα και οι χρωστικές ουσίες. Τέτοιες αντιδράσεις μπορούν συχνά να αντιμετωπιστούν επιτυχώς με κρέμες υδροκορτιζόνης ή με διαλύματα ασκορβικού οξέος (βιταμίνης C).^[E2]

Το εξασθενές χρώμιο έχει χαρακτηριστεί ως αποδεδειγμένο καρκινογόνο. Ο καρκίνος του πνεύμονα είναι πλέον γνωστό ότι είναι μια πιθανή συνέπεια της εισπνοής ενώσεων χρωμίου Cr(VI). Η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA) των ΗΠΑ τοποθετεί το χρώμιο Cr(VI) στην πρώτη από τις τέσσερις κατηγορίες στη σειρά κατάταξης των ουσιών με βάση την καρκινογένεση τους ισχύ και το ταξινομεί στην ομάδα A, το οποίο σημαίνει ότι υπάρχουν επαρκή στοιχεία που αποδεικνύουν ότι προκαλεί καρκίνο στους ανθρώπους. Τα περιστατικά που έχουν καταγραφεί σε εργαζόμενους στις βιομηχανίες χημικών χρωμίου στις Ηνωμένες Πολιτείες, τη Μεγάλη Βρετανία, την πρώην Δυτική Γερμανία και την Ιαπωνία αποδεικνύουν ότι υπάρχει σαφής σχέση μεταξύ της έκθεσης σε χρώμιο και του καρκίνου των πνευμόνων. Συγκεκριμένα επιδημιολογικές μελέτες σε εργάτες παραγωγής χρωμικών, πιγμένων και μεταλλικών επιστρώσεων χρωμίου έδειξαν ότι εισπνοή σκόνης που περιέχει Cr(VI) προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα και της ρινικής κοιλότητας (sinonasal cavity). Τα αποτελέσματα των επιδημιολογικών μελετών έχουν επιβεβαιωθεί και σε εργαστηριακά πειράματα (σε ζώα) επιβεβαιώνουν περαιτέρω ότι οι ενώσεις χρωμίου Cr(VI) (η τα δραστικά τους ενδιάμεσα μέσα στα κύτταρα) μπορεί να προκαλέσουν βλάβη στο γενετικό υλικό, καταστρέφουν δηλαδή το DNA και προκαλούν μεταλλάξεις (εμβρυικές δυσμορφίες). Άλλες μελέτες σε πειραματόζωα δείχνουν ότι αυτή η μορφή χρωμίου μπορεί να προκαλέσει προβλήματα αναπαραγωγής.^{[E1], [E2]}

Επίσης, εισπνοή σωματιδίων που περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει έλκος, αιμορραγία, κνησμό και φτέρνισμα. Κατάποση υψηλών ποσοτήτων Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των νεφρών και του ήπατος, έλκος στομάχου και γαστρεντερικό ερεθισμό, ακόμα και θάνατο. Ακόμη, δερματική έκθεση σε ενώσεις του Cr(VI) προκαλεί δερματικά έλκη και δριμείες αλλεργικές αντιδράσεις, ιδιαίτερα από ενδύματα και υποδήματα από δέρμα που έχει κατεργαστεί με Cr(VI).^{[E2], [4]}

Μελέτες σε πειραματόζωα έδειξαν ότι η πόση νερού επιβαρυνμένου με Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος. Ωστόσο, δεν είναι σαφές αν τα επίπεδα που προσδιορίζονται σε πόσιμα ύδατα είναι ικανά να προκαλέσουν καρκίνο. Σύμφωνα με την IARC, το Cr(VI) που προσλαμβάνεται με το νερό μετατρέπεται σε μεγάλο ποσοστό σε Cr(III) στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, γεγονός που δεν επιτρέπει την περαιτέρω απορρόφηση

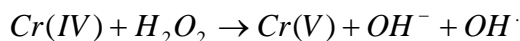
του χρωμίου από τον οργανισμό, καθώς το Cr(III) δεν μπορεί να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη. [E1], [4]

Το Μάιο του 2007, ανακοινώθηκε από το Εθνικό Ινστιτούτο Υγείας των ΗΠΑ (National Institute of Health, NIH) ότι κατόπιν αιτήματος μελών του κοινοβουλίου της Καλιφόρνιας και μετά από τις ανησυχίες που προκάλεσε η προβολή της κινηματογραφικής ταινίας "Erin Brockovitch", πραγματοποιήθηκαν πειράματα με ποντίκια και επίμυες στα οποία για δύο χρόνια δινόταν νερό με 14 έως 516 mg Na₂Cr₂O₇·2H₂O/L. Φυσικά οι συγκεντρώσεις αυτές είναι πολύ μεγάλες. Η μικρότερη αντιστοιχεί σε συγκέντρωση Cr(VI) περίπου δέκα φορές μεγαλύτερη από εκείνη του πλέον ρυπασμένου με Cr(VI) νερού της Καλιφόρνιας, που θα μπορούσε να πιει ο άνθρωπος. Τα πειράματα έδειξαν γαστρεντερική απορρόφηση του Cr(VI) και την ανάπτυξη καλοήθων και κακοήθων όγκων σε σημεία και όργανα των πειραματόζωων, όπου πολύ σπάνια εμφανίζονται όγκοι. [E1] [4]

Το Cr(VI), ως χρωμικά ιόντα, λόγω δομικής ομοιότητας με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, εισέρχεται σαν "Δούρειος Ίππος" στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων. Στο εσωτερικό των κυττάρων αντιδρά με τις αναγωγικές ουσίες που θα βρει εκεί και ανάγεται σε Cr(III) το οποίο φαίνεται ότι είναι και ο "πραγματικός κίνδυνος". [19] Αντίθετα, οι οκταεδρικής σύνταξης σύμπλοκες ενώσεις του Cr(III), λόγω του όγκου και της δυσδιαλυτότητας πολλών από αυτές, διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη αργά ή και καθόλου. Γι' αυτό το λόγο το Cr(VI) είναι η επικίνδυνη μορφή του χρωμίου και όχι το Cr(III). [E1] [4]

Η πορεία αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III) εντός του κυττάρου μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του DNA, όπως οξειδωτικές βλάβες, θραύση των κλώνων του, σχηματισμό ενώσεων προσθήκης Cr(III)-DNA, διακλωνικές συνδέσεις και συνδέσεις πρωτεϊνών-DNA.

Έρευνες έδειξαν ότι με την είσοδο του Cr(VI) στο κύτταρο, αυτό ανάγεται από το πλήθος των αναγωγικών ουσιών και ενζύμων (όπως η γλουταθειόνη) κατά στάδια σε χαμηλότερο επίπεδο σθένους. Τα ενδιάμεσα προϊόντα αναγωγής του χρωμίου με το υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂), ενός φυσικού συστατικού του κυτταροπλάσματος (σε πολύ μικρές βέβαια συγκεντρώσεις), παράγουν δραστικές οξυγονούχες ρίζες (ιδιαίτερα τη ρίζα υδροξυλίου, OH·). Οι έρευνες έδειξαν ότι το Cr(V), Cr(IV) και Cr(III) με το H₂O₂ μπορούν να δημιουργήσουν τις ρίζες OH· με αντιδράσεις (τύπου αντίδρασης Fenton, δηλ. της αντίδρασης Fe(II) με το H₂O₂) όπως:



Οι ρίζες OH· προκαλούν οξειδωτικές βλάβες στο DNA και συγκεκριμένα παρέχουν την οξειδωμένη μορφή της γουανοσίνης, την 8-υδροξυδεοξυ-γουανοσίνη (8-OHdG).^{[E1], [4]}

Πρόσφατα, ερευνητές από το Πανεπιστήμιο Brown ανακοίνωσαν ένα μάλλον παράδοξο εύρημα. Διαπίστωσαν ότι η αναγωγή του Cr(VI) από το ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C) στο εσωτερικό των πνευμονικών κυττάρων προκαλεί μαζικές βλάβες στο DNA. Μικρές δόσεις Cr(VI) σε συνδυασμό με τη βιταμίνη C προκαλούν 15 φορές περισσότερες θραύσεις στα χρωμοσώματα και 10 φορές περισσότερες μεταλλάξεις σε σχέση με τις αντίστοιχες βλάβες που προκαλεί το Cr(VI) απουσία βιταμίνης C. Έτσι, σύμφωνα με τη μελέτη αυτή, η κατά τα άλλα ευεργετική για την υγεία βιταμίνη C δρα ως ενισχυτής της τοξικής δράσης του Cr(VI). Από την εργασία αυτή, αλλά και από πολλές άλλες ανάλογες, διαφαίνεται ότι οι επικίνδυνα δραστικές μορφές του χρωμίου μπορεί να εμφανίζονται κατά την πορεία της αναγωγής του Cr(VI) προς Cr(III).^{[E1], [4]}

1.10 ΠΕΡΙΒΑΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Συνοψίζοντας λοιπόν το χρώμιο δεν βιοσυγκεντρώνεται στην τροφική αλυσίδα. Το χρώμιο φυσικής προέλευσης έχει συνδεθεί με την έλλειψη γονιμότητας του εδάφους μόνο σε μερικές περιοχές λόγω των υψηλών συγκεντρώσεών του σ' αυτές. Όμως, το χρώμιο στη μορφή των χημικών χρωμικών αλάτων είναι ιδιαίτερα τοξικό για τα φυτά, και τα άλατα χρωμίου θα πρέπει να αποφεύγονται σε όλα τα λιπάσματα για την ανάπτυξη των φυτών. Το χρώμιο Cr(VI) είναι τοξικό για την υδρόβια ζωή, ενώ έχουν καθιερωθεί πρότυπα για την ποιότητα του νερού για την προστασία των υδρόβιων ειδών.^[E2]

Πίνακας 2.2.5

Περιβαλλοντικά επίπεδα χρωμίου^[E2]

Περιβαλλοντικά επίπεδα χρωμίου		
Μεσο	Συγκέντρωση	Σχόλια
Αέρας		
Απομακρυσμένος	0,005 - 1,1 ng/m ³	Το χρώμιο (III) και το μεταλλικό χρώμιο
Αστικές περιοχές	5,2 - 160 ng/m ³	Το υψηλότερο επίπεδο στη Βαλτιμόρη. MD
Κοντά σε πύργους ψύξης	50 ng/m ³	
Νερό		
Απομακρυσμένο επιφανειακό νερό	< 5 µg/L	
Επιφανειακό πόσιμο νερό	< 5 - 17 µg/L	
Νερό βρύσης	0,4 - 8 µg/L	
Μολυσμένο υπόγειο νερό	220 µg/L	
Νερό κοντά σε πύργους ψύξης	2500 - 2750 µg/L	
Τρόφιμο		
Τα περισσότερα τρόφιμα	0,02 - 0.51 µg/g	Συχνά υψηλότερο στα όξινα τρόφιμα
Κρασί	0,45 µg/L	
Μπύρα	0,3 µg/L	
Αλκοολούχα ποτά	0,135 µg/L	

Επειδή, το χρώμιο Cr(VI) μετασχηματίζεται γρήγορα στο περιβάλλον προς το ακίνδυνο Cr(III), υπάρχει κίνδυνος μόνο για εκείνες τις περιοχές που βρίσκονται δίπλα στις άμεσες απορρίψεις σε ύδατα. ^[E2]

Το Cr(VI) θεωρείται ευκίνητο (labile) στο υδάτινο περιβάλλον, παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο. Είναι ισχυρά τοξικό και οι τιμές τοξικότητας LC50 (LC50: Lethal Concentration 50, η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους) του Cr(VI) σε διάφορους μικροοργανισμούς κυμαίνονται από 0,032 - 6,4 mg/L. Αντίθετα το Cr(III) θεωρείται "μη ευκίνητο", καθώς έχει τάση να προσροφάται στα αιωρούμενα σωματίδια και στο ίζημα και για τον λόγο αυτό θεωρείται ως σχετικά αδρανές, λιγότερο βιοδιαθέσιμο και μειωμένης τοξικότητας ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς. ^[E1]



Εικόνα 2.2.7: Το χρώμο του εδάφους σε αυτό χώρο στάθμευσης ενός βιομηχανικού πάρκου του New Jersey έχει διαλυθεί σε αυτά τα στάσιμα νερά. Επειδή το χρώμο μπορεί να διαλυθεί και να διαχυθεί μέσω του εδάφους, αυξημένες συγκεντρώσεις (λόγω εξάτμισης του νερού) μπορεί να παρατηρηθούν μακριά από την αρχική περιοχή ρύπανσης.^[E1]



Εικόνα 2.2.8: Το εξασθενές χρώμιο βάφει κόκκινα τα νερά το Ασωπού

Είναι προφανές ότι ο προσδιορισμός του ολικού χρωμίου στα περιβαλλοντικά δείγματα ελάχιστες πληροφορίες μπορεί να δώσει, ενώ επιβάλλεται ο προσδιορισμός των χημικών ειδών του χρωμίου (speciation analysis). Ιδιαίτερη σημασία έχει ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου στα βιομηχανικά αλλά και στα αστικά υγρά απόβλητα, γιατί συχνά ανιχνεύονται υψηλές συγκεντρώσεις του.^{[E1],[4]}

Οι υψηλές αυτές συγκεντρώσεις είναι δυνατό να επηρεάσουν και τη βιολογική επεξεργασία τους (κυρίως τη νιτροποίηση), ειδικά σήμερα όπου υπάρχει τάση συνεπεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων σε μονάδες ενεργού ιλύος (activated sludge).^[E1]

Ωστόσο, αποδείχθηκε ότι η μέθοδος ενεργού ιλύος είναι η πλέον κατάλληλη για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιβαρυνμένων με Cr(VI), καθώς τούτο ανάγεται προς Cr(III), το οποίο προσροφάται σχεδόν ποσοτικά στις βιοκροκίδες και συσσωρεύεται στη λυματολάσπη.

Έτσι το τοξικό Cr(VI) απομακρύνεται από τη διαλυτή φάση και προστατεύεται ο τελικός υδάτινος αποδέκτης. ^{[E1], [4]}

1.11 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ (ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΚΑΙ ΕΘΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ)

Παρακάτω παρατίθεται ένας πίνακας με συνοπτική περιγραφή των οδηγιών και των αποφάσεων που ισχύουν στην Ευρώπη και στην Ελλάδα για τα βαρέα μέταλλα και πιο συγκεκριμένα για το εξασθενές χρώμιο:

Πίνακας 1.3

Συνοπτική περιγραφή της ισχύουσας νομοθεσίας για το εξασθενές χρώμιο

Όνομασία	Περιγραφή
Οδηγία 96/61/ΕΚ (IPPC)	Αφορά στην πρόληψη και τον έλεγχο της ρύπανσης από βιομηχανικές δραστηριότητες.
Απόφαση 2000/479/ΕΚ (EPER)	Πρόβλεψη α) της δυνατότητας πρόσβασης του κοινού στην πληροφόρηση σε θέματα ρύπανσης του περιβάλλοντος, β) της βελτίωσης της περιβαλλοντικής επίδοσης των βιομηχανιών και γ) της αξιολόγησης της προόδου αναφορικά με την τήρηση των περιβαλλοντικών στόχων που έχουν τεθεί μέσω εθνικών και διεθνών συμφωνιών και συμβάσεων
Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1907/2006/ΕΚ (Reach)	Βελτίωση της προστασίας της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος μέσα από την καλύτερη και πιο έγκαιρη ταυτοποίηση των εγγενών ιδιοτήτων των χημικών ουσιών

Οργανισμός OSHA PEL (Occupational Safety and Health Administration)	Θέσπιση ορίου έκθεσης εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο σε εργασιακούς χώρους
Οργανισμός NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health)	Θέσπιση ορίου έκθεσης εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο σε εργασιακούς χώρους
Οδηγία 2000/53/EK (ELV)	Καθορισμός μέγιστου ορίου του εξασθενούς χρωμίου στο 0,1 wt.% για τα οχήματα
Οδηγία 2002/95/EK (RoHs)	Περιορισμός της χρήσης των επικίνδυνων ουσιών όπως το εξασθενές χρώμιο
Οδηγία 98/83/EC	Θέσπιση του ανώτατου επιτρεπτού ορίου για τα ολικό χρώμιο στα 50 µg/L στο πόσιμο νερό
ΚΥΑ 4859/ 726	Ρύθμιση του ορίου των εκπομπών του ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται (ανάλογα με τον αποδέκτη) από 0,6 έως 3 mg/L
ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103 (ΦΕΚ 1866/Β/03)	Θέσπιση ορίων εκπομπών ολικού και εξασθενούς χρωμίου σε ποτάμια και κατάργηση άλλων διατάξεων που αντίκεινται σε αυτήν
Οδηγία 76/464	Περί απελευθέρωσης χρωμίου σε υδροβία περιβάλλοντα

1.11.1 ΟΔΗΓΙΑ 96/61 ΕΚ (IPPC)

Η νομοθετική οδηγία 96/61/ΕΚ της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η οποία είναι γνωστή ως οδηγία IPPC (Integrated Pollution Prevention Control) προβλέπει στην ολοκληρωμένη πρόληψη και στον έλεγχο της ρύπανσης που προκαλούν ορισμένες επικίνδυνες βιομηχανικές δραστηριότητες με βάση την πρόγνωση και την λήψη ορισμένων αναγκαίων μέτρων, προκειμένου να επιτευχθεί

ένα υψηλό επίπεδο προστασίας και αποκατάστασης του περιβάλλοντος από τα επικίνδυνα χημικά τοξικά προϊόντα. Μέσα από την συγκεκριμένη Οδηγία, προβλέπεται ο συνδυασμός της οικονομικής ευημερίας των επιχειρήσεων με την μείωση της σπατάλης των φυσικών πόρων και ενέργειας καθώς και τον περιορισμό της έκθεσης σε επικίνδυνες ουσίες και εκπομπές χημικού και τοξικού τύπου. Τα βασικά στοιχεία της Οδηγίας, είναι τα εξής:

- Αφορά διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες με υψηλό δυναμικό ρύπανσης.
- Καθορίζει τις θεμελιώδεις υποχρεώσεις των βιομηχανιών οι οποίες πρέπει να ακολουθούνται για την σωστή και νόμιμη λειτουργία τους.
- Θεσπίζει ένα σύστημα αδειοδότησης και θέτει τις ελάχιστες απαιτήσεις που πρέπει να περιλαμβάνονται σε κάθε άδεια.
- Προβλέπει τον τρόπο ανταλλαγής πληροφοριών για τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές μεταξύ της Επιτροπής, των κρατών μελών και των ενδιαφερόμενων βιομηχανικών κλάδων. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας της ανταλλαγής πληροφοριών καταγράφεται στα κείμενα αναφοράς ώστε με αυτόν τον τρόπο να καθορίζονται οι οριακές τιμές εκπομπής. Για την τήρηση των οριακών αυτών τιμών, τα κράτη μέλη είναι υπεύθυνα για την συμμόρφωση των βιομηχανικών εγκαταστάσεων.
- Όλες οι βιομηχανικές μονάδες που επεξεργάζονται και χρησιμοποιούν το εξασθενές χρώμιο θα πρέπει να δεσμεύονται να απομακρύνουν το χρώμιο ώστε να μην υπάρχουν δυσάρεστες συνέπειες από την έκθεση ζώνων οργανισμών σε εξασθενές χρώμιο. Για αυτόν το λόγο η παράβαση της νομοθεσίας αυτής μπορεί να επιφέρει ακόμα και τη διακοπή λειτουργίας της συγκεκριμένης βιομηχανικής μονάδας.

1.11.2 ΑΠΟΦΑΣΗ 2000/479/EK (EPER)

Η νομοθετική απόφαση 2000/479/EK της Επιτροπής της 17ης Ιουλίου 2000, σχετίζεται με την υιοθέτηση ενός ευρωπαϊκού μητρώου ρυπογόνων εκπομπών σύμφωνα με το άρθρο 15 της οδηγίας 96/61/EK του Συμβουλίου σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο ρύπανσης.

1.11.3 ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 (REACH)

Ο Κανονισμός REACH αποτελεί έναν νέο ευρωπαϊκό Κανονισμό για τα χημικά και την ασφαλή χρήση τους. Ασχολείται με την δήλωση, την αποτίμηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών ουσιών. Ο νέος νόμος τέθηκε σε ισχύ την 1η Ιουνίου 2007.

Σκοπός του παρόντος κανονισμού είναι να εξασφαλισθεί ένα υψηλό επίπεδο προστασίας της υγείας του ανθρώπου και του περιβάλλοντος, συμπεριλαμβανομένης της προαγωγής εναλλακτικών μεθόδων αξιολόγησης των κινδύνων ουσιών, καθώς και η ελεύθερη κυκλοφορία των ουσιών εντός της εσωτερικής αγοράς, με παράλληλη ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας και της καινοτομίας. Ο παρών κανονισμός βασίζεται στην αρχή ότι αποτελεί ευθύνη των παραγωγών, των εισαγωγέων και των μεταγενέστερων χρηστών να εξασφαλίζουν ότι οι ουσίες που παρασκευάζουν, διαθέτουν στην αγορά, ή χρησιμοποιούν δεν βλάπτουν την υγεία του ανθρώπου ούτε το περιβάλλον. Οι διατάξεις του στηρίζονται στην αρχή της προφύλαξης.

Ο στόχος του νομοθετικού Κανονισμού REACH δύναται να επιτευχθεί μέσα από την καλύτερη και πιο έγκαιρη ταυτοποίηση των εγγενών ιδιοτήτων των χημικών ουσιών. Τα οφέλη του συστήματος REACH θα έρθουν σταδιακά, καθώς οι περισσότερες χημικές ουσίες θα μπου σταδιακά στο νομοθετικό Κανονισμό REACH.

Ο κανονισμός REACH δίνει μεγαλύτερη ευθύνη στη βιομηχανία σχετικά με τη διαχείριση των κινδύνων που προκύπτουν από τις χημικές ουσίες και παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ασφαλή χρήση των χημικών ουσιών. Οι κατασκευαστές και οι εισαγωγείς θα υποχρεούνται να συλλέγουν πληροφορίες για τις ιδιότητες των χημικών ουσιών, οι οποίες θα επιτρέπουν τον ασφαλή χειρισμό τους, καθώς επίσης και να καταγράφουν τα στοιχεία σε μια κεντρική βάση δεδομένων που θα διαχειρίζεται ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων (ECHA) στο Ελσίνκι. Ο Οργανισμός θα ενεργεί ως το κεντρικό σημείο του συστήματος REACH. Ο ρόλος αυτού του κέντρου είναι να διαχειρίζεται τις βάσεις δεδομένων που απαιτούνται για τη λειτουργία του συστήματος, να συντονίζει σε βάθος την αξιολόγηση των ύποπτων χημικών ουσιών και να διευθύνει μία δημόσια και έγκυρη βάση δεδομένων στην οποία οι καταναλωτές και οι επαγγελματίες να μπορούν να βρουν πληροφορίες για την επικινδυνότητα των τοξικών χημικών ουσιών τις οποίες πρόκειται να επεξεργασθούν.

Ο κανονισμός απαιτεί, επίσης, την σταδιακή αντικατάσταση των επικίνδυνων χημικών όταν έχουν αναπτυχθεί οι κατάλληλες εναλλακτικές λύσεις.

Στο Παράρτημα XVII του Κανονισμού θέτονται οι περιορισμοί στην παραγωγή, τη διάθεση στην αγορά και τη χρήση ορισμένων επικίνδυνων ουσιών, παρασκευασμάτων και αντικειμένων. Στο σημείο 47, αναγράφεται ότι η κονία και τα παρασκευάσματα κονίας δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται ή να διατίθενται στην αγορά, εάν περιέχουν, όταν ενυδατωθούν, άνω του 0,0002 % διαλυτού Cr (VI) επί του συνολικού βάρους της κονίας επί ξηρού.

Στο Προσάρτημα I του κανονισμού στο Σημείο 28-κατηγορία 1, όπου αναγράφονται όλες οι καρκινογόνες ουσίες, αναφέρεται και το τριοξειδίο του χρωμίου, ένωση στην οποία το χρώμιο κατέχει οξειδωτική βαθμίδα +6, δηλαδή είναι εξασθενές. Στο Προσάρτημα II, σημείο 28-κατηγορία 2, αναφέρονται ως καρκινογόνες όλες οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, εξαιρουμένων ελάχιστων περιπτώσεων εκ των οποίων και το χρωμικό βάριο. Εν συνεχεία του

ιδίου Προσαρτήματος, αναφέρονται ως καρκινογόνες ουσίες, το χρωμικό χρώμιο και το διχλωριούχο χρωμύλιο-οξυχλωριούχο χρώμιο.

1.11.4 OSHA (Occupational Safety and Health Administration)

Σύμφωνα με τον οργανισμό OSHA, ο οποίος εντάσσεται στο Υπουργείο Εργασίας των Ηνωμένων Πολιτειών, εκδόθηκε στις 28 Φλεβάρη του 2006 στην Αμερική επιτρεπόμενο όριο έκθεσης (PEL) για το εξασθενές χρώμιο. Ο οργανισμός μειώνει το ανώτατο όριο έκθεσης των εργαζομένων στο εξασθενές χρώμιο εντός εργασιακών χώρων, στα 5 μg ανά κυβικό μέτρο (m^3) αέρα κατά τη διάρκεια ενός δώρου. Αυτή η δραστική μείωση του ανώτατου ορίου επηρεάζει κάθε βιομηχανική διαδικασία που θα μπορούσε να προκαλέσει εκπομπή εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) στον αέρα, όπως επιχρωμίωση, προσθήκη χρωμικών ως αντιδιαβρωτικό σε πάσης φύσεως επικαλύψεις επιφανειών, επιμετάλλωση επιφανειών με απόθεση χρωμικών χρήση χρωμικού οξέος, απελευθέρωση σωματιδίων κατά τη διάρκεια της τήξης του μεταλλεύματος χρωμικού σιδήρου, συγκόλληση, καθώς και σε νέες κατεργασίες των υλικών που περιέχουν χρώμιο. Το όριο αυτό ισχύει για όλες τις μορφές του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI), συμπεριλαμβανομένων του τριοξειδίου του χρωμίου, του χρωμικού οξέος και των χρωμικών. Ο OSHA θέτει αυτό το νέο όριο για το εξασθενές χρώμιο, βασισμένος στο γεγονός ότι η εισπνοή του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) είναι αναμφισβήτητα καρκινογόνος για τον ανθρώπινο οργανισμό. Επίσης, απαιτεί προμήθεια κατάλληλου προσωπικού ρουχισμού και γενικότερα εξοπλισμού, σε περίπτωση επικείμενης δερματικής, αναπνευστικής ή οπτικής έκθεσης σε εξασθενές χρώμιο. Τέλος, ο οργανισμός παρέχει στους εργαζομένους ιατρικές εξετάσεις ανά τακτά χρονικά διαστήματα όπως και στο τέλος της καριέρας τους.

1.11.5 EPA (Environmental Protection Agency)

Σύμφωνα με τους κανονισμούς του Υπουργείου προστασίας Περιβάλλοντος έχει θεσπιστεί:

- Για τις υδατοδιαλυτές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) , όπως ο CrO_3 , το TLV¹ είναι $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (ως Cr)
- Για αδιάλυτες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) το TLV είναι $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Για τα εισπνεόμενα σωματίδια (particulates) εξασθενούς χρωμίου δίδεται το όριο RfC² $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, βασισμένο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια.

¹ threshold limit value, δλδ τιμή κατώτατου ορίου

² Reference Concentration, δλδ συγκέντρωση αναφοράς

- Για τα εισπνεόμενα σωματίδια (chromic acid mists and dissolved Cr (VI) aerosols) δίδεται το όριο (RfC-Reference Concentration) 0.008 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, βασισμένο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ανθρώπους.
- Η αναφερόμενη δόση (RfD-Reference Dose) για το εξασθενές χρώμιο (Cr VI) στο πόσιμο νερό είναι 0.003 $\text{mg}/\text{kg}/\text{d}$, βασισμένη ότι στην παρούσα συγκέντρωση δεν παρουσιάστηκε κάποια αρνητική συνέπεια σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια.³

1.6.5. Οργανισμός NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health)⁴

Ο Οργανισμός NIOSH (Εθνικό Ίδρυμα για την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία), ο οποίος εντάσσεται στο Υπουργείο Υγείας των Ηνωμένων Πολιτειών, συνέστησε ένα χρονικώς σταθμισμένο μέσο όρο για ένα διάστημα 10 ωρών για όλες τις ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI), το 1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Εκτός από τη μείωση του PEL για Cr(VI), ο νέος κανόνας OSHA θέτει μια σειρά επιβαρύνσεων στους εργοδότες, οι οποίοι καλούνται σήμερα να πληρούν τις εξής προϋποθέσεις:

- Παρακολούθηση της έκθεσης των εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο Cr(VI)
- Καθιέρωση ξεχωριστής ρύθμισης στους τομείς, όταν τα επίπεδα του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) αναμένονται να υπερβούν τα PEL
- Πρόβλεψη αναπνευστήρων για τους εργαζομένους που εκτίθενται σε όρια ανώτερα από το PEL
- Παροχή άλλων μέσων ατομικής προστασίας, ανάλογα με τις ανάγκες προστασίας των ματιών και του δέρματος, σε συνδυασμό με την αλλαγή δωματίων και τις εγκαταστάσεις του πλυσίματος.
- Καθιέρωση και καταγραφή των οικιακών δραστηριοτήτων με σκοπό τον έλεγχο των διαρροών και των απορρίψεων του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI)
- Παροχή ιατρικής παρακολούθησης στους εργαζομένους που εκτίθενται πάνω από τα όρια του PEL, που παρουσιάζουν σημάδια ή συμπτώματα έκθεσης στο εξασθενές χρώμιο Cr(VI), ή σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης

³ Πηγή: <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/chromium.html#ref7>

⁴ Πηγή: www.hazmat-alternatives.com

- Επιμόρφωση των εργαζομένων για τους κινδύνους του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) καθώς και χρήση σημάτων και ετικετών για την κοινοποίηση των κινδύνων.
- Καταγραφή γεγονότων έκθεσης, επίβλεψης και εκπαίδευσης των εργαζομένων αναφορικά με το εξασθενές χρώμιο

Το επίπεδο δράσης PEL είναι το όριο που καθορίζει την συνεχή παρακολούθηση που είναι απαραίτητη, είναι το 50% του PEL ή $2,5 \mu\text{g m}^{-3}$. Ωστόσο, εάν οι συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) αποδειχθεί ότι είναι μικρότερο από το όριο του $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ υπό όλες τις αναμενόμενες συνθήκες, τότε ο κανόνας OSHA δεν ισχύει καθόλου σε αυτήν την περίπτωση.

1.11.6 ΟΔΗΓΙΑ 2000/53/EK (End of Life Vehicles)

Η Οδηγία ELV (2000/53/EK) καλύπτει τη διάθεση των οχημάτων και των εξαρτημάτων τους στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Η νομοθετική οδηγία ξεχωρίζει τέσσερα βαρέα μέταλλα στα οποία η χρήση τους έχει περικοπεί σημαντικά, σε όλα τα οχήματα που πωλούνται στην Ευρωπαϊκή Ένωση από την 1 Ιουλίου 2003. Τα βαρέα μέταλλα είναι ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το κάδμιο και το εξασθενές χρώμιο. Σε μεταγενέστερη τροποποίηση της οδηγίας, η μέγιστη τιμή του 0,1 wt.% για το εξασθενές χρώμιο Cr (VI) καθορίστηκε για κάθε «ομοιογενές υλικό» σε ένα όχημα.

Το όριο για το εξασθενές χρώμιο Cr (VI) εμποδίζει αποτελεσματικά τη χρήση την μετατροπή των επιχρισμάτων του χρωμίου με σκοπό την ενίσχυση της αντοχής στη διάβρωση για εξαρτήματα κατασκευασμένα από γαλβανισμένο ατσάλι, το οποίο είναι ένα ευρέως διαδεδομένο υλικό στην αυτοκινητοβιομηχανία. Ενώ δύο εξαιρέσεις επιτρέπουν την προσωρινή συνεχόμενη χρήση του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) για την πρόληψη της διάβρωσης στα καινούρια αυτοκίνητα, η βιομηχανία έχει αρχίσει ήδη μια σημαντική προσπάθεια αντικατάστασης του Cr (VI) από Cr (III). Η μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές θα βοηθήσει στις επιστρώσεις του γαλβανισμένου χάλυβα και σε άλλες εφαρμογές επίστρωσης ψευδαργύρου στα οχήματα. Η νομοθετική οδηγία ELV ισχύει για κάθε όχημα στο δρόμο ή τον εξοπλισμό (συμπεριλαμβανομένων των ρυμουλκούμενων) ικανή να αναπτύξει ταχύτητα μεγαλύτερη των 25 χλμ / ώρα. Ωστόσο, εξαιρεί τα οχήματα παντός εδάφους, αυτοκινητάμαξες, οχήματα εξόρυξης και γεωργικού εξοπλισμού, καθώς και ιστορικά αυτοκίνητα. Υπάρχουν κάποιες εξαιρέσεις από την οδηγία, οι οποίες έγιναν αποδεκτές. Μερικές από αυτές είναι μόνιμες και άλλες είναι προσωρινές. Δεν έχουν ολοκληρωθεί ακόμα οι συζητήσεις και οι έρευνες σχετικά με τη βελτίωση της συγκεκριμένης οδηγίας. Η παρούσα επίσης, επιτρέπει τη χρήση εξαιρετικά χαμηλής ποσότητας (0.4% wt) χρωμίου.

1.11.7 ΟΔΗΓΙΑ 2002/95/EK RoHS (Restriction of Hazardous substances = περιορισμοί των επικίνδυνων ουσιών)

Η οδηγία RoHS (2002/95/EK), είναι μια προσπάθεια να μειωθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις αποβλήτων που προέρχονται από τον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό (WEEE) περιορίζοντας αυστηρά τη χρήση μολύβδου, υδραργύρου, καδμίου, του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) και δύο βρωμιούχων επιβραδυντικών πυρκαγιάς. Η οδηγία RoHS είναι η βελτιωμένη μορφή της οδηγίας WEEE. Κάθε προϊόν που περιέχει πάνω από ένα καθορισμένο ποσό από οποιαδήποτε από αυτές τις ουσίες σε ένα «ομοιογενές υλικό» απαγορεύεται η πώληση του στην Ευρωπαϊκή Ένωση μετά την 1 Ιουλίου 2006. Οι μέγιστες τιμές συγκέντρωσης (για τα ομοιογενή υλικά) είναι παρόμοιες με αυτές της προηγούμενης οδηγίας ELV. Πολλές εξαιρέσεις της οδηγίας RoHS ορίζονται στην ίδια την οδηγία. Η RoHS δεν ισχύει για ορισμένες ειδικές εξαιρέσεις που αφορούν το εξασθενές χρώμιο Cr (VI).

Η απαλλαγή που έχει ήδη εγκριθεί για το εξασθενές χρώμιο είναι η εξής:

Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) ως αντιδιαβρωτικό μέσο του ανθρακούχου χάλυβα σε συστήματα ψύξης στα ψυγεία απορρόφησης (που χρησιμοποιούνται ευρέως σε μίνι μπαρ ξενοδοχείου, τροχόσπιτα και αυτοκίνητα, ή σε απομακρυσμένες περιοχές όπου η ηλεκτρική ενέργεια δεν είναι διαθέσιμη).

Μεταξύ των πιθανών εξαιρέσεων της οδηγίας RoHS πραγματοποιήθηκε επανεξέταση του προϊόντος είναι η μετατροπή των επιχρισμάτων του εξασθενούς χρωμίου που χρησιμοποιούνται για την αντίσταση στην διάβρωση των ηλεκτρικών συνδέσμων και στο σασί που κατασκευάζεται από γαλβανισμένο χάλυβα. Απαλλαγή ζητείται μέχρι την 1 Ιουλίου του 2007 να φέρει την ηλεκτρική και ηλεκτρονική βιομηχανία να ευθυγραμμιστεί με την αυτοκινητοβιομηχανία, η οποία έχει μια προσωρινή εξαίρεση από τις απαιτήσεις για τα ELV του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) στις αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις σε οχήματα μέχρι την ίδια ημερομηνία.

Μια άλλη πιθανή εξαίρεση της οδηγίας RoHS αλλά βρίσκεται σε συζήτηση είναι η διεργασία της επιχρωμίσωσης. Η διεργασία της επιχρωμίσωσης πραγματοποιείται με σκοπό την προστασία του προϊόντος από την διάβρωση των ηλεκτροχημικών φύλλων χαλκού που χρησιμοποιούνται για ελάσματα στο κύκλωμα ενός σκάφους.

1.11.8 ΟΔΗΓΙΑ 98/83/EK

Η παρούσα Οδηγία αφορά την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης. Ο σκοπός της είναι η προστασία της ανθρώπινης υγείας από τις δυσμενείς επιπτώσεις που οφείλονται στη

μόλυνση του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, εξασφαλίζοντας την υγιεινή και την καθαρότητα.

Στο πόσιμο νερό έχει θεσπιστεί ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου τα 50 µg/L. Ωστόσο, δεν υπάρχει ανώτατο επιτρεπτό όριο ειδικά για το εξασθενές χρώμιο.

1.11.9 ΚΥΑ 4859 – 726

Σύμφωνα με την Κοινή Υπουργική Απόφαση 4859 – 726, λαμβάνονται μέτρα και περιορισμούς σχετικά με την προστασία του υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορίζει οριακές τιμές ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο 2 της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4^{ης} Μαΐου 1976. Η παρούσα Απόφαση εφαρμόζεται στα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα και στα εσωτερικά παράκτια ύδατα. Οι οριακές τιμές πρέπει να εφαρμόζονται υποχρεωτικά από τις βιομηχανικές μονάδες της Ελλάδας, που διαχειρίζονται επικίνδυνα απόβλητα. Οι οριακές δίδονται στον παρακάτω πίνακα:

		Τύπος Μέσης Τιμής	Συγκέντρωση (mg/L)	Πρέπει να τηρούνται από την
Βιομηχανική εγκατάσταση	Λίμνες	Μήνας	0.6	01.01.2004
		Μέρα	1.2	01.01.2004
Βιομηχανική εγκατάσταση	Ποτάμια	Μήνας	1.0	01.01.2004
		Μέρα	2.0	01.01.2004
Βιομηχανική εγκατάσταση	Παράκτια ύδατα	Μήνας	1.5	01.01.2004
		Μέρα	3.0	01.01.2004

Ισχύουν κανονικά για την θέση που αποβάλλονται τα υγρά απόβλητα. Η Απόφαση προτείνει την πραγματοποίηση της δειγματοληψίας στον τόπο απόρριψης του μολυσμένου νερού. Αυτό ισχύει στην περίπτωση της επεξεργασίας του νερού έξω από την βιομηχανική μονάδα. Όπως προαναφέρθηκε, η νομοθετική απόφαση πρέπει να τηρείται από όλες τις βιομηχανικές μονάδες. Σε περίπτωση παραβίασης της σχετικής οδηγίας, λαμβάνονται μέτρα και κυρώσεις από το αρμόδιο Υπουργείο. Το ΥΠΕΧΩΔΕ είναι το αρμόδιο υπουργείο για τον έλεγχο και την επιτήρηση των οριακών τιμών. Επίσης, η βιομηχανική μονάδα είναι υπεύθυνη να ενημερώνει

το υπουργείο για τις μεθόδους μείωσης της ρύπανσης που εφαρμόζονται στην τοποθεσία της ρύπανσης.

1.11.10 ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103 (ΦΕΚ 1866/Β/03)

Η παρούσα ΚΥΑ αποτελεί τροποποίηση και συμπλήρωση της Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 «Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο ΙΙ της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976 (Α' 15).

Η παρούσα ΚΥΑ καθορίζει ως όριο εκπομπής (ELV) για το χρώμιο που υπάρχει σε υγρά απόβλητα βιομηχανικών εγκαταστάσεων στα ποτάμια το 1,0 mg/l μηνιαία και τα 2,0 mg/l ημερήσια αλλά με το όριο του ποιοτικού στόχου στο ποτάμι για ολικό χρώμιο να είναι 50 µg/ (άρθρο 1 παρ. 4.1 πίνακας 5 της απόφασης). Άρα πρέπει όλες οι περιβαλλοντικές μελέτες να έχουν όριο εκπομπής των αποβλήτων των εργοστασίων στον Ασωπό για το χρώμιο στα 50 µg/l. Επίσης, τα αντίστοιχα όρια για λίμνες είναι 0,6 mg/l μηνιαία και 1,2 mg/l ημερήσια και για τα παράκτια νερά 1,5 mg/l μηνιαία και 3,0 mg/l ημερήσια.

1.11.11 ΟΔΗΓΙΑ 76/464/ΕΚ

Η Οδηγία 76/464 έχει θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Ο βασικός στόχος της Οδηγίας αυτής είναι η απομάκρυνση των επικίνδυνων και τοξικών χημικών ενώσεων από το υδατικό περιβάλλον. Η Οδηγία ταξινομεί τις χημικές ενώσεις σε δύο διαφορετικές κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει χημικές ουσίες, οι οποίες βασίζονται στην τοξικότητά τους, στην βιοσυσσωρευσιμότητά τους και στην εμμονή τους να αντιδρούν με άλλες χημικές ενώσεις. Εξαιρούνται, βέβαια, οι χημικές ενώσεις που είναι βιολογικά αβλαβείς είτε μπορούν να μετατραπούν σε χημικές ενώσεις που δεν είναι βλαβερές. Το εξασθενές χρώμιο ανήκει στη δεύτερη κατηγορία χημικών ενώσεων. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει χημικές ενώσεις που η επίδρασή τους στο υδατικό περιβάλλον είναι δηλητηριώδη. Σύμφωνα με την Οδηγία, το χρώμιο πρέπει να περιορίζεται σε μια δεδομένη περιοχή. Ο περιορισμός του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά (pH, συγκέντρωση) και την τοποθεσία του νερού μέσα στο οποίο έχει εκφορτιστεί. Σύμφωνα με την οδηγία, όλα τα μέλη υποχρεούνται να μειώσουν την ρύπανση στα ύδατα εφαρμόζοντας οικονομικές μεθόδους και πρέπει να αναβαθμίζουν την μέθοδο μόνο αν το κόστος το επιτρέπει. Κάθε μέλος πρέπει να γνωστοποιεί στο αρμόδιο συμβούλιο, που είναι η αρμόδια Αρχή, την μέθοδο που θα ακολουθήσει. Οι τεχνικές μείωσης της ρύπανσης θα πρέπει να μην ρυπαίνουν περισσότερο το νερό. Επίσης, η αρμόδια Αρχή μπορεί να προτείνει και να παρακολουθεί τη μέθοδο περιορισμού του χρωμίου του κάθε μέλους. Η Οδηγία επιτρέπει στο κράτος – μέλος να αποκρύψει κάποια δεδομένα

σχετικά με τη μέθοδο που χρησιμοποιεί. Εφόσον κάποιο κράτος επιθυμεί, μπορεί να συνεχίσει να εφαρμόζει τη μέθοδο περιορισμού ώστε να μειωθεί περισσότερο η ρύπανση.

1.11.12 Νομοθετημένα όρια

Με την οδηγία 98/83/EC έχει θεσπιστεί ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό τα 50 $\mu\text{g} / \text{L}$. Ωστόσο, δεν υπάρχει ανώτατο επιτρεπτό όριο ειδικά για το εξασθενές χρώμιο. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, η ΕΡΑ έχει θεσπίσει ως ανώτατο όριο του ολικού χρωμίου στο πόσιμο και υπόγειο νερό τα 100 $\mu\text{g} / \text{L}$, θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου (USEPA)

Στην Ελλάδα, με την ΚΥΑ 4859 / 7267 ρυθμίζονται οι εκπομπές ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται (ανάλογα με τον αποδέκτη: λίμνη, ποτάμι, παράκτια ύδατα) από 0,6 έως 3 mg/L . Οι εκπομπές ρύπων των βιομηχανιών στην Ελλάδα, όπως και του εξασθενούς χρωμίου, μπορούν να καθαρισθούν από τις Νομαρχιακές Αυτοδιοικήσεις, κατά περίπτωση, και κυμαίνονται για το εξασθενές χρώμιο από 0,3 έως 1 mg/L στα υγρά απόβλητα. Όριο για το έδαφος δεν έχει θεσπιστεί ακόμα.

Η έκθεση σε εξασθενές χρώμιο από τον αέρα στον εργασιακό χώρο είναι η πιο σημαντική και επικίνδυνη. Ο OSHA και ο NIOSH των ΗΠΑ έχουν θεσπίσει επιτρεπτά όρια έκθεσης (PELs) και προτεινόμενα όρια έκθεσης (RELs) για τους εργασιακούς χώρους. Το νέο PEL για το εξασθενές χρώμιο στον αέρα εργασιακού χώρου όπου εκτελούνται συγκολλήσεις μετάλλων κατά οκταώρου (για εβδομάδα 40 ώρες) είναι 5 $\mu\text{g} / \text{m}^3$, ενώ υπάρχουν δεκάδες ρυθμίσεις κατά περίπτωση (OSHA). Το PEL για διάφορες καρκινογόνες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου στον αέρα εργασιακού χώρου είναι ακόμα μικρότερο, μόλις 1 $\mu\text{g} / \text{m}^3$.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (1^ο Κεφαλαίου)

1. Jacques Guertin, James A. Jacobs, Cynthia P. Avakian, "Chromium (VI) Handbook", Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG), 2005 CRC PRESS
2. J. Kotas, Z. Stasicka, "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation", Environmental Pollution 107 (2000), article
3. Dinesh Mohan, Charles U. Pittman Jr., "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water", Journal of Hazardous Materials B137 (2006), A Review, p. 762–811
4. Π. Πασχαλάκης «Χρήση Φυσικών και Τροποποιημένων Ορυκτών για την Απομάκρυνση Χρωμικών Ανιόντων από Υδατικά Διαλύματα», Διπλωματική Εργασία Ε.Μ.Π.
5. Françoise C. Richard and Alain C. M. Bourg, "Aqueous Geochemistry of Chromium: A Review", Geochemistry Department, National Geological Survey, BRGM, B.P. 6009, F-45060 Orleans Cedex 2, France, 1991
6. Richmond J. Bartlett, "Chromium Cycling in Soils and Water: Links, Gaps, and Methods", Environmental Health Perspectives Vol. 92, pp. 17-24, 1991

Ηλεκτρονική βιβλιογραφία [Ε]

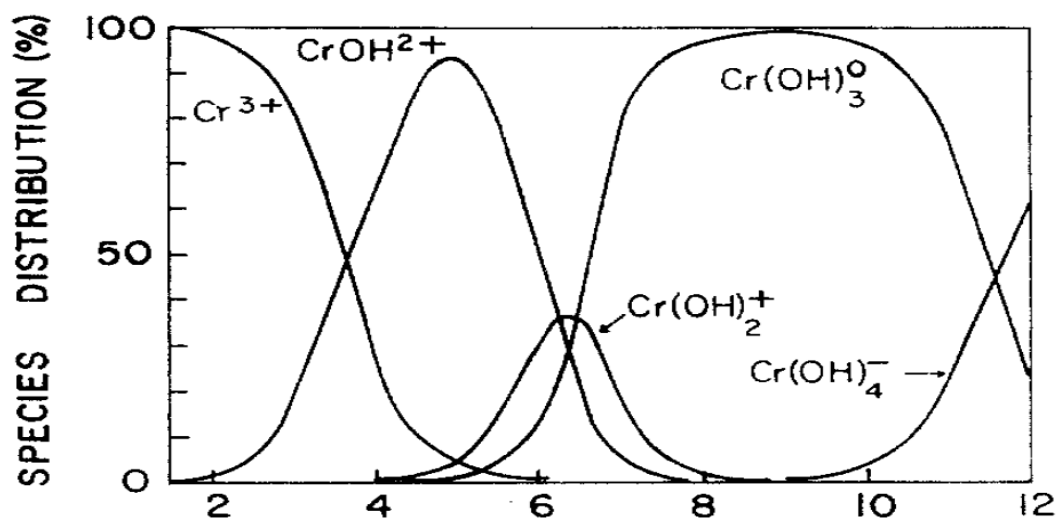
1. http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm
2. <http://www.ntua.gr/ntuapress/documents/xromio.pdf>
3. <http://en.wikipedia.org/wiki/Chromium>
4. <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/image/structurefly.cgi?cid=107815&width=700&height=700>
5. http://www.hellenica.de/PhysikChromium_1.jpg

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ Cr(VI)

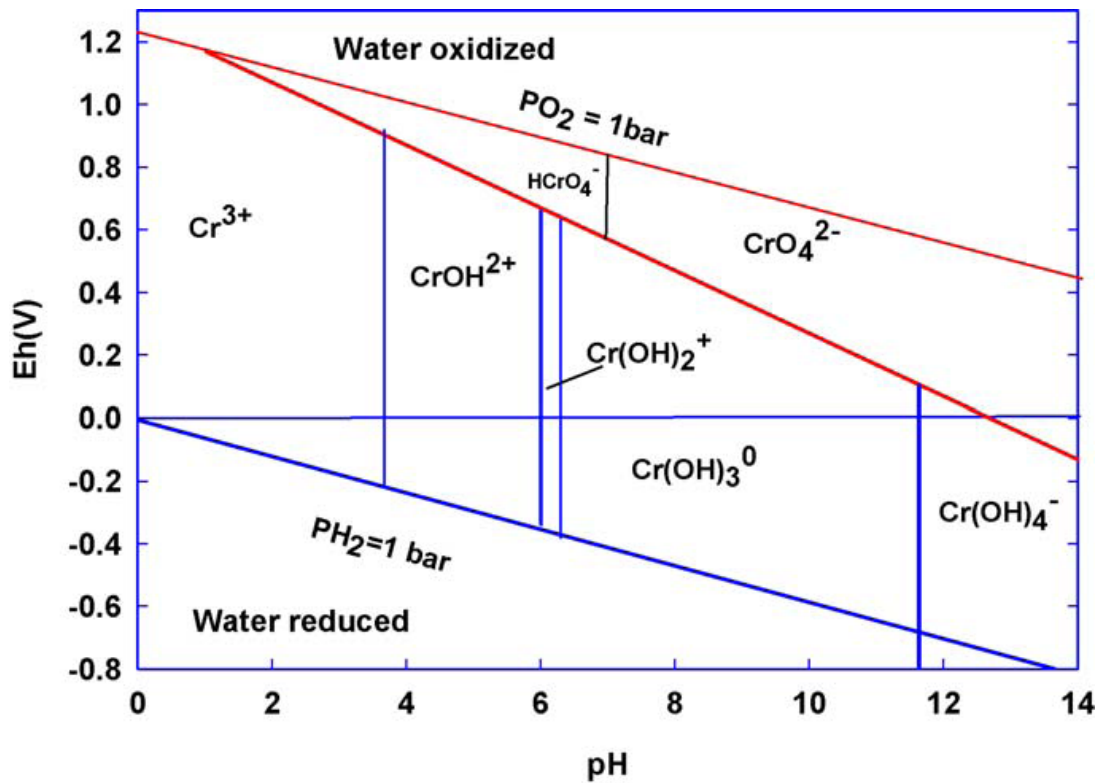
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όπως έχει αναφερθεί στα υδατικά συστήματα το χρώμιο απαντάται ως Cr(III) ή ως Cr(VI). Το Cr(III) απαντάται ως κατιόν και το υδροξύ - σύμπλοκο του είναι αδιάλυτο. Το Cr(VI) απαντάται ως χρωμικό $HCrO_4^- / CrO_4^{2-}$ ή ως διχρωμικό $Cr_2O_7^-$. Οι μορφές αυτές είναι διαλυτές στο νερό και ο σχηματισμός κάθε μιας εξαρτάται από το pH.

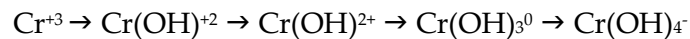
Η απλή ιοντική μορφή του Cr (III) είναι το κατιόν Cr^{3+} , η οποία επικρατεί σε $pH < 4$. Για τιμές $pH > 4$ το Cr^{3+} σχηματίζει σταδιακά υδροξύ - σύμπλοκα με την αύξηση του pH (Σχήματα 2.1.1 και 2.1.2):



Σχήμα 2.1.1: Χημική ισορροπία των ιοντικών ειδών του Cr(III) με τη μεταβολή του pH^[4]



Σχήμα 2.1.2: Διάγραμμα Pourbaix για το Cr^[2]

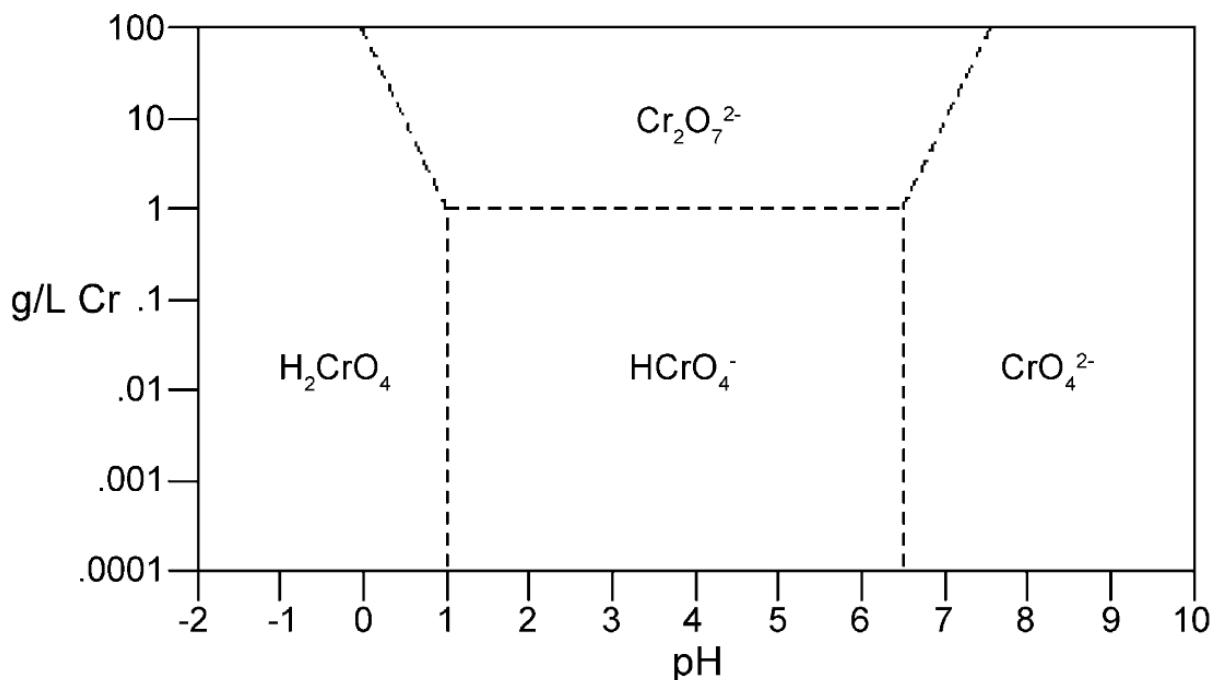


Αυτές οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης προσδιορίζουν την ιοντική κατάσταση του ενυδατωμένου Cr(III), με το ιοντικό φορτίο να αλλάζει από +3 σε -1 σε τιμές pH=4 έως pH=10.

Σε τιμές pH από 6 έως 8, μεταξύ 4 -10 συνήθεις τιμές pH των φυσικών υδάτινων αποταμιευτών, η επικρατούσα ενυδατωμένη μορφή είναι η Cr(OH)₃⁰. Σε αυτές τις τιμές pH το Cr(III) παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα, η οποία ελέγχεται από το στερεό Cr(OH)₃(s) (K_{sp} της τάξης του 10⁻³⁰). Σε τιμή pH=8 παρουσιάζεται η ελάχιστη διαλυτότητα του Cr(III).

Εν αντιθέσει με το Cr(III) το Cr(VI) είναι πολύ ευδιάλυτο. Το Cr(VI) απομακρύνεται δυσκολότερα από το νερό, λόγω ευκινησίας του. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, το Cr(VI), υπάρχει στα ύδατα με τη μορφή του διπρωτικού χρωμικού οξέος (H₂CrO₄, pKa₁=0,81, pKa₂=6,49). Συνεπώς, στους φυσικούς υδάτινους αποταμιευτές δυο είδη οξυανιόντων Cr(VI) επικρατούν, το μονοσθενές HCrO₄⁻ για τιμές pH μικρότερες από 6,5 και το δισθενές CrO₄²⁻ για τιμές pH μεγαλύτερες από 6,5. Ένα ακόμη είδος ανιόντων Cr(VI), τα διχρωμικά (Cr₂O₇²⁻), επικρατούν για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1.000mg/L (Σχήμα 2.1.3). Είναι όμως απίθανο οποιαδήποτε πηγή πόσιμου ύδατος να περιέχει τόσο υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI). Όμως είναι πιθανό οι

συγκεντρώσεις Cr(VI) στην επιφάνεια ενός μέσου επεξεργασίας να είναι αρκετά υψηλή ώστε να ευνοείται η εμφάνιση διχρωμικών.^{[5][7]}



Σχήμα 2.1.3: Χημική ισορροπία των ιοντικών ειδών του Cr(VI)^[2]

Το χρώμιο χρησιμοποιείται, είτε άμεσα είτε έμμεσα, σε πολλές παραγωγικές διεργασίες, για τον λόγο αυτό και λαμβάνοντας υπ' όψιν τις συνέπειες της παρουσίας του στο περιβάλλον αλλά και στην ανθρώπινη υγεία έχουν αναπτυχθεί, αρκετές τεχνολογίες επεξεργασίας για την απομάκρυνση του χρωμίου από το νερό και από τα υγρά απόβλητα. Οι τεχνολογίες αυτές, περιλαμβάνουν χημική καταβύθιση (κατακρήμνιση), ιοντοεναλλαγή, διαχωρισμό με μεμβράνες (υπερδιήθηση, αντίστροφη όσμωση), αποσκλήρυνση με υδροξείδιο του ασβεστίου, επίπλευση, ηλεκτροχημική επεξεργασία (ηλεκτροκινητικές μεθόδους, ηλεκτροδιάλυση), εξάτμιση, εκχύλιση με διαλύτες, εδαφική έκπλυση, φωτοεξυγίανση, προσρόφηση (από ενεργό άνθρακα ή από ορυκτά), βιορόφηση, εξάτμιση, στερεοποίηση, αραιώση, απογύμνωση (με διαβίβαση ατμού ή αέρα), εκφύσηση, συμπλοκποίηση με χηλικούς υποκαταστάτες, αναγωγή, θρόμβωση και συσσωμάτωση, κροκίδωση, και αντιδράσεις αναγωγής.^[2]

Αυτές οι τεχνολογίες επεξεργασίας εφαρμόζονται αποτελεσματικά για την απομάκρυνση χρωμίου από υδατικά διαλύματα βιομηχανικών αποβλήτων με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις (mg ανά L) του Cr(III), του Cr(VI) ή και των δυο. Όμως, λίγες μόνο μελέτες έχουν ασχοληθεί με την επεξεργασία υδατικών διαλυμάτων με χαμηλές συγκεντρώσεις χρωμίου που παρουσιάζονται στις πηγές πόσιμων υδάτων. Παρατηρούμενη σε θεμελιώδες επίπεδο, η

υδατική χημεία του χρωμίου παρουσιάζει πλεονεκτήματα καθώς παρουσιάζει αρκετά χαρακτηριστικά που μπορούν να τύχουν εκμετάλλευσης για επεξεργασία. Η ιοντική φύση του Cr(VI) το καθιστά κατάλληλο για επεξεργασία από διεργασίες που ωθούνται από ηλεκτροστατική έλξη (ρόφηση) ή αντικατάσταση ιόντων (ιοντοεναλλαγή). Η μεταλλική του «συμπεριφορά» καθιστά κατάλληλη την επεξεργασία με διεργασίες συμπλοκοποίησης που «αδρανοποιούν» το χρώμιο με σχηματισμό χηλικών. Ενώ η χαμηλή διαλυτότητα του Cr(III) σε pH=8 δίνει τη δυνατότητα επεξεργασίας με καταβύθιση. Επίσης η σημαντική αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης του Cr(III) σε τιμές pH μεγαλύτερες από 5 οφείλεται σε φαινόμενα υδρόλυσης και καταβύθισης του χρωμίου (Σχήμα 2.1.1). Το σχετικά υψηλό ηλεκτροδιακό δυναμικό του χρωμικού οξέος ($E=+1,195V$) υποδηλώνει ότι υπάρχει ικανός αριθμός αναγωγικών ενώσεων που είναι αποτελεσματικές για την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Παρόλο που το Cr(VI) είναι σχετικά μικρό οξυανιόν ($MW= 116$ Daltons), το δισθενές αρνητικό φορτίο του σε $pH > 6,5$ το καθιστά κατάλληλο για το φυσικοχημικό διαχωρισμό του με φορτισμένες μεμβράνες πολυμερών.^[5]

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζονται οι κυριότερες τεχνολογίες απομάκρυνσης χρωμίου. Τέτοιου είδους τεχνολογίες είναι: η χημική καταβύθιση, η προσρόφηση, η ιοντοεναλλαγή, ο διαχωρισμός με μεμβράνες, αντίστροφη ώσμωση, η ηλεκτροκινητική απομάκρυνση, η αναγωγή και άλλες μέθοδοι.

2.2 ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ

Η χημική καταβύθιση υπήρξε ανέκαθεν η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου.^[2] Είναι μια φυσικοχημική αλληλεπίδραση που χρησιμοποιείται στις διαδικασίες επεξεργασίας χρωμίου. Συνήθως επιτυγχάνεται η καταβύθιση του Cr(III) ως $Cr(OH)_3$, $FeCr_2O_4(s)$, ή $Fe_xCr_y(OH)_3(s)$ ή και ως θειούχου, ανθρακικού και φωσφορικού άλατος του χρωμίου. Η διαλυτότητα του Cr(III) ρυθμίζει την κινητικότητά του.

Η καθίζηση / διαλυτοποίηση, είναι συνάρτηση του pH, των συμπλόκων που σχηματίζονται με την οργανική ύλη και της παρουσίας άλλων ιόντων. Καθώς αυξάνεται το pH, αυξάνεται και η συγκέντρωση των OH^- και κατά συνέπεια τα ιζήματα χρωμίου. Οι οργανική ύλη μπορεί να συμπλοκοποιηθεί με το διαλυτοποιημένο χρώμιο, με αποτέλεσμα να παρεμποδίζει την καθίζηση ή την προσρόφηση του. Η φυσική καθίζηση του Cr(VI) δεν αποτελεί κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης. Έχει παρατηρηθεί σχηματισμός του ιζήματος $CaCrO_4$ το οποίο προέρχεται από επιβλαβή απόβλητα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες.^[1]

Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι η παραγωγή ιλύος, ενός στερεού λήμματος που περιέχει μεγάλο ποσοστό εξασθενούς χρωμίου.

2.3 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Μια ακόμα μέθοδος η οποία θεωρείται ίσως και η σημαντικότερη (λόγω των μεγάλων ποσοστών απομάκρυνσης) για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου είναι η προσρόφηση.

Ο όρος προσρόφηση περιλαμβάνει τη συγκράτηση αερίων ή υγρών συστατικών μιγμάτων από την επιφάνεια ή/και την εσωτερική επιφάνεια στερεών με πόρους. Στην Χημική Μηχανική η προσρόφηση ως διεργασία είναι εκείνη η μέθοδος διαχωρισμού κατά την οποία συγκεκριμένα συστατικά μίας φάσης ρευστού μεταφέρονται στην επιφάνεια ενός στερεού προσροφητικού μέσου ^[13]. Όταν τα σωματίδια της προσροφημένης ουσίας διεισδύουν μεταξύ των ατόμων, των ιόντων ή των μορίων του προσροφητικού μέσου, τότε λαμβάνει χώρα απορρόφηση, και αυτό για να γίνει διάκριση από το κυρίως φαινόμενο της προσρόφησης που γίνεται στη διεπιφάνεια ^[10]. Στη βιβλιογραφία ^[11] αναφέρεται ότι όταν τα μόρια μιας ουσίας ροφώνται από ένα στερεό και διεισδύουν μέσα σε αυτό, και συγκεκριμένα μέσα στο πεδίο δυνάμεων του το οποίο υπάρχει ανάμεσα στα άτομα, ιόντα ή μόρια, υπάρχουν δυο περιπτώσεις: ή παρατηρείται μοριακή διασπορά στερεού σε υγρό (διάλυση/dissolution), ή σχηματίζονται νέοι χημικοί δεσμοί. Πάντως, αυτή η περίπτωση διαχωρίζεται από αυτή καθαυτή την προσρόφηση (adsorption) και μαζί της ανήκει στο γενικό φαινόμενο της ρόφησης.

Το φαινόμενο της ρόφησης ουσιών σε στερεά (προσρόφηση) έχει ως αίτιο την αυξημένη ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια των στερεών, λόγω της μεγάλης τους επιφάνειας. Σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, αυτό οδηγεί σε προδιάθεση υποβάθμισης της αυξημένης αυτής ενέργειας: η ύλη μειώνει με αργό ρυθμό αυτή την ενέργεια με τη μείωση της επιφάνειας κατά τη διαδικασία της γήρανσης (κολλοειδή-συσσωμάτωση γενικά) και γρήγορα με τη μείωση της επιφανειακής τάσης συγκρατώντας ξένα σώματα στη μάζα της (ροφητικές ικανότητες).

Η επιφάνεια μπορεί να χαρακτηριστεί ως εξωτερική όταν περιλαμβάνει εξογκώματα ή εσοχές των οποίων το πλάτος είναι μεγαλύτερο σε μέγεθος από το βάθος και ως εσωτερική όταν περιλαμβάνει πόρους και εσοχές των οποίων το βάθος είναι μεγαλύτερο σε μέγεθος από το πλάτος ^[12]. Ακόμη και επιφάνειες που έχουν καθαριστεί και επεξεργαστεί προσεκτικά δεν είναι λείες σε μικροσκοπικό επίπεδο, αλλά ανώμαλες παρουσιάζοντας κοιλάδες (valleys) και κορυφές (peaks). Αυτές οι περιοχές είναι ευαίσθητες σε πεδία δυνάμεων. Στις περιοχές που οι επιφάνειες παρουσιάζουν ανωμαλίες, τα άτομα του στερεού που βρίσκονται εκεί μπορεί να προσελκύσουν άλλα άτομα ή μόρια από κάποιο ρευστό με το οποίο γειτονεύουν.

Το πορώδες, είναι μια ιδιότητα των στερεών που οφείλεται στη δομή τους και εκφράζεται από την παρουσία κενών (πόρων) μεταξύ υπερμοριακών εσωτερικών δομών (supermolecular structures) ^[11]. Το πορώδες δε θεωρείται ως μια ιδιότητα που την έχουν οι διάφορες ουσίες εξαρχής, αλλά σχηματίζεται με την εφαρμογή διαφόρων τεχνικών. Πορώδες μπορεί να σχηματιστεί τόσο με τη συνάθροιση (συγκόλληση) σωματιδίων όσο και με την απομάκρυνση

μέρους της μάζας του στερεού, ώστε να δημιουργηθούν κενά (πόροι). Πολλοί από τους πόρους που δημιουργούνται κατά την συγκόλληση σωματιδίων είναι συγκρίσιμοι στο μέγεθος και μοιάζουν στο σχήμα με τα σωματίδια από τα οποία προήλθαν.

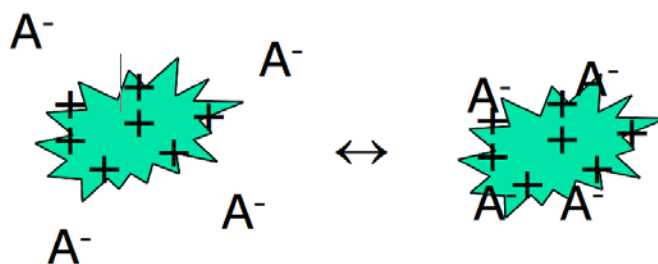
Οι πόροι χαρακτηρίζονται σύμφωνα με τον Dudinin ως:

- μικρόποροι (micropores), όταν έχουν πλάτος μικρότερο από 20 Angstrom περίπου
- μακροπόροι (macropores), όταν έχουν πλάτος μεγαλύτερο από 200 Angstrom περίπου και
- ενδιάμεσοι πόροι (transitional/intermediate pores), όταν το πλάτος τους είναι μεταξύ 20 και 200 Angstrom περίπου [12].

Η μέθοδος της προσρόφησης, για την απομάκρυνση του Cr (VI), περιλαμβάνει τη συσσώρευση Cr (VI) σε μία επιφάνεια η οποία βρίσκεται σε επαφή με το μολυσμένο νερό. Η μέθοδος αυτή μπορεί να χωριστεί σε δύο κατηγορίες: τη φυσική προσρόφηση και τη χημειορόφηση.[7]

Η φυσική προσρόφηση δεν περιλαμβάνει αντιδράσεις ανταλλαγής ηλεκτρονίων σε κάποια συγκεκριμένη περιοχή. Συχνά πρόκειται για ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ μιας φορτισμένης επιφάνειας και ιόντων όπως το χρωμικό άλας ή το CrO_4^{2-} . Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3.1, τα ανιόντα χρωμίου Cr (VI) μπορούν ενδεχομένως να αφαιρεθούν από την έλξη προς μια θετικά φορτισμένη επιφάνεια. [7]

Η Χημειορόφηση περιλαμβάνει αντιδράσεις ανταλλαγής ηλεκτρονίων σε μια συγκεκριμένη περιοχή. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [7] τέτοιες αντιδράσεις που έχουν μελετηθεί είναι η εναλλαγή υποκαταστατών και ο σχηματισμός χηλικών συμπλόκων, η επιφανειακή αναγωγή και η ιζηματοποίηση.



Σχήμα 2.3.1: Επεξεργασία εξασθενούς χρωμίου με φυσική προσρόφηση

Έχουν μελετηθεί μια πληθώρα προσροφητικών υλικών τα οποία μπορούν να απομακρύνουν μεγάλα ποσοστά του εξασθενούς χρωμίου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία[2] τέτοια υλικά είναι:

ο ενεργός άνθρακας, διάφορα γεωργικά παραπροϊόντα, ζεόλιθοι, οργανικές ρητίνες, ίνες χάλυβα, πολυμερή βιομηχανικά απόβλητα / παραπροϊόντα, κόκκινη λάσπη, ιλύες, γαιίτιης, σκωρία υψικαμίνου, διάφορα βιοροφητικά όπως φύκια, μύκητες, βακτήρια, φυτά και λιπάσματα.

2.4 ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗ

Μια άλλη φυσικοχημική μέθοδος, η οποία έχει μελετηθεί τα τελευταία χρόνια για την απομάκρυνση του χρωμίου από λύματα, είναι η ιοντοεναλλαγή. Οι διεργασίες ιοντοεναλλαγής είναι κατά βάση μεταθετικές χημικές αντιδράσεις μεταξύ ενός ηλεκτρολύτη διαλυμένου στη ρευστή φάση και ενός αδιάλυτου ηλεκτρολύτη (στερεά φάση) με τον οποίο το διάλυμα έρχεται σε επαφή ^[8]. Οι μηχανισμοί αυτών των αντιδράσεων και οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται μοιάζουν με τις διεργασίες της ρόφησης, που για τις πιο πολλές εφαρμογές της χημικής μηχανικής η ιοντοεναλλαγή μπορεί απλά να θεωρηθεί ως ειδική περίπτωση της ρόφησης. Έτσι όλες οι τεχνικές που συνήθως χρησιμοποιούνται στην προσρόφηση χρησιμοποιούνται και στην ιοντοεναλλαγή, όπως ανάλογες εκφράσεις για την ισορροπία ή την κινητική των δράσεων.

Στην ιοντοεναλλαγή χρησιμοποιείται μια στερεά φάση η οποία περιέχει δεσμικές ομάδες (bound groups) που φέρουν ιοντικό φορτίο (- ή +) συνοδευόμενο από ανταλλάξιμα ιόντα αντίθετου φορτίου ^[9]. Η στερεά φάση μπορεί να είναι συνθετική ρητίνη ή φυσικό προϊόν όπως π.χ. ζεόλιθος. Έτσι υπάρχει η δυνατότητα να ανταλλάξει τα ιόντα που περιέχει η στερεά φάση με κάποια διαφορετικά ιόντα που περιέχονται στην υγρή φάση. Συνεπώς η ιοντοεναλλαγή παρουσιάζει μια σημαντική διαφορά, αφού μπορεί να θεωρηθεί ως αμφίδρομη ιοντική αντίδραση π.χ.:



όπου ο δείκτης (s)2 σημαίνει πώς το δισθενές Ca^{2+} καταλαμβάνει δυο θέσεις εναλλαγής.

Η ιοντοεναλλαγή δεν είναι μια διαδικασία μεταφοράς μιας ουσίας από τη μια φάση στην άλλη, όπως είναι η φυσική ρόφηση και αποκατάσταση κάποιας ισορροπίας, αλλά περιλαμβάνει εναλλαγή ιόντων και την αποκατάσταση μιας ιοντικής ισορροπίας. Έτσι υπάρχουν περιπτώσεις ιοντοεναλλαγής, όπου η αντίδραση είναι το ελέγχον στάδιο και χρειάζεται να γίνει μια πιο ειδική εξέταση του φαινομένου ^[8]. Η ιοντοεναλλαγή είναι στοιχειομετρική, αντιστρέψιμη και επιλεκτική στην απομάκρυνση διαλυμένων ιοντικών ειδών. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την διεξαγωγή της διεργασίας αυτής είναι επί τω πλείστων ζεόλιθοι, ρητίνες, πολυστυρένιο και άλλα συνθετικά πολυμερή.^[3]

Σημαντικοί παράγοντες που παίζουν βασικό ρόλο στην σωστή εκτέλεση της μεθόδου της ιοντοεναλλαγής είναι η αναγέννηση της στήλης της ιοντοεναλλαγής, η συγκέντρωση των

διαλυμάτων, ο ρυθμός παροχής των αποβλήτων, ο χρόνος παραμονής μέσα στην στήλη ιοντοεναλλαγής και η σύστασή τους. Η καταλληλότητα ενός υλικού ιοντοεναλλαγής εκτιμάται πειραματικά με την μέθοδο της προσρόφησης των αποβλήτων.

Η μέθοδος της ιοντοεναλλαγής, είναι πολύ χρήσιμη στην επεξεργασία επικίνδυνων αποβλήτων όπως το χρώμιο. Έχει την ικανότητα να απομακρύνει αποδοτικά υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου από λύματα, αυτή η διεργασία μπορεί να εφαρμοσθεί και για την απομάκρυνση χρωμίου από πόσιμα ύδατα και χρησιμοποιείται παγκοσμίως.

Εξαιτίας του θετικού φορτίου του Cr(III) και του αρνητικού φορτίου του Cr(VI), μια διεργασία ιοντεναλλαγής δυο σταδίων κατά την οποία η χρήση μιας κατιοντικής ρητίνης για την απομάκρυνση του Cr(III) ακολουθείται από τη χρήση μιας ανιοντικής ρητίνης για την απομάκρυνση του Cr(VI) μπορεί να είναι αποτελεσματική αν και τα δυο είδη χρωμίου υπάρχουν στο υδατικό διάλυμα. Όμως λόγω του ότι υψηλές αποδόσεις απομακρύνσεων πραγματοποιούνται με τη χρήση άκρως όξινων κατιοντικών ρητινών αλλά και ισχυρών αλκαλικών ανιοντικών ρητινών αυτή η προσέγγιση μπορεί να μην είναι πρακτική για την απομάκρυνση χρωμίου από αποθέματα πόσιμων υδάτων.

Παρόλο που όλες οι ανιοντικές ιοντεναλλακτικές ρητίνες εμφανίζουν μία έντονη εκλεκτικότητα προς το Cr(VI), το πλέγμα των ρητινών αυτό καθεαυτό επηρεάζει σημαντικά το μέγεθος προσβολής από Cr(VI). Η μεγαλύτερη «διαδρομή» που διανύθηκε (32.000 όγκοι κλινών και 98 ημέρες) επετεύχθη με ρητίνες μεγάλου πορώδους. Μια μελέτη που διενεργήθηκε από τους Bahowick, Dobie and Kumamoto (1996) κατέδειξε ότι με την ιοντεναλλαγή μπορούσαν να μειωθούν οι μέσες συγκεντρώσεις Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα από $30\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ σε επίπεδα μικρότερα των ορίων ανίχνευσης ($2\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Οι ερευνητές συμπέραναν ότι τα ανταγωνιστικά ανιόντα, ειδικά τα θειικά και τα ανθρακικά, είχαν σημαντική επίδραση στην απόδοση της ιοντεναλλαγής για την απομάκρυνση του Cr(VI). Ο Clifford (1990) βρήκε ότι η ανάκτηση χρωμίου με αναγέννηση με διάλυμα 1N χλωριούχου νατρίου (NaCl) ήταν 75 με 90%. Η ανάκτηση, η οποία ήταν πάντα μικρότερη από 100%, αποδόθηκε στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) με επακόλουθη καταβύθιση πρασινωπού στερεού Cr(OH)₃(s) ως ίζημα.^[7]

Σε πάρα πολλές έρευνες, έχουν χρησιμοποιηθεί πολλά είδη ρητινών για να εξεταστεί η ανάκτηση του εξασθενούς χρωμίου. Σύμφωνα με την αναφορά του Owland et al (2008), οι ρητίνες Downex 2-X4, Ambersep και η aliquat 336 έδειξαν ότι παρουσιάζουν ένα πολύ καλό ποσοστό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Σε συμφωνία με προηγούμενες έρευνες.^[3]

2.5 ΑΠΟΣΚΛΗΡΥΝΣΗ ΜΕ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ (Ca(OH)₂)

Η αποσκλήρυνση με Ca(OH)₂ μπορεί να απομακρύνει αποτελεσματικά το Cr(III) αλλά οι απομακρύνσεις του Cr(VI) είναι πολύ χαμηλές. Με την προσθήκη αναγωγικών μέσων είναι

απαραίτητη για την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Όμως ο ρυθμός και η αποτελεσματικότητα αναγωγής του Cr(VI) ευνοούνται σε συνθήκες χαμηλού ή ουδέτερου pH, ενώ για υψηλές τιμές pH που επικρατούν στις διεργασίες αποσκλήρυνσης παρεμποδίζουν τις αντιδράσεις αναγωγής του Cr(VI). Επιπροσθέτως παρόλο που το Cr(VI) μπορεί να αναχθεί σε Cr(III) και να απομακρυνθεί στη συνέχεια με καταβύθιση, το υπολειμματικό στερεό Cr(OH)₃ πιθανόν να επαναδιαλυτοποιηθεί προς σχηματισμό ενυδατωμένου Cr(III). Συνεπώς μια ατελής απομάκρυνση Cr(III) μπορεί να επιτρέψει επανοξείδωση του σε Cr(VI) παρουσία οξειδωτικών μέσων όπως το χλώριο, χλωραμίνες και το όζον. Έτσι η επίτευξη επιπέδων συγκέντρωσης χρωμίου χαμηλότερης από 10μg·L⁻¹ με χρήση Ca(OH)₂ θα ήταν δύσκολη.^[28]

2.6 ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ

Η συμβατική κροκιδώση είναι μια μέθοδος απομάκρυνσης Cr(III). Η μέθοδος αυτή ακολουθείται από ένα στάδιο διήθησης και ποικίλει σε μεγάλο βαθμό ανάλογα με την φύση της πηγής του ύδατος και του κροκιδωτικού που χρησιμοποιείται. Το Cr(VI) όμως δεν απομακρύνεται με συμβατικές διεργασίες επεξεργασίας με τη χρήση θειικού αργιλίου ή τρισθενούς θειικού σιδήρου ως κροκιδωτικού παράγοντα καθώς τα χρωμικά και διχρωμικά ιόντα είναι ιδιαίτερα διαλυτά. Για την αποτελεσματική απομάκρυνση του Cr(VI) με καταβύθιση υδροξειδίου προϋποθέτει αρχικά την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) με τη χρήση αναγωγικού μέσου όπως ο δισθενής θειικός σίδηρος, το διθειοϋλφιδικό νάτριο ή το δισθενές χλωρίδιο του κασσίτερου.^[7]

2.7 ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ

Ο κονιοποιημένος ενεργός άνθρακας παρήχθη αρχικά εμπορικά στην Ευρώπη στις αρχές του 19^{ου} αιώνα, με τη χρησιμοποίηση ξύλου ως πρώτη ύλη. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, η χρήση του ενεργού άνθρακα για την κατεργασία ύδατος αναφέρθηκε αρχικά το 1930, για την εξάλειψη της γεύσης και οσμής από μολυσμένο νερό. Ο ενεργός άνθρακας είναι μια ακατέργαστη μορφή γραφίτη με μια τυχαία ή άμορφη δομή, η οποία είναι ιδιαίτερα πορώδης, παρουσιάζοντας ένα ευρύ φάσμα πόρων, από τις ορατές ρωγμές, και τις σχισμές των μοριακών διαστάσεων. Ο ενεργός άνθρακας παρασκευάζεται από το κέλυφος καρύδας, τον ξύλινο προσροφητικό άνθρακα, τη λιγνίνη, τον οπτάνθρακα (κοκ) πετρελαίου, τον προσροφητικό άνθρακα κόκκαλων, την τύρφη, το πριονίδι, τον Μαύρος άνθρακα, το φλοιό του ρυζιού, τη ζάχαρη, τα ψάρια, τα απόβλητα των λιπασμάτων, τα απόβλητα ελαστικών από καουτσούκ, κ.λπ.. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα, για την παρασκευή ενεργού άνθρακα, υλικά είναι: το ξύλο (130.000 τόνοι/έτος), ο άνθρακας (100.000 τόνοι/έτος), ο λιγνίτης (50.000 τόνοι/έτος), το κέλυφος καρύδας (35.000 τόνοι/έτος), και η τύρφη (35.000 τόνοι/έτος). Οι ενεργοποιημένες

προσοφητικές ιδιότητες των ανθράκων οφείλονται σε παράγοντες όπως η επιφάνεια, μια μικρό-πορώδη δομή, και έναν υψηλό βαθμό επιφανειο-δραστικής ικανότητας.^[2]

Το αρχικό υλικό και η μέθοδος ενεργοποίησης που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενεργού άνθρακα καθορίζονται από τις λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας. Η χημεία της επιφάνειας του άνθρακα έχει μελετηθεί εκτενώς και εξαρτάται από τις συνθήκες και τις θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται για την ενεργοποίηση του. Η ενεργοποίηση καθαρίζει επίσης τη δομή των πόρων. Οι μεσόποροι (Mesopores), οι μικρόποροι (micropores) και οι εξαιρετικά μικροί πόροι (ultramicropores) διαμορφώνουν μεγάλες επιφάνειες μέχρι 2000 m²/g.^[2]

Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να υποδιαιρεθεί περαιτέρω σε δυο κατηγορίες: στους εμπορικούς ενεργούς άνθρακες και τους συνθετικούς ενεργούς άνθρακες.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία^[2] ο ενεργός άνθρακας μπορεί να απομακρύνει υψηλές συγκεντρώσεις (mg/L) χρωμίου. Όμως, παρά το γεγονός αυτό, σε καμία βιβλιογραφία έως σήμερα δεν αναφέρεται η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης χαμηλών συγκεντρώσεων χρωμίου από πόσιμο ύδωρ. Εργαστηριακές και βοηθητικές μελέτες που διεξήχθησαν από τους Hung and Wu (1977) με τη χρήση σκόνης ενεργού άνθρακα (PAC) και κοκκώδους ενεργού άνθρακα (GAC) έδειξαν ότι απομάκρυνση Cr(VI) παρατηρήθηκε σε pH = 2 και ότι η αποτελεσματικότητα αύξανε με την αύξηση του pH (από pH = 2 έως pH = 5 - 6). Οι Yoshida and colleagues (1977) μελέτησαν την προσρόφηση 10mg·L⁻¹ του Cr(III) και του Cr(VI) σε PAC και GAC ως συνάρτηση του pH.

Και οι δυο τύποι ενεργού άνθρακα προσρόφησαν Cr(VI) για τιμές pH 4 έως 6.5 ως ιόντα HCrO₄⁻ και CrO₄²⁻. Το Cr(III) όμως δεν προσροφήθηκε στον GAC σε καμία τιμή pH και σε όξινα διαλύματα η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) παρουσία ενεργού άνθρακα ήταν εύκολη. Επιπροσθέτως οι Linstedt and co-workers (1971) αναφέρουν ότι οι υψηλότερες απομακρύνσεις Cr(VI) από GAC ίσως ήταν αποτέλεσμα της άμεσης χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του Cr(VI) και οργανικών ουσιών που περιέχονταν στα λύματα και επακόλουθης απομάκρυνσης των οργανικών πάνω στον άνθρακα.^[7]

2.8 MEMBRANES

Μια άλλη βασική μέθοδος η οποία έχει λάβει μια σημαντική προσοχή στην επεξεργασία των υδάτινων αποβλήτων είναι η διήθηση με μεμβράνες. Στην κατηγορία αυτή ανήκει και η αντίστροφη ώσμωση, την οποία θα αναλύσουμε παρακάτω. Η μεμβράνη είναι σε θέση να δεσμεύει τα βαριά μέταλλα όπως το Cr(VI). Οι διάφοροι τύποι διηθήσεων μεμβρανών όπως η ανόργανη, πολυμερής, και υγρή μεμβράνη μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αφαίρεση του Cr(VI) από απόβλητα. Τα χαρακτηριστικά μερικών μεμβρανών και της απόδοσης επεξεργασίας τους για το εξασθενές χρώμιο παρατίθεται στον παρακάτω πίνακα.^[3]

Πίνακας 2.9.1

Χαρακτηριστικά μεμβρανών απομάκρυνσης Cr(VI) [3]

Τύπος μεμβράνης	Αρχική συγκέντρωση Cr(VI) (mg/L)	Σύστημα απομάκρυνσης	Τύπος λυμάτων	Ποσοστό απομάκρυνσης (%)
Μεμβράνη άνθρακα	1000	Διαλείποντος έργου	Συνθετικός	96
Νιτρωμένη μεμβράνη άνθρακα	1000	Διαλείποντος έργου	Συνθετικός	84
Αμινωμένη (Aminated) μεμβράνη άνθρακα	1000	Διαλείποντος έργου	Συνθετικός	88
Ενισχυμένο με πολυμερές υπερδιήθηση	10	Συνεχούς έργου	Συνθετικός	30
Σύνθετες μεμβράνες πολυαμιδίου (NFI)	1000	Συνεχούς έργου	Συνθετικός	99
Σύνθετες μεμβράνες πολυαμιδίου (NFII)	1000	Συνεχούς έργου	Συνθετικός	94
Πολυακρυλονιτρίλια ινών	0,2	Συνεχούς έργου	Συνθετικός	90
Μεμβράνη πολυαμιδίου λεπτή-φιλμ	-	Συνεχούς έργου		77

2.9 ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗ ΩΣΜΩΣΗ, ΝΑΝΟΔΙΗΘΗΣΗ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΛΥΣΗ

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [7], μελέτες έχουν δείξει ότι με την αντίστροφη ώσμωση (RO) μπορεί να επιτευχθεί εξαιρετική απομάκρυνση του Cr(III) και του Cr(VI). Η μέθοδος της Ηλεκτροδιαλυσης είναι συγκρίσιμη με την αντίστροφη ώσμωση και γι αυτό θα πρέπει να

υπάρχει επίσης η κατάλληλη τεχνική για την συρρίκνωση και των δύο μορφών του χρωμίου στο πόσιμο νερό. Ο Μίχον (1973) έκανε μελέτη (bench-scale RO) για τη απομάκρυνση του Cr(VI) από διάφορα δείγματα πόσιμου ύδατος, αποβλήτων και υφάλμυρου ύδατος που περιείχαν συγκεντρώσεις χρωμίου από 0.9 – 10 mg·L⁻¹. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όταν οι συγκεντρώσεις χρωμίου ήταν μικρότερες από 5 mg·L⁻¹, η απομάκρυνση χρωμίου έφτασε το 90%, ανεξάρτητα από τον τύπο ύδατος ή τους τύπους των μεμβρανών. Άλλες μελέτες που έγιναν από τον Hindin και τους συναδέλφους τους (1968) σε ανεπεξέργαστα υδατικά αποθέματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις χρωμίου (0.47, 5, και 50 mg·L⁻¹) έδειξαν ότι η απομάκρυνση χρωμίου ήταν μεγαλύτερη από 94%. Υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου μείωναν την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης μόνο κατά 1-2%. Παρόλο που είναι αναμενόμενο ότι η Νανοδιήθηση θα μπορούσε να απομακρύνει αποτελεσματικά το Cr(VI), λίγα δεδομένα έχουν δημοσιευτεί πάνω σε αυτή την περιοχή.^[7]

2.10 ΑΝΑΓΩΓΗ

Μια άλλη μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται αρκετά στη βιομηχανία είναι η αναγωγή. Η αναγωγή είναι μια ηλεκτροχημική μέθοδος, η οποία πραγματοποιείται με σκοπό τη μετατροπή των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο, το οποίο είναι πιο ασφαλές. Η μέθοδος αυτή είναι πολύ χρήσιμη και μπορεί να απομακρύνει ένα μεγάλο ποσοστό του εξασθενούς χρωμίου από απόβλητα. Ένα σημαντικό μειονέκτημα, όμως, αυτής της μεθόδου είναι η μεγάλη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (ηλεκτροχημική μέθοδος), οπότε αυξάνεται το κόστος πραγματοποίησης της, αλλά και το κόστος του εξοπλισμού που χρειάζεται. Επίσης ένα μεγάλο μειονέκτημα των ηλεκτροχημικών μεθόδων είναι η παραγωγή λάσπης. Συνήθως το μέταλλο που χρησιμοποιείται περισσότερο στις μεθόδους οξειδοαναγωγής είναι ο σίδηρος.^{[14][15][16]}

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (2^ο κεφαλαίου)

1. Jacques Guertin, James A. Jacobs, Cynthia P. Avakian, "Chromium (VI) Handbook", Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG), 2005 CRC PRESS
2. Dinesh Mohan, Charles U. Pittman Jr., "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water", Journal of Hazardous Materials B137 (2006), A Review, p. 762–811
3. Mojdeh Oowlad, Mohamed Kheireddine Aroua, Wan Ashri Wan Daud and Saeid Baroutian, "Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review", Water Air Soil Pollut (2009).
4. Françoise C. Richard and Alain C. M. Bourg, "Aqueous Geochemistry of Chromium: A Review", Geochemistry Department, National Geological Survey, BRGM, B.P. 6009, F-45060 Orleans Cedex 2, France, 1991
5. Π. Πασχαλάκης «Χρήση Φυσικών και Τροποποιημένων Ορυκτών για την Απομάκρυνση Χρωμικών Ανιόντων από Υδατικά Διαλύματα», Διπλωματική Εργασία Ε.Μ.Π, 2010.
6. G. Almaguer-Busso, G. Velasco-Martinez, G. Carreno-Aguilera, S. Gutierrez-Granados, E. Torres-Reyes, A. Alatorre-Ordaz, "A comparative study of global hexavalent chromium removal by chemical and electrochemical processes", Electrochemistry Communications 11 (2009), p. 1097–1100
7. Brandhuber P, Frey M., McGuire M.J., Chao PengFei, Seidel C., Amy G., Yoon J., McNeill L., Banerjee K., "Low-Level Hexavalent Chromium Treatment Options: Bench Scale Evaluation", IWA Publishing (2005), ISBN: 184339 9245.
8. E.R.Allen, D.W.Ming, "In: Natural Zeolites' 93", D.W.Ming, F.A.Mumpton (editors), Brockport, New York, pag.477 (1995)
9. F.A.Mumpton, P.H.Fishman, "The Application of Natural Zeolites in Animal Science and Agriculture", Brockport, New York, Vol 45, No. 5 (1977)
10. S.M.Rustamov, Z.Z.Bashirova, F.M.Nasiri,, A.I.Yagulov, S.A.Muradova, In: Occurrence, Properties and Utilisation of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S.Sherry (editors), Akademiai Kiado, Budapest, pag.521 (1988)
11. Frederick A. Mupton, Uses of natural zeolites in agriculture and industry, 1998
12. Z.Quanchang, S.Mingdi, D.Changlu, Z.Qixing, Z.Zhiguo, In: Zeolites, Synthesis, Technology and Application, B.Drzaj, S.Hocevar, S.Pejovnic (editors), Elsevier, pag.531 (1985)

13. Z.Guangsheng, L.Xingzheng, L.Guangiu, Z.Quanchang, In: Occurrence, Properties and Utilisation of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S.Sherry (editors), Akademiai Kiado, Budapest, pag.529 (1988)
14. G. Almaguer-Busso, G. Velasco-Martvnez , G. Carrego-Aguilera, S. Gutierrez-Granados, E. Torres-Reyes, A. Alatorre-Ordaz, "A comparative study of global hexavalent chromium removal by chemical and electrochemical processes", *Electrochemistry Communications* 11 (2009), p. 1097–1100
15. Núria Fiol, Carlos Escudero and Isabel Villaescusa, "Chromium sorption and Cr(VI) reduction to Cr(III) by grape stalks and yohimbe bark", *Bioresource Technology* 99 (2008), p. 5030–5036
16. S.E. Lee, J.-U. Lee, J.S. Lee, H.T. Chon, "Effects of indigenous bacteria on Cr(VI) reduction in Cr-contaminated sediment with industrial wastes", *Journal of Geochemical Exploration* 88 (2006), p. 41–44

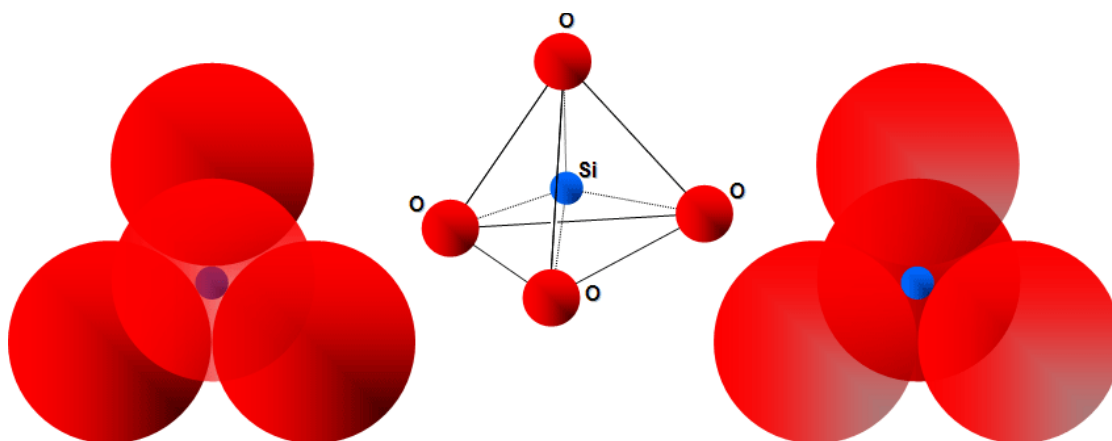
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η υψηλή ικανότητα ιοντοεναλλαγής των πυριτικών ορυκτών (*silicates*), τα καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμα στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται στα υγρά απόβλητα (κυρίως βιομηχανικά), αποτελούν επικίνδυνο ρυπαντικό φορτίο και συνεπώς, η απομάκρυνσή τους κρίνεται αναγκαία πριν την τελική διάθεση των αποβλήτων στους φυσικούς αποδέκτες ή τη χρησιμοποίησή τους σε άλλες εφαρμογές. Η ιοντοεναλλαγή και η προσρόφηση είναι φυσικές διεργασίες οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως για την δέσμευση βαρέων μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.

Η δομική μονάδα όλων των πυριτικών ορυκτών είναι ένα τετράεδρο, αποτελούμενο από ένα κεντρικό ιόν πυριτίου και τέσσερα συμμετρικά τοποθετημένα στο τετράεδρο άτομα οξυγόνου.

[1] Η μονάδα αυτή παριστάνεται ως $(\text{SiO}_4)^{4-}$ (Εικόνα 3.1.1).

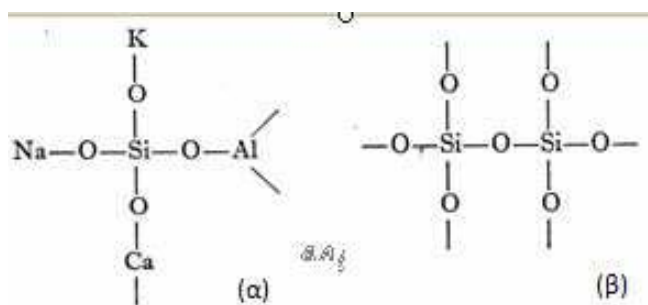


Εικόνα 3.1.1: Τετραεδρική μορφή του πυριτίου [10]

Το ιόν πυριτίου είναι τετρασθενές, δηλαδή, έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους τα οποία προσφέρει στα ανιόντα που συνδέονται με αυτό. Καθώς στο δομικό τετράεδρο υπάρχουν τέσσερα ιόντα οξυγόνου γύρω από το κατιόν του πυριτίου, καθένα από αυτά μοιράζεται ένα ηλεκτρόνιο σθένους με το πυριτικό ιόν. Ωστόσο, το οξυγόνο απαιτεί δύο ηλεκτρόνια σθένους προκειμένου να καταστεί ηλεκτρικά ουδέτερο, οπότε κάθε άτομο οξυγόνου πρέπει να εξασφαλίσει μία ακόμη μονάδα φορτίου από κάποια εξωτερική πηγή.

Η ικανοποίηση των ηλεκτρονιακών απαιτήσεων σθένους των ατόμων οξυγόνου διασφαλίζεται μέσω της σύνδεσής τους με εξωτερικά κατιόντα κάποιου άλλου τύπου όπως ιόντα K^+ , Ca^{2+} ή

Al^{3+} , καθώς και μέσω της σύνδεσής τους με το κεντρικό άτομο πυριτίου ενός γειτονικού πανομοιότυπου τετραέδρου (εικόνα 3.3.2).



Εικόνα 3.1.2: Απεικόνιση της σύνδεσης των ατόμων οξυγόνου του πυριτικού τετραέδρου

Η ομάδα των πυριτικών ορυκτών (Silicate Group) διαίρεείται στις παρακάτω υποομάδες:

1. Η υποομάδα των απομονωμένων δομών (island structures) ή υποομάδα των Νησοπυριτικών (Nesosilicates).
2. Η υποομάδα των απομονωμένων ομαδικών δομών Σωροπυριτικά (Sorosilicates).
3. Η υποομάδα των αλυσιδωτών δομών ή υποομάδα των Ινοπυριτικών (Inosilicates).
4. Η υποομάδα των φυλλοειδών δομών ή υποομάδα των Φυλλοπυριτικών (Phyllosilicates) [βερμικουλίτης, μπεντονίτης].
5. Η υποομάδα των σκελετικών δομών (Framework structures) ή Τεκτοπυριτικών (Tectosilicates) [ζεόλιθοι].

Η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων βασίζεται στην ύπαρξη εναλλάξιμων κατιόντων στη δομή των ορυκτών, τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν με άλλα κατιόντα (κατιόντα βαρέων μετάλλων) με ιοντοεναλλαγή. Τα πυριτικά ορυκτά χαρακτηρίζονται από μεγάλη ενεργή επιφάνεια και πορώδες με επακόλουθο την εύκολη προσρόφηση κατιόντων και ανιόντων.

Σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία, υπάρχει πληθώρα παραμέτρων, οι οποίες επηρεάζουν τη δέσμευση των μετάλλων από διάφορα ορυκτά, όπως είναι:

1. η θερμοκρασία

2. η παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων και κατιόντων
3. η οξύτητα και η υγρασία του διαλύματος
4. ο χρόνος επεξεργασίας
5. η κοκκομετρία του ορυκτού
6. η ταχύτητα ανάδευσης
7. η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα
8. η συγκέντρωση του ορυκτού στο διάλυμα
9. ο τύπος του ορυκτού

Τα πυριτικά ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία για τη δέσμευση ιόντων χρωμίου είναι ο ζεόλιθος (*zeolite*), ο βερμικουλίτη(*vermiculite*), ο μπεντονίτης (*montmorillonite*), ο ατταπουλγίτης (*attapulgite*) και ο περλίτης (*perlite*) τα οποία και θα αναλυθούν εκτενέστερα παρακάτω.

3.2 ΖΕΟΛΙΘΟΣ

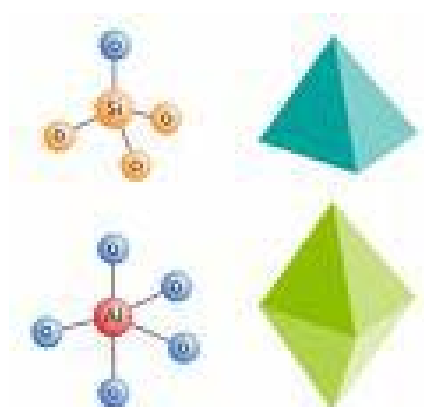
Με τον όρο «φυσικός ζεόλιθος» χαρακτηρίζεται το πέτρωμα που περιέχει ορυκτά της ομάδας των ζεόλιθων. Είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά του Na και του Ca. Σε κενά του πλέγματος των ζεόλιθων φιλοξενούνται διάφορα ποσά μορίων H₂O. οι ζεόλιθοι είναι τεκτοπυριτικά ορυκτά, επομένως αναπτύσσονται τρισδιάστατα στο χώρο, στα οποία η αναλογία O:(Al+Si) είναι ίση με 2. [1]



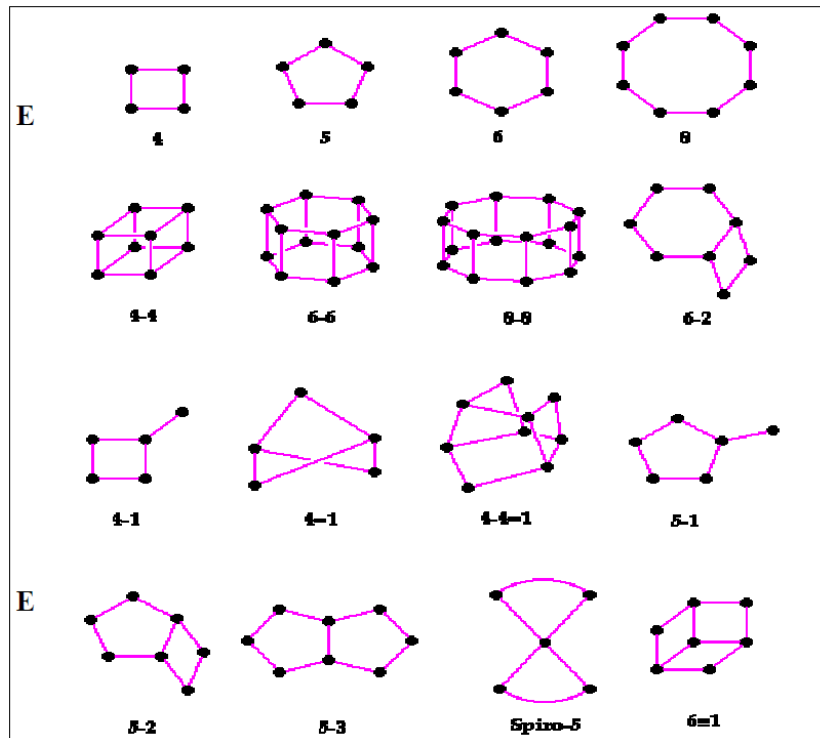
Εικόνα 3.1: Ορυκτό Ζεόλιθος^[E4]

Οι ζεόλιθοι ανακαλύφθηκαν το 1756, όταν ο Cronstedt ανακάλυψε πως κάποια ορυκτά χάνουν νερό όταν θερμαίνονται, χωρίς να αλλάζει η δομή τους. Το όνομά τους προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις ζέον και λίθος, λόγω της τάσης που έχουν να αφρίζουν με τη θέρμανση. [E3]

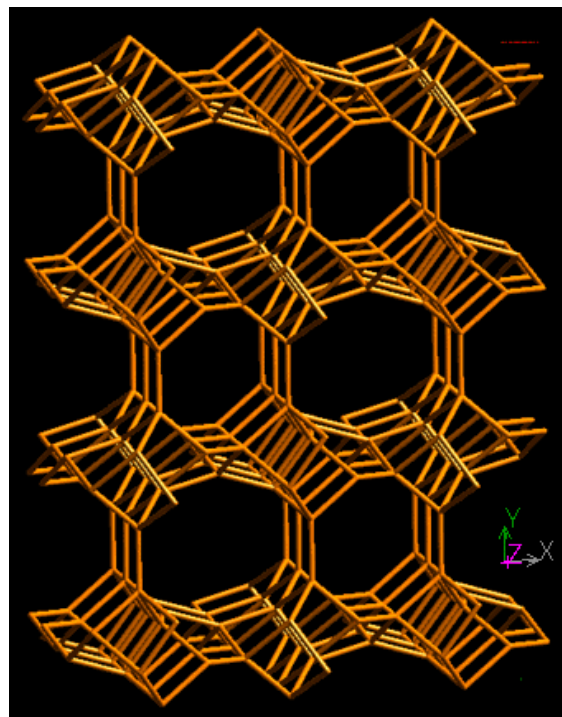
Είναι ιζηματογενούς προέλευσης αλλά απαντώνται και σε μεταμορφωσιγενή πετρώματα, με ποικίλους χρωματισμούς, από ελαφρώς κόκκινοι έως λευκοί ή εντελώς άχρωμοι και διαφανείς.^[2] Εμφανίζουν τρισδιάστατη δομή η οποία αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου (Εικόνα 3.1.1.), τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με κοινά οξυγόνα σχηματίζοντας τρισδιάστατους σχηματισμούς (130 διαφορετικοί σχηματισμοί δομών είναι μέχρι τώρα γνωστοί), ορισμένοι από τους οποίους παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.1.2. Είναι αρνητικά φορτισμένοι με αποτέλεσμα να έλκουν κατιόντα τα οποία και δεσμεύουν στο εσωτερικό τους.^[3] Σε αντίθεση με άλλα τεκτοπυριτικά ορυκτά οι ζεόλιθοι στη δομή τους φέρουν κενούς χώρους (κοιλότητες ή κανάλια) τα οποία έχουν μέγεθος από 0,3 έως 0,8 nm . Οι μεγάλοι κενοί χώροι στη δομή των ζεόλιθων επιτρέπουν την είσοδο (αλλά και την εύκολη έξοδο και ανταλλαγή) κατιόντων μεγάλων διαστάσεων (Εικόνα 3.1.3) όπως νατρίου, καλίου, βαρίου, ασβεστίου καθώς και μορίων όπως νερού, αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων. Λόγω της δομής τους έχουν σχετικά μικρό ειδικό βάρος. Ο όγκος των πόρων στην κρυσταλλική δομή των ζεόλιθων φτάνει έως και το 50% του αφυδατωμένου ορυκτού.^[4] Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να απορροφούν και να αποβάλουν νερό χωρίς να καταστρέφεται η κρυσταλλική δομή τους. Διαφέρουν από τα ορυκτά της αργίλου, παρόλο που η σύνθεσή τους είναι παρόμοια αφού τόσο οι ζεόλιθοι όσο και τα ορυκτά της αργίλου είναι αργιλοπυριτικές ενώσεις. Η διαφορά τους έγκειται στην κρυσταλλική τους δομή. Τα περισσότερα ορυκτά της αργίλου έχουν φυλλώδη κρυσταλλική δομή και κάποια από αυτά υπόκεινται σε συρρίκνωση και διόγκωση όταν υγραίνονται. Αντίθετα, οι ζεόλιθοι έχουν σταθερή τρισδιάστατη, κρυσταλλική δομή (κυψελοειδή) η οποία αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου καθώς και από πόρους και κανάλια που συνδέονται μεταξύ τους. Το νερό διέρχεται ελεύθερα σε αυτά τα κανάλια χωρίς όμως να αλλάζει η δομή και ο σχηματισμός του ζεόλιθου.^[18]



Εικόνα 3.1.1: Τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου της δομής των ζεόλιθων [7]



Εικόνα 3.1.2: Βασικές δομές ζεόλιθου ^[8]



Εικόνα 3.1.3.: Η κυψελωτή δομή του ζεόλιθου ^[9]

Το φυσικό τους περιβάλλον είναι ηφαιστειακοί σχηματισμοί, που διαμορφώθηκαν υπό την επίδραση ατμών και αερίων, αλμυρές αλκαλικές λίμνες καθώς και ωκεανοί.^[2] Ορισμένοι από τους παράγοντες που καθορίζουν τον τύπο του ζεόλιθου που θα σχηματισθεί είναι η σύνθεση του πετρώματος, το pH του περιβάλλοντος στο οποίο σχηματίζεται το ορυκτό, η θερμοκρασία, η πίεση καθώς και η διάρκεια του σχηματισμού.^[3]

Σήμερα, εκτός από τους φυσικούς ζεόλιθους (περίπου 50), (κλινοπτιλόλιθος, χαβασίτης, χεϋλανδίτης κ.α.) έχουν παρασκευαστεί περισσότερα από 150 είδη συνθετικών ζεόλιθων, κάθε ένας από αυτούς με διαφορετική δομή. Οι πιο συχνά απαντούμενοι συνθετικοί ζεόλιθοι είναι οι ζεόλιθοι τύπου A, X, B, Y και SZM-5.^[3]

Οι διαφορές μεταξύ φυσικών και συνθετικών ζεόλιθων είναι:

- Οι συνθετικοί ζεόλιθοι κατασκευάζονται από χημικές ενώσεις με κατανάλωση ενέργειας ενώ οι φυσικοί είναι αποτέλεσμα πολύχρονων φυσικών διεργασιών.
- Στους συνθετικούς ζεόλιθους ο λόγος πυρίτιο / αργίλιο είναι 1 / 1 ενώ στους φυσικούς κυμαίνεται από 5 / 1 έως 2 / 1.
- Η δομή των φυσικών ζεόλιθων είναι σταθερότερη σε όξινο περιβάλλον.

Στη συνέχεια αναφέρονται κάποια χαρακτηριστικά των ζεόλιθων τα οποία είναι αυτά που τους κάνουν να αποκτούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον (Πίνακας 3.2.1):

- Μέσα στους πόρους τους εγκλωβίζονται μόρια και ιόντα, ανάλογα το μέγεθός τους, παρουσιάζουν δηλαδή το φαινόμενο της εκλεκτικής προσρόφησης,
- έχουν μεγάλη Εναλλακτική Ικανότητα Κατιόντων (C.E.C.),
- έχουν μικρό ειδικό βάρος, λόγω καναλιών,
- λειτουργούν ως καλοί καταλύτες,
- είναι θερμικά πολύ σταθεροί, κάποια είδη αντέχουν σε αρκετά αλκαλικό και κάποια άλλα σε αρκετά όξινο περιβάλλον, ενώ κάποια άλλα είδη είναι ανθεκτικά στη ραδιενέργεια.^[3]

Πίνακας 3.2.1
Βασικές ιδιότητες των ζεόλιθων

Ιδιότητα	
Κανάλια	0,22 – 0,80 nm
Κουιότητες	0,66 – 1,18 nm
Θερμική σταθερότητα	500 – 1000 °C
C.E.C. (cation exchange capacity)	Μέχρι και 400 cmol·kg ⁻¹

Κοιτάσματα φυσικών ζεόλιθων βρίσκονται σε όλο τον κόσμο και κυρίως στις Η.Π.Α., στην Αριζόνα, στην Καλιφόρνια, στη Νεβάδα, στο Νέο Μεξικό, στο Τέξας.^[5] Στην Ελλάδα οικονομικής σημασίας κοιτάσματα φυσικών ζεόλιθων έχουν εντοπιστεί στους Νομούς Έβρου και Ροδόπης καθώς και σε νησιά του Αιγαίου Πελάγους όπως η Σαντορίνη, η Σάμος και η Μήλος. Οι φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν βρεθεί στον Ελληνικό χώρο είναι κατά κύριο λόγο, ο κλινοπτιλόλιθος και ο μορντενίτης με αξιοσημείωτα ποσοστά καθαρότητας που κυμαίνονται από 23 έως 79 %. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα (C.E.C.) των ζεόλιθων είναι συνήθως της τάξης των 200 - 300 cmol kg⁻¹ ενώ για τους Ελληνικούς φυσικούς ζεόλιθους κυμαίνεται από 96 έως 216 cmol kg⁻¹.^[6]

* Χρήσεις

Οι ζεόλιθοι, φυσικοί και συνθετικοί, έχουν πολλές εφαρμογές σε διάφορους τομείς. Η μεγάλη ποικιλία στις χρήσεις τους από τη χρησιμοποίησή τους ως κατασκευαστικό και δομικό υλικό από την εποχή των Ρωμαίων, έως τη χρήση τους στη φαρμακευτική, την ιατρική, την κοσμητική, στη βιομηχανία ως καταλύτες αλλά και τη χρησιμοποίησή τους ως τεχνητό υπόστρωμα καλλιέργειας φυτών σε διαστημικούς σταθμούς όπως ο Ρωσικός MIR, έκαναν τους δημοσιογράφους της Κούβας, ένα μέρος με μεγάλα κοιτάσματα ζεόλιθου, να αναφέρουν τον ζεόλιθο ως τον Μαγικό Λίθο.^[7]

Ευρεία είναι και η χρήση των ζεόλιθων στη γεωργία και στην κτηνοτροφία, όπου χρησιμοποιούνται ως φορείς θρεπτικών για τα φυτά, και τα κτηνοτροφικά ζώα. Στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται ως καταλύτες. Η προσθήκη ζεόλιθων σε ζωοτροφές συμβάλλει επίσης στην απορρόφηση τοξικών ουσιών, που θεωρούνται βλαβερές για τα ζώα, ενώ η βασική δομή των ζεόλιθων είναι βιολογικά ουδέτερη.

Χρησιμοποίηση ζεόλιθων σε ενυδρεία επίσης, συμβάλλει στην απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων και τοξινών, που είναι επιβλαβείς για τους ιχθύες και συμβάλλει στη βελτίωση της ποιότητας του νερού στα ενυδρεία. Λόγω της ορυκτολογικής τους σύστασης αλλά και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους έχουν χρησιμοποιηθεί για την απορρόφηση αερίων, απομάκρυνση οσμών και χημικών ενώσεων, για τη βελτίωση υγροτοπικών συστημάτων, την αποσκλήρυνση υδάτων, για τη βελτίωση και τον καθαρισμό του πόσιμου νερού και του νερού άρδευσης, για την απομάκρυνση κατιόντων, βαρέων μετάλλων, αμμωνιακών ιόντων, και ραδιενεργών στοιχείων (Cs^+ , Sr^{2+}) από υγρά απόβλητα.^[8]

Χρησιμοποιούνται επίσης και για την αποκατάσταση εδαφών που έχουν ρυπανθεί από ραδιενεργά στοιχεία (Valcke και συν., 1997). Επιπλέον, οι φυσικοί ζεόλιθοι δεσμεύουν μέταλλα, και οργανικές ενώσεις από τα υδατικά τους διαλύματα. Το ποσοστό απομάκρυνσης μετάλλων και ραδιονουκλιδίων κυμαίνεται από 20 έως 99 %, ενώ αυτό των οργανικών ενώσεων από 30 έως 53 %. Επίσης, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία^{[6],[9]} οι φυσικοί ζεόλιθοι ρυθμίζουν το pH των υδάτων προς το ουδέτερο και με τη χρήση τους ως φυσικά φίλτρα επιτυγχάνεται ικανοποιητική μείωση των τιμών της αλατότητας, της συγκέντρωσης ολικών διαλυμένων στερεών και κατά συνέπεια και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε νερά άρδευσης.^[10]

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία^[11] η προσθήκη των φυσικών ζεόλιθων σε τεχνητούς υγροτόπους, σε μονάδες διαχείρισης υδάτων και σε αγροτικές καλλιέργειες, μπορεί να συμβάλλει θετικά στη βελτίωση της ποιότητας των υδάτων, στη μείωση της έκπλυσης ιχνοστοιχείων και μετακίνησης αυτών από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον, στη μετρίαση του προβλήματος του ευτροφισμού των υδάτων, καθώς επίσης στην εξοικονόμηση, έως και 50%, του ύδατος άρδευσης στις αγροτικές καλλιέργειες.

Όσον αφορά τα ανιόντα, ο φυσικός ζεόλιθος παρουσιάζει αμελητέα προσροφητική ικανότητα.

3.2.1 ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ $(\text{Ca,Mg,Na,K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})\cdot 20\text{H}_2\text{O}$

Υπάρχουν περίπου 50 είδη φυσικών ζεόλιθων. Ο πιο συνηθισμένος από αυτούς είναι ο κλινοπτιλόλιθος με χημικό τύπο $(\text{Ca,Mg,Na,K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})\cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Ο κλινοπτιλόλιθος μαζί με τον μορντενίτη είναι τα πιο συχνά είδη ζεόλιθων που συναντά κανείς στην Ελλάδα, με ποσοστό που κυμαίνεται από 23 έως 79%.^[6]

Διεθνώς απαντάται στην περιοχή των Νοτιοανατολικών Βαλκανίων (στα σύνορα μεταξύ Βουλγαρίας και Σερβίας), στη Ρωσία, στη Γαλλία, στις Η.Π.Α., στην περιοχή της Οκλαχόμα και της Καλιφόρνια καθώς και στην Κούβα.

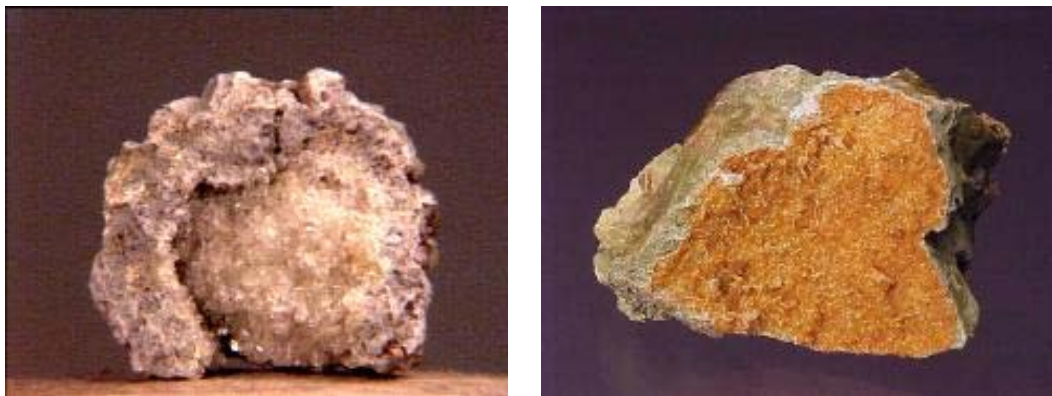
Ο κλινοπτιλόλιθος ανήκει στην οικογένεια του χεϋλανδίτη. Υπάρχουν ερευνητές οι οποίοι θεωρούν ότι τα δύο ορυκτά δεν θα έπρεπε να θεωρούνται ως διαφορετικά ορυκτά. Η διαφορά

τους έγκειται στο γεγονός ότι ο κλινοπτιλόλιθος είναι περισσότερο εμπλουτισμένος με κάλιο και ελαφρώς πιο πλούσιος σε πυρίτιο. Παρουσιάζει 16% περισσότερο κενό όγκο και οι πόροι του είναι 0,2nm μεγαλύτεροι από τον αναλκίμη, έναν άλλο συχνά απαντούμενο ζεόλιθο.

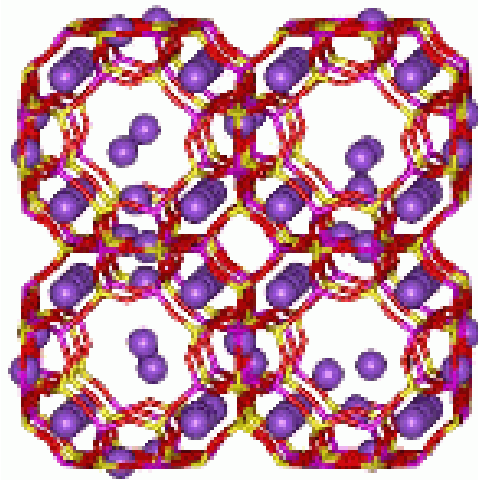
Μακροσκοπικά, το ορυκτό περιγράφεται ως μικρή, κοκκώδης, ομοιογενής, ελαφρώς πράσινη μάζα. Οι κρύσταλλοί του έχουν αιχμηρές ακμές και είναι τελείως καθαροί χωρίς ορατές προσμίξεις (Εικόνα 3.1.4). Οι κρύσταλλοί του αποτελούνται από τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με κοινά οξυγόνα, σχηματίζοντας τρισδιάστατους σχηματισμούς, με μικρούς και μεγάλους κενούς χώρους (κανάλια), χαρακτηριστικό της δομής των ζεόλιθων (Εικόνα 3.1.5).

Η αναλογία Si/Al στον κλινοπτιλόλιθο ποικίλει από 4 έως 5,3. Οι κενοί χώροι καταλαμβάνονται από μόρια νερού αλλά και από εναλλακτικά κατιόντα, κυρίως Na⁺, Ca²⁺, K⁺ τα οποία εναλλάσσονται εύκολα με κατιόντα του εξωτερικού διαλύματος.

Τα κύρια εναλλακτικά κατιόντα του κλινοπτιλόλιθου είναι το Na⁺ και το K⁺.^[12] Τα κανάλια του κλινοπτιλόλιθου έχουν μέγεθος από 0.44 – 0.72nm.^[13] Παρουσιάζει επίσης χημική σταθερότητα στους 600 - 800 °C ^[12] και η C.E.C. του είναι της τάξης των 200 cmol kg⁻¹. Η εκλεκτικότητα την οποία παρουσιάζει σε ορισμένα ιόντα είναι η ακόλουθη:



Εικόνα 3.1.4: Ορυκτό κλινοπτιλόλιθος



Εικόνα 3.1.5: Η κυψελωτή δομή του κλινοπτιλόλιθου

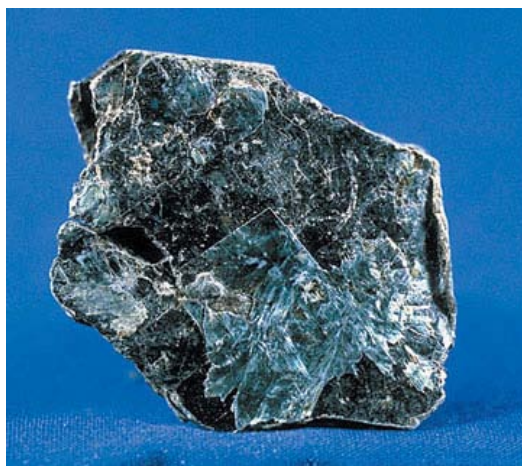
* Χρήσεις κλινοπτιλόλιθου

Ο κλινοπτιλόλιθος είναι τελείως ακίνδυνος, σύμφωνα με τοξικολογικές μελέτες, και έχει πολλές εφαρμογές. Όσον αφορά τις εφαρμογές του στη γεωργία και την κτηνοτροφία, έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων από γεωργικά και αστικά απόβλητα, αλλά και από το νερό άρδευσης και ύδρευσης, λόγω της δομής του, η οποία επιτρέπει στα αμμωνιακά ιόντα να εισέρχονται στα εσωτερικά του κανάλια. Επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από νερά άρδευσης και ύδρευσης, αλλά και από τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα. Χρησιμοποιείται επίσης σαν προσθετικό άζωτου σε εδάφη που είναι φτωχά σε άζωτο ταυτόχρονα με αζωτούχα λιπάσματα. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως εδαφοβελτιωτικό, εφόσον εκτός από N ελευθερώνει με αργό ρυθμό και τα κατιόντα που είναι δεσμευμένα στη δομή του, αλλά και για τη δέσμευση τοξικών στοιχείων και βαρέων μετάλλων, όπως στρόντιο, καίσιο, βάριο, χαλκός, ψευδάργυρος, νικέλιο. Στην κτηνοτροφία έχει χρησιμοποιηθεί ως συμπλήρωμα διατροφής ζώων, ως μέσο απομάκρυνσης της αμμωνίας από απόβλητα ζώων και ως μέσο περιορισμού των οσμών από κτηνοτροφικές εγκαταστάσεις.^[7]

Έχει αποδειχθεί ότι ο κλινοπτιλόλιθος, μετά από χημική μετατροπή του, μπορεί να προσροφήσει ανιόντα από υδατικά διαλύματα, όπως χρωμικά, αρσενικά, νιτρικά, θειικά και ιόντα σεληνίου αλλά και οργανικές ενώσεις.

3.3 ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ ^{[E1][E2][14][E4]}

Το όνομα βερμικουλίτης προέρχεται από το λατινικό “ Vermiculair, to breed worms”. Είναι λευκός μέχρι καστανός και προέρχεται από εξαλλοίωση μαρμαρυγιών (κυρίως βιοσίτη και φλογοσίτη) και χλωριτών. Αναλυτικότερα είναι αποσαθρωμένες μαρμαρυγίες στις οποίες τα ιόντα K^+ ανάμεσα στα μοριακά στρώματα αναπληρώνονται από κατιόντα Mg^{2+} και Fe^{2+} . Συνήθως βρίσκεται ενδοστρωματωμένος με άλλα φυλλοπυριτικά ορυκτά (πχ. μαρμαρυγίας/βερμικουλίτης μικτή φάση που είναι γνωστή ως υδροβιοσίτης, χλωρίτης/βερμικουλίτης, μικτή φάση γνωστή ως κορρενσίτης κλπ.).



Εικόνα 3.3.1: Ορυκτό Βερμικουλίτης

Έχει χημικό τύπο $(MgFe,Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$, και είναι μια 2:1 άργιλος, με την έννοια ότι έχει 2 τετραεδρικά φύλλα για κάθε ένα οκταεδρικό φύλλο.

Είναι μια περιορισμένης διόγκωσης άργιλος με μια μέτρια ικανότητα συστολής - διαστολής. Ο Βερμικουλίτης έχει μια υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων στα 100 - 150 meq/100g. Έχει την ιδιότητα να αυξάνει τον όγκο του (exfoliate) μέχρι και 100 φορές σε σχέση με τον αρχικό όταν το ορυκτό θερμαίνεται.

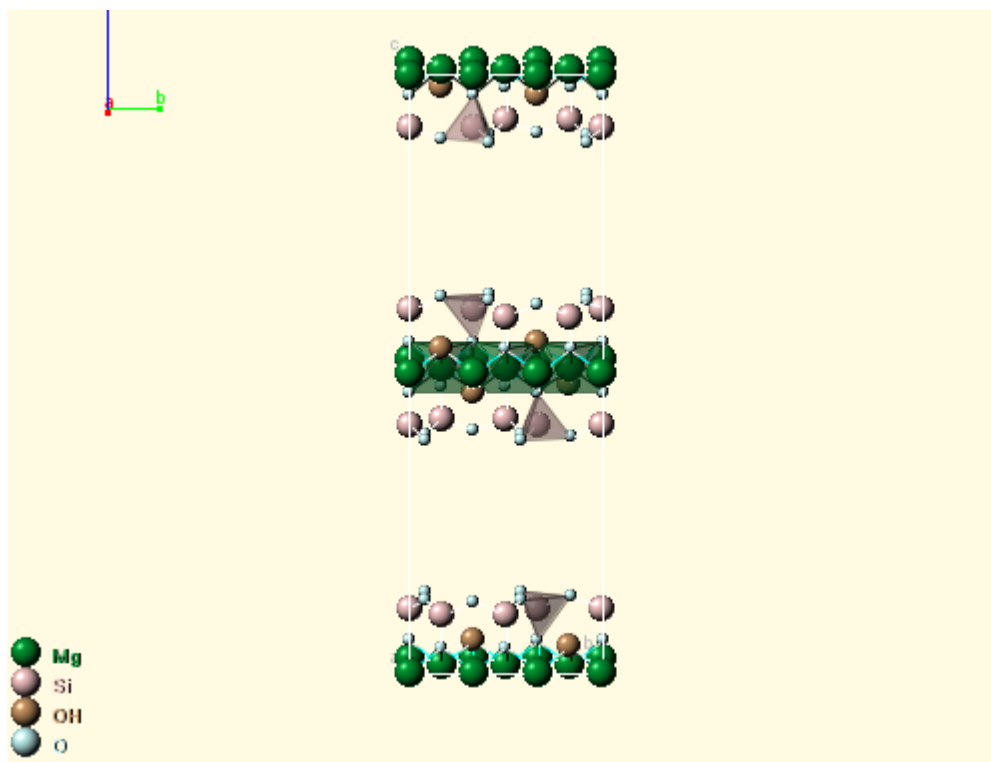
Ο βερμικουλίτης συναντάται παντού στον κόσμο αλλά τα σημαντικότερα σημεία εξόρυξης του σήμερα βρίσκονται στη Νότιο Αφρική, Κίνα, Ζιμπάμπουε, Βραζιλία και Η.Π.Α.

* Δομή

Στη δομή του έχει δύο τετράεδρα Si με ένα ενδιάμεσο φύλλο οκταέδρου Al. Στα οκτάεδρα Al υπάρχει ισόμορφη αντικατάσταση του Mg^{2+} από Al ή Fe^{2+} . Χαρακτηριστικό του βερμικουλίτη είναι ότι δεσμεύει ενδοστοιβαδικό K^+ και το καθιστά μη διαθέσιμο για τη θρέψη των φυτών.

Ο βερμικουλίτης αποτελείται από φύλλα τριοκταεδρικής μίκας (ή τάλκη) διαχωριζόμενα από στρώματα μορίων νερού, τα οποία καταλαμβάνουν ένα συγκεκριμένο χώρο της τάξης των 4,98 °Α, που είναι περίπου το πάχος δύο μορίων νερού.

Στη φυσική του μορφή, το ορυκτό αποτελείται από μια αλλοιωμένη μορφή μίκας και διπλά στρώματα νερού (Gruner).



Εικόνα 3.3.2: Δομή Βερμικουλίτη ^[18]


* Ιδιότητες

Ο βερμικουλίτης χαρακτηρίζεται από υψηλή ικανότητα ιοντοεναλλαγής, ενώ ο όγκος του είναι δυνατόν να αυξηθεί ως και 100 φορές σε σχέση με τον αρχικό του, όταν το ορυκτό θερμαίνεται.

Άλλες ιδιότητες του βερμικουλίτη είναι οι ακόλουθες:

1. Ειδικό βάρος 0.9-1.4 g/cm³, πορώδες 96%, pH 7-7.2
2. C.E.C. (ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων) αρκετά υψηλή (65-140meq/100g), που σημαίνει ότι μπορεί να αποθηκεύσει θρεπτικά στοιχεία
3. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε 1-2 καλλιεργητικές περιόδους
4. Αποστειρώνεται, αλλά αν χρειαστεί νέα αποστείρωση δεν είναι εύκολο να γίνει
5. Χρησιμοποιείται αμιγής σε σπορεία και σε τραπέζια ριζοβολίας μοσχευμάτων
6. Όταν χρησιμοποιηθεί μαζί με τύρφη και άμμο στα υποστρώματα μειώνει την απώλεια αζώτου, φωσφόρου και καλίου λόγω απορροής
7. Σε μίγμα με τύρφη παρέχει την δυνατότητα συγκράτησης και απόδοσης μεγάλων ποσοτήτων νερού (μέχρι και 35% του βάρους του νερού)

* **Χρήσεις Βερμικουλίτη**

 **Μη επεξεργασμένος βερμικουλίτης:**

Χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για τον καθαρισμό του νερού π.χ για την προσρόφηση τοξικών μετάλλων από αυτό όπως Pb, Zn, Cd.

 **Θερμικά επεξεργασμένος βερμικουλίτης:**

Χρησιμοποιείται σε ορισμένους τομείς της βιομηχανίας, στις οικοδομικές εργασίες, στη γεωργία και στο περιβάλλον. Παρασκευάζεται με έντονη θέρμανση στους 800oC, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται μια πολλαπλή διαστολή του όγκου του υλικού. Οι χρήσεις του εξαρτώνται απ' το μέγεθος των κόκκων του υλικού και κατά συνέπεια από το βαθμό μηχανικής άλεσης που έχει υποστεί αυτό, όπως:

- Σε μίγματα compost, ως προσροφητικό σε κτηνοτροφικές μονάδες, και για τη βελτίωση της δομής λασπωδών εδαφών
- Υλικό επώασης, στην προστασία των πετρελαιοαγωγών και σαν υλικό εσωτερικών επενδύσεων
- Μονωτικό υλικό
- Στην προστασία χαλύβδινων δοκών και γενικά σαν επίστρωση κατά της υγρασίας

- Σε διακοσμητικά γυψομάραμα
- Φίλτρο για τη δέσμευση ρύπων από βιομηχανικές και αγροτικές δραστηριότητες
- Διηλεκτρικό σε ηλεκτρικούς πίνακες
- Στα εκρηκτικά για τη μείωση της επικινδυνότητάς τους
- Πληρωτικό μέσο σε ελαστικά με λεία επιφάνεια, και σε ασφαλτοστρώσεις
- Για τη δημιουργία ιξώδους σε έλαια
- Πρόσθετο σε χαρτί χειροτεχνίας, κ.α^[E4]

3.4 ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ

Μπετονίτες καλούνται οι άργιλοι που περιέχουν το ορυκτό μοντμοριλλονίτη σε αναλογία άνω των 80 %. Η δομή τους μελετήθηκε το 1933 από τους Hoffman, Endell και Wilm και στη συνέχεια από τους Maegdefrau και Hoffman, Marshall και Hendricks.

Οι μπετονίτες είναι πλαστικές και κολλοειδείς, τόσο που μπορούν να προσροφούν μεγάλη ποσότητα νερού και φέρουν τη χαρακτηριστική ιδιότητα της αύξησης του αρχικού τους όγκου (διόγκωσης). Εξάλλου χαρακτηρίζονται πλουσιότερες σε MgO, όπως και σε αναλογία κολλοειδών (πάνω από 80%) ήτοι στον ορυκτό μοντμοριλλονίτη. Όταν η αναλογία του μοντμοριλλονίτη είναι κάτω του 80 % (συνήθως 60-80 %), τότε μιλάμε για μπεντονική άργιλο.



Εικόνα 3.4.1: Ορυκτό Μπεντονιτης

Οι μπεντονίτες διακρίνονται κυρίως σε δύο κατηγορίες:

- I. Μπεντονίτες διογκούμενους, δηλαδή τέτοιους οι οποίοι προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνονται μέχρι του 20πλάσιου του αρχικού όγκου τους ή σε περίσσιο νερό παραμένουν εν αιώρηση.
- II. Μπεντονίτες μη διογκούμενους, δηλαδή τέτοιους οι οποίοι προσροφούν μεν κατά τι περισσότερο νερό σε σχέση προς άλλες πλαστικές αργίλους, δεν διογκώνονται όμως σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν εντός του νερού ταχέως.

Μεταξύ αυτών των δύο κατηγοριών έχουμε στη φύση πολλές ενδιάμεσες μεταβατικές μορφές από τη μια κατηγορία στην άλλη. Η διαφορά τους έγκειται κυρίως στη σχέση των περιεχομένων οξειδίων του αργιλίου προς τα αλκάλια. Παρατηρήθηκε δηλαδή ότι η σχέση των αλκαλίων (K_2O+Na_2O) προς τα οξείδια του αργιλίου (Al_2O_3) αυξάνεται ή μειώνεται την ιδιότητα διόγκωσης των μπεντονιτών.

Όσο η περιεκτικότητα των αλκαλίων αυξάνεται, με αντίστοιχη βέβαια μείωση των οξειδίων αργιλίου, σιδήρου κλπ, τόσο εντονότερη γίνεται η ιδιότητα της διόγκωσης και αντιστρόφως. Για το λόγο αυτό οι διογκούμενοι μπεντονίτες καλούνται και νατριούχοι ή καλιούχοι.

Οι μπεντονίτες σχηματίζονται από εξαλλοίωση πλούσιων σε πυρίτιο ηφαιστειακών πετρωμάτων ή φεμικών ορυκτών όπως βιοτίτη, πιθανόν μετά την απόθεση τους σε θάλασσες ή λίμνες, καθώς και από αποσάθρωση τοφιτών. Οι περισσότερες αποθέσεις είναι νεότερες από 140 εκατ. χρόνια και έχουν δημιουργηθεί σε σχετικά μικρό βάθος. Τεράστιες αποθέσεις που έχουν προέλθει από τοφίτες πλούσιους σε ηφαιστειακό γυαλί, σχηματίζουν εκτεταμένους και συνεχείς στρωματογραφικούς ορίζοντες ή στρώματα πάχους αρκετών μέτρων.

Σήμερα, ο όρος μπεντονίτης χρησιμοποιείται με ευρύτερη έννοια στο εμπόριο, όπου αναφέρεται σε διάφορες αργιλικές αποθέσεις ποικίλου χρώματος που περιέχουν κυρίως σμηκτικά ορυκτά και παρουσιάζουν πολύ μεγάλη επιφανειακή έκταση, εξαιτίας του ελάχιστου μεγέθους των κόκκων τους. Χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να διογκώνονται στο νερό ή να λιώνουν και να ενεργοποιούνται από διάφορα οξέα.

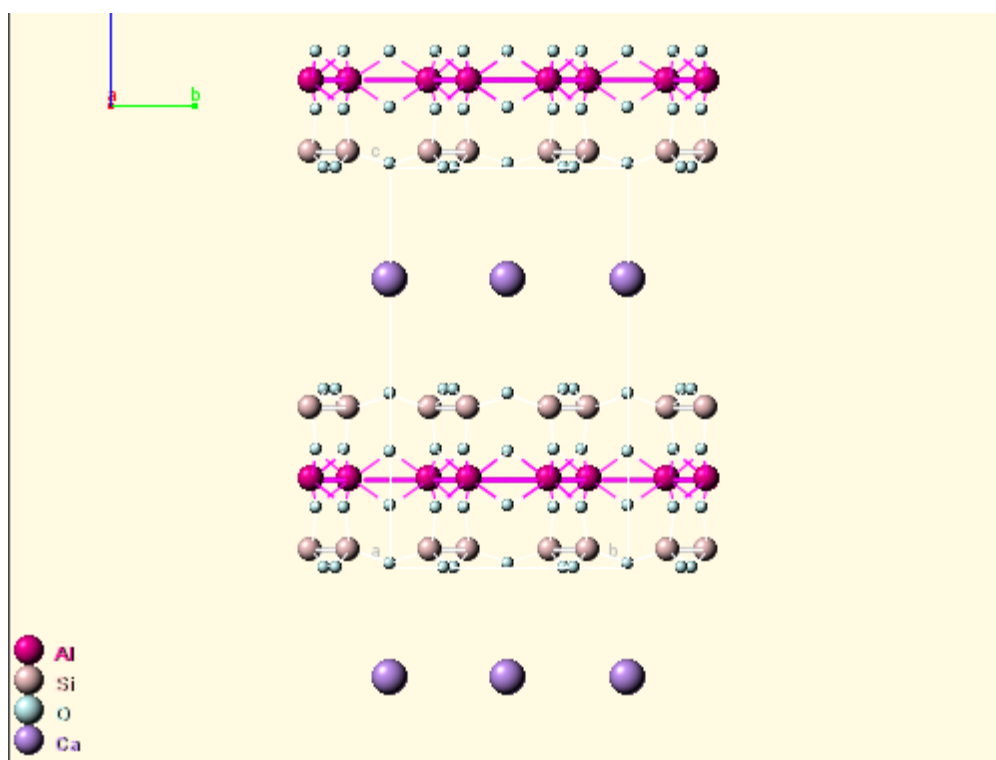
* Δομή

Ο τονίτης συντίθεται από μονάδες αποτελούμενες από δύο φύλλα τετραέδρων πυριτίου με ένα κεντρικό φύλλο οκταέδρων αργιλίου. Οι κορυφές όλων των τετραέδρων έχουν την ίδια διεύθυνση, προς το κέντρο της μονάδας.

Τα φύλλα των τετραέδρων και οκταέδρων συνδυάζονται έτσι ώστε οι κορυφές των τετραέδρων κάθε φύλλου SiO_4 και ένα από τα στρώματα υδροξυλίων του φύλλου οκταέδρων να

δημιουργούν ένα κοινό στρώμα. Τα άτομα που είναι κοινά στο στρώμα τετραέδρων και οκταέδρων μετατρέπονται σε O αντί OH. Τα στρώματα είναι συνεχόμενα προς τις -a και -b κατευθύνσεις, ενώ είναι προσκολλημένα το ένα πάνω στο άλλο προς την c κατεύθυνση. Το νερό και άλλα πολικά μόρια έχουν τη δυνατότητα να διεισδύσουν μεταξύ των στρωμάτων των μονάδων προκαλώντας τη διόγκωση του πλέγματος του μοντμοριλλονίτη προς τη -c κατεύθυνση.

Μεταξύ των μονάδων πυριτικών τετραέδρων εμφανίζονται εναλλάξιμα κατιόντα με αποτέλεσμα η διάσταση του -c άξονα του αφυδατωμένου μοντμοριλλονίτη να εξαρτάται από το μέγεθος του ενδιάμεσου στρώματος κατιόντων αυξανόμενη όσο αυξάνεται και το μέγεθος του κατιόντος.^[15]



Εικόνα 3.4.2: Δομή Μπεντονίτη^[18]

* Ιδιότητες

Στα βαθύτερα στρώματα, ο μπεντονίτης είναι κυανοπράσινος, στην επιφάνεια παρουσιάζεται κιτρινοπράσινος ή τεφρός και μετά από ξήρανση αποκτά ανοιχτόχρωμα χρώματα. Οι διογκούμενοι μπεντονίτες είναι πορώδεις, ενώ οι μη διογκούμενοι μοιάζουν με το δέρμα κροκόδειλου.

Ο μπεντονίτης, όταν βυθίζεται σε νερό ή άλλα υγρά, διασκορπίζεται σε κolloειδή τεμαχίδια μεγέθους 1-100 μm και διογκώνεται από 15 έως 30 φορές του αρχικού ξηρού βάρους του αυξάνοντας το ιξώδες και τη θιξοτροπία του υγρού. Έχει μεγάλη προσροφητική ικανότητα και η διόγκωση του είναι αναστρέψιμη. Αυτές οι ιδιότητες χρησιμοποιούνται στους πολφούς γεωτρήσεων για να προκαλέσουν αιώρηση των θρυμμάτων γεώτρησης και να δημιουργήσουν αδιαπέραστο επικάλυμμα στα τοιχώματα των γεωτρήσεων, εμποδίζοντας έτσι τη μετανάστευση υγρών ή αερίων.

Ο μπεντονίτης μπορεί να αποτελεί το 2-5% κ.β. ενός υδάτινου πολφού γεώτρησης που χρησιμοποιείται σε γεωτρήσεις μικρού έως μέσου βάθους. Όμως, για γεωτρήσεις μεγάλου βάθους (υψηλότερες θερμοκρασίες) και μεγάλης κλίσης, χρησιμοποιείται φυσικός ή συνθετικός μπεντονίτης σε αναλογία 1-2% κ.β. για την παρασκευή ελαιοπολφού γεώτρησης.

Ο μπεντονίτης είναι το φθηνότερο όλων των υλικών ξήρανσης και είναι πολύ αποτελεσματικός σε θερμοκρασίες μικρότερες από 50°C προσροφώντας υδατμούς μέχρι 40% του βάρους του σε υγρασία 100%.^[17] [E4][15]

* Χρήσεις μπεντονίτη

Ο ακατέργαστος ή κατεργασμένος ασβεστούχος μπεντονίτης είναι σημαντικός για τις ισχυρές προσροφητικές του ικανότητες. Ορισμένες χρήσεις του αναφέρονται ακολούθως:

1. Προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών σε διάφορες διεργασίες και σαν προσροφητικό πρόσθετο σε προϊόντα
2. Συνδετικό υλικό
3. Καταλύτης
4. Σταθεροποιητικό εδάφους και πηγή αποθήκευσης θρεπτικών συστατικών και υγρασίας
5. Στεγανοποίηση των χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων όσο και για την ταφή ραδιενεργών αποβλήτων
6. Κατεργασία υδάτων και βιομηχανικών αποβλήτων για απορρόφηση βαρέων μετάλλων και/η οργανικών ρυπαντών

Επίσης, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται για πολφούς γεωτρήσεων στην έρευνα και παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου, στην παρασκευή αντιόξινων δισκίων ή εκδόχων

φαρμακευτικών προϊόντων, αποξεστικών καθαριστικών, υλικών ξήρανσης ή πήκτωσης και προϊόντων σωματικής περιποίησης.

Είναι το φθηνότερο όλων των υλικών ξήρανσης και είναι πολύ αποτελεσματικός σε θερμοκρασίες μικρότερες από 50°C, προσροφώντας υδατμούς μέχρι 40% του βάρους του σε υγρασία 100%. [17] [E4]

3.5 ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ

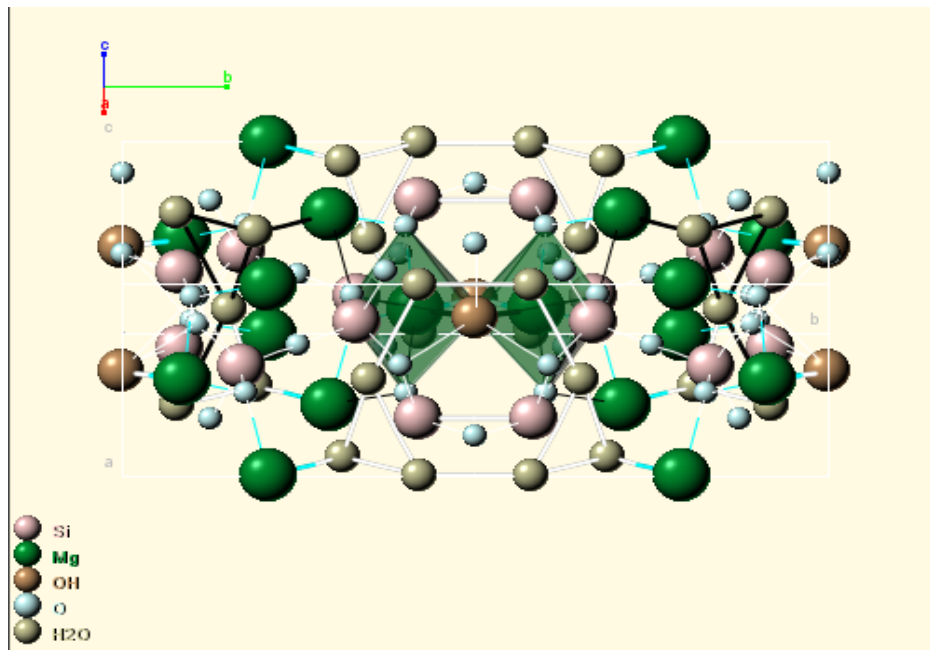
Ο ατταπουλγίτης είναι ένα μαγνησιούχο πυριτικό ορυκτό. Χαρακτηρίζεται από μια σύνθετη σύσταση πλούσια σε πυριτικά άλατα μαγνησίου και αργιλίου με ιδιαίτερα ανοικτή δομή και επιμήκεις κρυστάλλους και εμφανίζεται συνήθως με ινώδη-επιμήκη μορφή. Ο ατταπουλγίτης είναι ένα ένυδρο αργιλοπυριτικό υλικό με θεωρητικό χημικό τύπο: $Mg_{1.5}Al_{0.5}Si_4O_{10}(OH) \cdot 4(H_2O)$, όπου το μαγνήσιο έχει μερικώς αντικατασταθεί από μαγνήσιο ή και από σίδηρο. Εμφανίζεται στη φύση μαζί με τον σεπιόλιθος και ανήκει στην ομάδα των χορμιτών. Πολλές φορές για τον ατταπουλγίτη χρησιμοποιείται και ο όρος παλυγκοσκίτης.



Εικόνα 3.5.1: Ορυκτό Ατταπουλγίτης

Απαντάται σε έναν τύπο αργιλικού εδάφους και σχηματίζεται κάτω από ειδικές συνθήκες με παρουσία διαλυμάτων πλούσιων σε Mg όπως είναι οι πυθμένες των αλμυρών λιμνών ή από την αποσάθρωση σερπεντινικών πετρωμάτων. Σε μικρές ποσότητες βρίσκονται σε σύγχρονους θαλάσσιους πηλόλιθους που συνδέονται με ηφαιστειακή δραστηριότητα. Και τα παγκόσμια αποθέματα για τον ατταπουλγίτη είναι 3 εκατ. Τόνοι. [15] [E5]

* Δομή



Εικόνα 3.5.2: Δομή Ατταπουλγίτη^[18]

* Ιδιότητες – Χρήσεις Ατταπουλγίτη

Ο ατταπουλγίτης είναι αργιλικό ορυκτό με δομή τύπου-αλυσίδας (σχηματίζοντας βελονοειδείς ή ελασματοειδείς κρυστάλλους) μάλλον παρά λεπιδοειδείς (μπεντονίτης) ή πλακώδεις (καολίνης). Έτσι, όταν διασπείρεται, οι βελονοειδείς-ελασματοειδείς κρύσταλλοι (1μm μήκος, 0,01μm πλάτος) είναι αδρανείς και δεν διογκώνονται, αλλά σχηματίζουν ένα τυχαίας διάταξης δικτυωτό πλέγμα παγιδεύοντας υγρά και παρέχοντας πυκνωτικές, ανασταλτικές και θιξοτροπικές (κολλοειδείς) ιδιότητες. Αυτή η ιδιότητά τους έχει εφαρμογή σε χρώματα, καλλυντικά, υγρά καθαριστικά/απορρυπαντικά και σαμπουάν, καλαφατιστικά και σφραγιστικά υλικά, ειδικές (flexographic) μελάνες, στιλβωτικά και συγκολλητικά.

Αντίθετα προς το Na-μπεντονίτη, ο ατταπουλγίτης δεν κροκιδώνεται από ηλεκτρολύτες και είναι σταθερός σε υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να είναι κατάλληλος για χρήση ως πολφοί γεώτρησης όταν το νερό είναι πλούσιο σε άλατα ή ακόμη και σε γεωτρήσεις γεωθερμικών πηγών.

Ο ατταπουλγίτης έχει μια εξαιρετική πορώδης δομή και το χαλαρά συγκροτημένο νερό του μπορεί να απομακρυνθεί διαμέσου θέρμανσης, κατά συνέπεια αυξάνονται οι προσροφητικές

ιδιότητες του με άμεση εφαρμογή στην προσρόφηση ακαθαρσιών ζώων (cat litters), ως υλικό καθαρισμού χυμένου λαδιού, ως φορέας υγρών και ως συνεκτικό μέσο ζωοτροφών.

Υπάρχει μία γενική σειρά για την ικανότητα προσρόφησης του ατταπουλγίτη που είναι: νερό > αλκοόλες > οξέα > αλδεΐδες > κετόνες > n-ολιφίνες > φυσικοί εστέρες > αρωματικές ενώσεις > κυκλοπαραφίνες > παραφίνες [αποχρωματιστικά λάδια].^[15]

3.6 ΠΕΡΛΙΤΗΣ

Ο περλίτης είναι ένα άμορφο ηφαιστειακό γυαλί που περιλαμβάνει στη μάζα του, σε σχετικά υψηλή περιεκτικότητα, κρυσταλλικό νερό. Βρίσκεται στη φύση και έχει την ασυνήθιστη ιδιότητα να διογκώνεται όταν βρεθεί σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία 800-1000 °C.



Εικόνα 3.6.1: Ορυκτό Περλίτης

Όταν φτάσει τους 800-1000 °C ο περλίτης μαλακώνει (δεδομένου ότι είναι γυαλί) και το κρυσταλλικό νερό, το οποίο είναι παγιδευμένο στην δομή του, διαφεύγει και αυτό δημιουργεί τη διόγκωση του υλικού από 10 έως 20 φορές με αντίστοιχη ελάττωση του ειδικού βάρους του αποκτώντας έτσι ξεχωριστές ιδιότητες θερμικής και ηχητικής μόνωσης, ενώ παράλληλα γίνεται εξαιρετικά πορώδης.

Ο διογκωμένος περλίτης έχει εκτυφλωτικό λευκό χρώμα(Εικόνα 3.6.2), λόγω της ανακλαστικότητας των παγιδευμένων φυσαλίδων. Η φαινόμενη πυκνότητα του μη διογκωμένου περλίτη είναι περίπου 1100 kg/m³ (1,1 g/cm³). Αντίστοιχα η φαινόμενη πυκνότητα του διογκωμένου περλίτη είναι μεταξύ των τιμών 30–150 kg/m³.^[16]



Εικόνα 3.6.2: Διογκωμένος Περλίτης

* Χρήσεις

Λόγω της χαμηλής φαινόμενης πυκνότητας του διογκωμένου περλίτη, έχουν αναπτυχθεί πολλές εμπορικές εφαρμογές του. Σε οικοδομικούς και παρασκευαστικούς κλάδους χρησιμοποιείται σε ελαφροβαρή κονιάματα, μονωτικά υλικά, θερμο-ηχομονωτικές πλάκες οροφής και ως βοηθητικό υλικό φίλτρων. Στην φυτοκομία κάνει τα φυτοχώματα πιο χαλαρά, επιτρέποντας την είσοδο του αέρα, ενώ έχει αρκετά καλή κατακράτηση νερού. Είναι ιδανικό μέσο για υδροπονικές καλλιέργειες. Όταν χρησιμοποιείται ως πρόσθετο βοηθά στην μείωση των υδάτινων απωλειών και την ενίσχυση του συμπαγούς του εδάφους. Ο περλίτης χρησιμοποιείται επίσης σε χυτήρια και σε κρουγενικές μονώσεις ως ελαφρό αδρανές στα κονιάματα (πυροπροστασία) και στα κεραμικά ως πρόσθετο αργίλου. Χρησιμοποιείται και στην βιομηχανία εκρηκτικών.^[E6]

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (3^ο Κεφαλαίου)

1. Μαργαρίτα Μπεάζη – Κατσιώτη, «Ειδικά Κεφάλαια Ανόργανης Χημείας», Ε.Μ.Π. Αθήνα 2007, σελ. 53 – 73.
2. Gottardi, G. and E. Galli, 1985. Natural Zeolites. Springer-Verlag (ed), Berlin.
3. Marcus, B. K. and W. E. Cornier, 1999. Going green with zeolites. Chemical Engineering Progress, June 1999. <http://www.aiche.org>.
4. Meier, W.M. and D.H. Olson, 1987. Atlas of zeolite structure types. Butterworths (ed). London.
5. Virta, R. L., 1998. Zeolites. Zeolites-1998: 1-3.
6. Φιλιππίδης, Α. και Α. Κασώλη-Φουρναράκη. 2000. «Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεόλιθων στην ανάπλαση λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου», σελ., 506-515. Πρακτικά 1ου Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλογίας και Γεωχημείας, Ε.Γ.Ε., 12-13 Φεβρουαρίου 2000, Κοζάνη.
7. Mumpton, F. A., 1999, "La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry", Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 96: 3463-3470.
8. Mercer, B.W. and L.L.Ames. 1978. "Zeolite ion exchange in radioactive and municipal wastewater treatment". p. 451-462. In Sand, L.B., Mumpton, F.A. (ed.), "Natural Zeolites: Occurrence, Properties", Use. Pergamon Press, Oxford.
9. Misaelides, P., A. Godelitsas, and A. Filippidis. 1995, "The use of zeoliferous rocks from Metaxades-Thrace, Greece, for the removal of caesium from aqueous solutions", Fresenius Environmental Bulletin 4: 227-231.
10. Μαρκόπουλος, Θ. και Γ Τριανταφύλλου, 2003. «Αξιολόγηση ζεολιθικών τόφων με στόχο την αποσκλήρυνση νερών». Πρακτικά 4ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Πάτρα 29-31 Μαΐου 2003.
11. Φιλιππίδης, Α., Α. Κασώλη-Φουρναράκη, Δ. Χαριστός, και Α. Τσιραμπίδης. 1997. «Οι Ελληνικοί ζεόλιθοι ως μέσο απομάκρυνσης από το νερό ιχνοστοιχείων και ρύθμισης του pH», σελ. 539-546. Πρακτικά 4ου Υδρογεωλογικού Συνεδρίου, 14-16 Νοεμβρίου 1997, Θεσσαλονίκη.
12. Kowalezyk, P., M. Sprynskyy, A.P. Terzyk, M. Lebedynets, J. Namiensnik and B. Buszewski, 2006. "Porous structure of natural and modified clinoptilolites". Journal of Colloid and Interface Science, 297: 77-85.

13. Haggerty, G. M. and R.S. Bowman, 1994. "Sorption of chromate and other inorganic anions by organozeolite". Environ. Sci. Technol., 28: 452-458
14. Τσιραμπίδης, Α., «Πετρολογία Ιζηματογενών Πετρωμάτων», Υπερ. Δημοσίουμάτων Α.Π.Θ, 2006 σελ.261
15. Lagaly G., 1995. Surface and interlayer reactions: bentonites as adsorbents. P 137-144.
16. In Churchman, G.J., Fitzpatrick, R.W., Eggleton R.A. Clays Controlling the Environment. Proceedings of the 10th International Clay Conference, Adelaide, Australia. CSIRO Publishing, Melbourne .
17. G.V.Tsitsishvili, In: Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S.Sherry (editors), Akademiai Kiado, Budapest, pag.367 (1988)
18. Π. Πασχαλάκης «Χρήση Φυσικών και Τροποποιημένων Ορυκτών για την Απομάκρυνση Χρωμικών Ανιόντων από Υδατικά Διαλύματα», Διπλωματική Εργασία Ε.Μ.Π.

Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία [Ε]

1. <http://www.metal.ntua.gr>
2. <http://en.wikipedia.org/wiki/Vermiculite>
3. www.metal.ntua.gr/uploads/3472/429/13_zeolithoi.ppt
4. http://www.uest.gr/pythagoras/downloads/Piritika_orkta.pdf
5. <http://www.supmat.com/download/BASF/Attapulgate%20Final%2011.15.2007.pdf>
6. <http://en.wikipedia.org/wiki/Perlite>
7. <http://people.physics.anu.edu.au/~sth110/wal12.gif>
8. <http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/sbu.gif>
9. http://healandliveagain.com/images/zeolite_cage.gif
10. http://www.metal.ntua.gr/index.pl/mineralogy_page10

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

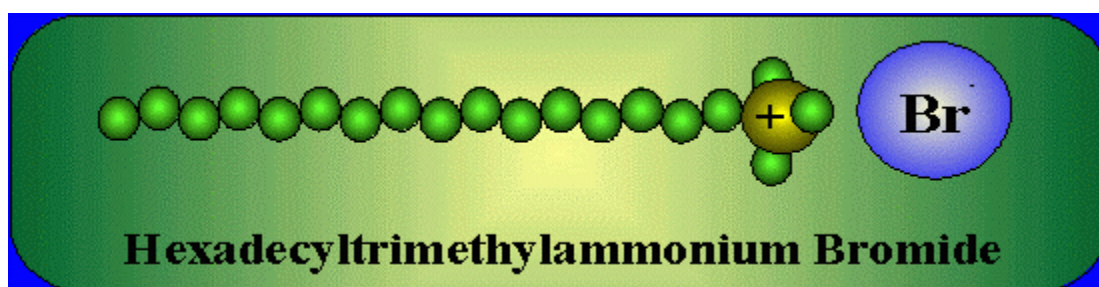
Το Cr(VI) συναντάται στα υδατικά διαλύματα με τη μορφή ανιόντων (CrO_4^{2-} - χρωμικό, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - διχρωμικό και HCrO_4^- - όξινο χρωμικό ανιόν), έτσι δεν είναι δυνατή η αποτελεσματική απομάκρυνσή τους μέσω ιοντοεναλλαγής από φυσικά ορυκτά των οποίων το επιφανειακό φορτίο είναι και αυτό αρνητικό. Έτσι λοιπόν τα ορυκτά που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα, θα πρέπει πρώτα, να υποστούν τροποποίηση του επιφανειακού τους φορτίου. Η τροποποίηση του επιφανειακού φορτίου, των φυσικών ορυκτών, μπορεί να γίνει με την βοήθεια κάποιας οργανικής ουσίας όπως το HDTMA-Br δεκαέξυλο-τριμέθυλο-αμμωνιοβρωμίδιο.

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναλυτική περιγραφή του μηχανισμού τροποποίησης και αλλαγής του εξωτερικού φορτίου των προσροφητικών ορυκτών και κυρίως του ζεόλιθου αφού σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία είναι το ορυκτό με το οποίο ασχολούνται οι περισσότερες μελέτες. Επίσης γίνεται αναφορά και στον μηχανισμό απομάκρυνσης ανιόντων από υδατικά συστήματα με τη χρήση τροποποιημένου φυσικού ζεόλιθου και η χρήση του ως μέσο απορρύπανσης των υδάτων.

4.2 ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΚΑΙ ΑΛΛΑΓΗ ΤΟΥ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟΥ ΤΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ

Όπως προαναφέρθηκε, στα τετράεδρα Si των ζεόλιθων γίνεται ισόμορφη υποκατάσταση του Si^{4+} από Al^{3+} και έτσι οι ζεόλιθοι αποκτούν αρνητικό φορτίο. Το επιφανειακό αυτό φορτίο εξισορροπείται από κατιόντα (κυρίως Na^+ , K^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+}), τα οποία μπορούν να ανταλλαχθούν με κατιόντα του περιβάλλοντος εδαφικού διαλύματος, ενώ τα ανιόντα απωθούνται^[1]. Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να προσροφήσουν ανιόντα, μόνο εφόσον αποκτήσουν θετικό φορτίο στην εξωτερική τους επιφάνεια. Η τροποποίηση του επιφανειακού τους φορτίου γίνεται με την προσρόφηση ανόργανων ενώσεων όπως το $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ^[2], οργανικών τασιενεργών ενώσεων, όπως αμίνες για παράδειγμα η ολεϋλαμίνη $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$ ^[3]^[4], και τα άλατα των τεταρτοταγών αμινών με αλογόνα, όπως για παράδειγμα το HDTMA-Cl^[5]^[6]^[7], το HDTMA- H_2SO_4 ^[2], και κυρίως το HDTMA-Br^[8]^[5]^[1]. Το HDTMA-Br έχει βρεθεί πως μπορεί να τροποποιήσει το σύνολο του αρνητικού επιφανειακού φορτίου του ζεόλιθου σε σχέση με το HDTMA- H_2SO_4 . Επίσης, ο ζεόλιθος παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα για αυτό σε σχέση με τα HDTMA-Cl και HDTMA- H_2SO_4 ^[9].

Οι τεταρτοταγείς αμίνες, είναι συνήθως ευδιάλυτα οργανικά μόρια, με υδρόφοβες και υδρόφιλες ιδιότητες. Έχουν ένα θετικά φορτισμένο άκρο και μια μεγάλη ανθρακική αλυσίδα. Οι διαστάσεις τους είναι μεγαλύτερες από αυτές των καναλιών του ζεόλιθου με αποτέλεσμα να μην έχουν τη δυνατότητα να εισέλθουν στο εσωτερικό τους και η προσρόφησή τους να περιορίζεται μόνο στην εξωτερική επιφάνεια του ζεόλιθου. Συνήθως, για την τροποποίηση του εξωτερικού φορτίου του ζεόλιθου χρησιμοποιείται άλας Br⁻ ή Cl⁻ της τεταρτοταγούς αμίνης HDTMA (δεκαεξυλο-τριμεθυλ-αμίνη, C₁₉H₄₂N⁺), της οποίας το θετικά φορτισμένο άκρο συνδέεται με 16 άτομα C σχηματίζοντας μια μακριά ανθρακική αλυσίδα (Εικόνα 4.2.1). Έχει αποδειχθεί πως όσο πιο μακριά είναι η ανθρακική αλυσίδα τόσο πιο σταθερά συγκρατείται η τεταρτοταγής αμίνη στην επιφάνεια του ζεόλιθου [5].



Εικόνα 4.2.1: Το μόριο HDTMA-Br (Δεκαέξυλο-τριμέθυλο-αμμωνιοβρωμίδιο) [51]

Συγκεκριμένα, όταν το οργανικό μόριο έλθει σε επαφή με το ζεόλιθο, σε ποσότητα ισοδύναμη ή μικρότερη με την εξωτερική εναλλακτική ικανότητα κατιόντων (E.C.E.C.) του, τα κατιόντα της εξωτερικής επιφάνειας του ζεόλιθου ανταλλάσσονται με το υδρόφιλο θετικά φορτισμένο άκρο του, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μονομοριακού στρώματος οργανικών μορίων στην επιφάνεια του ζεόλιθου και το φορτίο του ζεόλιθου από αρνητικό μετατρέπεται σε ουδέτερο (Εικόνα 4.2.2).



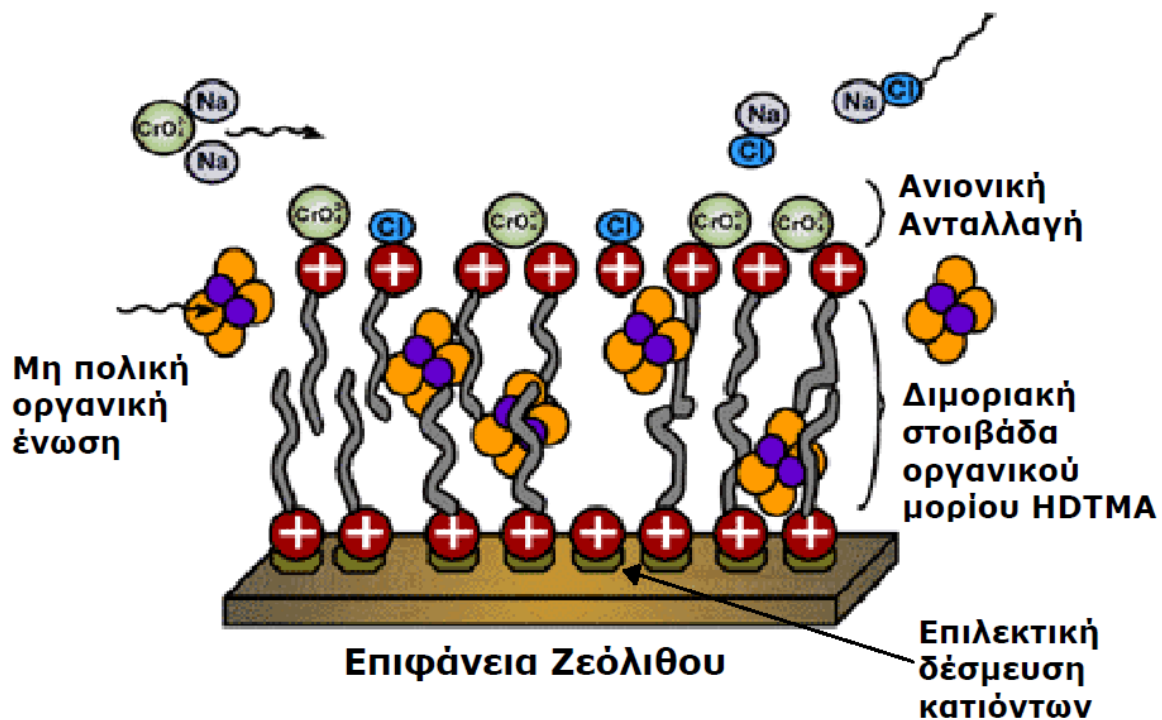
Εικόνα 4.2.2: Μηχανισμός σχηματισμού μονομοριακού στρώματος HDTMA⁺ στην επιφάνεια του ζεόλιθου [8]

Εάν η ποσότητα του οργανικού μορίου είναι μεγαλύτερη της εξωτερικής εναλλακτικής ικανότητα κατιόντων (E.C.E.C.) του ζεόλιθου, το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός διμοριακής στοιβάδας οργανικών μορίων στην επιφάνεια του ζεόλιθου και η μετατροπή του εξωτερικού φορτίου του σε θετικό. Αυτό συμβαίνει γιατί το υδρόφοβο τμήμα του οργανικού μορίου συνδέεται με δυνάμεις Van der Waals με τα μόρια του πρώτου στρώματος και το υδρόφιλο, θετικά φορτισμένο άκρο του είναι ελεύθερο (Εικόνα 4.2.3) [8].



Εικόνα 4.2.3.: Μηχανισμός σχηματισμού διμοριακής στοιβάδας HDTMA⁺ στην επιφάνεια του ζεόλιθου [8]

Η μονομοριακή στοιβάδα οργανικών μορίων συγκρατείται πιο ισχυρά στο ζεόλιθο λόγω των ισχυρότερων ιοντικών δεσμών μεταξύ αυτής και του αρνητικού φορτίου του ζεόλιθου σε σύγκριση με τους δεσμούς Van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου μονομοριακού στρώματος [8],[11]. Παρόλα αυτά, η διμοριακή στοιβάδα οργανικών μορίων, παρουσιάζει και αυτή μεγάλη αντοχή στην έκπλυση με υδατικά και με οργανικά διαλύματα και μόνο ένα μικρό ποσοστό των οργανικών μορίων απομακρύνονται με την έκπλυση. Ποσότητα οργανικού μορίου μεγαλύτερη από τη διπλάσια εξωτερική ικανότητα ανταλλαγής του ζεόλιθου συγκρατείται με χαλαρούς δεσμούς στην επιφάνειά του σχηματίζοντας συσσωματώματα οργανικών μορίων, τα οποία και απομακρύνονται εύκολα [8]. Σύμφωνα με τα προηγούμενα, με τη χρήση αλάτων τεταρτοταγών αμινών με αλογόνα π.χ. HDTMA - Br, σε συγκέντρωση μεγαλύτερη της εξωτερικής εναλλακτικής ικανότητας κατιόντων (E.C.E.C.) του ζεόλιθου, τροποποιείται το επιφανειακό φορτίο του ζεόλιθου από αρνητικό σε θετικό. Με τον τρόπο αυτό ο ζεόλιθος αποκτά την ικανότητα να συγκρατεί ανιόντα στην εξωτερική του επιφάνεια. Επίσης αποκτά την ικανότητα να συγκρατεί μη πολικές οργανικές ενώσεις στις ανθρακικές αλυσίδες των δύο μονομοριακών στρωμάτων που δημιουργούν οι τεταρτοταγείς αμίνες στην επιφάνειά του. Επιπλέον, διατηρεί και ένα μέρος της ικανότητάς του να συγκρατεί κατιόντα στις εξωτερικές θέσεις ανταλλαγής, των οποίων το φορτίο δεν τροποποιήθηκε, καθώς επίσης και μη πολικές ενώσεις, μόρια και κατιόντα στα κανάλια που αναπτύσσονται στη δομή του (Εικόνα 4.2.4) [1].



Εικόνα 4.2.4: Προσρόφηση κατιόντων, ανιόντων και μη πολικών οργανικών ενώσεων σε χημικά τροποποιημένο ζεόλιθο ^[1]

Οι δυνάμεις που συμμετέχουν στο παραπάνω προσροφητικό μοντέλο είναι:

- 1) ηλεκτροστατικής φύσεως μεταξύ της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας του ζεόλιθου και των θετικά φορτισμένων μορίων HDTMA
- 2) δυνάμεις Van Der Waals μεταξύ των ανθρακικών αλυσίδων του 1^{ου} και 2^{ου} μονομοριακού στρώματος HDTMA
- 3) δυνάμεις ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ των θετικά φορτισμένων μορίων του 2^{ου} μονομοριακού στρώματος και των ανιόντων του διαλύματος
- 4) δυνάμεις Van Der Waals μεταξύ μη πολικών οργανικών μορίων με το υδρόφοβο τμήμα των οργανικών μορίων της διμοριακής στοιβάδας,
- 5) ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ των θετικά φορτισμένων υδρόφιλων τμημάτων των οργανικών μορίων της διμοριακής στοιβάδας και
- 6) δυνάμεις ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ του αρνητικού φορτίου της επιφάνειας του ζεόλιθου και των ανιόντων εξουδετέρωσης ^[9].

Από τα προηγούμενα προκύπτει ότι ο επιφανειακά τροποποιημένος ζεόλιθος παρουσιάζει προσροφητικές ικανότητες που λίγα υλικά μπορούν να έχουν. Παρουσιάζει την ικανότητα να προσροφά ανιονικής και κατιονικής μορφής ρύπους αλλά και ρύπους που δεν εμφανίζουν

φορτίο. Σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος παρασκευής του (450\$/tn) ^[1] μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποδοτικά για την εξυγίανση αρδευτικού και πόσιμου νερού, αστικών, γεωργικών και βιομηχανικών αποβλήτων, υδάτων του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα, υγροτόπων καθώς επίσης και υδάτινων όγκων που λειτουργούν ως φυσικοί αποδέκτες υδάτων επιβαρημένων με ρυπαντικά στοιχεία διαφόρων μορφών.

4.3 Ο ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΣ ΦΥΣΙΚΟΣ ΖΕΟΛΙΘΟΣ ΩΣ ΜΕΣΟ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ Η ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΩΣ ΜΕΣΟ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

Οι ιδιότητες που αποκτά ο φυσικός ζεόλιθος με τη χημική τροποποίηση του επιφανειακού του φορτίου τον καθιστούν ένα υλικό που παρουσιάζει σημαντικές ικανότητες να απομακρύνει ανιόντα, από το νερό άρδευσης και ύδρευσης, από άλλα υδατικά συστήματα καθώς και από το εδαφικό διάλυμα.. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, έχει πραγματοποιηθεί διεξοδική έρευνα όσον αφορά τους παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση και συγκράτηση ορισμένων ανιόντων σε τροποποιημένο φυσικό ζεόλιθο και τη χρήση του ως μέσο απορρύπανσης υδάτων από ανιονικής μορφής ρύπους.

Συγκεκριμένα, ο τροποποιημένος με HDTMA-Br ζεόλιθος παρουσιάζει σημαντική ικανότητα να προσροφά και να συγκρατεί νιτρικά NO_3^- , θειικά SO_4^{2-} και χρωμικά ανιόντα CrO_4^{2-} . Παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση νιτρικών ιόντων είναι μεγαλύτερη αυτής των χρωμικών και θειικών, ενώ η προσρόφηση των χρωμικών μειώνεται με την παρουσία νιτρικών και θειικών ανιόντων ^[5]. Επίσης, η προσρόφηση χρωμικών ανιόντων βρέθηκε ότι είναι μεγαλύτερη όταν η τροποποίηση του ζεόλιθου πραγματοποιήθηκε με συγκέντρωση του οργανικού μορίου ίση και όχι διπλάσια με την εξωτερική εναλλακτική ικανότητα κατιόντων του ζεόλιθου ^[8], γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με τα ευρήματα άλλων ερευνητών που κατέληξαν ότι η προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων σε φυσικό τροποποιημένο ζεόλιθο είναι μεγαλύτερη όταν η τροποποίηση πραγματοποιηθεί με συγκέντρωση του οργανικού μορίου διπλάσια της εξωτερικής εναλλακτικής ικανότητας κατιόντων του ζεόλιθου ^{[5],[11]}. Συγκεκριμένα για τα χρωμικά ανιόντα παρατηρήθηκε πως με την αύξηση του pH και της ιονικής ισχύος του εξωτερικού διαλύματος μειώνεται σημαντικά η δέσμευση χρωμίου στον επιφανειακά τροποποιημένο ζεόλιθο ^[13], ενώ με τη μείωση του μεγέθους των τεμαχιδίων του ζεόλιθου αυξάνεται ^[16]. Οι παραπάνω ερευνητές^{[13],[16]} αλλά και οι Li και συν. (2003) ^[12], συμπέραναν ότι ο μηχανισμός συγκράτησης των χρωμικών ανιόντων στον τροποποιημένο ζεόλιθο είναι ο μηχανισμός της ανιονικής ανταλλαγής.

Όσον αφορά τα νιτρικά ανιόντα, αυτά προσροφούνται σε μεγάλο βαθμό στον επιφανειακά τροποποιημένο ζεόλιθο του οποίου η ικανότητα να προσροφά τα νιτρικά ανιόντα βρέθηκε όμοια ή διπλάσια αυτής των όξινων εδαφών. Ο μηχανισμός προσρόφησης τους στον επιφανειακά τροποποιημένο ζεόλιθο είναι ο μηχανισμός της ανιονικής ανταλλαγής. Η

εκρόφησή τους, η οποία είναι εντονότερη σε ουδέτερο pH και με την παρουσία ανιόντων Cl⁻ στο εξωτερικό διάλυμα, γίνεται με πολύ αργό ρυθμό. Το ποσοστό της συγκέντρωσης των νιτρικών ανιόντων που εκροφάται μπορεί να φτάσει το 60 – 70 % της προσροφημένης συγκέντρωσης. Το μεγάλο ποσοστό εκρόφησης και ο αργός ρυθμός απελευθέρωσης των νιτρικών ανιόντων από τον τροποποιημένο ζεόλιθο τον καθιστούν ένα υλικό, που εκτός από τη χρήση του για την απορρόπηση των νιτρικών ανιόντων, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα αργής απελευθέρωσης N σε περιοχές και καλλιέργειες που χρειάζονται αζωτούχο λίπασμα χωρίς να υπάρχει ο κίνδυνος της ταχείας έκπλυσης των νιτρικών ^[10].

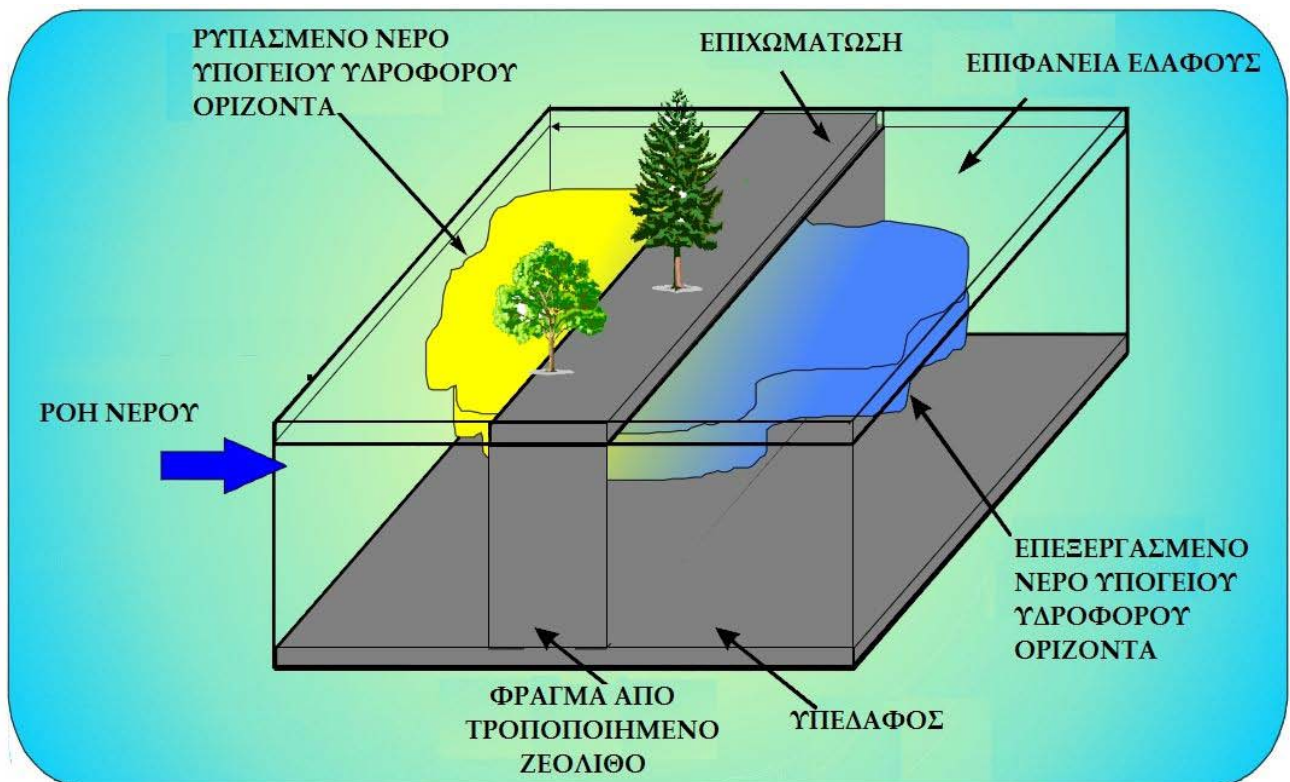
Σχετικά με τις ανιονικές μορφές ενώσεων του Se, οι Frenay και συν. (2000) ^[17], κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο τροποποιημένος ζεόλιθος είναι ικανό προσροφητικό μέσο όσον αφορά τα ανιόντα σεληνίου HSeO₃⁻ και SeO₄²⁻ ενώ παράλληλα διατηρεί την ικανότητά του να δεσμεύει κατιόντα όπως ο χαλκός (Cu). Η προσρόφηση ανιόντων Se σε τροποποιημένο φυσικό ζεόλιθο πραγματοποιείται με το μηχανισμό της ανιονικής ανταλλαγής και μειώνεται με την αύξηση του μεγέθους των τεμαχιδίων του ζεόλιθου, αλλά και με την παρουσία άλλων ανιόντων όπως χλωρίου Cl⁻ και θεικών SO₄²⁻.

Άλλα ανιόντα τα οποία ο τροποποιημένος ζεόλιθος μπορεί να απομακρύνει σε σημαντικό βαθμό από υδατικά διαλύματα και είναι τα αρσενικικά. Διαπιστώθηκε ότι ο τροποποιημένος ζεόλιθος έχει απομακρύνει με επιτυχία σημαντικές ποσότητες ιόντων αρσενικού σε μορφή H₂AsO₄⁻ και HAsO₄²⁻ από νερά ^[15]. Οι μηχανισμοί συγκράτησής των ιόντων αρσενικού στον τροποποιημένο ζεόλιθο ήταν: α) ανταλλαγή ανιόντων As με Br, τα οποία είναι συνδεδεμένα με το ελεύθερο άκρο του εξωτερικού στρώματος των τεταρτοταγών αμινών, με τις οποίες πραγματοποιήθηκε η τροποποίηση και β) σχηματισμός υδρόφοβων δεσμών μεταξύ αρσενικών ανιόντων και ανθρακικής αλυσίδας των τεταρτοταγών αμινών που συνιστούν τη διμοριακή στοιβάδα. Βρέθηκε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 15 °C στους 25 °C η προσρόφηση αυξήθηκε ενώ δεν παρατηρήθηκαν διαφορές με την αύξηση του pH ^[18]. Σε άλλη μελέτη, βρέθηκε πως ο φυσικός κλινοπτιλόλιθος τροποποιημένος με την τεταρτοταγή αμίνη C₁₈H₃₅NH₂ (ολεϋλαμίνη), αφού πρώτα πραγματοποιήθηκε έκπλυσή του με HCl, απομάκρυνε από υδατικά διαλύματα ανιόντα χρωμίου (HCrO₄⁻ και Cr₂O₇²⁻), θειικά ανιόντα (SO₄²⁻) και φωσφορικά ανιόντα (PO₄³⁻), σε ποσοστά που κυμάνθηκαν από 78 – 10 % ανάλογα με τη συγκέντρωση του ανιόντος στο υδατικό διάλυμα. Επίσης βρέθηκε ότι η προσρόφηση των ανιόντων χρωμίου σε μορφή HCrO₄⁻ ολοκληρώθηκε σε δύο ώρες ενώ των θεικών και των φωσφορικών σε μία ώρα, με το 50 % να απομακρύνεται στα πρώτα δέκα λεπτά της εξισορρόπησης ^{[3][4]}.

Εκτός όμως από πειράματα στο εργαστήριο έχουν πραγματοποιηθεί και μελέτες εφαρμογής στο πεδίο. Συγκεκριμένα, ο Bowman (2003) ^[7], χρησιμοποίησε κλινοπτιλόλιθο και αφού τον τροποποίησε επιφανειακά με HDTMA-Cl, κατασκεύασε δεξαμενή (εικόνα 4.3.1), όπου στο μέσον της τοποθετήθηκε ο χημικά τροποποιημένος ζεόλιθος με τη μορφή στερεού φράγματος. Το φράγμα από ζεόλιθο διαπερνούσε με σταθερό ρυθμό υδατικό διάλυμα με συγκεκριμένες

ποσότητες ρύπων και τα αποτελέσματα ήταν τα εξής: Απομακρύνθηκε το 100 % της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου, το 90 - 100 % των βακτηρίων και των ιών και το 50 % της αρχικής ποσότητας της οργανικής ένωσης PCE (υπερχλωροαιθυλένιο). Επίσης βρέθηκε πως στον χημικά τροποποιημένο ζεόλιθο αναπτύχθηκαν οργανισμοί οι οποίοι αποδομούν το τολουέλιο

Στην Ελλάδα, πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο του χρηματοδοτούμενου από την Ευρωπαϊκή Ένωση προγράμματος LIFE98 ENV/GR/00212, το οποίο πραγματοποιήθηκε από την Νομαρχία Θεσσαλονίκης, σε περιοχές των δήμων Χαλάστρας, Νέας Τρίγλιας και Μυγδονίας, έδειξαν ότι τροποποιημένοι ζεόλιθοι μπορούν να απομακρύνουν το αρσενικό από το πόσιμο νερό ενώ σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους (μεμβράνες, άργιλοι κ.α.) μπορούν να συμβάλουν στη μείωση της συγκέντρωσης του φθορίου, του ουρανίου και του βορίου.



Εικόνα 4.3.1.: Πειραματική δεξαμενή χρησιμοποίησης του επιφανειακά τροποποιημένου ζεόλιθου ως φίλτρο καθαρισμού υδάτων ^[7]

4.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ, ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ, ΟΡΥΚΤΩΝ

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία^[23] η πρώτη μελέτη για την τροποποίηση ορυκτών με επιφανειοδραστικές οργανικές ουσίες πραγματοποιήθηκε το 1987 και αρχικά τα ορυκτά αυτά χρησιμοποιήθηκαν για την απομάκρυνση μη ιοντικών οργανικών διαλυτών ουσιών από υδατικά διαλύματα, λόγω της ικανότητας τους να προσρρόφουν ταυτόχρονα ανιόντα, κατιόντα, και μη πολικά οργανικά μόρια από το νερό.^[35] Κατόπιν χρησιμοποιήθηκαν και στην απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων.

Μια βιβλιογραφική ανασκόπηση πάνω στην απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων, από υδατικά διαλύματα, με τη χρήση τροποποιημένων ορυκτών με οργανικές ουσίες φαίνεται παρακάτω.

- Οι Haggerty G. M. και R.S. Bowman το 1994 μελέτησαν την απομάκρυνση χρωμίου και ανόργανων οξυανιόντων από υδατικά διαλύματα με τη χρήση ζεόλιθου, ο οποίος τροποποιήθηκε με HDTMA. Διαπίστωσαν ότι τα στοιχεία προσρόφησης για κάθε ανιόν περιγράφονται καλά από την εξίσωση ισόθερμου του Langmuir και ότι η προσρόφηση ανιόντων ήταν η υψηλότερη όταν ο ζεόλιθος τροποποιήθηκε έτσι ώστε η συγκέντρωση του HDTMA να είναι ίση με το 100% της εξωτερικής εναλλακτικής ικανότητας κατιόντων του. Ο μηχανισμός της διατήρησης ανιόντων εμφανίζεται να είναι ο σχηματισμός ενός ιζήματος HDTMA-ανιόντων στη επιφάνεια του ζεόλιθου.^[8]
- Οι Zhaohui Li και Robert S. Bowman (1997) μελέτησαν την επίδραση των διαφορετικών επιφανειοδραστικών ουσιών HDTMA-Cl, HDTMA-Br, και HDTMA-HSO₄ σε κλινοπτιλόλιθο και την ρόφηση χρωμικών από τον HDTMA-ζεόλιθο. Τα αποτελέσματα της ρόφησης στο ζεόλιθο με τις παραπάνω ουσίες έδειξαν ο ζεόλιθος απορροφήσει καλύτερα με HDTMA-Br, λιγότερο με HDTMA-Cl και ακόμη λιγότερο με HDTMA-HSO₄.^[20]
- Οι Zhaohui Li και Robert S. Bowman (1998) μελέτησαν την προσροφητική ικανότητα ενός τροποποιημένου, με HDTMA, ορυκτού. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα μόρια HDTMA που απορροφώνται, σχηματίζουν μια διπλοστιβάδα στην επιφάνεια του ορυκτού, η οποία είναι υπεύθυνη για τη ρόφηση χρωμικών ανιόντων. Η ρόφηση των χρωμικών από τα τροποποιημένα με HDTMA αργιλικά ορυκτά, ακολουθεί την ισόθερμη Langmuir. Επίσης, έδειξαν ότι η αναλογία του ποσού των χρωμικών που απορροφώνται σε σχέση με εκείνη του μεθυλοβρωμιδίου είναι κοντά στο 1:2, υποδεικνύοντας ότι ρόφησης χρωμίου οφείλεται κυρίως στην ανταλλαγή ανιόντων.^[21]
- Οι Zhaohui Li και Robert S. Bowman (2000) μελέτησαν την προσροφητική ικανότητα του τροποποιημένου φυσικού καολινίτη (KGa-1b), ο οποίος τροποποιήθηκε με την επιφανειοδραστική ουσία HDTMA-Br έτσι ώστε το φορτίο της επιφάνειας του να είναι

διπλάσιο σε σχέση με την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση ανιόντων, από τροποποιημένο καολινίτη, ήταν τουλάχιστον δύο φορές μεγαλύτερη από την προσρόφηση τους σε μη τροποποιημένο καολινίτη. Ακόμα τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση χρωμικών ανιόντων από τον όργανο-καολινίτη δεν επηρεάζεται από το pH όταν βρίσκεται στην περιοχή 5-9, ωστόσο μειώνεται για pH=11 λόγω του ανταγωνισμού των OH στις περιοχές ανταλλαγής ανιόντων.^[22]

- Ο B.S. Krishna (2001) και οι συνεργάτες του μελέτησαν την προσρόφηση χρωμικών ανιόντων από ορυκτά. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα τροποποιημένα με επιφανειοδραστικές ουσίες ορυκτά απορροφούν σημαντικά ποσά χρωμίου. Η επιφανειοδραστική ουσία την οποία χρησιμοποίησαν, για να τροποποιήσουν την επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών όπως ο καολινίτης, ο μοντμοριλλονίτης, και ο κιονωτός μοντμοριλλονίτη, ήταν το HDTMA-Br. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση του χρωμίου περιγράφεται από την ισόθερμη Langmuir και ότι η μέγιστη απορρόφηση χρωμίου γίνεται για pH < 1 ενώ για pH μεταξύ 2 και 6 ήταν το μισό από ότι σε pH < 1 και για pH > 8 η προσρόφηση ήταν αμελητέα.^[23]
- Ο M. Ghiaci (2004)) και οι συνεργάτες του μελέτησαν την απομάκρυνση χρωμίου από υδατικό διάλυμα με σύνθετους και φυσικούς ζεόλιθους, τροποποιημένους με HDTMA-Br και *n*-cetylpyridinium bromide (CPB). Οι ζεόλιθοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο φυσικός κλινοπτιλόλιθος και οι σύνθετοι ZSM-5 και MCM-41. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση χρωμικών πάνω στον σύνθετο MCM-41 ήταν πολύ μεγαλύτερη από αυτή του φυσικού κλινοπτιλόλιθου και του ZSM-5 ζεόλιθου.^[24]
- Ο R. Leyva-Ramos (2008) και οι συνεργάτες του μελέτησαν την προσρόφηση του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα σε τροποποιημένο, με επιφανειοδραστική ουσία, ζεόλιθο (SMZ). Η κατιονική επιφανειοδραστική ουσία, που χρησιμοποιήθηκε για την τροποποίηση της εξωτερικής επιφάνειας του ζεόλιθου, ήταν το δεκαεξυλοτριμεθυλαμμώνιο βρωμίου (HDTMA-Br). Από την έρευνα αυτή διαπιστώθηκε ότι η επιφάνεια και ο όγκος των πόρων ήταν μειωμένη λόγω της δέσμευσης των μορίων της επιφανειοδραστικής ουσίας που προσροφήθηκε από τους πόρους του ζεόλιθου. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι, το Cr(VI) προσροφάται σημαντικά από τον τροποποιημένο ζεόλιθος (SMZ), αλλά όχι από φυσικό. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν: οι επιπτώσεις της θερμοκρασία και του pH στην προσρόφηση. Ακόμα διερευνήθηκαν και οι ισόθερμες προσρόφησης.^[25]
- Ο V. Campos (2007) και οι συνεργάτες του, μελέτησαν την απομάκρυνση του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα με την χρήση τροποποιημένων ορυκτών. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες που χρησιμοποίησαν για την τροποποίηση του ζεόλιθου ήταν το HDTMA-HSO₄ και το EHDDMA. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ζεόλιθος που τροποποιήθηκε με

HDTMA-HSO₄ είχε καλύτερα αποτελέσματα από ότι ο ζεόλιθος που τροποποιήθηκε με EHDDMA. [26]

- Ο Hanlie Hong (2008) και οι συνεργάτες του, μελέτησαν την προσρόφηση του Cr(VI) σε τροποποιημένο, ορυκτό rectorite, με στεατυλικό χλωριούχο τριμεθυλαμμώνιο (stearyl trimethylammonium chloride). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ικανότητα απορρόφησης ήταν πολύ υψηλή σε όξινα διαλύματα (pH 4) ενώ το ποσό της προσροφημένης Cr(VI) μειώθηκε ραγδαία με την αύξηση του pH και η προσρόφηση του Cr(VI) περιγράφεται από την ισόθερμη Freundlich. [27]
- Οι A.M. Yusof και N.A.N.N. Malek (2009) χρησιμοποίησαν τροποποιημένο, ζεόλιθο NaY, με επιφανειοδραστική ουσία σε ποσότητα ίση με το 50%, 100% και 200% της εξωτερικής ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων του (ECEC) για να αφαιρέσουν χρωμικά και αρσενικά ανιόντα από υδατικά διαλύματα. Ο μη τροποποιημένος ζεόλιθος Y παρουσίασε ελάχιστη έως σχεδόν καθόλου απομάκρυνση Cr(VI) και As(V), ενώ ο τροποποιημένος ζεόλιθος (SMZY) με την η επιφανειοδραστική ουσία παρουσίασε σημαντική απομάκρυνση αυτών των ανιόντων από τα υδατικά διαλύματα. Η υψηλότερη αποδοτικότητα απορρόφησης χρωμικών και αρσενικών παρατηρήθηκε για τιμές pH 3 και 8, αντίστοιχα. [28]
- Ο Sibel Tunali Akar (2009) και οι συνεργάτες του, μελέτησαν την δυνατότητα προσρόφησης Cr(VI) από υδατικά διαλύματα με την χρήση τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη από την Τουρκία. Η τροποποίηση του μοντμοριλλονίτη έγινε με HDTMA-Br. Οι παράμετροι που διερευνήθηκαν ήταν το pH, ο χρόνος επαφής, και η αρχική συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η υψηλότερη αποδοτικότητα απορρόφησης χρωμικών παρατηρήθηκε σε διάλυμα με pH = 1. [29]
- Ο Y. Zeng (2010) και οι συνεργάτες του μελέτησαν την απομάκρυνση του Cr (VI), από υδατικά διαλύματα, τροποποιώντας δύο είδη φυσικού ζεόλιθου, τον κορεάτικο κλινοπτιλόλιθου Pohang (PC) και τον ιαπωνικό χαμπαζίτη Haguna (HC), με HDTMA. Οι παράμετροι οι οποίοι εξετάστηκαν ήταν: η επίδραση του χρόνου επαφής, η αρχική συγκέντρωση Cr(VI), το pH του διαλύματος, ιοντική ισχύς και τα συνυπάρχοντα ιόντα στην προσρόφηση των χρωμικών αλάτων. [30]
- Ο Bingjie Hu (2010) και οι συνεργάτες του μελέτησαν την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) σε τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη. Η τροποποίηση του μοντμοριλλονίτη έγινε με την ανόργανη ουσία υδροξυπολυκατιόν αργιλίου και την οργανική ουσία βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλαμμώνιο (CTMAB). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση είναι καλύτερη όταν ο μοντμοριλλονίτης τροποποιείται με CTMAB. Οι παράμετροι που διερευνήθηκαν ήταν το βέλτιστο pH και η θερμοκρασία. [31]

- Ο P. K. Pandey (2010) και οι συνεργάτες του, μελέτησαν την προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε zeoliteNaX. Οι παράμετροι που διερευνήθηκαν ήταν το pH, η αρχική συγκέντρωση, η θερμοκρασία και ο χρόνος επαφής. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αφαίρεση του Cr(VI) γίνεται σε όξινα διαλύματα με pH περίπου 4. Ενώ η απόδοση της αφαίρεσης του Cr(VI) μειώνεται όταν το pH αυξάνεται πάνω από 4.^[32]
- Ο H. R. Tashauoei (2010) και οι συνεργάτες του, μελέτησαν τη συμπεριφορά και την ικανότητα της τροποποιημένης επιφάνειας του νανοζεόλιθου A, στην προσρόφηση Cr(VI). Η τροποποίηση της επιφάνειας έγινε με HDTMA-Br.^[33]
- Ο A. Gladysz-Plaska (2010) και οι συνεργάτες του μελέτησαν την προσρόφηση του Cr(VI) στο κόκκινο ορυκτό το οποίο τροποποιήθηκε με HDTMA-Br. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι ισόθερμες προσρόφησης του Cr(VI) καθορίζονται με βάση το μοντέλο Langmuir-Freundlich και η μελέτη της επίδρασης του pH για τη μέγιστη προσρόφηση Cr(VI) κατέδειξε ότι το βέλτιστο pH αντιστοιχεί στο εύρος 2 - 6.5.^[34]

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (4^ο Κεφαλαίου)

1. Bowman R.S., E.J. Sullivan, Z. Li, 2000. "Uptake of cations, anions and nonpolar organic molecules by surfactant modified clinoptilolite rich tuff". p. 287-297 In C. Collela and A. Mumpton (ed.) "Natural zeolites for the third millennium". Napoli, Italy.
2. Campos V., and P.M. Buchler, 2007. Anionic sorption onto modified natural zeolites using chemical activation. *Environ Geol.* 52: 1.187-1.192.
3. Vujakovic A., M. Tomasevic – Canovic, A. Dakovic, and V.T. Dondur, 2000. "The adsorption of sulphate, hydrogenchromate and dihydrogenphosphate anions on surfactant – modified clinoptilolite". *Applied Soil Science.* 17: 265-277.
4. Vujakovic A., A. Dakovic, J. Lemic, A. Radosavljevic – Michaljovic and M. Tomasevic – Canovic, 2003. "Adsorption of inorganic contaminants on surfactant modified minerals". *J. Serb. Chem. Soc.* 68:833-841.
5. Li Z. I. Anghel and R. Bowaman, 1998. "Sorption of oxyanions by surfactant - modified zeolite". *Dispersion science and technology*, 19:843-857.
6. Li Z., 1998. "Chromate extraction from surfactant - modified zeolite surfaces". *J. Environ. Qual.* 27: 240-242.
7. Bowman R., 2003. "Applications of surfactant - modified zeolites to environmental remediation". *Microporous and Mesoporous Materials.* 61: 43-56.
8. Haggerty G. M. and R.S. Bowman, 1994. "Sorption of chromate and other inorganic anions by organozeolite", *Environ. Sci. Technol.*, 28: 452-458
9. Li Z. and R. Bowman, 1997. "Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on Natural Clinoptilolite". *Environ. Sci. Technol.* 31: 2.407 - 2.412.
10. Li Z., 2003. "Use of surfactant – modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release". *Microporous and Mesoporous Materials.* 61:181-188.
11. Li Z., C. Williams, S. Roy, and R.S. Bowman, 2003. "Desorption of hexadecyltrimethylammonium from charged mineral surfaces". *Environmental geosciences.*10: 37-45.
12. Li Z., C. Williams, and K. Kniola, 2003. "Removal of anionic contaminants using surfactant - modified palygorskite and sepiolite". *Clays and Clay Minerals.* 51: 445-451.
13. Li Z., 2004. Influence of solution pH and ionic strength on chromate uptake by surfactant - modified zeolite. *J. of Environmental Engineering.* p.1-4.

14. Li Z., 2006. "Chromate transport through surfactant – modified zeolite columns". *Ground Water Monitoring and remediation*. 26: 117-124.
15. Li Z., R. Beachner, Z. McManama, and H. Hanlie, 2007. "Sorption of arsenic by surfactant – modified zeolite and kaolinite". *Microporous and Mesoporous Materials*. 105: 291-297.
16. Li Z., and H. Hong, 2009. "Retardation of chromate through packed columns of surfactant – modified zeolite". *J. of Hazardous Materials*. 162: 1487-1493.
17. Frenay J., C. Lambert and D. Bastin, 2000. "Use of surface – modified zeolite to clean industrial effluents containing metal cation and anions". Report for European Research program METASEP, noEVK1-CT-2000-00083.
18. Sullivan E.J., R.S. Bowman, and I.A. Legiec, 2003. "Sorption of arsenic from soil – washing leachate by surfactant - modified zeolite". *J. Environ. Qual.* 32:2.387 - 2.391.
19. Grace M. Haggerty and Robert S. Bowman, "Sorption of Chromate and Other Inorganic Anions by Organo-Zeolite", *Environ. Sei. Technol.* 1994, 28, pp. 452-458
20. Zhaohui Li and Robert S. Bowman, "Counterion Effects on the Sorption of Cationic Surfactant and Chromate on Natural Clinoptilolite", *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, p. 2407-2412
21. Zhaohui Li and Robert S. Bowman, "Sorption of Chromate and PCE by Surfactant-Modified Clay Minerals", *ENVIRONMENTAL ENGINEERING SCIENCE* Volume 15, Number 3, 1998 Mary Ann Liebert, Inc.
22. Zhaohui Li and Robert S. Bowman, "RETENTION OF INORGANIC OXYANIONS BY ORGANO-KAOLINITE", *Wat. Res.* Vol. 35, No. 16, pp. 3771–3776, 2001
23. B.S. Krishna, D.S.R. Murty, B.S. Jai Prakash, "Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate", *Applied Clay Science* 20, 2001, pp. 65–71
24. M. Ghiaci, R. Kia, A. Abbaspur, F. Seyedeyn-Azad, "Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve", *Separation and Purification Technology* 40 (2004), p. 285–295
25. R. Leyva-Ramos, A. Jacobo-Azuara, P.E. Diaz-Flores, R.M. Guerrero-Coronado, J. Mendoza-Barron, M.S. Berber-Mendoza, "Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 330 (2008), p. 35–41
26. V. Campos, L. C. Morais, P. M. Buchler, "Removal of chromate from aqueous solution using treated natural zeolite", *Environ Geol* (2007) 52, p. 1521–1525

27. Hanlie Hong, Wei-Teh Jiang, Xiaoling Zhang, Liyun Tie, Zhaohui Li, "Adsorption of Cr(VI) on STAC-modified rectorite", *Applied Clay Science* 42 (2008), p. 292–299
28. Alias Mohd Yusof, Nik Ahmad Nizam Nik Malek, "Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y", *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009), p. 1019–1024
29. Sibel Tunali Akar, Yasemin Yetimoglu, Tevfik Gedikbey, "Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: effect of activation and modification", *Desalination* 244 (2009), p. 97–108
30. Yubin Zeng, Heesoo Woo, Gwanghun Lee, Junbom Park, "Removal of chromate from water using surfactant modified Pohang clinoptilolite and Haruna chabazite", *Desalination* 257 (2010), p. 102–109
31. Bingjie Hu, Hanjin Luo, "Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxylaluminum and cetyltrimethylammonium bromide", *Applied Surface Science* 257 (2010), p. 769–775
32. P. K. Pandey, S. K. Sharma, S. S. Sambhi, "Kinetics and equilibrium study of chromium adsorption on zeoliteNaX", *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 7 (2), p. 395-404
33. Tashauoei H. R., Movahedian Attar H., Kamali M., Amin M. M., and Nikaeen M., "Removal of Hexavalent Chromium (VI) from Aqueous Solutions using Surface Modified Nanozeolite A", *Int. J. Environ. Res.*, 4(3), p. 491-500, Summer 2010
34. A. Gladysz-Plaska, M. Majdan, D. Sternik, S. Pikus, E. Zieba, "Sorptive and thermal properties of red clay in relation to Cr(VI)", *Therm Anal Calorim* (2010), pp. 775–778
35. Robert S. Bowman, "Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation" Review, *Microporous and Mesoporous Materials* 61 (2003) 43–56

Ηλεκτρονική βιβλιογραφία [E]

1. <http://www.ees.nmt.edu/outside/bowman/research/SMZ/ZeoSurfInt.html>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΟ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για την παρούσα διπλωματική εργασία διεξήχθησαν στο εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, διήρκεσαν 5 μήνες και ακολουθήθηκαν επτά πειραματικοί κύκλοι.

Στον πρώτο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε ποιο είναι το βέλτιστο pH, στο οποίο γίνεται καλύτερη τροποποίηση του επιφανειακού φορτίου των ορυκτών (ζεόλιθος, βαρμικουλίτης, μπεντονίτης, ατταπουλγίτης και περλίτης), έτσι ώστε να υπάρξει καλύτερη προσρόφηση χρωμικών ανιόντων (Cr^{+6}), από υδατικό διάλυμα 50ppm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Το εύρος των pH το οποίο μελετήσαμε για το κάθε ορυκτό ήταν στην περιοχή 3 έως 9. Ο πειραματικός κύκλος χωρίζεται σε δύο στάδια στο 1^ο στάδιο μελετάται το βέλτιστο pH, στο οποίο γίνεται η καλύτερη τροποποίηση του επιφανειακού φορτίου των ορυκτών που μελετώνται, και στο 2^ο στάδιο τα τροποποιημένα ορυκτά του πρώτου σταδίου χρησιμοποιούνται στην απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων (Cr^{+6}), από υδατικό διάλυμα 50ppm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Στον δεύτερο πειραματικό κύκλο, έχοντας βρει ο βέλτιστο pH από τον πρώτο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε ποια είναι η ιδανική συγκέντρωση του HDTMA-Br (στο βέλτιστο pH) για την καλύτερη τροποποίηση της επιφάνειας των ορυκτών έτσι ώστε να έχουμε την μέγιστη προσρόφηση χρωμικών ανιόντων (Cr^{+6}), από υδατικό διάλυμα 50ppm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Οι συγκεντρώσεις HDTMA-Br που εξετάστηκαν ήταν 0,36455, 0,6, 1, 2, 5, 6, 7 και 8g/L. Ο πειραματικός κύκλος χωρίζεται σε δύο στάδια στο 1^ο στάδιο μελετάται ποια είναι η ιδανική διαφορετική αρχική συγκέντρωση του HDTMA-Br(στο βέλτιστο pH του 1^{ου} κύκλου), στο οποίο γίνεται η καλύτερη τροποποίηση του επιφανειακού φορτίου των ορυκτών που μελετώνται, και στο 2^ο στάδιο τα τροποποιημένα ορυκτά του πρώτου σταδίου χρησιμοποιούνται στην απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων (Cr^{+6}), από υδατικό διάλυμα 50ppm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Στον τρίτο πειραματικό κύκλο, έχοντας βρει από τα παραπάνω το βέλτιστο pH και την βέλτιστη αρχική συγκέντρωση HDTMA-Br για κάθε ορυκτό, μελετήθηκε η κινητική της αντίδρασης, που λαμβάνει χώρα, κατά την τροποποίηση του επιφανειακού φορτίου των ορυκτών. Η μελέτη έγινε μετρώντας τον ολικό οργανικό άνθρακα (TOC) που υπάρχει στο μίγμα διάλυμα HDTMA-Br - ορυκτού σε διάφορες χρονικές στιγμές.

Στον τέταρτο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε το βέλτιστο pH του διαλύματος των χρωμικών στο οποίο πραγματοποιείται η μέγιστη απομάκρυνση χρωμικών από τα τροποποιημένα ορυκτά (1^{ος} και 2^{ος} πειραματικός κύκλος)

Στον πέμπτο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε η διαφορετική αρχική ποσότητα ορυκτού στην απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων.

Στον έκτο πειραματικό κύκλο, έγινε μελέτη της κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων (Cr^{6+}), από το τροποποιημένο (στις βέλτιστες συνθήκες από τον πρώτο και δεύτερο πειραματικό κύκλο) ορυκτό, σε διάφορες χρονικές στιγμές.

Στον έβδομο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα (στις βέλτιστες συνθήκες) ορυκτά.

Επίσης κατά τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε ποιοτική ανάλυση των ορυκτών με τη μέθοδο FT-IR και SEM (Scanning electron microscope).

5.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω υλικά και όργανα:

- Υλικά

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω υλικά:

Ορυκτά: τα ορυκτά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ήταν: ζεόλιθος, μπεντονίτης, ατταπουλγίτης, βερμικουλίτης και περλίτης.

Αντιδραστήρια: τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ήταν: HDTMA-Br ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) της εταιρίας ARCO, πυκνό νιτρικό οξύ (HNO_3) 46% της Sigma-Aldrich, καυστικό νάτριο (NaOH), διχρωμικό κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) της Merck και kit φωτομετρικής ανάλυσης χρωμίου.

Επίσης χρησιμοποιήθηκαν διηθητικές μεμβράνες και διηθητικοί ηθμοί

- Όργανα

Εργαστηριακές συσκευές: Αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch), συσκευή διήθησης υπό κενό, πιπέτες, σιφώνια, χωνιά, ογκομετρικές και κωνικές φιάλες, ποτήρια ζέσεως, δοκιμαστικοί σωλήνες, ξηραντήρες, μαγνητικοί αναδευτήρες και βάσεις ανάδευσης

Κόσκινο: κόσκινο Retsch για να επιτευχθεί η επιθυμητή κοκκομετρία των ορυκτών.

Φούρνος Carbolite της Hellamco: χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση της υγρασίας από τα ορυκτά

Όργανα μέτρησης: pH-μέτρο Mettler Toledo MPC227 της Hellamco, εργαστηριακός ζυγός Kern Als 120-4

Φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck: χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση χρωμικών ανιόντων (εξασθενούς χρωμίου) σε υδατικά διαλύματα.

Total Organic Analyzer (TOC-V): χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα στα μίγματα του HDTMA-Br / ορυκτών για να δούμε κατά πόσο τροποποιήθηκαν τα ορυκτά.

FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy): χρησιμοποιήθηκε για ποιοτικές μετρήσεις των ορυκτών πριν και μετά τη φόρτιση με το HDTMA-Br.

SEM (Scanning electron microscope): χρησιμοποιήθηκε επίσης για ποιοτικές μετρήσεις (φωτογραφίες και EDX) των ορυκτών πριν και μετά τη φόρτιση με το HDTMA-Br και μετά την δέσμευση χρωμικών ανιόντων.

5.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.3.1 Προετοιμασία ορυκτών

Τα χονδρόκοκκα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν απαραίτητο να λειοτριβηθούν και κοσκινιστούν με τη βοήθεια της συσκευής RETSCH για τη λήψη της αναγκαίας κοκκομετρίας. Επίσης, πριν τη χρήση τους εκπλύθηκαν με απιονισμένο νερό, ώστε να απομακρυνθεί η σκόνη από την επιφάνειά τους, ενώ δεν υπέστησαν καμία χημική επεξεργασία. Στη συνέχεια, αεροξηράθηκαν σε φούρνο στους 105°C και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα με silica gel μέχρι την τελική χρήση τους για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

5.3.2 Πειραματικοί κύκλοι

5.3.2.1 1^{ος} πειραματικός κύκλος

Αρχικά, για την διεξαγωγή του πειράματος παρασκευάστηκε διάλυμα HDTMA-Br περιεκτικότητας 1000 ppm (1g/L). Πιο συγκεκριμένα, ζυγίζεται 1g HDTMA-Br μοριακού βάρους $M_r = 364,55$, που διαλύθηκαν σε 1000mL απιονισμένου νερού εντός ογκομετρικής φιάλης 1L.

Για την διάλυση του HDTMA-Br στο νερό το διάλυμα θερμαίνεται και αναδεύεται στους 50°C. Διότι το HDTMA-Br σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν διαλύεται στο νερό δημιουργώντας κρυστάλλους.

Στη συνέχεια, σε batch των 500ml τοποθετήθηκαν 200ml διαλύματος HDTMA-Br, με τη βοήθεια σιφωνίου, όπου προηγουμένως είχε τοποθετηθεί 1g του ορυκτού προς τροποποίηση. Δημιουργήθηκαν 7 τέτοια μίγματα και ρυθμίστηκε το pH τους από 3 έως 9. Η ρύθμιση του pH έγινε με υδατικό διάλυμα HNO_3 0,1N και $NaOH$ 0,1N. Τα μίγματα αυτά εξισορροπήθηκαν με περιοδική ανακίνηση σε 800 rpm με μαγνητικό αναδευτήρα, αρχικά για 3 ώρες αλλά επειδή δεν υπήρξε το αναμενόμενο αποτέλεσμα (το ορυκτό δεν φορτίστηκε σχεδόν καθόλου) η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε για 1 ημέρα (24 ώρες).

Μετά την παρέλευση του απαιτούμενου χρόνου ανάδευσης για την εξισορρόπηση, τα μίγματα διηθήθηκαν και έγινε έκπλυση του υλικού με απιονισμένο νερό (2 φορές) και το τροποποιημένο ορυκτό αεροξηράθηκε στους 105°C για 7h για την απομάκρυνση υγρασίας και κατόπιν τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα για να χρησιμοποιηθούν στα πειράματα προσρόφησης Cr^{6+} . Ενώ στο διήθημα πραγματοποιήθηκε μέτρηση TOC για να δούμε πόσος άνθρακας δεσμεύτηκε από το ορυκτό, κατά την εξισορρόπηση, για να τροποποιηθεί.

Κατόπιν πραγματοποιήθηκε μελέτη για την απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα, χρησιμοποιώντας μίγματα διαλύματος χρωμίου συγκέντρωσης 50ppm με τα τροποποιημένα, σε διαφορετικά pH, ορυκτά.

Γι' αυτό παρασκευάστηκε διάλυμα χρωμίου (Cr^{6+}) περιεκτικότητας 50ppm σε ογκομετρική φιάλη του 1L. Πιο συγκεκριμένα, ζυγίστηκαν 141,4mg διχρωμικού καλίου ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) μοριακού βάρους $M_r = 294,185$, που διαλύθηκαν σε 1000mL απιονισμένου νερού εντός της ογκομετρικής φιάλης.

Ο υπολογισμός της ποσότητας του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ που απαιτείται για την δημιουργία του διαλύματος υπολογίζεται με απλή μέθοδο των τριών.

Σε 294,185 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ υπάρχουν 104 g Cr

Συνεπώς για να υπάρχουν στο διάλυμα $50 \cdot 10^{-3}$ g Cr απαιτούνται:

$$X = [(294,185 \cdot 50 \cdot 10^{-3}) / 104] = 0,1414 \text{ g} = 141,4 \text{ mg } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

Στη συνέχεια ελήφθησαν 100ml διαλύματος με σιφόνιο και τοποθετήθηκαν σε batch (7 διαφορετικά batch για τα 7 δείγματα ορυκτών) των 100ml όπου προηγουμένως είχε τοποθετηθεί η ποσότητα του ορυκτού που εξετάζεται. Το μίγμα διαλύματος – ορυκτού αφέθηκε για 2 ώρες υπό ανακίνηση σε 800 rpm ώστε να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της απομάκρυνσης.

Μετά το πέρας των 2 ωρών τα μίγματα διηθήθηκαν και κατόπιν ελήφθησαν δείγματα 1ml από το υπερκείμενο διάλυμα, από κάθε μίγμα και αραιώθηκαν σε 19ml απιονισμένου νερού (αραίωση 1 προς 20) ώστε να βρίσκονται στην περιοχή ανίχνευσης του φωτομέτρου.

Εξ' αυτών των αραιωμένων διαλυμάτων ελήφθησαν 5ml τα οποία και τοποθετήθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες μαζί με τα standards του kit χρωμίου και αναδεύτηκαν και για να αναμειχθούν. Τα πυκνά διαλύματα στους δοκιμαστικούς σωλήνες αποκτούν ένα έντονο ιώδες χρώμα που γίνεται πιο διάφανο στα αραιότερα. Και τέλος μετρήθηκαν στο φωτόμετρο.

Η παραπάνω πειραματική διαδικασία πραγματοποιείται και για 5 ορυκτά (Ζεόλιθος, Βερμικουλίτης, Μπεντονίτης, Ατταπουλγίτης και Περλίτης).

Τέλος, στην συγκεκριμένη φάση, πραγματοποιήθηκε και μία σύγκριση στην απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων, ανάμεσα στον τροποποιημένο φυσικό Ζεόλιθο και τον τροποποιημένο ενεργοποιημένο, με διάλυμα NaCl, Ζεόλιθο.

Ο φυσικός ζεόλιθος τροποποιήθηκε με διάλυμα (χλωριούχου νατρίου) NaCl, για τη δημιουργία ζεόλιθου νατρίου (Na^+).

Η προκατεργασία έχει σκοπό την βελτίωση της ενεργής χωρητικότητας, της κινητικής συμπεριφοράς και γενικότερα της απόδοσης του υλικού σε διεργασίες ιοντοεναλλαγής.

Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaCl 1M (60g άλατος σε 1L απιονισμένου νερού). Στη συνέχεια σε κωνικές φιάλες των 100 ml, τοποθετήθηκαν 5g κλινοπτιλόλιθου κοκκομετρίας (0,5-1mm) και 75 ml του πιο πάνω διαλύματος. Οι κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο σταθερής θερμοκρασίας 70°C, όπου και παραμένουν για 10 ημέρες. Το διάλυμα ανανεώνόταν κάθε 24ώρες για 10 ημέρες και παράλληλα ο ζεόλιθος εκπλένόταν με απιονισμένο νερό 4-5 φορές για απομάκρυνση των χλωριόντων. Μετά το πέρας των 10 ημερών ακολουθήθηκε ξήρανση του κλινοπτιλόλιθου για 24 ώρες σε κλίβανο σταθερής θερμοκρασίας 80°C και εν συνεχεία τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα με silica gel.

Στη συνέχεια, ακολουθήθηκε η διαδικασία τροποποίησης του επιφανειακού φορτίου (στα βέλτιστα pH που προέκυψαν για τον φυσικό ζεόλιθο) και απομάκρυνση χρωμικών, που περιγράψαμε παραπάνω.

Από τη σύγκριση αυτή προέκυψε (από τα αποτελέσματα πιο κάτω) ότι ο φυσικός ζεόλιθος έχει καλύτερα αποτελέσματα από τον ενεργοποιημένο. Οπότε ο ενεργοποιημένος ζεόλιθος απορρίφτηκε για την συνέχεια των πειραμάτων λόγω του ότι για την ενεργοποίηση του απαιτούνται επιπλέον αντιδραστήρια οπότε και παραπάνω κόστος.

Ακόμα απορρίφτηκε και περλίτης διότι είχε σχεδόν μηδενική απομάκρυνση χρωμίου, θα δούμε και τα αποτελέσματα που προέκυψαν στο παρακάτω κεφάλαιο.

5.3.2.2 2^{ος} πειραματικός κύκλος

Από τον πρώτο πειραματικό κύκλο βρήκαμε ότι ο περλίτης δεν τροποποιείται οπότε τον απορρίψαμε και συνεχίσαμε τα πειράματα με τα άλλα τέσσερα ορυκτά (ζεόλιθο, μπεντονίτη, ατταπουλγίτη και βερμικουλίτη)

Αρχικά, για την διεξαγωγή του πειράματος παρασκευάστηκαν τα παρακάτω διαλύματα HDTMA-Br:

ppm	g _{HDTMA-Br} /L
364,55	0,36455
600	0,6
1000	1
2000	2
5000	5
6000	6
7000	7
8000	8

Για την διάλυση του HDTMA-Br στο νερό, το διάλυμα θερμαίνεται και αναδεύεται στους 50°C. Διότι το HDTMA-Br σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν διαλύεται στο νερό δημιουργώντας κρυστάλλους.

Στη συνέχεια, σε διαφορετικά batch των 500ml τοποθετήθηκαν με τη βοήθεια σιφωνίου, 200ml από καθένα από τα παραπάνω διαλύματα HDTMA-Br, όπου προηγουμένως είχε τοποθετηθεί 1g του ορυκτού προς τροποποίηση. Στα μίγματα που προέκυψαν ρυθμίστηκε το pH (το βέλτιστο που βρήκαμε στον 1^ο κύκλο), στο οποίο γίνεται η καλύτερη τροποποίηση. Η ρύθμιση του pH έγινε με υδατικό διάλυμα HNO₃ 0,1N και NaOH 0,1N. Τα μίγματα αυτά εξισορροπήθηκαν με περιοδική ανακίνηση σε 800 rpm με μαγνητικό αναδευτήρα, για 1 ημέρα (24 ώρες).

Μετά την παρέλευση του απαιτούμενου χρόνου ανάδευσης για την εξισορρόπηση, τα μίγματα διηθήθηκαν και έγινε έκπλυση του υλικού με απιονισμένο νερό (2 φορές) και το τροποποιημένο ορυκτό αεροξηράνθηκε στους 105°C για 7h και κατόπιν τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα για να χρησιμοποιηθούν στα πειράματα προσρόφησης Cr⁶⁺. Ενώ στο διήθημα πραγματοποιήθηκε μέτρηση TOC για να δούμε πόσος άνθρακας δεσμεύτηκε από το ορυκτό, κατά την εξισορρόπηση, για να τροποποιηθεί.

Κατόπιν πραγματοποιήθηκε μελέτη για την απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα, χρησιμοποιώντας μίγματα διαλύματος χρωμίου συγκέντρωσης 50ppm με τα τροποποιημένα, σε διαφορετικά pH, ορυκτά.

Γι' αυτό παρασκευάστηκε διάλυμα χρωμίου (Cr⁶⁺) περιεκτικότητας 50ppm με την ίδια διαδικασία που το παρασκευάσαμε στον 1^ο κύκλο.

Στη συνέχεια ελήφθησαν 100ml διαλύματος με σιφώνιο και τοποθετήθηκαν σε batch (διαφορετικά batch για τα δείγματα ορυκτών) των 100ml όπου προηγουμένως είχε τοποθετηθεί η ποσότητα του ορυκτού που εξετάζεται. Το μίγμα διαλύματος – ορυκτού αφήθηκε για 2 ώρες υπό ανακίνηση σε 800 rpm ώστε να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της απομάκρυνσης.

Μετά το πέρας των 2 ωρών τα μίγματα διηθήθηκαν και κατόπιν ελήφθησαν δείγματα 1ml από το υπερκείμενο διάλυμα, από κάθε μίγμα και αραιώθηκαν σε 19ml απιονισμένου νερού (αραίωση 1 προς 20) ώστε να βρίσκονται στην περιοχή ανίχνευσης του φωτομέτρου.

Εξ' αυτών των αραιωμένων διαλυμάτων ελήφθησαν 5ml τα οποία και τοποθετήθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες μαζί με τα standards του kit χρωμίου και αναδεύτηκαν και για να αναμειχθούν. Και τέλος μετρήθηκαν στο φωτόμετρο.

Η διαδικασία αυτή επαναλήφτηκε και για τα τέσσερα ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, ατταπουλγίτη και μπεντονίτη).

5.3.2.3 3^{ος} πειραματικός κύκλος

Στον πειραματικό αυτό κύκλο μετρήσαμε τη δυναμική της αντίδρασης που πραγματοποιείται κατά την τροποποίηση του επιφανειακού φορτίου των τεσσάρων ορυκτών (ατταπουλγίτη, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ζεόλιθο) στις βέλτιστες συνθήκες (pH και συγκέντρωση HDTMA-Br) που βρήκαμε από τα πιο πάνω πειράματα (1^{ος} και 2^{ος} κύκλος)

Αρχικά παρασκευάστηκαν διαλύματα HDTMA-Br με τις εξής περιεκτικότητες:

ppm	g _{HDTMA-Br} /L
1000	1
2000	2
6000	6
7000	7

Όπως θα δούμε και στα αποτελέσματα παρακάτω αυτές ήταν οι βέλτιστες συγκεντρώσεις HDTMA-Br που προέκυψαν για κάθε ορυκτό, ζεόλιθο, μπεντονίτη, βερμικουλίτη και ατταπουλγίτη αντίστοιχα.

Κατόπιν, τοποθετήθηκε 1g ορυκτού μαζί με 500ml διαλύματος HDTMA-Br batch και αφού πρώτα ρυθμίστηκε το pH (βέλτιστο pH από 1^ο κύκλο). Το μίγμα αφέθηκε για εξισορροπήθηκαν με περιοδική ανακίνηση σε 800 rpm με μαγνητικό αναδευτήρα, για 1 ημέρα (24 ώρες).

Κατά τη διάρκεια των 24 αυτών ωρών λαμβάνονταν δείγματα 10ml, με τη χρήση πιπέτας, από το μίγμα διαλύματος HDTMA-Br – ορυκτού, ανά τακτά χρονικά διαστήματα: 0, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 120, 150, 240, 300, 360, 1320 και 1440 min

Τα δείγματα που παρελήφθησαν φυγοκεντρήθηκαν (για να απομακρυνθεί τυχόν στερεό που παραλήφθηκε μαζί με την υγρή φάση) και αραιώθηκαν (αραιώση 1 προς 10 δηλαδή 5ml διαλύματος σε 45ml απιονισμένου νερού) και κατόπιν τα αραιωμένα δείγματα μετρήθηκαν στο Total Organic Analyzer (TOC-V) για να δούμε πόσο οργανικός άνθρακας έχει δεσμευτεί από το ορυκτό στα διάφορα χρονικά διαστήματα.

Η μελέτη της κινητικής της αντίδρασης πραγματοποιήθηκε και για τα 4 ορυκτά.

5.3.2.4 4^{ος} πειραματικός κύκλος

Στον πειραματικό αυτό κύκλο, έχοντας βρει τις βέλτιστες συνθήκες τροποποίησης (1^{ος} και 2^{ος} κύκλος), γίνεται μελέτη του pH του διαλύματος, στο οποίο έχουμε τη μέγιστη απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων.

Αρχικά έγινε τροποποίηση, με την διαδικασία που περιγράφηκε στον πρώτο και το δεύτερο κύκλο πειραμάτων, των τεσσάρων ορυκτών που μελετούνται στις βέλτιστες συνθήκες (pH και συγκέντρωση HDTMA-Br).

Κατόπιν παρασκευάστηκε διάλυμα χρωμίου (Cr^{6+}) περιεκτικότητας 50ppm σε ογκομετρική φιάλη του 1L. Πιο συγκεκριμένα, ζυγίστηκαν 141,4mg διχρωμικού καλίου ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) μοριακού βάρους $M_r = 294,185$, που διαλύθηκαν σε 1000mL απιονισμένου νερού εντός της ογκομετρικής φιάλης.

Στη συνέχεια με σιφώνιο ελήφθησαν 100ml διαλύματος και τοποθετήθηκαν σε batch των 100ml όπου προηγουμένως είχε τοποθετηθεί η ποσότητα του ορυκτού που εξετάζεται. Δημιουργήθηκαν 7 τέτοια μίγματα και ρυθμίστηκε το pH τους από 3 έως 9. Η ρύθμιση του pH έγινε με υδατικό διάλυμα HNO_3 και NaOH . Τα μίγματα αυτά εξισορροπήθηκαν με περιοδική ανακίνηση σε 800 rpm με μαγνητικό αναδευτήρα για 1 ημέρα (24 ώρες).

Μετά το πέρας των 24 ωρών τα μίγματα διηθήθηκαν και κατόπιν ελήφθησαν δείγματα 1ml από το υπερκείμενο διάλυμα, από κάθε μίγμα και αραιώθηκαν σε 19ml απιονισμένου νερού (αραίωση 1 προς 20) ώστε να βρίσκονται στην περιοχή ανίχνευσης του φωτομέτρου.

Εξ' αυτών των αραιωμένων διαλυμάτων ελήφθησαν 5ml τα οποία και τοποθετήθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες μαζί με τα standards του kit χρωμίου και αναδεύτηκαν και για να αναμειχθούν. Τα πυκνά διαλύματα στους δοκιμαστικούς σωλήνες αποκτούν ένα έντονο ιώδες χρώμα που γίνεται πιο διάφανο στα αραιότερα. Και τέλος μετρήθηκαν στο φωτόμετρο.

Η παραπάνω πειραματική διαδικασία πραγματοποιείται και για 4 ορυκτά (Ζεόλιθος, Βερμικουλίτης, Μπεντονίτης και Ατταπουλγίτης).

5.3.1.5 5^{ος} πειραματικός κύκλος

Στον πειραματικό αυτό κύκλο, έχοντας βρει τις βέλτιστες συνθήκες και στο πρώτο (στάδιο φόρτισης) και στο δεύτερο (στάδιο απομάκρυνσης χρωμικών) στάδιο, μελετήθηκε η διαφορετική αρχική ποσότητα ορυκτού κατά τη προσρόφησης χρωμικών ανιόντων.

Οι διαφορετικές αρχικές ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για την προσρόφηση χρωμίου ήταν 1,5, 3,5, 5 και 10 g/L.

Αρχικά τροποποιήθηκε το επιφανειακό φορτίο των τεσσάρων ορυκτών (ατταπουλγίτη, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ζεόλιθο) στις βέλτιστες συνθήκες που βρέθηκαν (pH και συγκέντρωση HDTMA-Br), σύμφωνα με την διαδικασία που περιγράφηκε στον πρώτο και το δεύτερο κύκλο πειραμάτων.

Κατόπιν, παρασκευάστηκε διάλυμα χρωμίου (Cr^{6+}) περιεκτικότητας 50ppm σε ογκομετρική φιάλη του 1L. Πιο συγκεκριμένα, ζυγίστηκαν 141,4mg διχρωμικού καλίου ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) μοριακού βάρους $M_r = 294,185$, που διαλύθηκαν σε 1000mL απιονισμένου νερού εντός της ογκομετρικής φιάλης.

Στη συνέχεια με σιφώνιο ελήφθησαν 100ml διαλύματος και τοποθετήθηκαν σε batch των 100ml (διαφορετικά batch για τα δείγματα ορυκτών) όπου προηγουμένως είχε τοποθετηθεί η διαφορετική ποσότητα του ορυκτού που εξετάζεται και ρυθμιστικό το pH στο βέλτιστο που προέκυψε από τον 4^ο πειραματικό κύκλο. Το μίγμα διαλύματος – ορυκτού αφέθηκε για 2 ώρες υπό ανακίνηση σε 800 rpm ώστε να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της απομάκρυνσης.

Μετά το πέρας των 2 ωρών τα μίγματα διηθήθηκαν και κατόπιν ελήφθησαν δείγματα 1ml από το υπερκείμενο διάλυμα, από κάθε μίγμα και αραιώθηκαν σε 19ml απιονισμένου νερού (αραίωση 1 προς 20) ώστε να βρίσκονται στην περιοχή ανίχνευσης του φωτομέτρου.

Εξ' αυτών των αραιωμένων διαλυμάτων ελήφθησαν 5ml τα οποία και τοποθετήθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες μαζί με τα standards του kit χρωμίου και αναδεύτηκαν και για να αναμειχθούν. Και τέλος μετρήθηκαν στο φωτόμετρο.

Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε και για τα τέσσερα ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, ατταπουλγίτη και μπεντονίτη).

5.3.1.6 6^{ος} πειραματικός κύκλος

Στον πειραματικό αυτό κύκλο, αφού από τον πρώτο, τον δεύτερο, τον τέταρτο και τον πέμπτο πειραματικό κύκλο βρέθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες, στις οποίες γίνεται η καλύτερη τροποποίηση του επιφανειακού φορτίου των ορυκτών και η μέγιστη απομάκρυνση χρωμικών, μελετήθηκε η κινητική της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα κατά την προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα ορυκτά.

Από τον 5^ο πειραματικό κύκλο βρέθηκε ότι για την μεγαλύτερη απομάκρυνση χρωμίου η βέλτιστη ποσότητα ορυκτού που πρέπει να χρησιμοποιηθεί είναι 10 g/L.

Αρχικά τροποποιήθηκε το επιφανειακό φορτίο των τεσσάρων ορυκτών (ατταπουλγίτη, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ζεόλιθο) στις βέλτιστες συνθήκες που βρέθηκαν (pH και συγκέντρωση HDTMA-Br) από τον πρώτο και δεύτερο κύκλο.

Η τροποποίηση έγινε σύμφωνα με την διαδικασία που περιγράφηκε στον πρώτο και το δεύτερο κύκλο πειραμάτων.

Κατόπιν, παρασκευάστηκε διάλυμα χρωμίου (Cr^{6+}) περιεκτικότητας 50ppm σε ογκομετρική φιάλη του 1L. Πιο συγκεκριμένα, ζυγίστηκαν 141,4mg διχρωμικού καλίου ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) μοριακού βάρους $M_r = 294,185$, που διαλύθηκαν σε 1000mL απιονισμένου νερού εντός της ογκομετρικής φιάλης.

Στη συνέχεια με σιφώνιο ελήφθησαν 100ml διαλύματος και τοποθετήθηκαν σε batch των 100ml όπου προηγουμένως είχε τοποθετηθεί η ποσότητα του ορυκτού που εξετάζεται και ρυθμιστικό το pH στο βέλτιστο που προέκυψε από τον 4^ο πειραματικό κύκλο. Το μίγμα διαλύματος – ορυκτού αφέθηκε για 24 ώρες υπό ανακίνηση σε 800 rpm ώστε να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της απομάκρυνσης.

Κατά τη διάρκεια των 24 αυτών ωρών λαμβάνονταν δείγματα 2ml, με τη χρήση πιπέτας, από το μίγμα διαλύματος χρωμίου – ορυκτού, ανά τακτά χρονικά διαστήματα: 0, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180, 210, 330, 390, 450, 1320 (22h), και 1440 (24h) min

Τα δείγματα που παρελήφθησαν φυγοκεντρήθηκαν (για να απομακρυνθεί τυχόν στερεό που παραλήφθηκε μαζί με την υγρή φάση) και αραιώθηκαν κατάλληλα (αραιώση 1 προς 20).

Εξ' αυτών των αραιωμένων διαλυμάτων ελήφθησαν 5ml τα οποία και τοποθετήθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες μαζί με τα standards του kit χρωμίου και αναδεύτηκαν και για να αναμειχθούν. Και τέλος μετρήθηκαν στο φωτόμετρο.

Πραγματοποιήθηκε μελέτη της κινητικής της αντίδρασης και για τα 4 ορυκτά.

5.3.1.7 7^{ος} πειραματικός κύκλος

Στον πειραματικό αυτό κύκλο μελετήθηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα (στις βέλτιστες συνθήκες: pH και συγκέντρωση HDTMA-Br) ορυκτά.

Αρχικά τροποποιήθηκε το επιφανειακό φορτίο των τεσσάρων ορυκτών (ατταπουλγίτη, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ζεόλιθο) στις βέλτιστες συνθήκες που βρέθηκαν (pH και συγκέντρωση HDTMA-Br). Σύμφωνα με την διαδικασία που περιγράφηκε στον πρώτο και το δεύτερο κύκλο πειραμάτων.

Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν τα εξής διαλύματα διχρωμικού καλίου($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) σε ογκομετρικές φιάλες του 1L:

ppm	mg _{K₂Cr₂O₇}
10	28,28
50	141,4
100	282,8
200	565,6
300	848,4
400	1131,2
500	1414

Ο υπολογισμός της ποσότητας του $K_2Cr_2O_7$ που απαιτείται για την δημιουργία των διαλυμάτων υπολογίζεται με απλή μέθοδο των τριών, όπως υπολογίστηκε και παραπάνω.

Στη συνέχεια με σιφόνιο ελήφθησαν 100ml από κάθε διάλυμα και τοποθετήθηκαν σε διαφορετικά batch των 100ml όπου προηγουμένως είχε τοποθετηθεί η ποσότητα του ορυκτού που εξετάζεται (1g) και ρυθμιστικέ το pH στο βέλτιστο που προέκυψε από τον 4^ο πειραματικό κύκλο. Τα μίγμα διαλύματος – ορυκτού αφέθηκε για 24 ώρες υπό ανακίνηση σε 800 rpm ώστε να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της απομάκρυνσης.

Μετά το πέρας των 24 ωρών τα μίγματα διηθήθηκαν και κατόπιν ελήφθησαν δείγματα, τα οποία αραιώθηκαν κατάλληλα, ώστε να βρίσκονται στην περιοχή ανίχνευσης του φωτομέτρου.

Οι αραιώσεις οι οποίες έγιναν για κάθε διάλυμα είναι οι εξής:

ppm	Αραιώσεις
10	1 προς 20
50	1 προς 20
100	1 προς 40
200	1 προς 80
300	1 προς 120
400	1 προς 160
500	1 προς 200

Εξ' αυτών των αραιωμένων διαλυμάτων ελήφθησαν 5ml τα οποία και τοποθετήθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες μαζί με τα standards του kit χρωμίου και ανακινήθηκαν για να αναμειχθούν. Και τέλος μετρήθηκαν στο φωτόμετρο.

Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε και για τα 4 ορυκτά.

5.3.2 Παρατηρήσεις

Κατά την διάρκεια της ανάδευσης και της διήθησης παρατηρήθηκε ότι ο Μπεντονίτης παρουσίασε το φαινόμενο της διόγκωσης που οφείλεται στην προσρόφηση ύδατος στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Ακόμα παρατηρήθηκε ότι, κατά την διάρκεια της αεροξήρανσης του Μπεντονίτη, του Ατταπουλίτη και του Βερμικουλίτη, το υλικό συσσωματώθηκε και χρειάστηκε να κονιορτοποιηθούν για να χρησιμοποιηθούν στην απομάκρυνση του χρωμίου. Ιδιαίτερα στην περίπτωση του Μπεντονίτη η σκληρότητα ήταν τέτοια που δεν ήταν δυνατή η πλήρης κονιορτοποίηση του φορτισμένου ορυκτού. Τα άλλα ορυκτά Ζεόλιθος και Περλίτης παρέμειναν σε μορφή κόνιας ακόμη και μετά τη φόρτιση γεγονός που έκανε τη χρήση τους ευχερέστερη.

Επίσης κατά την διήθηση υπό κενό, του μίγματος διάλυμα HDTMA-Br – ορυκτού, παρατηρήθηκε ότι το διήθημα άφριζε πολύ και χρειάστηκε να σταματάμε συνέχεια η διήθηση για να εκτονώνουμε την αντλία, και έτσι αναγκαστήκαμε να κάνουμε τις διηθήσεις με πιο απλό τρόπο, βάζοντας τον ιθμό σε χωνί.

Οι μετρήσεις του pH των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκαν με pH-μετρο (pH-μέτρο Mettler Toledo MPC227 της Hellamco) ακολουθώντας τις οδηγίες χρήσης του οργάνου. Η ρύθμιση του pH έγινε με υδατικό διάλυμα HNO₃ 0,1N και NaOH 0,1N, ρίχνοντας τα σταγόνα σταγόνα στο διάλυμα και μετρώντας ταυτόχρονα το pH μέχρι να σταθεροποιηθεί και φτάσει την τιμή που θέλουμε.

Ακόμα για τη διάλυση του HDTMA-Br στο νερό απαιτείται θέρμανση (περίπου 50°C) και ανάδευση διότι είναι δυσδιάλυτο σε θερμοκρασία δωματίου και κρυσταλοποιείται όταν παγώνει.

5.4 ΜΕΤΡΗΣΗ TOC

Οι μετρήσεις για την παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν με τον Total Organic Analyzer (TOC-V). Πραγματοποιήθηκε μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα σε υδατικά διαλύματα και οι μετρήσεις έγιναν με βάση το εγχειρίδιο του κατασκευαστή (manual του οργάνου).

Με τη μέτρηση της τιμής του ολικού οργανικού άνθρακα προσδιορίζεται η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από την οξείδωση των ανθρακούχων ουσιών που περιέχονται στο δείγμα. Ο προσδιορισμός αυτής της παραμέτρου είναι σημαντικός στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία διότι μας βοηθάει στο να δούμε αν τα ορυκτά που εξετάζουμε έχουν τροποποιηθεί και κατά πόσο.

Ο ολικός οργανικός άνθρακας TOC υπολογίζεται ως η διαφορά του TC από τον IC δηλαδή:

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$$

Όπου:

TC = Total Carbon: Ο Ολικός άνθρακας

TOC = Total Organic Carbon: Ο Ολικός Οργανικός Άνθρακας

IC (ή TIC) = (Total) Inorganic Carbon: Ο (Ολικός) Ανόργανος Άνθρακας

5.5 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ SEM (Scanning electron microscope)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι μια τεχνική προσδιορισμού των δομικών χαρακτηριστικών των αποθεμάτων των μετάλλων/κραμάτων και της μορφολογίας της επιφάνειάς τους. Η ευρεία εφαρμογή της οφείλεται στην δυνατότητα εκπομπής δέσμης ηλεκτρονίων με πολύ μικρό μήκος κύματος ($\lambda < 1\text{\AA}$), γεγονός το οποίο μπορεί να επιτρέψει ακόμα και την διάκριση των ατόμων του μεταλλικού πλέγματος και την απεικόνιση τους στη συνέχεια σε οθόνη.

Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται εξαιτίας της εκπομπής ηλεκτρονίων από θερμαινόμενη κάθοδο βολφραμίου στην κορυφή μιας στήλης που βρίσκεται υπό κενό, καθώς διέρχεται από ένα επιταχυντή σταθερής τάσης οπότε και αποκτά σταθερό μήκος κύματος. Στην συνέχεια η δέσμη των ηλεκτρονίων απομεγεθύνεται καθώς περνά μέσα από φακούς-συμπυκνωτές και χτυπά το δείγμα με διάμετρο της τάξης των 2-10 nm.

Στην περίπτωση των μεταλλικών υλικών, με την πρόσπτωση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου τα ηλεκτρόνια είτε περιθλώνται είτε διαθλώνται από τα άτομα του πλέγματος. Έτσι, η ηλεκτρονική μικροσκοπία διακρίνεται σε δύο κυρίως κλάδους:

- ❖ Την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), η οποία εκμεταλλεύομενη την ανακλώμενη δευτερογενή δέσμη ηλεκτρονίων επιτρέπει τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας.
- ❖ Την ηλεκτρονική μικροσκοπία διείσδυσης (TEM), η οποία εκμεταλλεύομενη την διερχόμενη δέσμη ηλεκτρονίων επιτρέπει τη μελέτη της εσωτερικής δομής .

Συγκεκριμένα, η μικροσκοπία SEM χρησιμοποιείται για τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των υλικών. Η εφαρμογή της τεχνικής αυτής βασίζεται στην εκπομπή δευτερογενούς δέσμης ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (250eV) κατά την πρόσπτωση των ηλεκτρονίων στα διάφορα μέρη του εξεταζόμενου δείγματος και η μετατροπή αυτών σε εικόνα, τα οποία μετατρέπονται σε εικόνα με την βοήθεια κατάλληλου συστήματος μαγνητικών φακών. Οι μεγεθύνσεις που μπορούν να επιτευχθούν εξαρτώνται από την διακριτική ικανότητα του κάθε συγκεκριμένου οργάνου και κυμαίνονται μεταξύ 10 και $3 \cdot 10^5$ φορές. Η

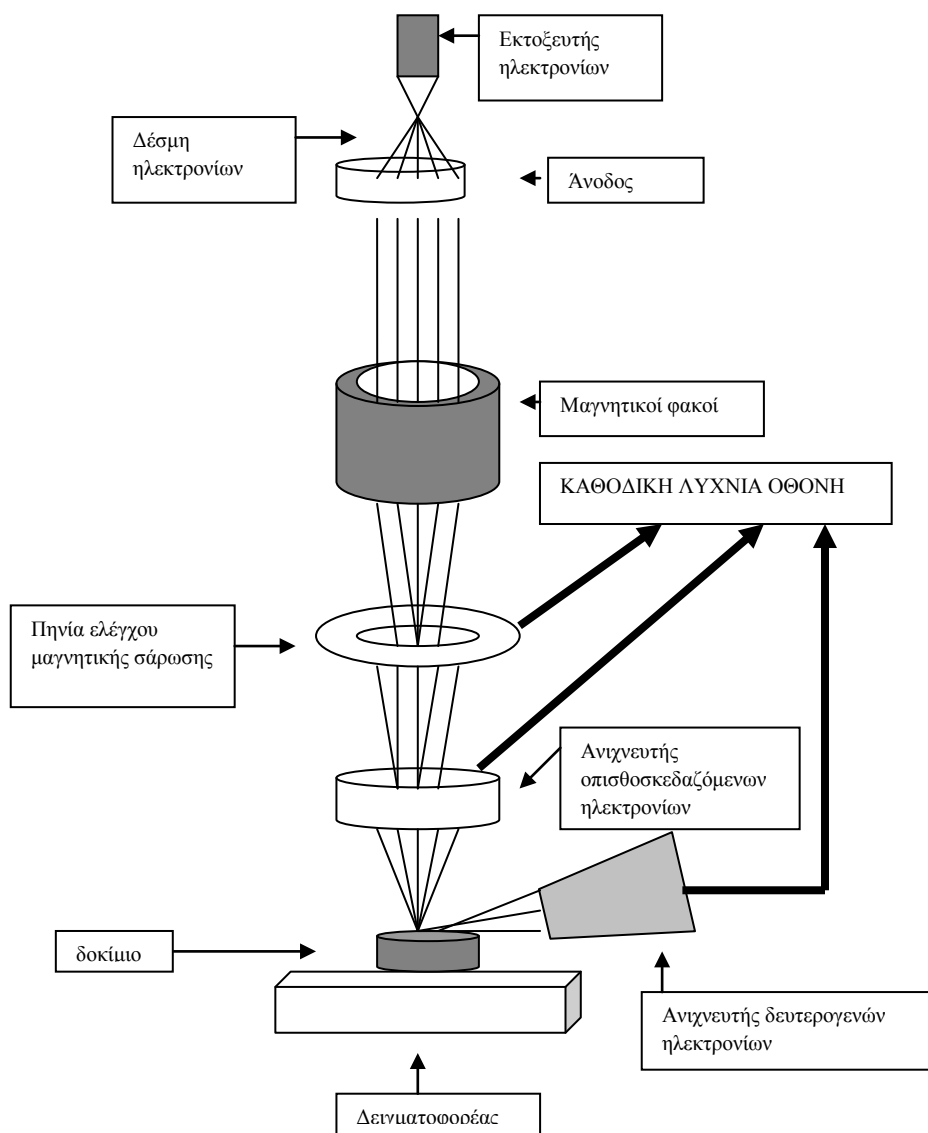
τεχνική αυτή είναι μη καταστροφική για τα υπό εξέταση δείγματα, απαραίτητη προϋπόθεση είναι όμως είναι τα δοκίμια να έχουν καταστεί αγωγίμα.

* Οργανολογία

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού. Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός μικροσκοπίου είναι :

- 1) Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
- 2) Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
- 3) Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Στο σχήμα 5.4 παρατίθεται το διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου.



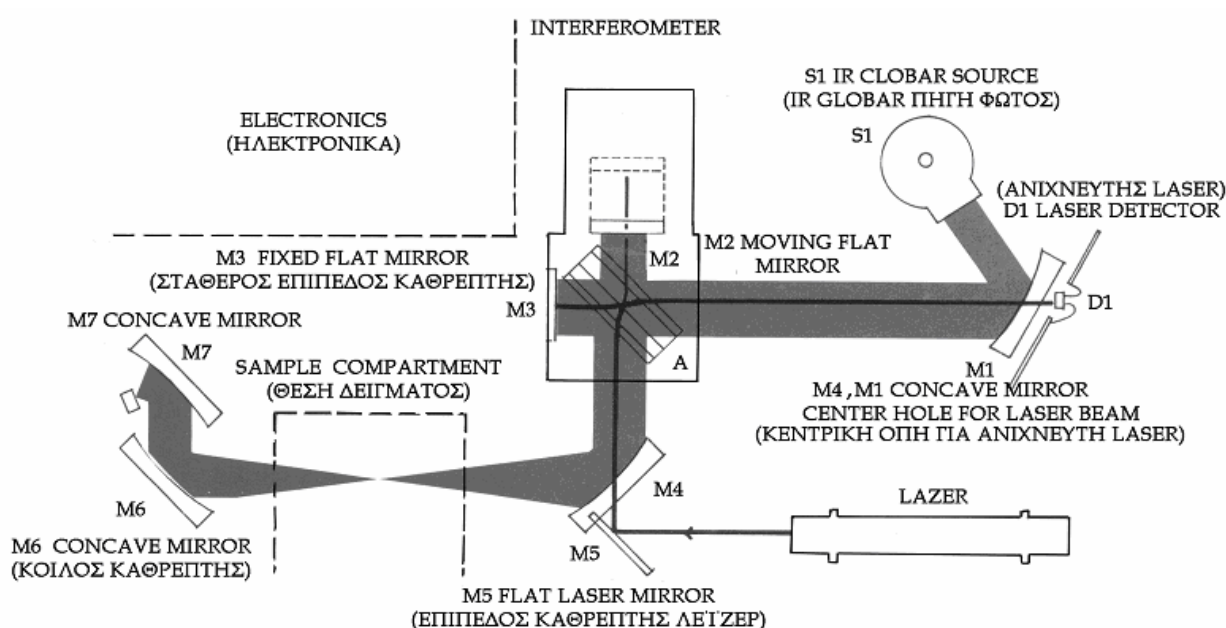
Σχήμα 5.4: Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, η μικροσκοπία SEM χρησιμοποιήθηκε κυρίως για τον ποιοτικό προσδιορισμό των ορυκτών πριν και μετά τη φόρτιση με το HDTMA-Br και μετά την δέσμευση χρωμικών ανιόντων. Ο ποιοτικός προσδιορισμός έγινε κάνοντας ανάλυση EDX και βγάζοντας φωτογραφίες τα ορυκτά πριν και μετά την τροποποίηση με HDTMA-Br (στις βέλτιστες πάντα συνθήκες) αλλά και μετά την δέσμευση χρωμικών ανιόντων.^[1]

5.6 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FT-IR)

Πρόκειται για μια τεχνική μέτρησης, για τη συλλογή των υπέρυθρων φασμάτων στην οποία αντί να καταγράφεται το ποσό της ενέργειας που απορροφάται για διαφορετικές συχνότητες της ακτινοβολίας, το φως IR οδηγείται στο δείγμα αφού πρώτα διαμορφωθεί μέσω ενός συμβολομέτρου (σχήμα 5.5). Αφού περάσει μέσα από το δείγμα, το μετρούμενο σήμα είναι το συμβολογράφημα. Η μέθοδος βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος με συμβολομετρικές μετρήσεις (interferometric measurements) που υπερτερούν των κοινών μηχανισμών σάρωσης του φάσματος.

* οργανολογία



Σχήμα 5.5: Σχηματική εικόνα ενός τυπικού φασματοφωτομέτρου FT-IR και διάταξη των πηγών, καθρεπτών και ανιχνευτή.

Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικά λαμβανομένης καμπύλης με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιόδου κύματος.

Η τεχνική αυτή παρέχει μέτρηση φασμάτων υψηλής ποιότητας. Επίσης είναι δυνατή η αφαίρεση φασμάτων (difference spectroscopy) και επομένως η ακριβής ανίχνευση πολύ μικρών μεταβολών που οφείλονται τόσο στην μεταβαλλόμενη σύσταση, όσο και στην φυσική κατάσταση του δείγματος.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR), χρησιμοποιήθηκε για τον ποιοτικό προσδιορισμό της τροποποίησης του επιφανειακού φορτίου των ορυκτών με την οργανική ουσία HDTMA-Br.

Με το FT-IR αναλύθηκαν τα ορυκτά πριν και μετά την τροποποίηση με HDTMA-Br και αναλύθηκε επίσης και η ίδια η οργανική ουσία έτσι ώστε να μπορέσουμε να βγάλουμε κάποια συμπεράσματα και να αποδείξουμε ότι όντως τα ορυκτά τροποποιήθηκαν. ^[3] ^[4] ^[5]

Βιβλιογραφία 5^{ου} Κεφαλαίου

- 1 <http://ecourses.dbnet.ntua.gr/fsr/10544/SEM.doc>
- 2 http://tccc.iesl.forth.gr/AMS_EPEAEK/courses/CrKam/IR-Lab_Course.htm
- 3 http://www.semfe.gr/files/users/413/meuodoi_xarakthrismou_ylikwn-ask4_2010.pdf
- 4 http://www.chem.uoa.gr/courses/organiki_1/fasm_org/Chapter_3_4.pdf

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εκτέλεση των πειραμάτων, καθώς και ο σχολιασμός και η επεξεργασία τους.

6.1 Προσδιορισμός βέλτιστου pH στο οποίο γίνεται καλύτερη τροποποίηση του επιφανειακού φορτίου των ορυκτών

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων (μετρήσεις φωτόμετρο) και από την μέτρηση του TOC, καθώς και οι υπολογισμοί που έγιναν, για κάθε ορυκτό παρατίθενται παρακάτω:

Για να μπορέσουμε μετρήσουμε τα δείγματα μας στο φωτόμετρο τα αραιώσαμε με απιονισμένο νερό (αραίωση 1 προς 20), οπότε η πραγματική συγκέντρωση του Cr^{6+} στο διάλυμα μας υπολογίζεται από το νόμο της αραιώσης ως εξής:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (6.1.1)$$

Όπου

C_1 : η συγκέντρωση του Cr^{6+} στο αρχικό μας διάλυμα

C_2 : η συγκέντρωση του Cr^{6+} στο τελικό μας διάλυμα (προκύπτει από το φωτόμετρο)

V_1 : ο αρχικός όγκος που αραιώσαμε (για ευκολία και για μικρότερη κατανάλωση αντιδραστηρίων ο αρχικός όγκος που πήραμε για να κάνουμε την αραιώση σε τελικό όγκο 5mL για αραιώση 1 προς 20 ήταν 0,25ml)

V_2 : ο τελικός όγκος του διαλύματος που μετρήσαμε στο φωτόμετρο

Άρα:

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1} \rightarrow C_1 = \frac{C_2 \cdot 5}{0.25}$$

Οπότε αντικαθιστώντας το C_2 , με τις τιμές που βρήκαμε από το φωτόμετρο, βρίσκουμε την συγκέντρωση του Cr^{6+} στα αρχικά διαλύματα.

Ο υπολογισμός, του ποσοστού του χρωμίου που προσροφήθηκε από το ορυκτό και του q_e (mg/g), δηλαδή της προσροφούμενης ποσότητας χρωμίου στα σωματίδια του ορυκτού, προκύπτουν από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\text{ποσοστό προσροφημένου χρωμίου (\%)} = \frac{C_{\text{τυφλό}} - C_{\text{τελικό}}}{C_{\text{τυφλό}}} \cdot 100 \quad (6.1.2)$$

$$qe = \frac{C_{\text{τυφλό}} - C_{\text{τελικό}}}{M} \cdot V \quad (6.1.3)$$

Όπου

$C_{\text{τυφλό}}$: η συγκέντρωση του χρωμίου στο αρχικό διάλυμα πριν την απομάκρυνση σε ppm

$C_{\text{τελικό}}$: η συγκέντρωση του χρωμίου στο τελικό διάλυμα μετά την απομάκρυνση του χρωμίου σε ppm

M : η μάζα του προσροφητικού σε g

V : ο όγκος του διαλύματος σε L

Οπότε:

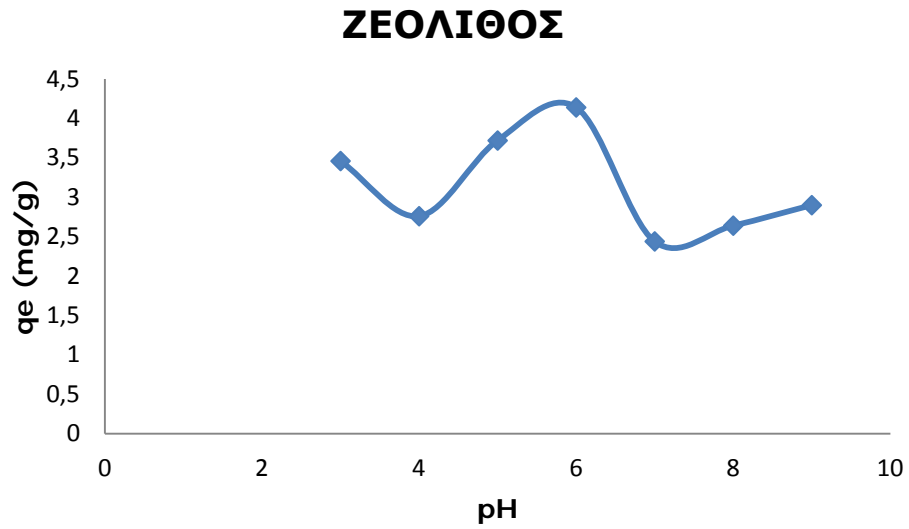
* Για τον Ζεόλιθο:

pH	Φωτόμετρο (mg/L)	$C_{\text{αρχική}}$ ppm	Ποσοστό προσροφημένου χρωμίου (%)	qe (mg/g)	TOC (mg/L)
3	0,71	14,2	70,90	3,46	505,8
4	1,06	21,2	56,56	2,76	512,9
5	0,58	11,6	76,23	3,72	410,5
6	0,37	7,4	84,84	4,14	138,4
7	1,22	24,4	50	2,44	561,2
8	1,12	22,4	54,10	2,64	391,7
9	0,99	19,8	59,43	2,9	359,2

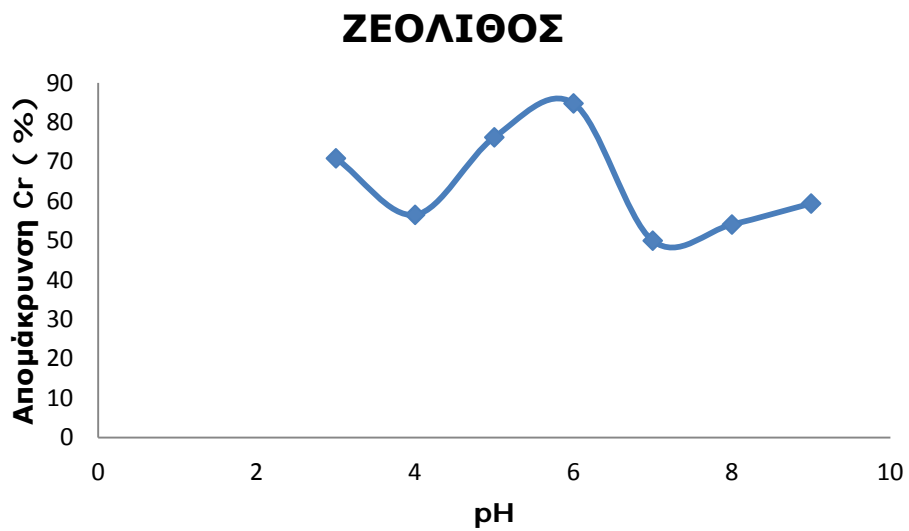
τυφλό (Cr^{6+})	2,44	48,8
---------------------	------	------

Τυφλό (TOC)	600
-------------	-----

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



Διάγραμμα 6.1.1: το pH συναρτήσει του qe



Διάγραμμα 6.1.2: το pH συναρτήσει του ποσοστού προσρόφησης του χρωμίου (%)

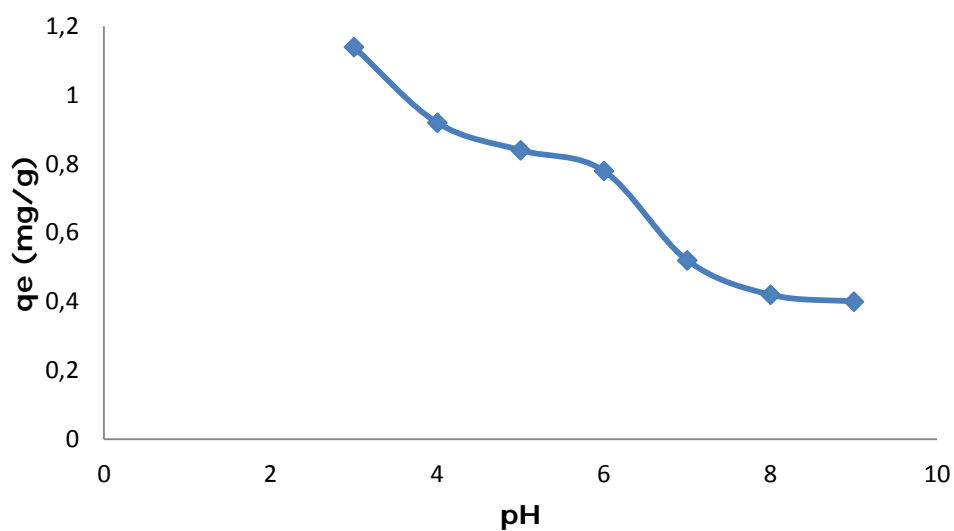
* Για τον Βερμικουλίτη:

ρΗ	Φωτόμετρο (mg/L)	Σαρχική ppm	Ποσοστό προσροφημένου χρωμίου (%)	qe (mg/g)	TOC (mg/L)
3	1,84	36,8	23,65	1,14	346,1
4	1,95	39	19,09	0,92	478,6
5	1,99	39,8	17,43	0,84	560,2
6	2,02	40,4	16,18	0,78	578,6
7	2,15	43	10,79	0,52	585,3
8	2,2	44	8,71	0,42	597,6
9	2,21	44,2	8,30	0,4	598,9

Τυφλό (Cr ⁶⁺)	2,41	48,2
------------------------------	------	------

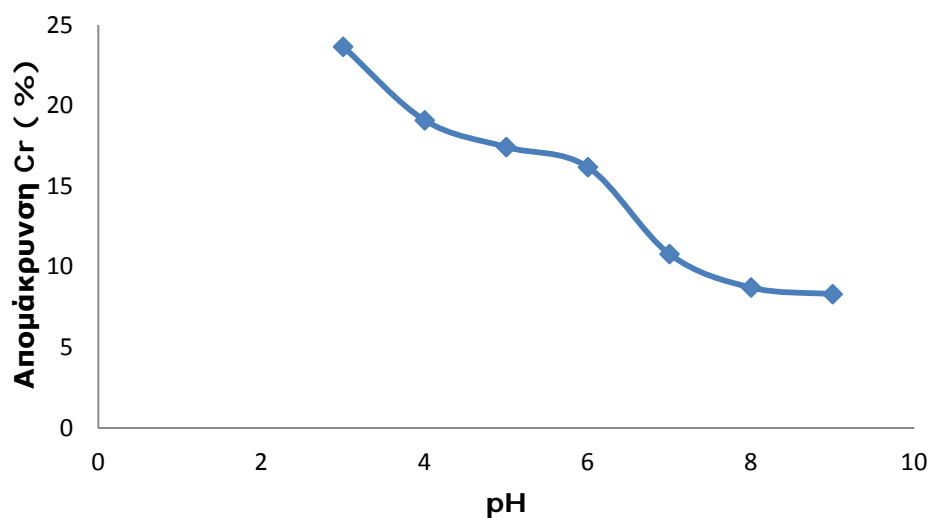
Τυφλό (TOC)	600
----------------	-----

ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ



Διάγραμμα 6.1.3: το pH συναρτήσει του qe

ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ



Διάγραμμα 6.1.4: το pH συναρτάει τον ποσοστό προσρόφησης του χρωμίου (%)

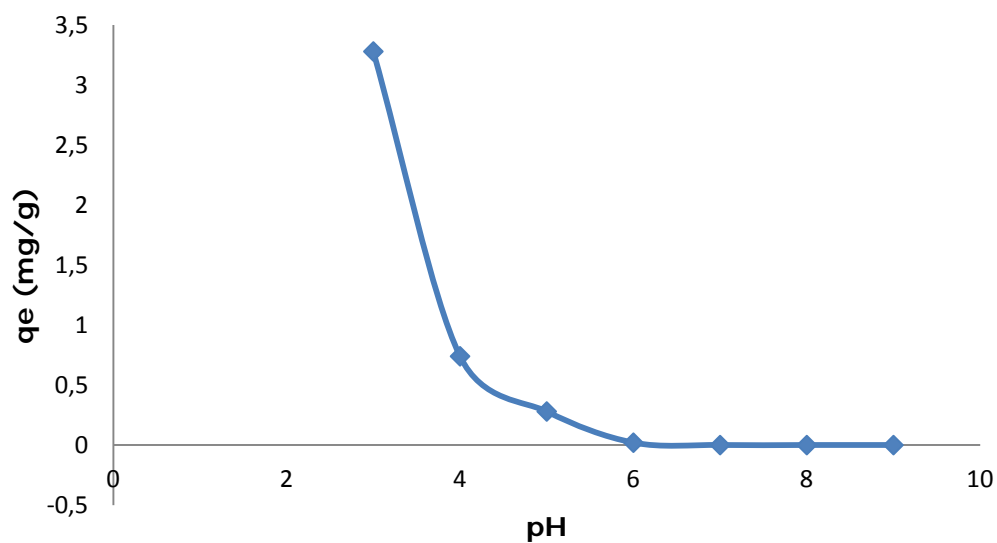
* Για τον Μπεντονίτη:

ρΗ	Φωτόμετρο (mg/L)	Σαρχική ppm	Ποσοστό προσροφημένου χρωμίου (%)	qe (mg/g)	TOC (mg/L)
3	0,7	14	70,09	3,28	415,2
4	1,97	39,4	15,81	0,74	550,5
5	2,2	44	5,98	0,28	598,3
6	2,33	46,6	0,43	0,02	599,4
7	2,34	46,8	0	0	600
8	2,34	46,8	0	0	600
9	2,34	46,8	0	0	600

Τυφλό (Cr ⁶⁺)	2,34	46,8
---------------------------	------	------

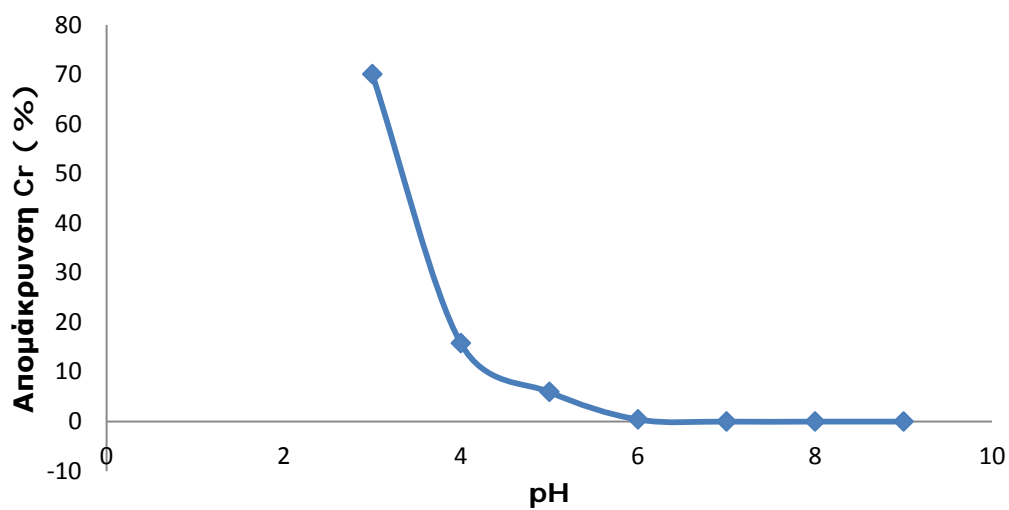
Τυφλό (TOC)	600
-------------	-----

ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ



Διάγραμμα 6.1.5: το pH συναρτήσει του qe

ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ



Διάγραμμα 6.1.6: το pH συναρτήσει του ποσοστού προσρόφησης του χρωμίου (%)

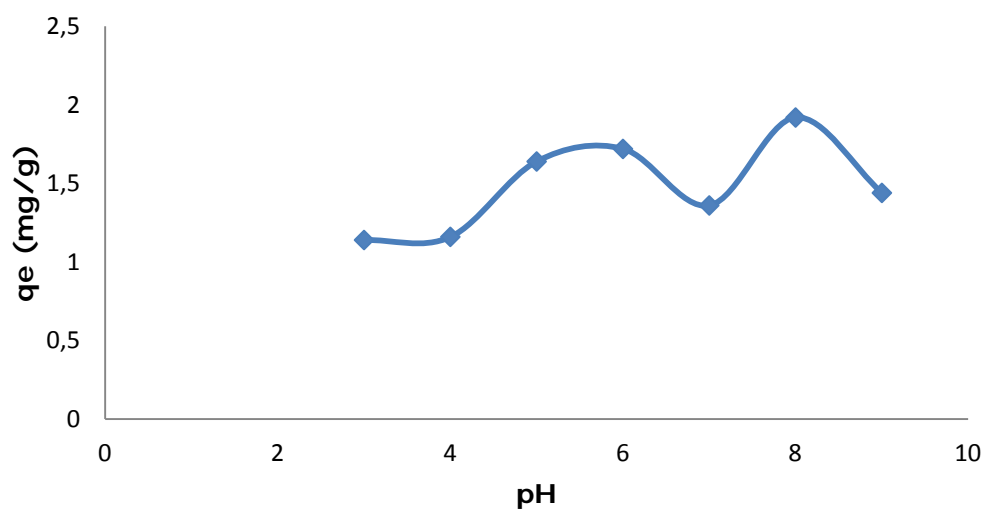
* Για τον Ατταπουλγίτη:

ρΗ	Φωτόμετρο (mg/L)	Caρχική ppm	Ποσοστό προσροφημένου χρωμίου (%)	qe (mg/g)	TOC (mg/L)
3	1,84	36,8	23,66	1,14	502,8
4	1,83	36,6	24,07	1,16	502,1
5	1,59	31,8	34,03	1,64	497,6
6	1,55	31	35,68	1,72	485,1
7	1,73	34,6	28,22	1,36	501,3
8	1,45	29	39,83	1,92	446,8
9	1,69	33,8	29,88	1,44	500,6

Τυφλό (Cr ⁶⁺)	2,41	48,2
------------------------------	------	------

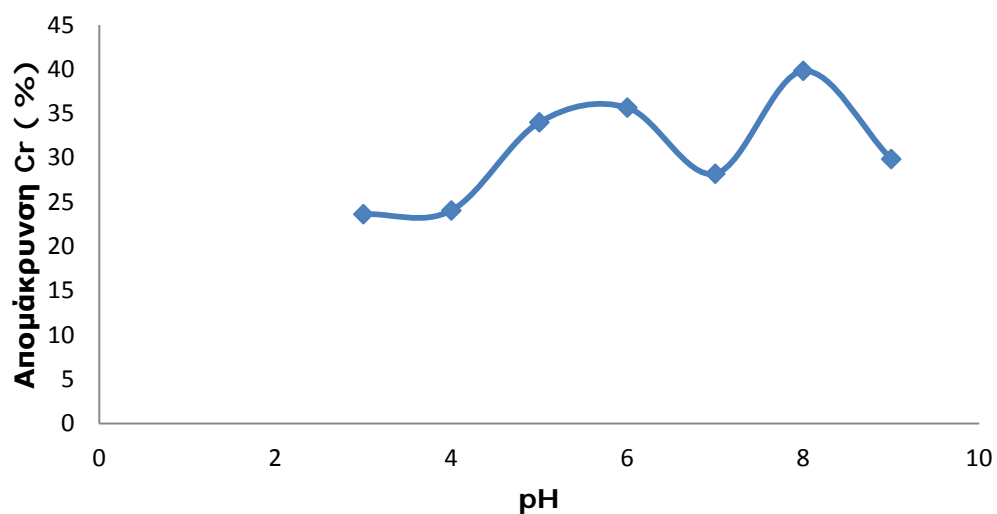
Τυφλό (TOC)	600
----------------	-----

ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ



Διάγραμμα 6.1.7: το pH συναρτήσει του qe

ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ



Διάγραμμα 6.1.8: το pH συναρτήσει του ποσοστού προσρόφησης του χρωμίου (%)

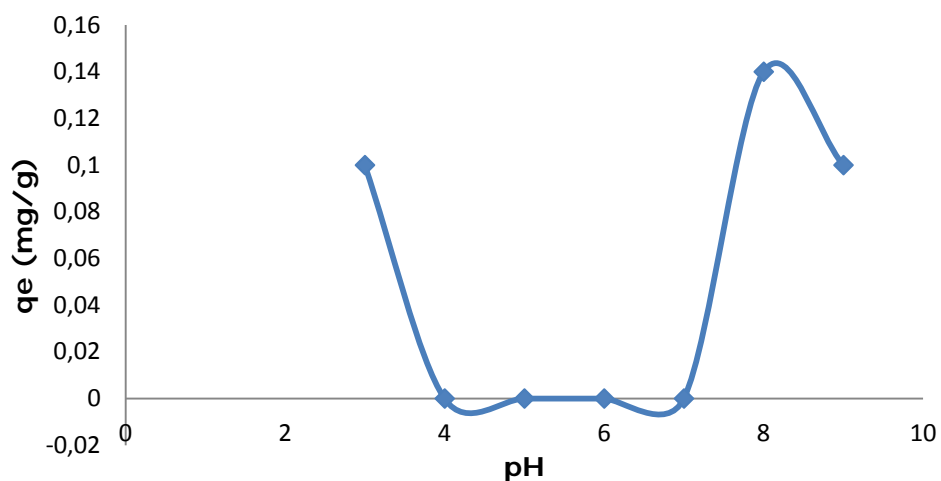
* Για τον Περγλίτη:

pH	Φωτόμετρο (mg/L)	Caρχικη ppm	Ποσοστό προσροφημένου χρωμίου (%)	qe (mg/g)	TOC (mg/L)
3	2,35	47	2,083	0,1	598,7
4	2,4	48	0	0	600
5	2,4	48	0	0	600
6	2,4	48	0	0	600
7	2,4	48	0	0	599,8
8	2,33	46,6	2,92	0,14	597,9
9	2,35	47	2,08	0,1	598

Τυφλό (Cr ⁶⁺)	2,4	48
---------------------------	-----	----

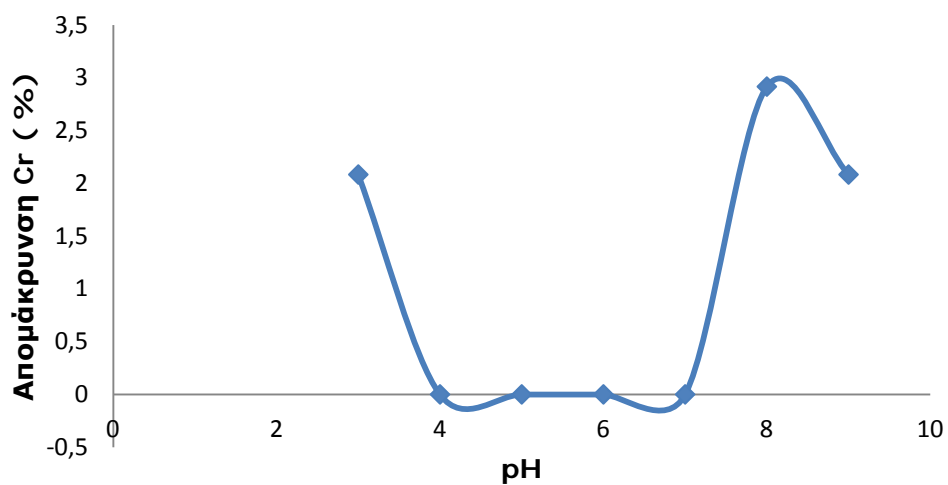
Τυφλό (TOC)	600
-------------	-----

ΠΕΡΛΙΤΗΣ



Διάγραμμα 6.1.9: το pH συναρτήσει του q_e

ΠΕΡΛΙΤΗΣ



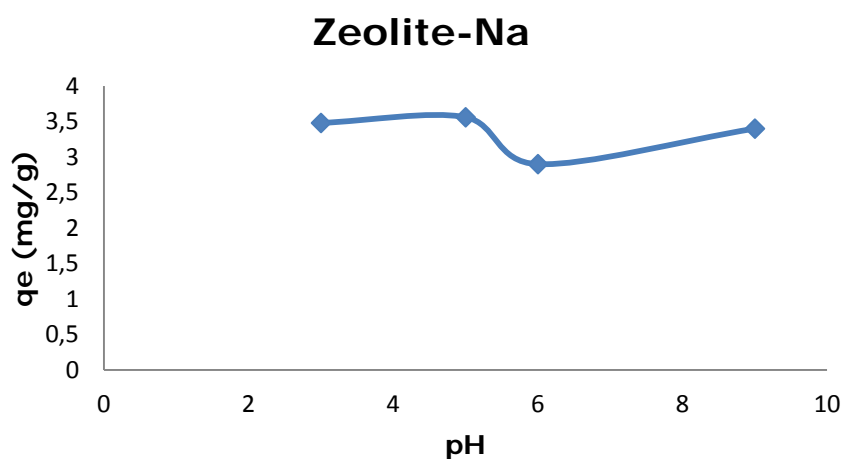
Διάγραμμα 6.1.10: το pH συναρτήσει του ποσοστού προσρόφησης του χρωμίου (%)

* Για τον ενεργοποιημένο με NaCl Ζεόλιθο:

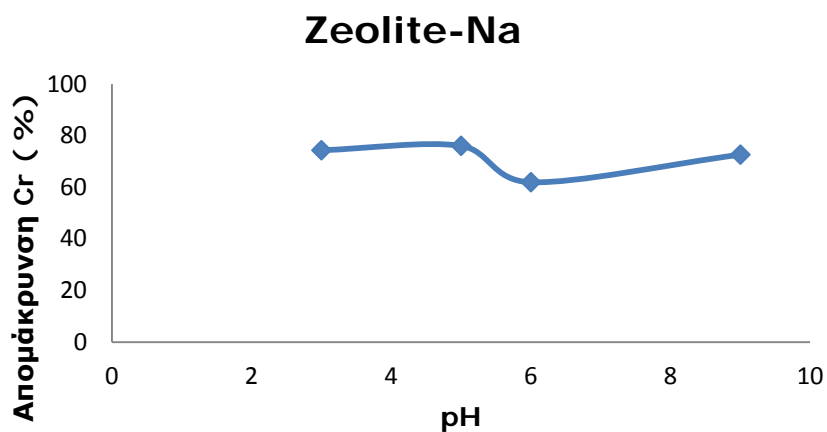
pH	Φωτόμετρο (mg/L)	C _{αρχική} ppm	Ποσοστό προσροφημένου χρωμίου (%)	q _e (mg/g)	TOC (mg/L)
3	0,6	12	74,359	3,48	447,1
5	0,56	11,2	76,068	3,56	446,1
6	0,89	17,8	61,965	2,9	508,5
9	0,64	12,8	72,650	3,4	456,3

Τυφλό (Cr ⁶⁺)	2,34	46,8
---------------------------	------	------

Τυφλό (TOC)	600
-------------	-----



Διάγραμμα 6.1.11: το pH συναρτήσει του q_e



Διάγραμμα 6.1.10: το pH συναρτήσει του ποσοστού προσρόφησης του χρωμίου (%)

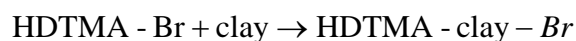
Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρατηρούμε ότι το βέλτιστο pH για την καλύτερη τροποποίηση, με διάλυμα HDTMA-Br, του κάθε ορυκτού, έτσι ώστε να έχουμε την βέλτιστη απομάκρυνση Cr⁶⁺ από υδατικά διαλύματα, είναι διαφορετικό για κάθε ορυκτό.

Δηλαδή: για τον ζεόλιθο pH=6, για το βερμικουλίτη pH=3, για τον μπεντονίτη pH=3 και για τον ατταπουλγίτη pH=8.

Επίσης παρατηρούμε ότι ο περλίτης δεν τροποποιείται σχεδόν καθόλου, οπότε απορρίπτεται για την συνέχεια των πειραμάτων.

Το ότι τα ορυκτά τροποποιούνται καλύτερα στα συγκεκριμένα pH οφείλεται στο ότι το pH παίζει καθοριστικό ρόλο στο φορτίο της επιφάνειας τους. Έτσι δημιουργούνται καλύτερες συνθήκες ώστε να μπορέσει να λάβει χώρα η αντίδραση που πραγματοποιείται όταν τα κατιόντα της εξωτερικής επιφάνειας του ζεόλιθου ανταλλάσσονται με τα υδρόφιλα θετικά φορτισμένα άκρα του HDTMA-Br.

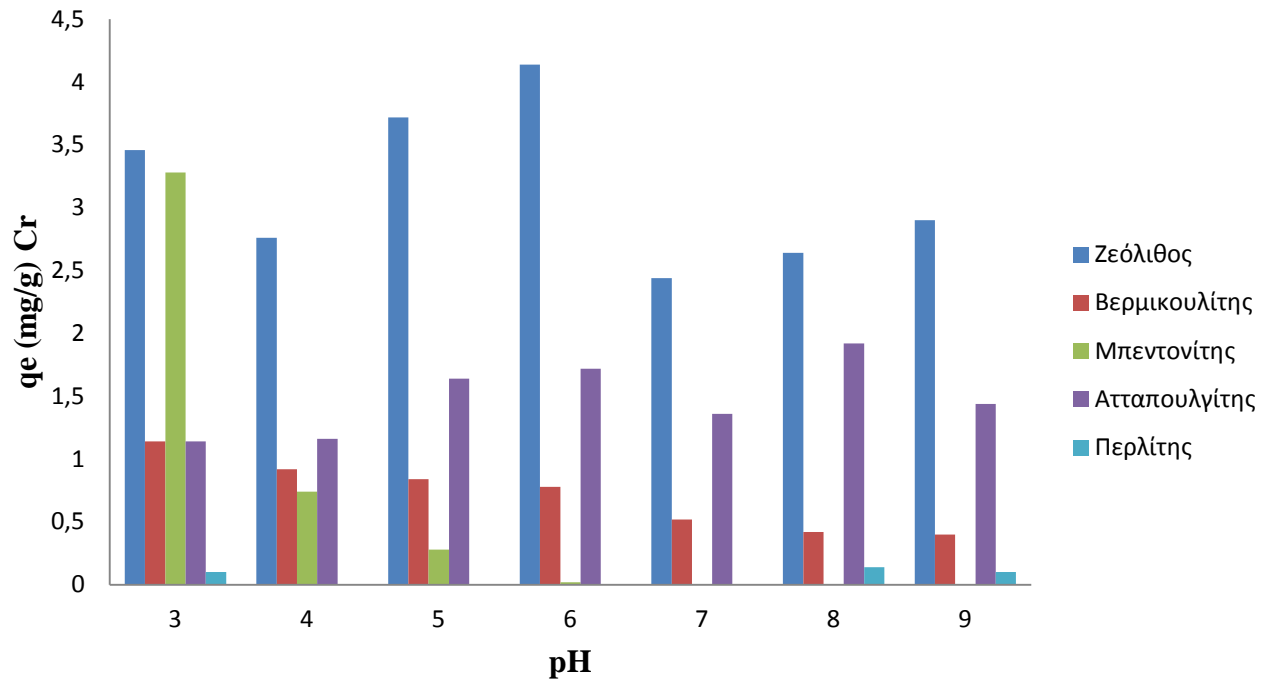
Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την τροποποίηση των ορυκτών είναι η εξής:



Η βέλτιστη τροποποίηση επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα του TOC αφού η μέγιστη απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων συμπίπτει με την μικρότερη συγκέντρωση TOC.

Στα πλαίσια αυτού του πειραματικού κύκλου μελετήθηκε και η προσρόφηση χρωμίου σε τροποποιημένο ενεργοποιημένο με NaCl ζεόλιθο (HDTMA - zeolite - Na - Br). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν ότι ο φυσικός ζεόλιθος έχει σχεδόν τα ίδια και καλύτερα αποτελέσματα. Οπότε απορρίφθηκε για την συνέχεια των πειραμάτων για οικονομία επειδή η ενεργοποίηση του κοστίζει (και σε χρόνο και σε χρήμα).

Επίδραση του pH



Σχήμα 6.1.11: Συνολικό διάγραμμα επίδρασης pH στην τροποποίηση των ορυκτών

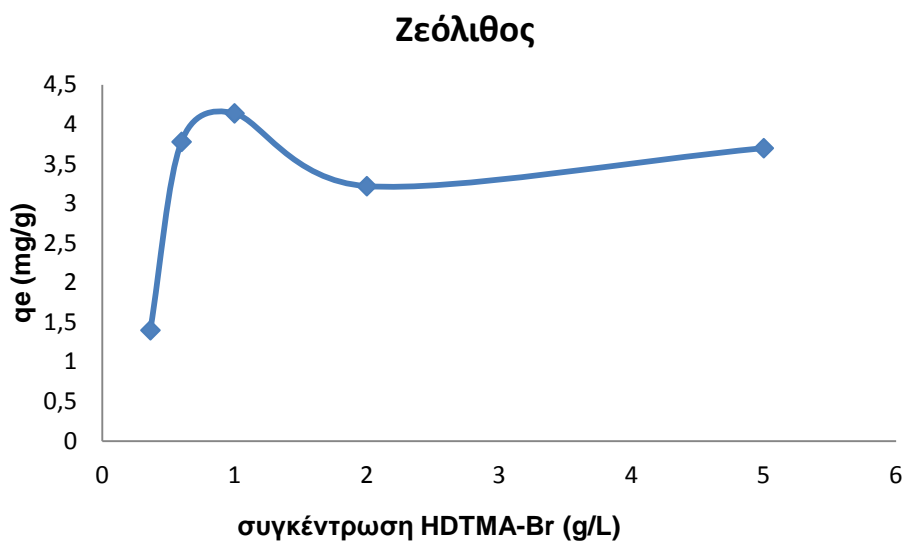
6.2 Προσδιορισμός ιδανικής συγκέντρωσης HDTMA-Br στο διάλυμα (στο βέλτιστο pH) έτσι ώστε να έχουμε την μέγιστη προσρόφηση χρωμικών ανιόντων (Cr⁶⁺), από υδατικό διάλυμα 50ppm K₂Cr₂O₇.

Από τη διεξαγωγή των πειραμάτων, προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα και διαγράμματα. Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων, που προέκυψαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων γίνεται με τη χρήση των τύπων που αναφέρονται στην παράγραφο 6.1.

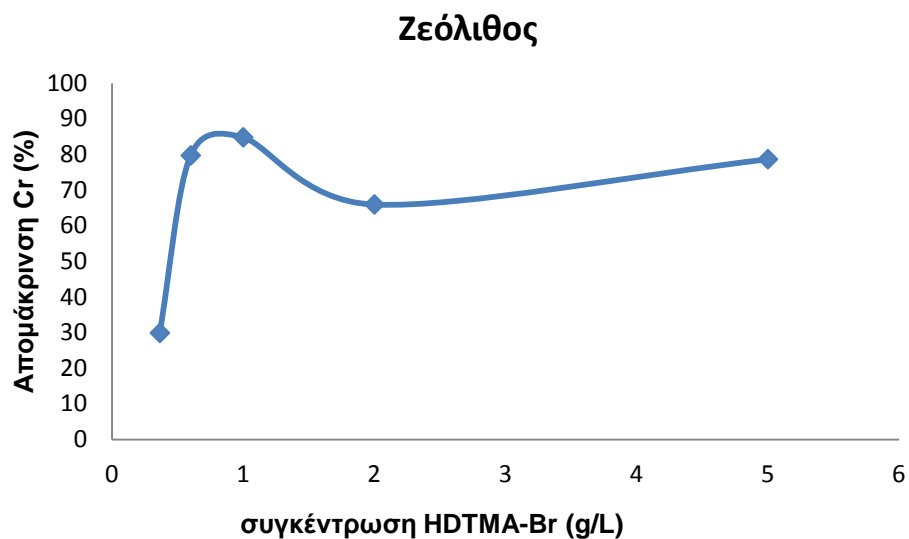
Οπότε έχουμε:

* Για τον Ζεόλιθο:

Συγκέντρωση HDTMA-Br (g/L)	Φωτομετρο	Φωτομετρο τυφλό Cr (mg/l)	τυφλό Cr ppm	C _{αρχικη} ppm	Απομάκρυνση (%)	q _e (mg/g)	TOC (mg/l)	τυφλό TOC (mg/l)
0,3646	1,64	2,34	46,8	32,8	29,91	1,4	105,3	218,73
0,6	0,48	2,37	47,4	9,6	79,74	3,78	98,6	360
1	0,37	2,44	48,8	7,4	84,83	4,14	158,8	600
2	0,83	2,44	48,8	16,6	65,98	3,22	965,1	1200
5	0,52	2,37	47,4	10,4	78,68	3,7	2250,1	3000



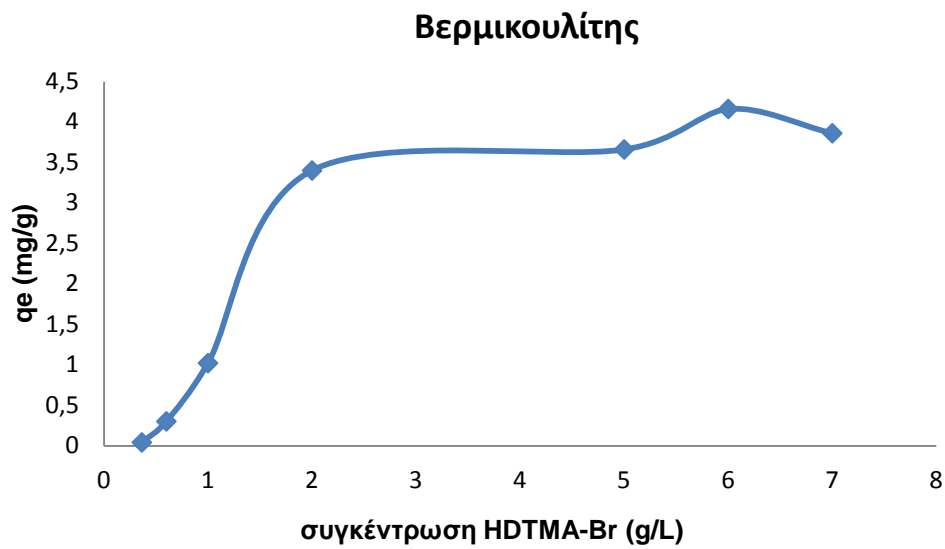
Διάγραμμα 6.2.1: Συγκέντρωση HDTMA-Br - q_e



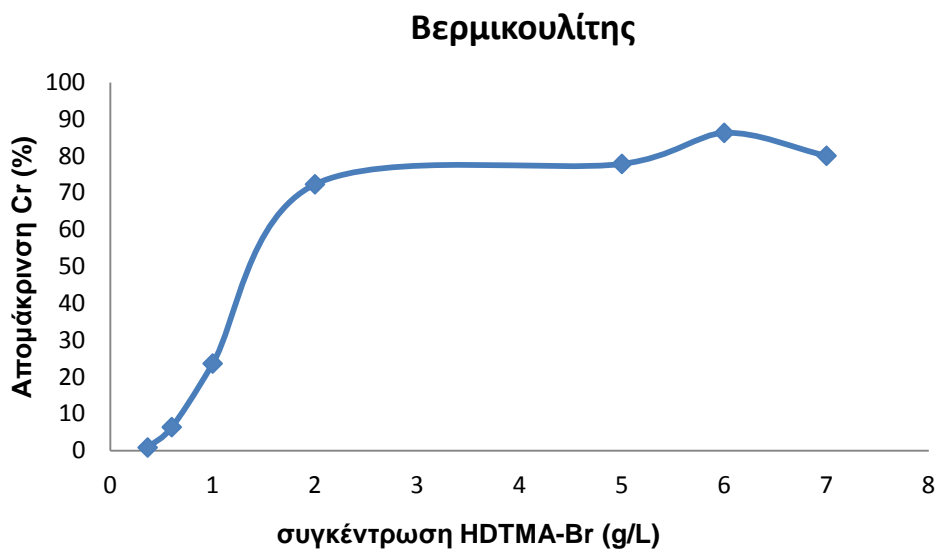
Διάγραμμα 6.2.1: Συγκέντρωση HDTMA-Br - Απομάκρυνση (%)

* Για τον Βερμικουλίτη:

Συγκέντρωση HDTMA-Br (g/L)	Φωτομετρο	Φωτομετρο τυφλό Cr (mg/l)	τυφλό Cr ppm	C _{αρχική} ppm	Απομάκρυνση (%)	qe (mg/g)	TOC (mg/l)	τυφλό TOC (mg/l)
0,3646	2,33	2,35	47	46,6	0,85	0,04	216,73	218,73
0,6	2,2	2,35	47	44	6,38	0,3	300,2	360
1	1,84	2,41	48,2	36,8	23,65	1,02	581,2	600
2	0,65	2,35	47	13	72,34	3,4	958,1	1200
5	0,52	2,35	47	10,4	77,87	3,66	2216	3000
6	0,33	2,41	48,2	6,6	86,30	4,16	2815	3600
7	0,48	2,41	48,2	9,6	80,08	3,86	3442	4200



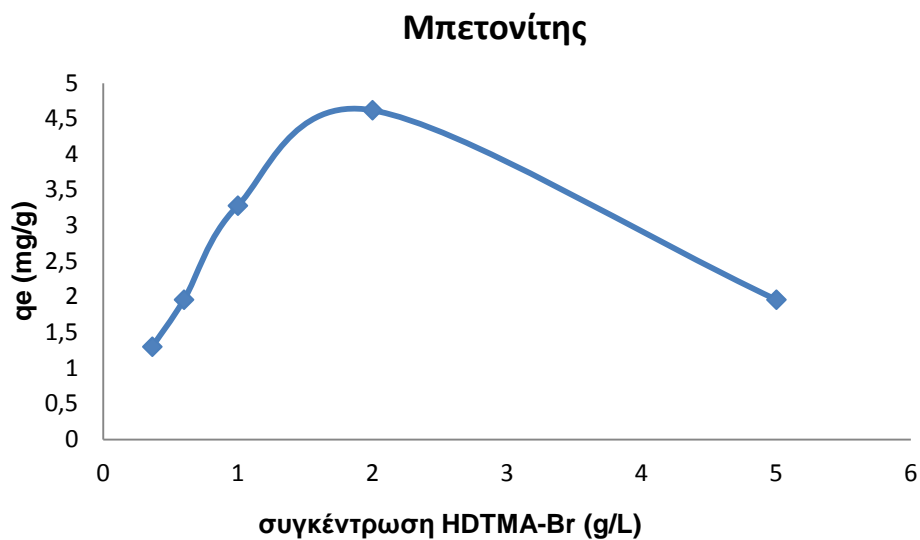
Διάγραμμα 6.2.3: Συγκέντρωση HDTMA-Br - qe



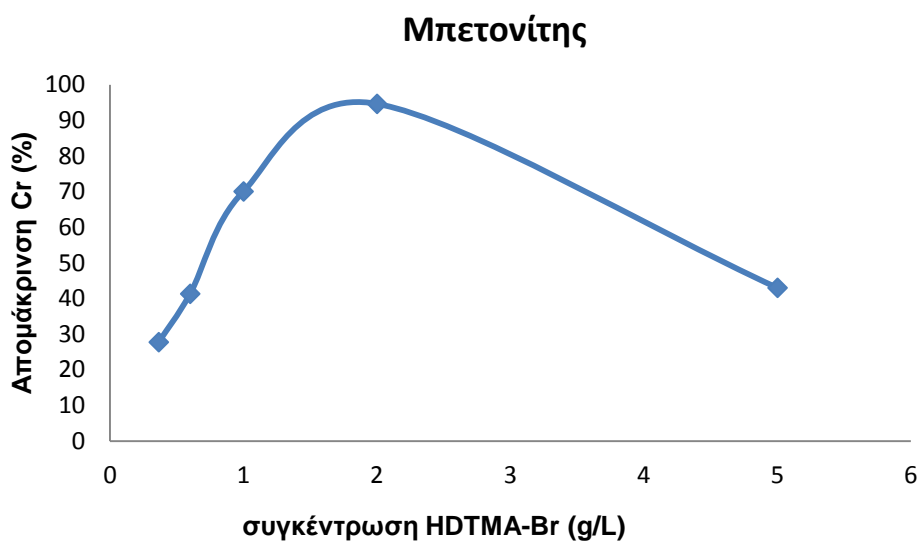
Διάγραμμα 6.2.4: Συγκέντρωση HDTMA-Br - Απομάκρυνση (%)

* Για τον Μπεντονίτη:

Συγκέντρωση HDTMA-Br (g/L)	Φωτομετρο	Φωτομετρο τυφλό Cr (mg/l)	τυφλό Cr ppm	Caρκική ppm	Απομάκρυνση (%)	qe (mg/g)	TOC (mg/l)	τυφλό TOC (mg/l)
0,3646	1,69	2,34	46,8	33,8	27,77	1,3	174	218,73
0,6	1,39	2,37	47,4	27,8	41,35	1,96	144	360
1	0,7	2,34	46,8	14	70,08	3,28	420	600
2	0,13	2,44	48,8	2,6	94,67	4,62	311,9	1200
5	1,39	2,37	47,4	27,8	43,03	1,96	1390	3000



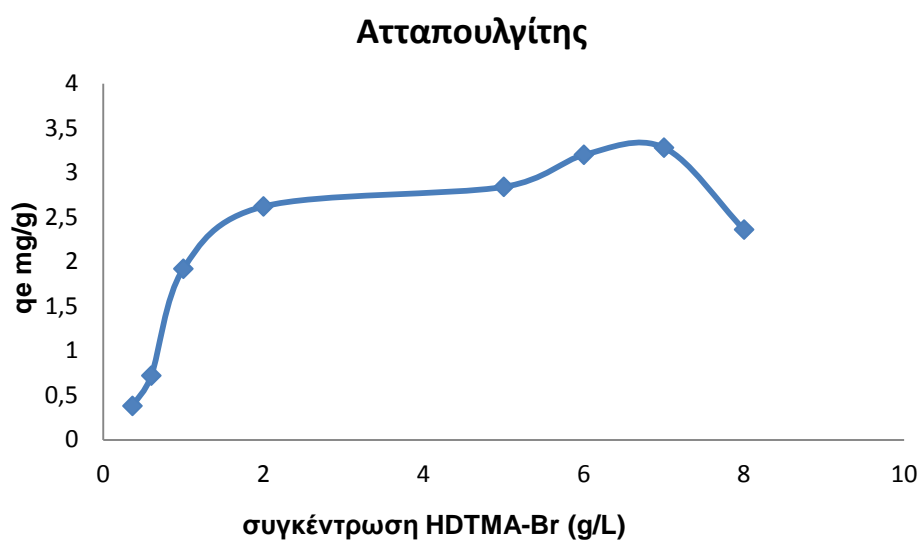
Διάγραμμα 6.2.5: Συγκέντρωση HDTMA-Br - qe



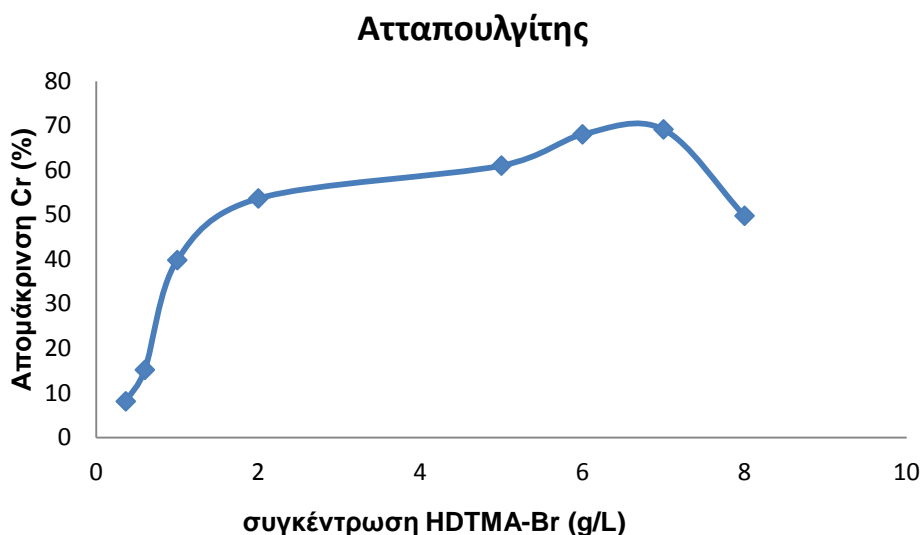
Διάγραμμα 6.2.6: Συγκέντρωση HDTMA-Br - Απομάκρυνση (%)

* Για τον Ατταπουλγίτη:

Συγκέντρωση HDTMA-Br (g/L)	Φωτομετρο	Φωτομετρο τυφλό Cr (mg/l)	τυφλό Cr ppm	Caρχικη ppm	Απομάκρυνση (%)	qe (mg/g)	TOC (mg/l)	τυφλό TOC (mg/l)
0,3646	2,15	2,34	46,8	43	8,12	0,38	201,2	218,73
0,6	2,01	2,37	47,4	40,2	15,19	0,72	298,2	360
1	1,45	2,41	48,2	29	39,83	1,92	495,3	600
2	1,13	2,44	48,8	22,6	53,68	2,62	836	1200
5	0,95	2,37	47,4	19	61,06	2,84	2415	3000
6	0,75	2,35	47	15	68,08	3,2	3098	3600
7	0,73	2,37	47,4	14,6	69,19	3,28	3698	4200
8	1,19	2,37	47,4	23,8	49,78	2,36	4215	4800



Διάγραμμα 6.2.7: Συγκέντρωση HDTMA-Br - qe



Διάγραμμα 6.2.8: Συγκέντρωση HDTMA-Br - Απομάκρυνση (%)

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων και των διαγραμμάτων που προέκυψαν, παρατηρούμε ότι η απομάκρυνση των χρωμικών αυξάνεται όσο αυξάνουμε την συγκέντρωση του HDTMA-Br κατά το στάδιο της τροποποίησης του ορυκτού, μέχρι ένα σημείο μεγιστοποίησης της απομάκρυνσης του χρωμίου και κατόπιν όσο αυξάνουμε την συγκέντρωση του HDTMA-Br η απομάκρυνση μειώνεται.

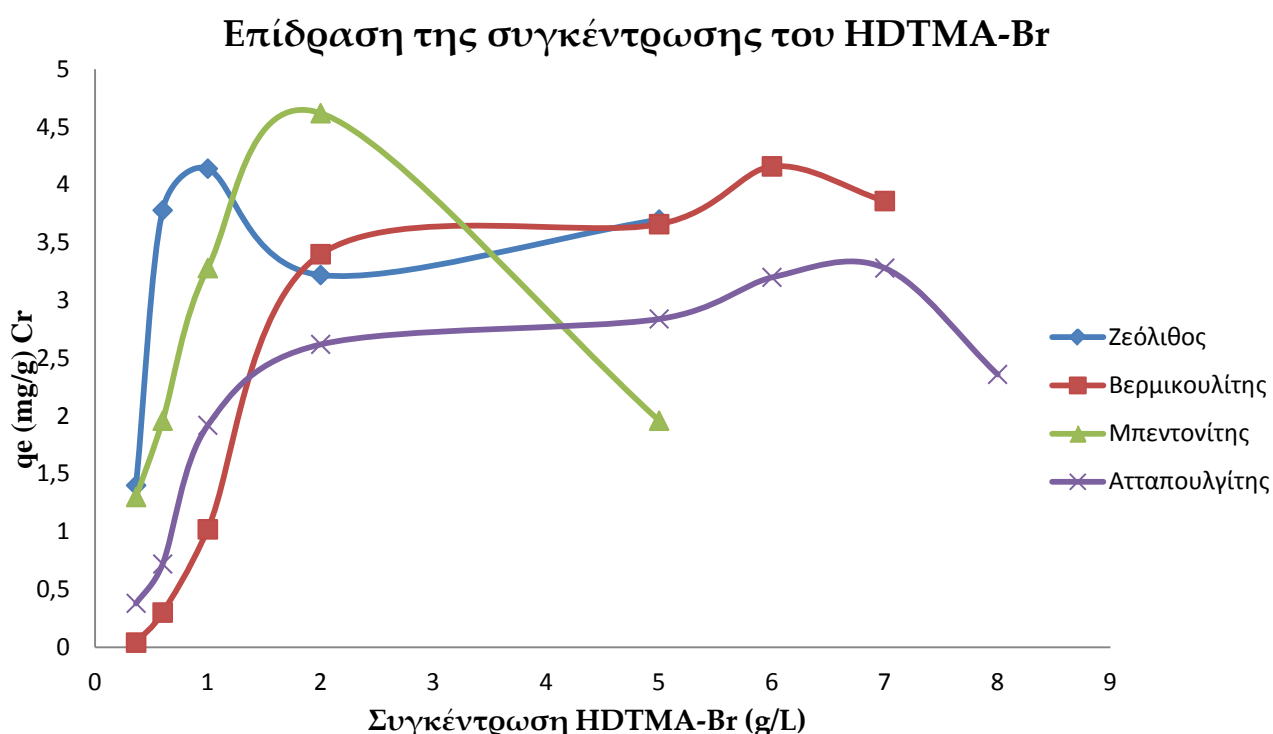
Κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου της απομάκρυνσης των χρωμικών, πριν φτάσουμε στη μέγιστη απομάκρυνση, η οποία επιτυγχάνεται με τη βέλτιστη αρχική συγκέντρωση της οργανικής ουσίας, τα ορυκτά δεν έχουν τροποποιηθεί αρκετά έτσι ώστε τα μόρια του HDTMA-Br να σχηματίσουν πλήρη διμοριακή στιβάδα στην εξωτερική επιφάνεια των ορυκτών. [14]

Η οριακή ποσότητα οργανικής ουσίας κατά την οποία παρατηρείται έναρξη σχηματισμού διμοριακής στοιβάδας (bilayer) στην εξωτερική επιφάνεια των ορυκτών, είναι η 1mM [E1]. Στην παρούσα πειραματική διαδικασία το εύρος της αρχικής συγκέντρωσης της οργανικής ουσίας έχει ελάχιστη τιμή το 1mM. Κατά συνέπεια, εργαζόμαστε από το σημείο όπου ξεκινά η δημιουργία διμοριακής στιβάδας (bilayer). Η μέγιστη όμως απομάκρυνση των χρωμικών παρατηρείται σε αρχική συγκέντρωση της οργανικής ουσίας μεγαλύτερη από το 1mM, κατά την οποία έχουμε πλήρη δημιουργία διμοριακής στοιβάδας (bilayer). Αυτή η βέλτιστη ποσότητα είναι διαφορετική για το κάθε ορυκτό και εξαρτάται από την εξωτερική εναλλακτική ικανότητά τους (ECEC). [14]

Κατά τη διάρκεια του δεύτερου σταδίου της απομάκρυνσης των χρωμικών, κατόπιν της μέγιστης απομάκρυνσης, όσο αυξάνεται η αρχική δόση του HDTMA-Br έχουμε τη δημιουργία χαλαρών δεσμών στην επιφάνειά των ορυκτών σχηματίζοντας συσσωματώματα οργανικών

μορίων, τα οποία και απομακρύνονται εύκολα.^[14] Έτσι, όταν τα ορυκτά που έχουν τροποποιηθεί με ποσότητα οργανικής ουσίας μεγαλύτερη από τη βέλτιστη έρθουν σε επαφή με διάλυμα Cr(VI), θα ακολουθήσει απελευθέρωση περίσσειας HDTMA από τα μόρια της διπλοστιβάδας τους στο διάλυμα. Αυτό έχει ως συνέπεια τη μείωση της απομάκρυνσης των χρωμικών λόγω του ανταγωνισμού τους με τα μόρια HDTMA-Br στο διάλυμα ως προς τη σύνδεσή τους επάνω στην επιφάνεια των ορυκτών.^{[10][14]}

Συμπερασματικά, η βέλτιστη συγκέντρωση HDTMA-Br σύμφωνα με την οποία πρέπει να τροποποιηθούν 5g κάθε ορυκτού, έτσι ώστε να αποκτήσει τη μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) από υδατικά διαλύματα, είναι: για τον ζεόλιθο 1g_{HDTMA-Br}/L, για το βερμικουλίτη 6 g_{HDTMA-Br}/L, για τον μπεντονίτη 2 g_{HDTMA-Br}/L και για τον ατταπουλγίτη 7 g_{HDTMA-Br}/L.



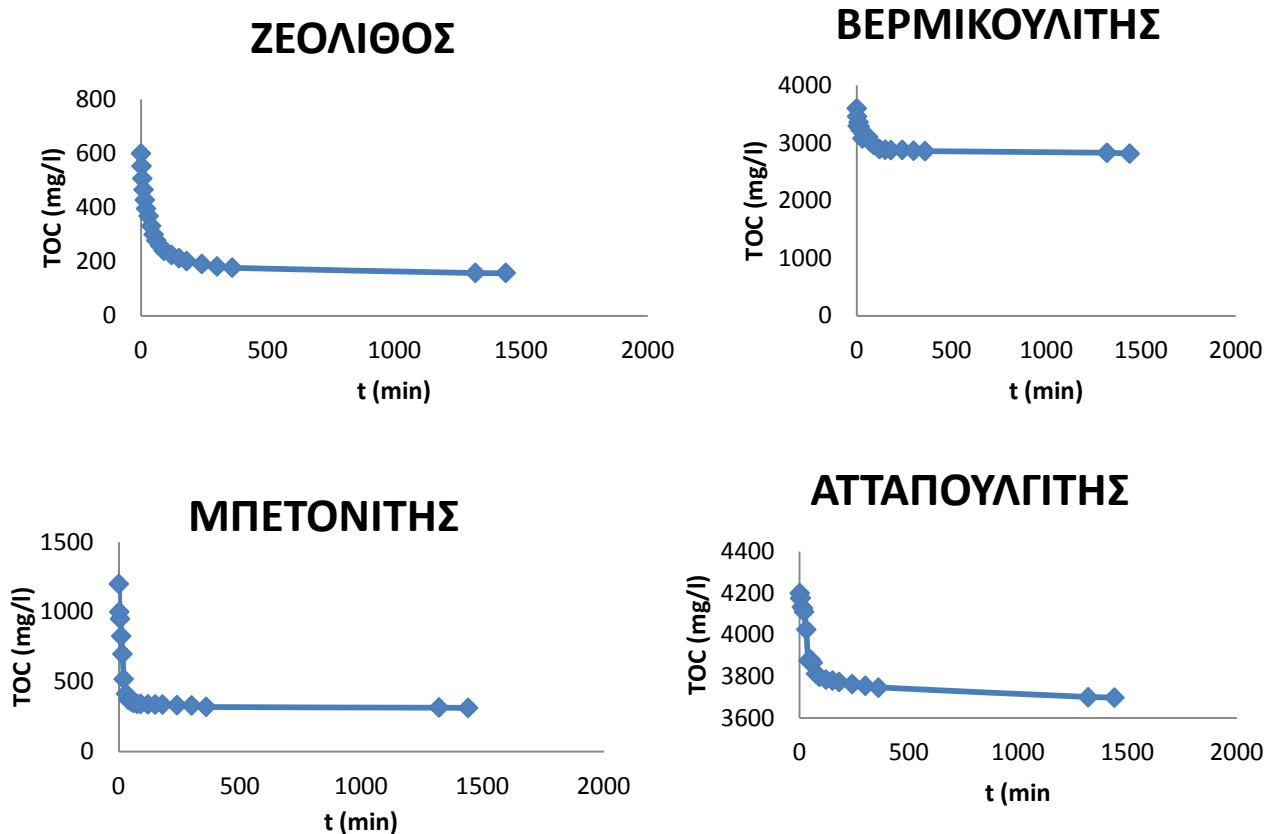
Σχήμα 6.2.9: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της επίδρασης της συγκέντρωσης του HDTMA-Br στην τροποποίηση των ορυκτών συναρτήσει της προσρόφησης χρωμίου

6.3 Μελέτη της κινητικής της αντίδρασης, που λαμβάνει χώρα, κατά την τροποποίηση του επιφανειακού φορτίου των ορυκτών

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) για κάθε ορυκτό είναι τα εξής:

Χρόνος t (min)	ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ	ΖΕΟΛΙΘΟΣ	ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ	ΑΤΤΑΠΟΥΛΙΤΗΣ
	TOC (mg/l)	TOC (mg/l)	TOC (mg/l)	TOC (mg/l)
0	3600	600	1200	4200
2	3460	553,4	1000	4175
5	3295	507,5	950	4177
10	3360	466,3	826	4134
15	3290	428,3	698	4127
20	3224	396,2	518	4110
30	3078	368,8	413,5	4025
40	3151	332,1	369	3876
50	3107	300,7	359	3880
60	3105	278,9	348	3866
75	3009	259,7	341,6	3813
90	2967	240,6	340,7	3798
120	2895	225,3	337,3	3785
150	2883	213,2	336,2	3780
180	2880	202,4	336	3773
240	2876	191,7	331,4	3763
300	2865	182,6	329,3	3755
360	2858	178,1	319,5	3746
1320	2830	159	314,7	3700
1440	2815	158,8	311,9	3698

Στο σχήμα 6.3.1 δίνονται οι ενδεικτικές καμπύλες της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) συναρτήσει του χρόνου t για τα τέσσερα ορυκτά.



Σχήμα 6.3.1: Διαγράμματα κινητικής της αντίδρασης τροποποίησης του εξωτερικού φορτίου του (α) ζεόλιθου, (β) βερμικουλίτη, (γ) μπεντονίτη και (δ) ατταπουλγίτη

Από τα διαγράμματα παρατηρούμε και για τα τέσσερα ορυκτά ότι με την πάροδο του χρόνου η συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) μειώνεται μέχρι τη στιγμή που επέρχεται ισορροπία στο σύστημα.

Αρχικά παρατηρείται ραγδαία μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και στα τέσσερα ορυκτά, λόγω της διαθεσιμότητας των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του ορυκτού δημιουργώντας έτσι μια μονομοριακή στοιβάδα ουδέτερα φορτισμένη η οποία συγκρατείται με ισχυρούς ιοντικούς δεσμούς στο ορυκτό. Το στάδιο αυτό ακολουθείται από μία πιο σταδιακή μείωση του TOC έως ότου επέλθει ισορροπία στο σύστημα. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται στο σχηματισμό της διμοριακής στοιβάδας οργανικών μορίων στην επιφάνεια του ορυκτού. Αυτό συμβαίνει γιατί το υδρόφοβο τμήμα του οργανικού μορίου συνδέεται με δυνάμεις Van der Waals με τα μόρια του πρώτου στρώματος.^[14] Ο συνολικός χρόνος (t_{eq}) που απαιτείται για να προσεγγίσει την ισορροπία είναι οι 23 ώρες για κάθε ορυκτό.

6.4 Προσδιορισμός βέλτιστου pH του διαλύματος χρωμίου στο οποίο γίνεται καλύτερη απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων

Αφού επιλέχθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες τροποποίησης (pH και συγκέντρωση HDTMA-Br), η μελέτη της επίδρασης του pH στην απομάκρυνση του Cr(VI) από τροποποιημένα με επιφανειοδραστικές ουσίες ορυκτά έδωσε τα παρακάτω αποτελέσματα. Οι υπολογισμοί έγιναν σύμφωνα με τους τύπους που αναφέρονται στην παράγραφο 6.1.

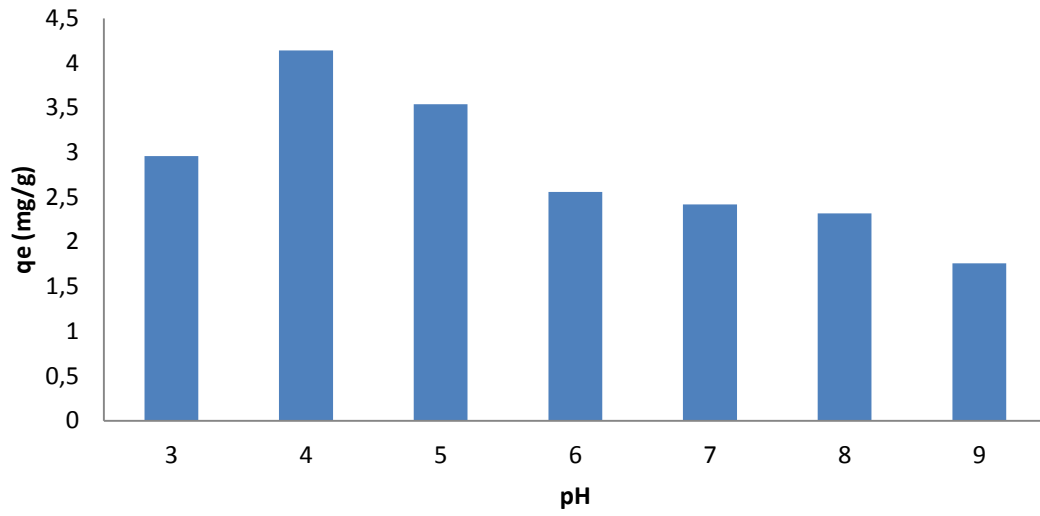
Οπότε:

ΖΕΟΛΙΘΟΣ					ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ			
pH	Φωτόμετρο	ppm	Απομάκρυνση (%)	qe (mg/g)	Φωτόμετρο	ppm	Απομάκρυνση (%)	qe (mg/g)
3	0,89	17,8	62,45	2,96	0,66	13,2	72,15	3,42
4	0,37	7,4	84,84	4,14	0,33	6,6	86,31	4,16
5	0,6	12	74,68	3,54	0,73	14,6	69,20	3,28
6	1,09	21,8	54,01	2,56	0,79	15,8	66,67	3,16
7	1,16	23,2	51,06	2,42	0,88	17,6	62,87	2,98
8	1,21	24,2	48,95	2,32	1,09	21,8	54,01	2,56
9	1,49	29,8	37,13	1,76	1,36	27,2	42,61	2,02
τυφλό	2,37	47,4			τυφλό	2,37	47,4	

ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ					ΑΤΤΑΠΟΥΛΙΤΗΣ			
pH	Φωτομετρο	ppm	Απομάκρυνση (%)	qe (mg/g)	Φωτόμετρο	ppm	Απομάκρυνση (%)	qe (mg/g)
3	0,4	8	83,33	4	0,68	13,6	71,66	3,44
4	0,09	1,8	96,31	4,7	0,25	5	89,45	4,24
5	0,54	10,8	77,5	3,72	0,98	19,6	59,17	2,84
6	0,6	12	75	3,6	1,08	21,6	55	2,64
7	0,65	13	72,92	3,5	1,58	31,6	34,17	1,64
8	0,67	13,4	72,08	3,46	1,93	38,6	19,58	0,94
9	0,71	14,2	70,42	3,38	1,98	39,6	17,5	0,84
τυφλό	2,4	48			τυφλό	2,4	48	

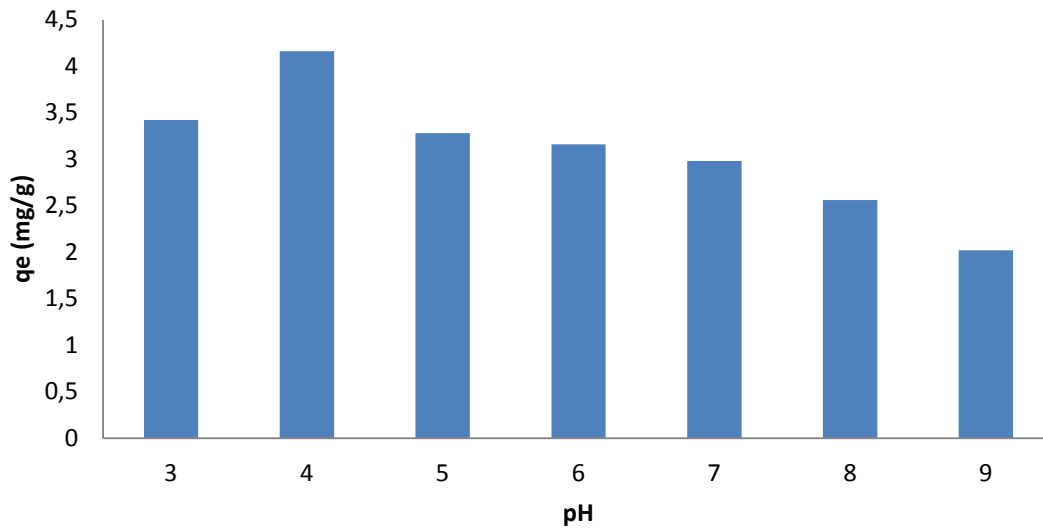
Από τα παραπάνω δεδομένα προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:

ΖΕΟΛΙΘΟΣ



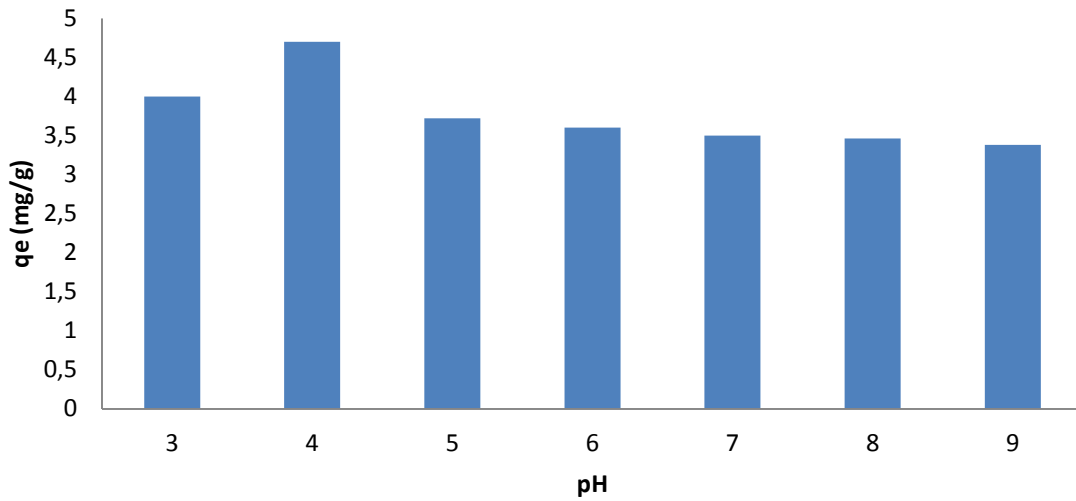
Διάγραμμα 6.4.1: το pH συναρτήσει του q_e

ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ



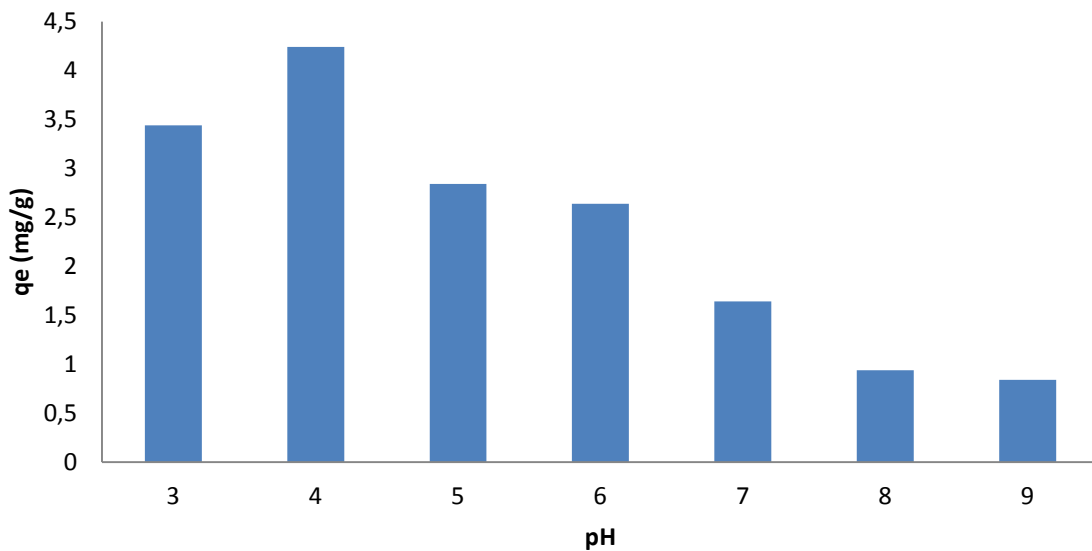
Διάγραμμα 6.4.2: το pH συναρτήσει του q_e

ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ



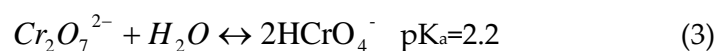
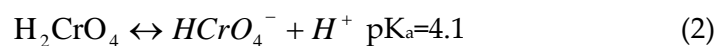
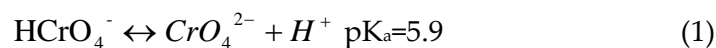
Διάγραμμα 6.4.3: το pH συναρτήσει του q_e

ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ



Διάγραμμα 6.4.4. Το pH συναρτήσει του q_e

Τα είδη του Cr (VI) ανάλογα με το pH του διαλύματος, μπορούν να εμφανίζονται σε διάφορες μορφές, όπως H_2CrO_4 , $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} και $Cr_2O_7^{2-}$. Η χημική μορφή του Cr(VI) επηρεάζεται από το pH του διαλύματος μέσω των ακόλουθων ισορροπιών:

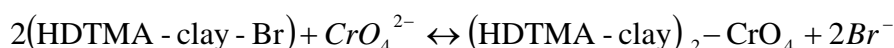
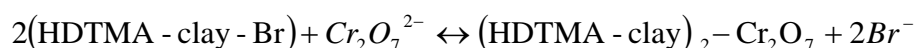


Πάνω από pH 6, το κυρίαρχο ανιόν εξασθενούς χρωμίου είναι το κίτρινο χρωμικό ανιόν, CrO_4^{2-} , ενώ σε pH μεταξύ 2 και 6 κυριαρχεί το όξινο χρωμικό ανιόν HCrO_4^- και το διχρωμικό ανιόν $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ανάλογα με τη συγκέντρωση των χρωμικών στο διάλυμα. Από την εξίσωση (1), τα κυρίαρχα χημικά είδη, είναι το HCrO_4^- σε pH 5 και το CrO_4^{2-} σε pH 7. ^{[10][11][12]}

Στα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι η απομάκρυνση του Cr(VI) μέσω ενός προσροφητικού υλικού, εξαρτάται από την επίδραση του pH. Η απομάκρυνση του Cr(VI) είναι υψηλότερη όταν το pH του διαλύματος του Cr(VI) είναι μεταξύ 3 και 4, με μέγιστη απομάκρυνση για όλα τα ορυκτά στο pH 4. Η χαμηλότερη ροφητική ικανότητα παρατηρείται σε pH 9. Επίσης παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το pH τόσο μειώνεται η προσρόφηση του χρωμίου από τα τροποποιημένα ορυκτά. Αυτό οφείλεται στο ότι η απομάκρυνση του Cr(VI) εξαρτάται από το pH του διαλύματος, το οποίο επηρεάζει το φορτίο της επιφάνειας του προσροφητικού, το βαθμό ιονισμού και το χημικό είδος του χρωμίου.^[10]

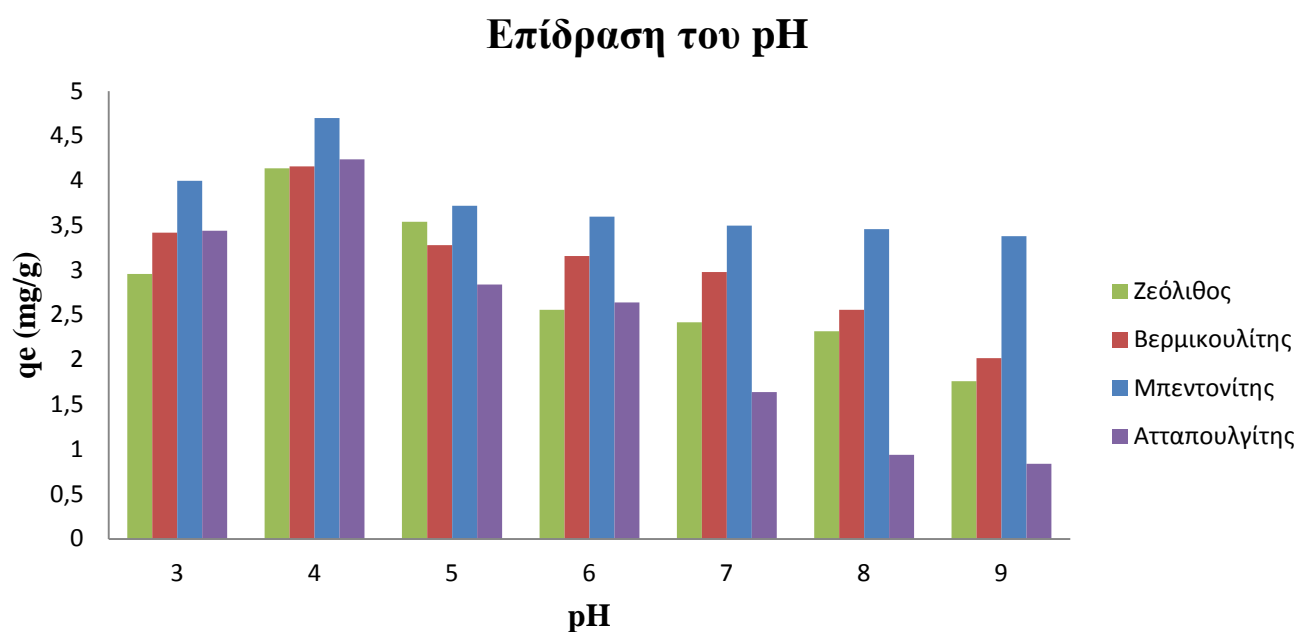
Η μεγάλη προσρόφηση του Cr(VI) από τα ορυκτά, στην περιοχή pH 3 – 4 οφείλεται στο ότι το κυρίαρχο είδος του Cr(VI) που υπάρχει στο νερό στην περιοχή αυτή, είναι, ως επί το πλείστον το HCrO_4^- , το οποίο είναι μονοσθενές και έτσι απαιτείται μόνο μια θέση στην εξωτερική επιφάνεια του τροποποιημένου ορυκτού για να πραγματοποιηθεί η προσρόφηση (βλ. αντιδράσεις 4-5). Αντίθετα, σε υψηλό pH, οι δύο κυρίαρχες μορφές του Cr(VI) στο νερό είναι το $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και το CrO_4^{2-} , τα οποία είναι δισθενή και απαιτούν δύο θέσεις ανταλλαγής στο τροποποιημένο ορυκτό (βλ. αντιδράσεις 6-7). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) στο τροποποιημένο ορυκτό σε χαμηλότερο pH από ότι σε υψηλότερο.^[10]

Παρακάτω βλέπουμε τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την προσρόφηση των χημικών ειδών Cr(VI) από τα τροποποιημένα ορυκτά, στα διάφορα pH του διαλύματος.^[11]



Πράγματι, όπως παρατηρούμε και από τις αντιδράσεις, τα δισθενή ανιόντα απαιτούν δύο θέσεις ιοντοεναλλαγής στην επιφάνεια του τροποποιημένου ορυκτού από ότι τα μονοσθενή που χρειάζονται μία.

Επίσης, άλλος ένας λόγος για τον οποίο η απομάκρυνση του χρωμίου σε βασικό pH (μεγαλύτερο του 7) δεν ευνοείται, είναι λόγω του ισχυρού ανταγωνισμού που δημιουργείται μεταξύ των χρωμικών ιόντων και του υδροξειδίου(OH⁻). Αυτό συμβαίνει διότι όσο πιο βασικό είναι το pH του διαλύματος τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των OH⁻.^{[10] [13]}



Σχήμα 6.4.5: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της επίδρασης του pH του διαλύματος των χρωμικών ανιόντων στην προσρόφηση τους στα τροποποιημένα ορυκτά

6.5 Προσδιορισμός βέλτιστης ποσότητας ορυκτού για την μέγιστη απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων

Από τη μελέτη της επίδρασης της δόσης του ορυκτού στην απομάκρυνση του Cr(VI) από τροποποιημένα με επιφανειοδραστικές ουσίες ορυκτά προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα. Οι υπολογισμοί έγιναν όπως και στο 6.1.

Οπότε έχουμε:

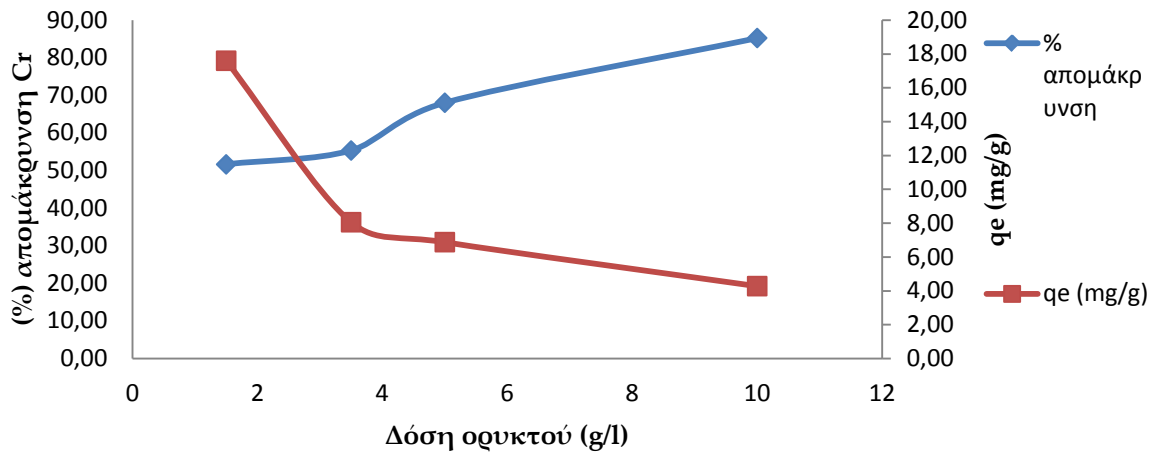
Δόση ορυκτού (gr/L)	ΖΕΟΛΙΘΟΣ				ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ			
	Φωτόμετρο	ppm	Απομάκρυνση (%)	qe (mg/g)	Φωτόμετρο	ppm	Απομάκρυνση (%)	qe (mg/g)
1,5	1,18	23,6	51,64	17,6	1,12	22,4	53,53	18,4
3,5	1,09	21,8	55,33	8,06	0,99	19,8	58,92	8,63
5	0,78	15,6	68,03	6,88	0,7	14	70,95	7,2
10	0,36	7,2	85,25	4,28	0,33	6,6	86,31	4,34
ppm τυφλού	48,8				ppm τυφλού 48,2			

Δόση ορυκτού (gr/L)	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ				ΑΤΤΑΠΟΥΛΙΤΗΣ			
	Φωτόμετρο	ppm	Απομάκρυνση (%)	qe (mg/g)	Φωτόμετρο	ppm	Απομάκρυνση (%)	qe (mg/g)
1,5	1	20	58,51	20	1,25	25	47,26	16,67
3,5	0,87	17,4	63,9	9,31	1,18	23,6	50,21	7,54
5	0,5	10	79,25	8	1,02	20,4	56,96	5,92
10	0,13	2,6	94,61	4,74	0,73	14,6	69,2	3,54
ppm τυφλού	48,2				ppm τυφλού 47,4			

Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτουν τα παρακάτω συγκριτικά διαγράμματα της δόση ορυκτού συναρτήσει της (%) απομάκρυνση Cr και της δόση ορυκτού συναρτήσει της qe (mg/g).

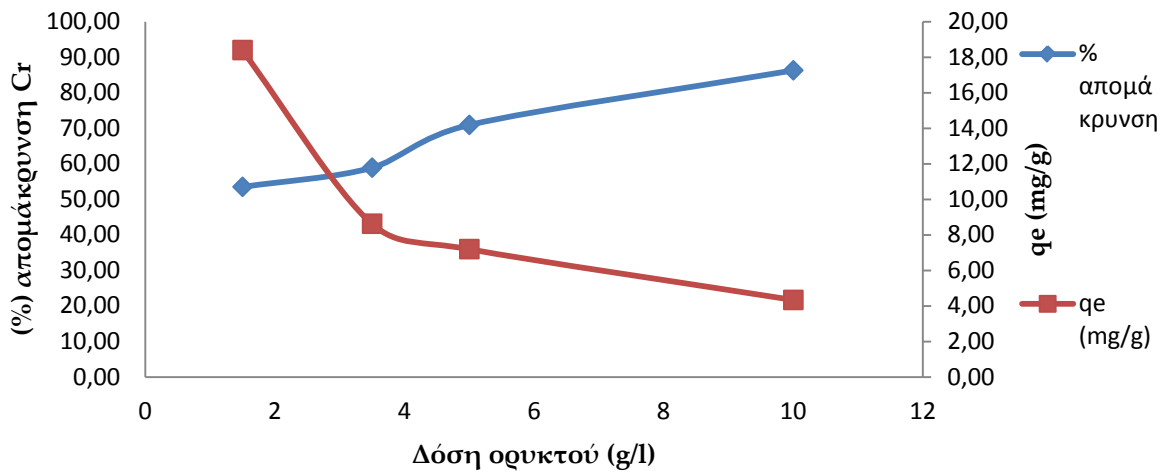
Οπότε έχουμε:

ΖΕΟΛΙΘΟΣ



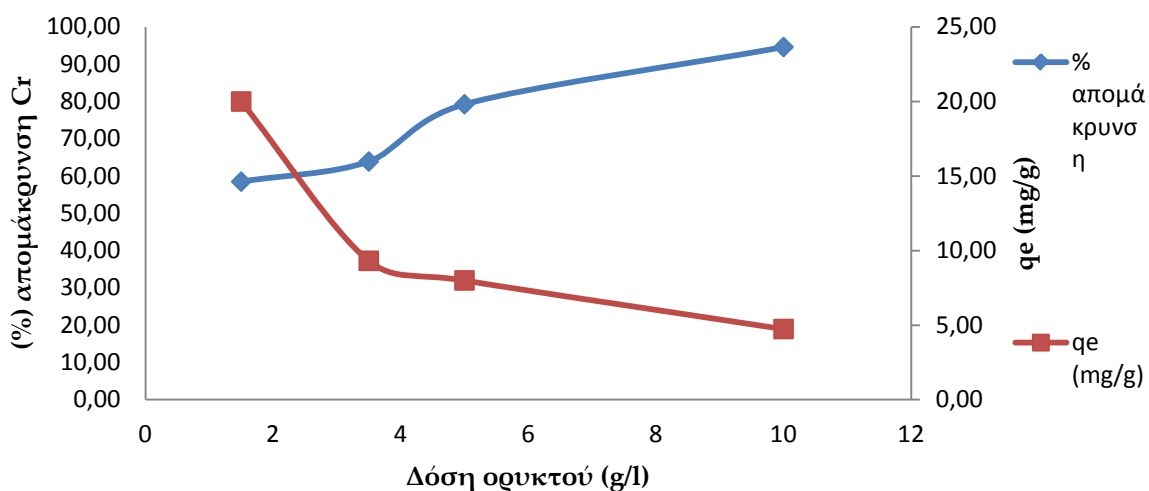
Διάγραμμα 6.5.1. Συγκριτικό διάγραμμα % απομάκρυνσης χρωμίου qe

ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ



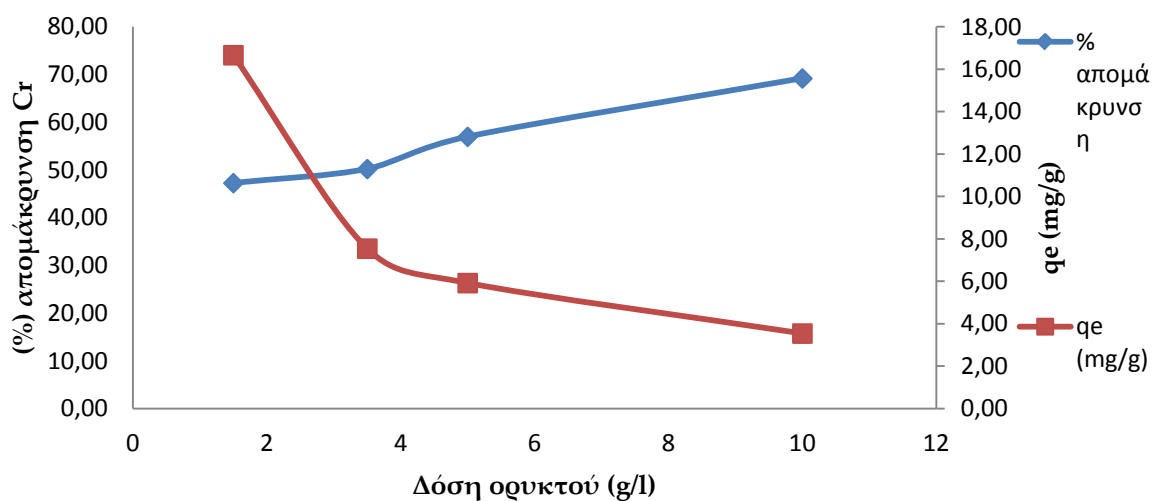
Διάγραμμα 6.5.2. Συγκριτικό διάγραμμα % απομάκρυνσης χρωμίου qe

ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ



Διάγραμμα 6.5.3. Συγκριτικό διάγραμμα % απομάκρυνσης χρωμίου q_e

ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ



Διάγραμμα 6.5.4. Συγκριτικό διάγραμμα % απομάκρυνσης χρωμίου q_e

Από τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα και τα διαγράμματα παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα του ορυκτού τόσο μειώνεται η ανά μονάδα μάζας συγκέντρωση του χρωμίου (q_e). Αυτό οφείλεται στο ότι η αύξηση των στερεών σωματιδίων οδηγεί σε περισσότερες διαθέσιμες θέσεις για την προσρόφηση του χρωμίου με αποτέλεσμα να απομακρύνεται περισσότερη συνολική συγκέντρωση ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) χρωμίου από αυτά.

Ωστόσο, παρατηρείται διαφορετική τάση για την συγκέντρωση του χρωμίου που εκφράζεται σε $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, καθώς το q_e μειώνεται με την αύξηση της δόσης των ορυκτών. Επομένως, μεγαλύτερη προσρόφηση q_e επιτυγχάνεται στις μικρότερες δόσεις ορυκτού.

Η μείωση της συγκέντρωσης του χρωμίου επηρεάζεται περισσότερο από την προσρόφηση στις υψηλότερες συγκεντρώσεις ορυκτών, όπου υπάρχει μεγαλύτερη διαθεσιμότητα ενεργών θέσεων προσρόφησης για μικρή διαθεσιμότητα χρωμικών ιόντων. Το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα την αδυναμία εκμετάλλευσης της συνολικής προσροφητικής χωρητικότητας των ορυκτών.

Για την περαιτέρω διενέργεια των πειραμάτων προσρόφησης, επιλέγεται η προσθήκη του ορυκτού σε συγκεντρώσεις $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ καθώς όπως φαίνεται, από τα παραπάνω αποτελέσματα και διαγράμματα, επιτυγχάνεται σημαντική απομάκρυνση χρωμικών.

Συμπερασματικά, παρατηρείται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού που προστίθεται στην υγρή φάση δημιουργείται αύξηση του αριθμού των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης για τον ίδιο όγκο υγρής φάσης με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται μεγάλη αύξηση της συνολικής απόδοσης του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του χρωμίου. Ωστόσο, η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας ορυκτού μειώνεται, γεγονός που δείχνει ότι η διεργασία της προσρόφησης είναι λιγότερο αποτελεσματική.

Δύο λόγοι μπορούν να εξηγήσουν τη μείωση στην προσροφητική ικανότητα του ορυκτού που συντελείται με την αύξηση της συγκέντρωσης του στην υγρή φάση^[9]:

- i. η ανεπάρκεια κορεσμού των θέσεων προσρόφησης από τη δεδομένη συγκέντρωση μετάλλου και συνεπακόλουθα η μείωση του αριθμού των θέσεων ανά μονάδα μάζας οδηγεί συγκριτικά σε μικρότερη προσρόφηση στις υψηλότερες συγκεντρώσεις προσροφητή,
- ii. η υψηλή συγκέντρωση του προσροφητή οδηγεί σε συσσωμάτωση των σωματιδίων με αποτέλεσμα τη μείωση της συνολικής επιφάνειας του στερεού και την αύξηση της αντίστασης στη διάχυση των ιόντων.

6.6 Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων (Cr^{6+}), από τα τροποποιημένα ορυκτά

Στόχος της παρούσας ενότητας είναι ο προσδιορισμός της κινητικής και του μηχανισμού της προσρόφησης του χρωμίου για τα τέσσερα ορυκτά (μπετονίτης, βερμικουλίτης, ζεόλιθος και ατταπουλγίτης), τα οποία περιέχονται σε υδατικό διάλυμα Cr^{6+} αρχικής συγκέντρωσης $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, σε $\text{pH}=4$.

Τα πειραματικά αποτελέσματα, τα οποία προέκυψαν, επεξεργάστηκαν σύμφωνα με τους τύπους που αναφέρονται στην παράγραφο 6.1 και από αυτά προκύπτει ο πίνακας 6.6 και το σχήμα 6.6.1.

Η συγκέντρωση των ορυκτών στα πειράματα κινητικής είναι $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ και το μέγεθος των σωματιδίων τους (κόκκων) μικρότερο των $180 \mu\text{m}$. Η ποσότητα των μετάλλων που προσροφάται στα ορυκτά σε χρόνο t , στα πειράματα κινητικής, προσδιορίζεται βάσει της σχέσης:

$$q_t = \frac{C_{\delta 0} - C_t}{m} \cdot V \quad (6.6.1)$$

Όπου $C_{\delta 0}$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) είναι η διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα τη χρονική στιγμή $t=0$, C_t ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου που ανιχνεύεται στο διάλυμα σε χρόνο t , V (L) είναι ο όγκος του διαλύματος και m (g) είναι η μάζα του ορυκτού.

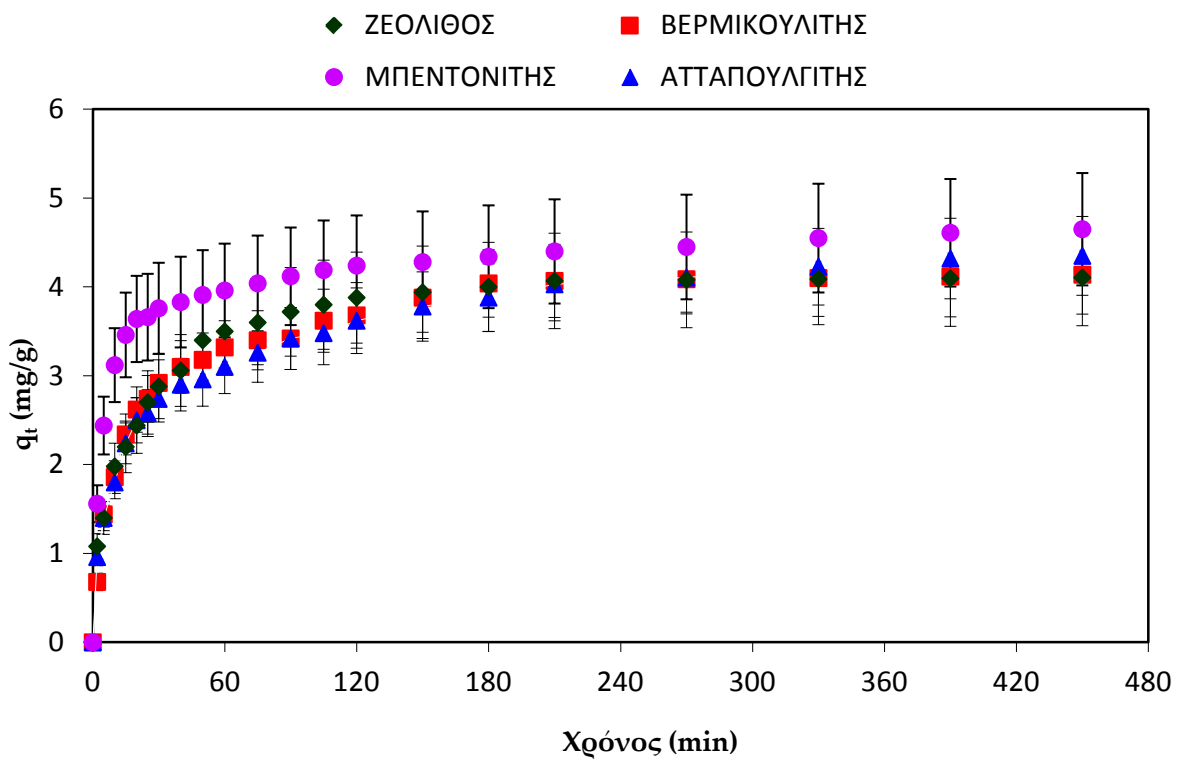
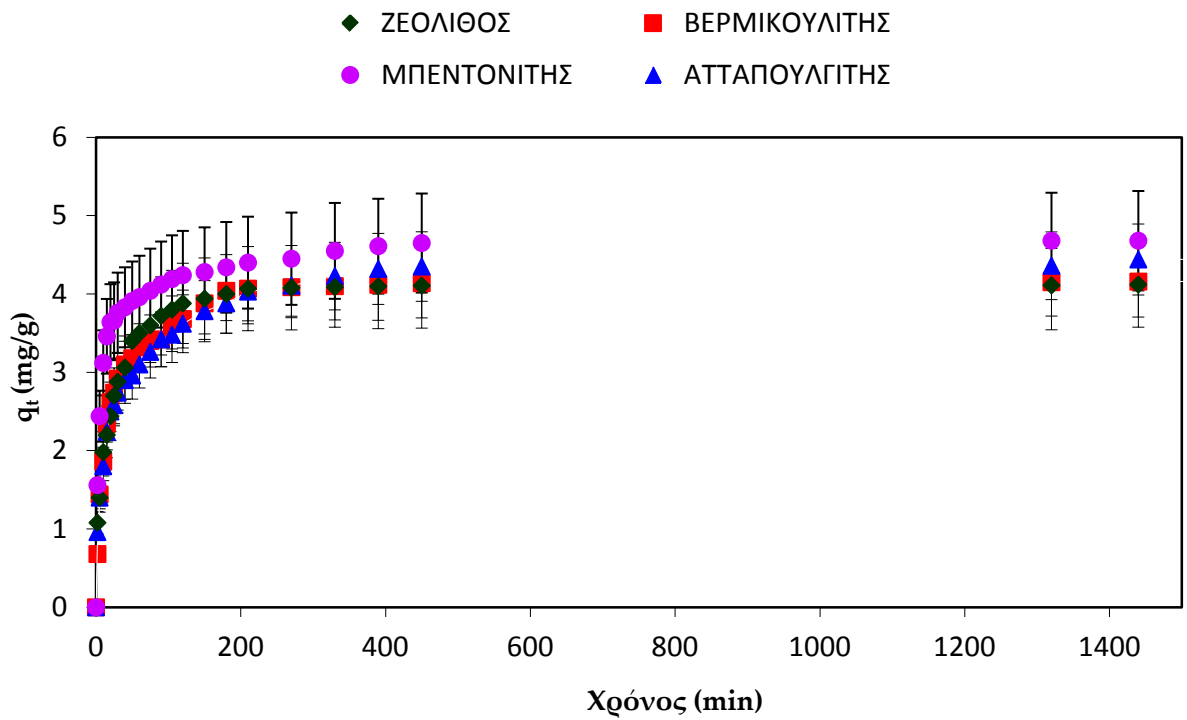
Πίνακας 6.6

Υπολογισμός q_t για κάθε ορυκτό

Χρόνος (min)	Ζεόλιθος q_t	Βερμικουλίτης q_t	Μπετονίτης q_t	Ατταπουλγίτης q_t
0	0,00	0,00	0,00	0,00
2	1,08	0,68	1,56	0,96
5	1,40	1,44	2,44	1,40
10	1,98	1,86	3,12	1,80
15	2,20	2,34	3,46	2,24
20	2,44	2,62	3,64	2,50

25	2,70	2,74	3,66	2,58
30	2,88	2,92	3,76	2,74
40	3,06	3,10	3,83	2,90
50	3,40	3,18	3,91	2,96
60	3,50	3,32	3,96	3,10
75	3,60	3,40	4,04	3,26
90	3,72	3,42	4,12	3,42
105	3,80	3,62	4,19	3,48
120	3,88	3,68	4,24	3,62
150	3,94	3,88	4,28	3,78
180	4,00	4,04	4,34	3,88
210	4,07	4,07	4,40	4,03
270	4,08	4,09	4,45	4,11
330	4,09	4,10	4,55	4,23
390	4,10	4,12	4,61	4,32
450	4,11	4,14	4,65	4,35
1320	4,11	4,15	4,68	4,36
1440	4,12	4,16	4,68	4,44

Στο παρακάτω σχήμα 6.6.1 απεικονίζονται οι καμπύλες q_t συναρτήσει του χρόνου t , όπου q_t η συγκέντρωση του Cr (σε $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) που προσροφάται στα ορυκτά σε δεδομένο pH, σε μονοσυστατικό υδατικό διάλυμα, από τα τέσσερα ορυκτά.



Σχήμα 6.6.1: Συγκέντρωση Cr που προσροφάται σε ορνκτά σε μονοστοιχειακό διάλυμα ($C_0=50$ mg/L, pH=4, δόση ορνκτού=10g/L)

Η κινητική του συστήματος αξιολογείται με την εξέταση των τριών ακόλουθων γνωστών μοντέλων:

- Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης
- Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης
- Μοντέλο Elovich

Η κινητική της προσρόφησης περιγράφει το ποσοστό της απομάκρυνσης των ανιόντων χρωμίου από τα υπό εξέταση ορυκτά (ζεόλιθος, βερμικουλίτης, ατταπουλγίτης και μπεντονίτης). Η κινητική παράμετρος, η οποία είναι χρήσιμη για την πρόβλεψη του ποσοστού προσρόφησης, παρέχει σημαντικές πληροφορίες για το σχεδιασμό και την μοντελοποίηση των διαδικασιών.

* Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης

Η έκφραση της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης Lagergren δίνεται από την σχέση:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (6.6.2)$$

Η μη γραμμική της μορφή είναι:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (6.6.2.1)$$

όπου q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) είναι το ποσό των ιόντων του μετάλλου που προσροφώνται στην ισορροπία, q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) είναι το ποσό των ιόντων του μετάλλου που προσροφώνται κατά το χρόνο t και k_1 (min^{-1}) είναι ο σταθερός συντελεστής για το μοντέλο προσρόφησης της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης.

Η σταθερά k_1 δείχνει πόσο γρήγορα φθάνει το σύστημα προσρόφησης σε ισορροπία, καθώς αυξημένες τιμές του k_1 συνδέονται με την ταχύτερη επίτευξη ισορροπίας. Οι παράμετροι k_1 και q_e της Εξίσωσης (6.6.2) προσδιορίζονται από την κλίση και την τετμημένη αντίστοιχα του διαγράμματος $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσεως του χρόνου t . Για την επίλυση της Εξίσωσης (6.6.2) απαιτείται η γνώση της συγκέντρωσης του μετάλλου στην ισορροπία (q_e). Στις περισσότερες περιπτώσεις, η τιμή του q_e που εισάγεται στον όρο $\ln(q_e - q_t)$ της Εξίσωσης (6.6.2) προκειμένου αυτή να επιλυθεί δεν ισούται με αυτή που υπολογίζεται από την τετμημένη του διαγράμματος ($\ln q_e$). Ωστόσο, σε ένα σύστημα προσρόφησης που ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης το παραπάνω θα έπρεπε να ισχύει. Στις περισσότερες περιπτώσεις που χρησιμοποιείται η εξίσωση πρώτης τάξης αυτή δεν φαίνεται να περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα για όλη τη χρονική διάρκεια του φαινομένου. Αρκετοί ερευνητές που έχουν βρει πολύ υψηλή συσχέτιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της εξίσωσης πρώτης τάξης

λαμβάνουν υπόψη τους μόνο τα πρώτα στάδια της διεργασίας κατά τα οποία έχει ολοκληρωθεί μόλις το 20-40% της προσρόφησης. [8],[9]

* Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης

Η έκφραση της κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης δίνεται από την σχέση:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (6.6.3)$$

Η μη γραμμική της μορφή είναι:

$$q_t = \frac{q_e \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (6.6.3.1)$$

όπου k_2 ($\text{gmg}^{-1} \text{min}^{-1}$) είναι η σταθερά του ρυθμού της προσρόφησης της εξίσωσης δεύτερης τάξης. Ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης της διεργασίας (h_0) μπορεί να υπολογιστεί βάσει του k_2 και q_e που προκύπτει σύμφωνα με τη σχέση:

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (6.6.3.2)$$

Η εξίσωση δεύτερης τάξης περιγράφει τη χημική ρόφηση (chemisorption) και επομένως θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα κάποια μορφής χημική αντίδραση η οποία περιλαμβάνει δυνάμεις σθένους (valence forces) με την ανταλλαγή ιόντων και τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών. Όμως πρέπει να σημειωθεί ότι η πολύ καλή προσαρμογή του της μοντέλου δεύτερης τάξης με τα πειραματικά δεδομένα δεν αποκαλύπτει απαραίτητα την πραγματική φύση της διεργασίας που λαμβάνει χώρα. Οι σταθερές q_e και k_2 της Εξίσωσης 6.6.4 προσδιορίζονται από την κλίση και την τετμημένη αντίστοιχα του διαγράμματος t/q_t με το χρόνο t . Πολλές ερευνητικές εργασίες έχουν καταλήξει ότι η παράμετρος k_2 εξαρτάται από τις λειτουργικές συνθήκες του συστήματος, όπως είναι η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, το pH, η θερμοκρασία του διαλύματος και η ταχύτητα ανάδευσης. Η εξίσωση δεύτερης τάξης δεν αντιμετωπίζει τα προβλήματα της πρώτης τάξης όσον αφορά την πρόβλεψη του q_e καθώς δεν απαιτείται αρχικά η εισαγωγή του στην εξίσωση ούτε μπορεί να προκύψει κάποιο μαθηματικό σφάλμα από την επίλυση της εξίσωσης. [8],[9]

* Μοντέλο Elovich

Η εξίσωση Elovich χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη χημική ρόφηση. Μπορεί να εφαρμοστεί για ένα ευρύ φάσμα προσροφητών και προσροφούμενων ουσιών. Η εξίσωση

εφαρμόζεται συνήθως σε ετερογενή συστήματα προσρόφησης τα οποία χαρακτηρίζονται από διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης για χημική ρόφηση. Η διαφορική μορφή της εξίσωσης Elovich είναι η ακόλουθη:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (6.6.4)$$

Ολοκληρώνοντας την Εξίσωση (6.6.4) για οριακές συνθήκες $t=0$ μέχρι $t = t$ και $q_t = 0$ μέχρι $q_t = q_t$ προκύπτει η εξίσωση:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (6.6.5)$$

όπου α είναι ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) και β είναι η σταθερά εκρόφησης (gmg^{-1}).

Η Εξίσωση (6.6.5) μπορεί να απλοποιηθεί στη γραμμική της μορφή με την υπόθεση ότι $\alpha\beta t \gg 1$, οπότε προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (6.6.5.1)$$

Οι σταθερές α και β της Εξίσωσης (6.6.5.1) προσδιορίζονται από την κλίση και την τετμημένη αντίστοιχα του διαγράμματος του q_t με το $\ln t$. Η σταθερά α εκφράζει το ρυθμό προσρόφησης, ενώ η σταθερά β το ρυθμό εκρόφησης. Ορισμένες μελέτες έχουν δείξει ότι η εξίσωση δεύτερης τάξης και Elovich παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με την προϋπόθεση ότι το σύστημα δεν βρίσκεται κοντά στην ισορροπία. Η μη γραμμική μορφή της εξίσωσης Elovich χρησιμοποιείται για την εξέταση της εκρόφησης των μετάλλων από το προσροφητικό υλικό. Σε αυτή την περίπτωση το q_t αντικαθίσταται από το Q_{td} (mg g^{-1}) με το τελευταίο να αναφέρεται στην ποσότητα μετάλλου που απελευθερώνεται στο διάλυμα κατά την εκρόφηση σε χρόνο t ανηγμένο ανά μονάδα μάζας του ορυκτού.^{[8][9]}

Παρατηρώντας λοιπόν το σχήμα 6.6.1, βλέπουμε ότι η απομάκρυνση του Cr (VI) αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου επαφής.

Αρχικά ($t=10$) παρατηρείται ραγδαία προσρόφηση των ανιόντων χρωμίου και στα τέσσερα ορυκτά, λόγω της διαθεσιμότητας των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην θετικά φορτισμένη επιφάνεια του ορυκτού. Το στάδιο αυτό ακολουθείται από μία πιο σταδιακή προσρόφηση έως ότου επέλθει ισορροπία στο σύστημα. Ο συνολικός χρόνος (t_{eq}) που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία δίνεται από τον Πίνακα 6.6.1.

Πίνακας 6.6.1

Παράμετροι μη γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση Cr στα ορυκτά σε μονοσυστατικό διάλυμα ($C_0=50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=4$, συγκέντρωση ορυκτού= 10g/L)

Ορυκτά	Πειραματικά		ψευδό - πρώτης τάξης			ψευδό - δεύτερης τάξης				Elovich		
	$q_{e,exp}$ (mg g^{-1})	t_{eq} (min)	k_1 (min^{-1})	$q_{e,mod}$ (mg g^{-1})	Δq (%)	$q_{e,mod}$ (mg g^{-1})	h_0 ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)	k_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	Δq (%)	α ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)	β' (g mg^{-1})	$\Delta q(\%)$
Ζεόλιθος ($\text{pH}=4$)	4.12	150	0.050	3.67	17.40	4.04	0.43	0.027	8.14	1.74	1.69	9.74
Βερμικο υλίτης ($\text{pH}=4$)	4.16	180	0.077	3.68	10.45	4.07	0.38	0.023	4.04	1.24	1.58	5.95
Μπεντο νίτης ($\text{pH}=4$)	4.68	150	0.190	4.12	8.30	4.40	1.10	0.057	3.53	5.60	1.07	11.71
Ατταπου λγίτης ($\text{pH}=4$)	4.44	210	0.076	3.60	15.51	3.98	0.39	0.025	9.46	0.31	9.70	10.51

Στον πίνακα 6.6.2 παρουσιάζονται συνοπτικά οι σταθερές και οι συντελεστές του R^2 που προέκυψαν από την εξέταση των τριών μοντέλων (του μοντέλου της ψευδό-πρώτης τάξης, του μοντέλου της ψευδό-δεύτερης τάξης και του μοντέλου Elovich) κινητικής.

Συγκρίνοντας τους συντελεστές R^2 του κάθε μοντέλου για δεδομένο ορυκτό κάθε φορά, μπορούμε να συμπεράνουμε το μοντέλο της κινητικής που ακολουθεί το σύστημα. Η προσρόφηση του χρωμίου και στα τέσσερα ορυκτά ακολουθεί κινητική ψευδο – δεύτερης τάξης καθώς το R^2 είναι πολύ πιο υψηλό σε σχέση με τα άλλα δύο μοντέλα. Αυτό επιβεβαιώνεται και με τη σύγκριση του q_e που προκύπτει πειραματικά με εκείνα που προβλέπουν τα μοντέλα. Το q_e δείχνει τη συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στο ορυκτό στην ισορροπία, δηλαδή σε χρόνο $t = t_{eq}$. Οι πειραματικές τιμές του q_e για την προσρόφηση του χρωμίου και στα τέσσερα ορυκτά βρίσκονται πιο κοντά με τις τιμές που προβλέπει το μοντέλο της ψευδο – δεύτερης τάξης γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το σύστημα ακολουθεί αυτή την κινητική.

Ακόμη, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του q_e τόσο μεγαλύτερη συγκέντρωση μετάλλου μπορεί να προσροφήσει το ορυκτό. Έτσι με βάση τα αποτελέσματα που φαίνονται στον πίνακα 6.6 εξάγεται το συμπέρασμα ότι το σύστημα προσρόφησης του χρωμίου σε υδατικά διαλύματα και

σε pH=4 είναι πιο αποδοτικό στην περίπτωση του μπεντονίτη σε σχέση με τα άλλα τρία ορυκτά καθώς :

$$q_e \text{ μπεντονίτη} > q_e \text{ ατταπουλγίτη} > q_e \text{ βερμικουλίτη} > q_e \text{ ζεόλιθου}$$

Επιπλέον το t_{eq} είναι ο χρόνος ισορροπίας δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει το σύστημά σε ισορροπία. Όταν το σύστημα φτάνει σε ισορροπία, το ορυκτό δεν μπορεί πλέον να προσροφήσει άλλη ποσότητα μετάλλου. Όσο πιο μικρό είναι το t_{eq} τόσο καλύτερα, γιατί στο σύστημα η προσρόφηση ολοκληρώνεται πιο γρήγορα γεγονός που κρίνεται απαραίτητο όταν το σύστημα εφαρμόζεται σε βιομηχανική (πραγματική) κλίμακα. Από τα αποτελέσματα του πίνακα 6.6.1, συμπεραίνουμε ότι στην περίπτωση της προσρόφησης του χρωμίου σε ζεόλιθο και μπεντονίτη (pH = 4), η ισορροπία φαίνεται να προσεγγίζεται σχετικά πιο γρήγορα (μέσα σε 150 min) από ότι σε βερμικουλίτη (μέσα σε 180 min), ενώ η προσρόφηση σε ατταπουλγίτη πραγματοποιείται με πιο αργό ρυθμό και προσεγγίζει την ισορροπία περίπου στις 3,5 ώρες (210 min).

$$t_{eq} \text{ μπεντονίτη} = t_{eq} \text{ ζεόλιθου} < t_{eq} \text{ βερμικουλίτη} < t_{eq} \text{ ατταπουλγίτη}$$

Επίσης τα k_1 , k_2 αποτελούν ένδειξη του ρυθμού προσρόφησης του μετάλλου στο τροποποιημένο ορυκτό. Όσο μεγαλύτερες τιμές έχουν, τόσο πιο γρήγορα διενεργείται η διαδικασία της προσρόφησης. Μεγάλες τιμές του k αποτελούν ένδειξη γρήγορης διεργασίας κάτι το οποίο είναι επιθυμητό. Εφόσον το σύστημα προσρόφησης του χρωμίου από ορυκτά σε υδατικά διαλύματα και σε pH=4 ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης, από τη σύγκριση των k_2 προκύπτει ότι :

$$k_2 \text{ μπεντονίτη} > k_2 \text{ ζεόλιθου} > k_2 \text{ ατταπουλγίτη} > k_2 \text{ βερμικουλίτη}$$

γεγονός που υποδεικνύει ότι το φαινόμενο της προσρόφησης του χρωμίου, εξελίσσεται πιο γρήγορα χρησιμοποιώντας σαν ορυκτό το μπεντονίτη από ότι τα άλλα τρία τροποποιημένα ορυκτά. Σε αντίθεση το t_{eq} , ο χρόνος δηλαδή για να ολοκληρωθεί η προσρόφηση του χρωμίου, στον ατταπουλγίτη είναι μεγαλύτερος από εκείνον του βερμικουλίτη. Αυτό συμβαίνει γιατί το k δείχνει το ρυθμό, δηλαδή το πόσο γρήγορα εξελίσσεται το φαινόμενο, ενώ το t_{eq} έχει να κάνει καθαρά με την ισορροπία (την ολοκλήρωση δηλαδή του φαινομένου).

Για τον καθορισμό του μηχανισμού του συστήματος όμως, απαιτείται περαιτέρω έρευνα. Ο μηχανισμός της προσρόφησης μεταξύ ενός στερεού και ενός υγρού αποτελείται από τρία στάδια:

- i. Τη διάχυση στο οριακό στρώμα, όπου η διαλυμένη ουσία μεταφέρεται από το μεγαλύτερο μέρος του διαλύματος προς την εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού.
- ii. Την ενδοσωματιδιακή διάχυση, όπου η διαλυμένη ουσία μεταφέρεται μέσα στους πόρους του προσροφητικού.

- iii. Την πρόσληψη της διαλυμένης ουσίας από τις ενεργές περιοχές στο εξωτερικό του προσροφητικού.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία^[13] εκτός από την προσρόφηση στην επιφάνεια του προσροφητικού, τα μόρια της προσροφημένης ουσίας μπορούν επίσης να διαχυθούν στο εσωτερικό του πορώδους του προσροφητικού.

Οπότε, για τη διερεύνηση του ποσοστού του περιοριστικού βήματος προσρόφησης, θεωρήθηκε ότι όλη η διαδικασία διέπεται από το μοντέλο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης.

Το μοντέλο αυτό χαρακτηρίζεται από μια ευθεία γραμμή, μεταξύ του ποσού των ιόντων του μετάλλου που προσροφώνται q_t σε μια δεδομένη χρονική στιγμή t σε σχέση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου:

$$q_t = k_{id} \cdot t^{0.5} \quad (6.6.6)$$

Όπου k_{id} είναι η σταθερά που εκφράζει το ρυθμό ενδοσωματιδιακής διάχυσης των μορίων ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$). Ο συντελεστής k_{id} προσδιορίζεται από την κλίση του διαγράμματος q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$ (σχήμα 6.6.2).^{[15],[16]}

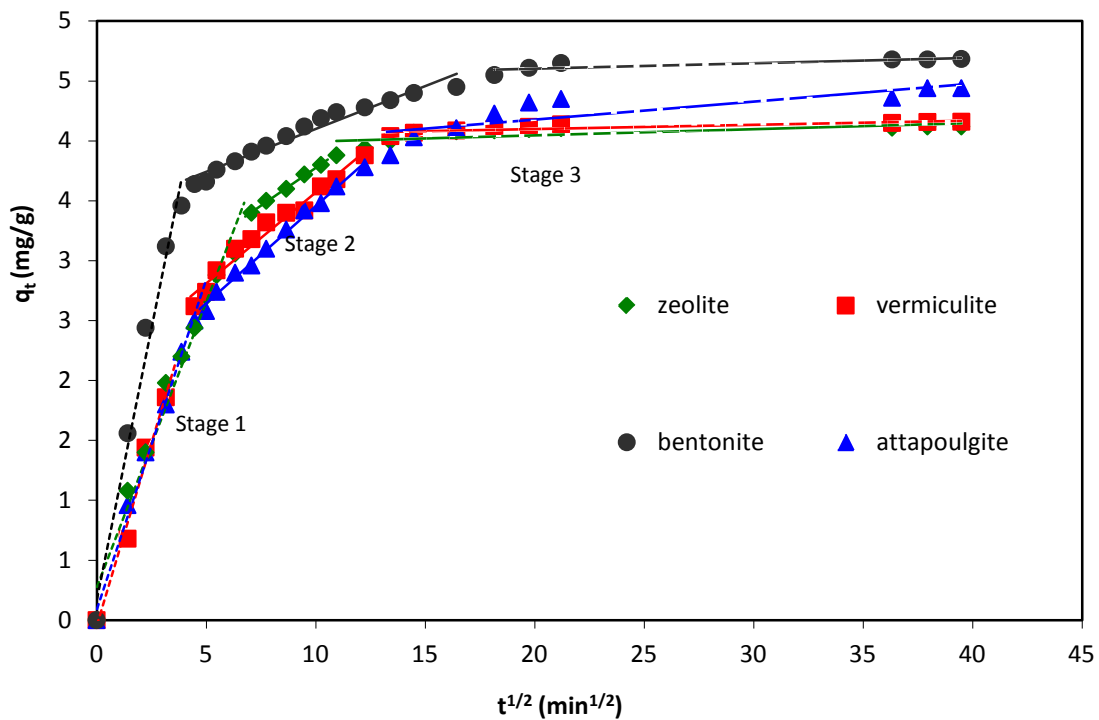
Συνήθως, υψηλότερη διαθέσιμη αρχική συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων συνοδεύεται από υψηλότερα k_{id} καθώς η μεγαλύτερη διαθεσιμότητα των ιόντων αυξάνει το ρυθμό διάχυσης. Η εξίσωση (6.6.6) βασίζεται στις ακόλουθες υποθέσεις:

- i. Η συγκέντρωση μετάλλου στην υγρή φάση είναι ομοιόμορφα κατανομημένη και σε $t=0$ η συγκέντρωση του μετάλλου στον προσροφητή είναι μηδενική,
- ii. η αντίσταση του υγρού οριακού στρώματος είναι σημαντική μόνο κατά τα αρχικά στάδια της διάχυσης.

Πίνακας 6.6.2

Παράμετροι εξισώσεων διάχυσης των μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα (συγκέντρωση ορυκτού = 10 g·L⁻¹)

Ορυκτό	Εξωτερική μεταφορά μάζας		Ενδοσωματιδιακή διάχυση (Intraparticle diffusion model)					
	k _f (m min ⁻¹)	Δq (%)	R ₁ ²	R ₂ ²	R ₃ ²	k _{id1} (m ² g ⁻¹ min ^{-1/2})	k _{id2} (m ² g ⁻¹ min ^{-1/2})	k _{id3} (m ² g ⁻¹ min ^{-1/2})
Ζεόλιθος (pH=4)	4.11×10 ⁻³	12.05	0.9748	0.9973	0.8153	0.4770	0.1259	0.0011
Βερμικουλίτης (pH=4)	3.42×10 ⁻³	13.22	0.9822	0.9703	0.7817	0.6086	0.1518	0.0035
Μπεντονίτης (pH=4)	1.07×10 ⁻²	6.05	0.9799	0.9803	0.7579	1.2455	0.0822	0.0045
Ατταπουλγίτης (pH=4)	3.96×10 ⁻³	13.82	0.9819	0.9628	0.7138	0.498	0.1177	0.0048



Σχήμα 6.6.2: Μεταβολή του q_t συναρτήσει του t^{0.5} (διάγραμμα ενδοσωματιδιακής διάχυσης) για την προσρόφηση των Cr στα ορυκτά

Στο παραπάνω διάγραμμα της ενδοσωματιδιακής διάχυσης (σχήμα 6.6.2) που παρατηρείται (και για τα τέσσερα ορυκτά) η ύπαρξη τριών γραμμικών περιοχών. Αυτό οφείλεται σε τρία στάδια διάχυσης τα οποία λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της προσρόφησης. Η πρώτη γραμμική περιοχή αποδίδεται στη μεταφορά μάζας στην εξωτερική επιφάνεια του στερεού λόγω διάχυσης διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος, ενώ οι υπόλοιπες περιοχές αποδίδονται στη διάχυση των ιόντων στο εσωτερικό του προσροφητικού υλικού. Η κλίση της κάθε γραμμικής περιοχής δίνει το ρυθμό διάχυσης που παρατηρείται σε κάθε στάδιο.

Για τη διερεύνηση της κινητικής της προσρόφησης σε μέταλλα και για τον προσδιορισμό του συντελεστή διάχυσης (D_{eff}), θα εξετάσουμε τις εξής περιπτώσεις:

(α) την εξίσωση Reichenberg και

(β) την προσέγγιση Vermeulen.^{[7],[15],[16]}

Η προσέγγιση του Vermeulen μπορεί να χρησιμοποιηθεί για όλο το εύρος $0 < F < 1$:

$$F = \left[1 - \exp\left(\frac{-\pi^2 \cdot D_{eff} \cdot t}{r^2}\right) \right]^{1/2} \quad (6.6.7)$$

Η γραμμική μορφή της εξίσωσης (6.6.7) είναι η ακόλουθη:

$$\ln\left(\frac{1}{1-F^2}\right) = \frac{\pi^2 \cdot D_{eff} \cdot t}{r^2} \quad (6.6.7.1)$$

Η εξίσωση αυτή ισχύει για ισοτοπική εναλλαγή και για $w < 0.1$, όμως μπορεί να εφαρμοστεί με σχετικά μικρό σφάλμα και για μεγαλύτερες τιμές του w (0.3-0.5) για $F > 0.3$

Ο συντελεστής διάχυσης D_{eff} της εξίσωσης (6.6.7.1) υπολογίζεται από την κλίση του διαγράμματος $\ln \frac{1}{1-F^2}$ με το χρόνο t .

Η εξίσωση του Reichenberg δίνεται από:

$$\text{Για } F \leq 0,85 \quad Bt = 2\pi - \frac{\pi^2 F}{3} - 2\pi \sqrt{\left(1 - \frac{\pi F}{3}\right)} \quad (6.6.8)$$

$$\text{Για } F > 0,85 \quad Bt = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad (6.6.9)$$

$$B = \frac{\pi^2 D_{eff}}{r^2} \quad (6.6.10)$$

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (6.6.11)$$

όπου: D_{eff} ($m^2 \cdot s^{-1}$) είναι ο συντελεστή διάχυσης των ιόντων χρωμίου στη στερεά φάση, F είναι η κλασματική επίτευξη της ισορροπίας τη χρονική στιγμή t , r είναι η ακτίνα του ροφητικού σωματίδιου που θεωρείται ότι είναι σφαιρικό. Το Bt υπολογίζεται χρησιμοποιώντας είτε εξίσωση (6.6.8) ή (6.6.9), ανάλογα με την τιμή του F . Στη συνέχεια, η εξίσωση (6.6.10) χρησιμοποιείται για τον καθορισμό του συντελεστή διάχυσης και για τα τέσσερα ορυκτά (ζεόλιθο, μπεντονίτη ατταπουλίτη και βερμικουλίτη). Υποθέτοντας σφαιρικά σωματίδια και ότι η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε μεγάλες περιόδους, τότε το μοντέλο διάχυσης λαμβάνεται βάσει του νόμου του Fick:

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = \ln\left(\frac{6}{\pi^2}\right) + \left(\frac{-D_{eff} \pi^2}{r^2}\right)t \quad (6.6.12)$$

Ο συντελεστής διάχυσης καθορίζεται από την κλίση του διαγράμματος $\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right)$ με το χρόνο

t .^{[7][9]}

Οπότε τα αποτελέσματα που προκύπτουν για τους συντελεστές διάχυσης (D_{eff}) του χρωμίου στα ορυκτά σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα για την εξίσωση Reichenberg και την προσέγγιση Vermeulen, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6.3.3)

Πίνακας 6.3.3

Συντελεστές διάχυσης (D_{eff}) Cr στα ορυκτά σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα
(συγκέντρωση ορυκτού = 10 g l⁻¹)

Ορυκτό	Reichenberg		Vermeulen	
	R ²	D _{eff} (m ² s ⁻¹)	R ²	D _{eff} (m ² s ⁻¹)
Ζεόλιθος (pH=4)	0.9442	4.10×10 ⁻¹⁴	0.9508	3.93×10 ⁻¹⁴
Βερμικουλίτης (pH=4)	0.9556	3.66E×10 ⁻¹⁴	0.9598	3.52×10 ⁻¹⁴
Μπεντονίτης (pH=4)	0.9744	2.74×10 ⁻¹⁴	0.9541	2.67×10 ⁻¹⁴
Ατταπουλγίτης (pH=4)	0.9904	2.46×10 ⁻¹⁴	0.9921	2.36×10 ⁻¹⁴

Συγκρίνοντας τα R² που προέκυψαν από διερεύνηση της κινητικής της προσρόφησης σε χρώμιο για κάθε ορυκτό (στον πίνακα 6.3.3) συμπεραίνουμε ότι ο ζεόλιθος, ο βερμικουλίτης, και ο ατταπουλγίτης ακολουθούν την προσέγγιση Vermeulen, ενώ ο μπεντονίτης την εξίσωση Reichenberg.

6.7 Μελέτη ισόθερμων προσρόφησης χρωμικών ανιόντων

Στόχος της παρούσας ενότητας είναι ο προσδιορισμός των ισόθερμων προσρόφησης χρωμίου από τα τέσσερα ορυκτά (μπετονίτης, βερμικουλίτης, ζεόλιθος και ατταπουλγίτης).

Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις που περιγράφουν τις ισόθερμες προσρόφησης είναι ιδιαίτερα σημαντική, διότι αυτό βοηθάει στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος και τη βελτιστοποίηση της χρήσης του προσροφητή. Η εξέταση της ισορροπίας της προσρόφησης παρέχει σημαντικά φυσικοχημικά δεδομένα για την αξιολόγηση της εφαρμογής της διεργασίας της προσρόφησης ως μια λειτουργική μονάδα. Η ισορροπία της προσρόφησης συνήθως περιγράφεται με μία εξίσωση ισόθερμης, οι παράμετροι της οποίας εκφράζουν τις επιφανειακές ιδιότητες και την εκλεκτικότητα - συγγένεια (affinity) του μέσου προσρόφησης σε μία δεδομένη θερμοκρασία και pH. Επομένως, μία ακριβής μαθηματική περιγραφή της ισόθερμης ισορροπίας, που βασίζεται σε ένα σωστό μηχανισμό προσρόφησης, είναι απαραίτητη για τον αποτελεσματικό σχεδιασμό ενός συστήματος προσρόφησης.

Οι ισόθερμες προσρόφησης εξάγονται μεταβάλλοντας την αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση των χρωμικών ιόντων και διατηρώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους του συστήματος (pH = 4 και συγκέντρωση τροποποιημένου ορυκτού = $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Το εύρος των συγκεντρώσεων (C_0) που αρχικά προστίθενται στο σύστημα, καθώς και το αντίστοιχο εύρος συγκεντρώσεων που παραμένουν διαθέσιμες ($C_{\delta 0}$) στις δεδομένες συνθήκες για τη διεργασία της προσρόφησης στα στα τέσσερα ορυκτά φαίνονται στους παρακάτω πίνακες. Οι υπολογισμοί έγιναν όπως και στην παράγραφο 6.1.

Οπότε έχουμε:

* Για το Ζεόλιθο:

ppm	φωτόμετρο τυφλό	ppm τυφλού C_0	φωτόμετρο	ppm στο $\delta/\mu\alpha C_{\delta 0}$	Απομάκρυνση (%)	qe (mg/g)
10	0,5	10	0,019	0,38	96,2	0,96
50	2,47	49,4	0,41	8,2	83,40	4,12
100	2,47	98,8	1,15	46	53,44	5,28
200	2,61	207	1,62	128,6	37,93	7,9
300	2,39	287	1,76	211	26,36	7,6
400	2,44	390	1,45	290	25,60	10
500	2,42	484	1,81	362	25,21	12,2

* Για το Βερμικουλίτη:

ppm	φωτόμετρο τυφλό	ppm τυφλού C ₀	φωτόμετρο	ppm στο δ/μα C _{δ0}	Απομάκρυνση (%)	qe (mg/g)
10	0,5	10	0,01	0,2	98	0,98
50	2,43	49,4	0,35	7	85,59	4,16
100	2,47	98,8	0,37	14,8	85,02	8,4
200	2,61	207	1,07	42,8	79,34	16,43
300	2,39	287	0,58	69,5	75,73	21,70
400	2,44	390	0,67	134	65,62	25,58
500	2,42	484	0,66	132	72,73	35,2

* Για τον Μπεντονίτη:

ppm	φωτόμετρο τυφλό	ppm τυφλού C ₀	φωτόμετρο	ppm στο δ/μα C _{δ0}	Απομάκρυνση (%)	qe (mg/g)
10	0,5	10	0,001	0,02	99,8	0,998
50	2,43	49,4	0,09	1,8	96,29	4,68
100	2,3	98,8	0,26	10,4	88,69	8,16
200	2,46	207	0,51	40,5	79,26	15,48
300	2,39	287	0,73	87,5	69,45	19,90
400	2,37	390	1,07	170,9	54,85	20,77
500	2,41	484	1,58	316	34,44	16,60

* Για το Ατταπουλίτη:

ppm	φωτόμετρο τυφλό	ppm τυφλού C ₀	φωτόμετρο	ppm στο δ/μα C _{δ0}	Απομάκρυνση (%)	qe (mg/g)
10	0,5	10	0,01	0,2	98	0,98
50	2,47	49,4	0,25	5	89,87	4,44
100	2,47	98,8	1	40	59,51	5,90
200	2,61	207	1,19	94,4	54,41	11,30
300	2,39	287	1,42	170,3	40,58	11,60
400	2,44	390	1,16	232	40,47	15,80
500	2,42	484	1,45	290	40,08	19,40

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιείται εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας σε εξισώσεις ισόθερμων δυο παραμέτρων (Langmuir, Freundlich και Dubinin - Radushkevich (D-R)).

* **Ισόθερμη Langmuir** ^[9]

Η μη γραμμική μορφή της ισόθερμης του Langmuir δίνεται από την σχέση:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6.7.1)$$

Η γραμμική μορφή της οποίας είναι η εξής:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (6.7.2)$$

όπου C_e είναι η συγκέντρωση του μετάλλου στην ισορροπία στο διάλυμα (mg / l), q_e είναι η συγκέντρωση του μετάλλου στην απορρόφηση (mg / g), q_m είναι η μέγιστη ποσότητα του μετάλλου που απορροφείται (mg / g) και K_L (L / mg) είναι η σταθερά Langmuir. Οι παράμετροι του μοντέλου q_m και K_L καθορίζονται από την τετμημένη C_e / q_e με τεταγμένη C_e . Στο μοντέλο υπάρχει η υπόθεση ότι η μονοστρωματική προσρόφηση λαμβάνει χώρα και το σύνολο των διαθέσιμων θέσεων ρόφησης είναι ομοιογενείς.

Επιπλέον, το μοντέλο δεν θεωρεί καμία αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων που προσροφώνται με τις γειτονικές περιοχές τους. Όλες οι περιοχές προσρόφησης θεωρούνται ότι είναι πανομοιότυπες και ισοδύναμα δραστήριες, ενώ η ενέργεια προσρόφησης είναι σταθερή και δεν εξαρτάται από το επίπεδο κατοχής των περιοχών προσρόφησης. Ο αδιάστατος συντελεστής R_L του μοντέλου δίνεται από την σχέση:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6.7.3)$$

όπου C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση του εξεταζόμενου μετάλλου. Ανάλογα με τις τιμές του R_L η καμπύλη της ισόθερμης μπορεί να είναι γραμμική ($R_L = 1$), αρνητική ($R_L > 1$), ευνοϊκή ($0 < R_L < 1$) και αμετάκλητη ($R_L = 0$).

* **Ισόθερμη Freundlich** ^[9]

Η ισόθερμος Freundlich εφαρμόζεται για την προσρόφηση σε ετερογενής επιφάνειες καθώς και για πολυστρωματική προσρόφηση. Αυτό υποθέτει ότι η διανομή ενέργειας στην περιοχή ρόφησης ελαττώνεται με γεωμετρική πρόοδο. Η μη γραμμική της μορφή δίνεται από τη σχέση:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6.7.4)$$

και η γραμμική της μορφή είναι:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6.7.5)$$

όπου K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) και n αποτελούν παραμέτρους της εξίσωσης Freundlich. Η τιμή του n αντιστοιχεί στην κατανομή ενεργειών των ενεργών κέντρων του υποστρώματος ρόφησης και αποτελεί μέτρο της ενεργειακής ετερογένειας των θέσεων. Όταν $n > 1$, η προσρόφηση είναι φυσική, για $n < 1$, η διεργασία της προσρόφησης είναι χημική και για $n = 1$ η προσρόφηση είναι γραμμική. Οι παράμετροι του μοντέλου K_F και n καθορίζονται από τη γραμμική σχέση του $\ln q_e$ έναντι $\ln C_e$.

* **Μοντέλο Dubinin – Radushkevich (D-R)** ^[9]

Το μοντέλο Dubinin - Radushkevich (D-R), δίνεται από την σχέση:

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (6.7.6)$$

Και η γραμμική της μορφή είναι:

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2 \quad (6.7.7)$$

Όπου

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (6.7.8)$$

όπου q_e είναι το ποσό του μετάλλου που προσροφάται ανά μάζα προσροφητικού (mmol g^{-1}), q_m είναι η μέγιστη χωρητικότητα ρόφησης του προσροφητικού (mmol g^{-1}), ϵ είναι το δυναμικό προσρόφησης Polanyi και β ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) είναι μια σταθερά που σχετίζονται με τη μέση ενέργεια ρόφησης ανά γραμμομόριο προσροφητικού. Η ενέργεια E (kJ / mol) καθορίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (6.7.9)$$

Οι παράμετροι β και q_m καθορίζονται από το διάγραμμα του $\ln q_e$ συναρτήσει του ϵ^2 . Εάν η τιμή της μέσης ελεύθερης ενέργειας E κυμαίνεται μεταξύ $8 - 16 \text{ kJ mol}^{-1}$, τα'τε η προσρόφηση πραγματοποιείται κυρίως με ιοντοεναλλαγή.

* Σφάλμα Ανάλυσης ^[9]

Για να αξιολογηθεί η καταλληλότητα των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις των ισόθερμων ελέγχεται με τον προσδιορισμό του στατιστικού σφάλματος χ^2 :

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{e\text{mod}})^2}{q_{e\text{mod}}} \quad (6.7.10)$$

όπου q_e είναι η μετρηθήσα ικανότητα προσρόφησης στην ισορροπία και $q_{e\text{mod}}$ είναι η ικανότητα προσρόφησης στην ισορροπία που υπολογίζεται από το μοντέλο.

Η εξίσωση (6.7.10) χρησιμοποιήθηκε για να καθορισθεί η απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και του μοντέλου.

Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιείται στις μη γραμμικές μορφές των εξισώσεων δύο παραμέτρων (Langmuir, Freundlich και Dubinin - Radushkevich (D-R)). Έτσι καθίσταται εφικτή η καλύτερη εκτίμηση της εφαρμογής των μοντέλων αυτών στην περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων ισορροπίας.

Στον Πίνακα 6.7.1 δίνονται οι τιμές των σταθερών των εξισώσεων προσρόφησης δύο παραμέτρων που προκύπτουν από την επίλυση της μη γραμμικής μορφής τους για την προσρόφηση του Cr στα ορυκτά σε υδατικό περιβάλλον σε μονοσυστατικά διαλύματα.

Ο προσδιορισμός των τιμών των παραμέτρων των γραμμικών μορφών των εξισώσεων των ισόθερμων δύο παραμέτρων γίνεται με ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης. Οι σταθερές των μη γραμμικών μορφών των μοντέλων δύο παραμέτρων προσδιορίζονται με επίλυση των μη γραμμικών εξισώσεων τους, που πραγματοποιείται με ελαχιστοποίηση του σφάλματος χ^2 με τη

χρήση του Solver του Microsoft Excel 2007 (Σχέση 6.7.10). Η εύρεση της ισόθερμης που εμφανίζει καλύτερη προσαρμογή με τα πειραματικά δεδομένα για κάθε σύστημα προσρόφησης που εξετάζεται πραγματοποιείται μέσω της εύρεσης του στατιστικού σφάλματος χ^2 . Η ισόθερμη που εμφανίζει το μικρότερο σφάλμα χ^2 στην περίπτωση εφαρμογής των μη γραμμικών εξισώσεων θεωρείται ότι περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Επιπλέον, σε κάθε περίπτωση το χ^2 χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της απόκλισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας και αυτών που προσδιορίζονται από την εφαρμογή των εξισώσεων των ισόθερμων.

Η επίλυση των μη γραμμικών μορφών των εξισώσεων των ισόθερμων αποτελεί μία πιο απόλυτη μέθοδο από ότι η επίλυση των γραμμικών μορφών για τον προσδιορισμό των βέλτιστων σταθερών των ισόθερμων. Ωστόσο, απαιτεί την εφαρμογή συνάρτησης για τον προσδιορισμό του σφάλματος και την αξιολόγηση της προσαρμογής της ισόθερμης στα πειραματικά δεδομένα.^[9]

Πίνακας 6.7.1

Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά διαλύματα

Ορυκτό	Langmuir				Freundlich			Dubinin-Radushkevich (D-R)			
	q_m (mg g^{-1})	K_L (l mg^{-1})	R_L	χ^2	K_F ($\text{mg}^{1-1/n}$ $\text{l}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	n	χ^2	q_m (mg g^{-1})	β ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)	E (kJ mol^{-1})	χ^2
Ζεόλιθος (pH=4)	13.22	0.0511	0.13-0.92	0.73	1.77	2.76	0.74	26.55	3.86×10^{-3}	8.47	0.41
Βερμικουλίτης (pH=4)	27.06	0.0328	0.07-0.85	0.25	2.58	2.31	3.54	73.52	5.19×10^{-3}	9.34	1.99
Μπεντονίτης (pH=4)	24.16	0.0804	0.15-0.98	1.52	3.60	2.67	2.78	50.10	11.82×10^{-3}	8.77	1.86
Ατταπουλγίτης (pH=4)	15.25	0.0599	0.06-0.86	4.58	1.60	2.41	1.55	41.06	11.74×10^{-3}	10.02	1.97

Από τον παραπάνω πίνακα με τη σύγκριση των σφαλμάτων χ^2 των εξισώσεων Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich (D-R) παρατηρείται ποια από τις τρεις περιγράφει καλύτερα το σύστημα προσρόφησης του χρωμίου στα τέσσερα ορυκτά (ζεολίθο, μπεντονίτη, βερμικουλίτη και ατταπουλγίτη).

Παρατηρείται λοιπόν από την εξέταση των ισόθερμων, ότι τα πειραματικά δεδομένα ακολουθούν καλά το μοντέλο Langmuir στις περιπτώσεις του ζεόλιθου, του μπεντονίτη και του βερμικουλίτη διότι έχουμε το χαμηλότερο σφάλμα χ^2 σε σχέση με τα άλλα μοντέλα. Στην περίπτωση όμως του ατταπουλγίτη δεν συμβαίνει αυτό, από ότι παρατηρούμε στον πίνακα 6.7.1 παρουσιάζει το χαμηλότερο σφάλμα χ^2 για την εξίσωση Freundlich. Τα συμπεράσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από τα συγκριτικά διαγράμματα που προέκυψαν (σχήμα 6.7.1).

Το μοντέλο Langmuir επιβεβαιώνει την μονο-στρωματική κάλυψη των ιόντων του μετάλλου πάνω στα ορυκτά και την ομοιογενή κατανομή των ενεργών θέσεων των ορυκτών, δεδομένου ότι το πρότυπο αυτό προϋποθέτει ότι η επιφάνεια είναι ομοιογενής.

Το q_m (mg/g) δείχνει την μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ορυκτού. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερο είναι το q_m , τόσο μεγαλύτερη είναι η προσροφητική του ικανότητα για δεδομένο μέταλλο. Συγκεκριμένα για το χρώμιο όπως φαίνεται στον πίνακα 6.7.1, το q_m του βερμικουλίτη είναι μεγαλύτερο, που σημαίνει ότι ο βερμικουλίτης είναι ο πιο αποδοτικός για να δεσμεύσει (προσροφήσει) το Cr στις συγκεκριμένες συνθήκες. Λαμβάνοντας επομένως υπ' όψη τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εξίσωση Langmuir, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι για το χρώμιο η προσροφητική ικανότητα του ορυκτού, αυξάνεται με την ακόλουθη σειρά :

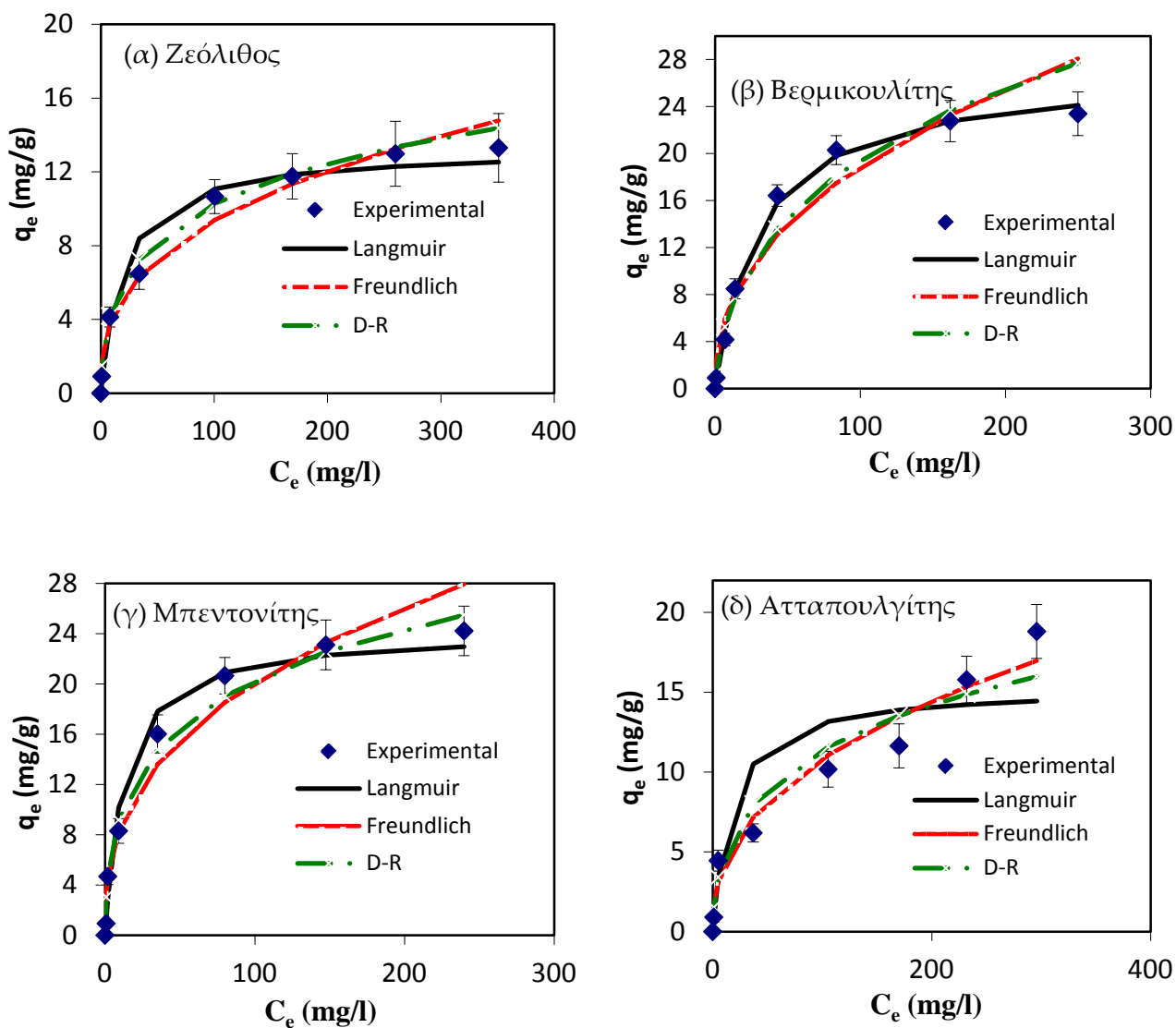
$$q_m \text{ βερμικουλίτη (27 mg/g)} > q_m \text{ μπεντονίτη (24 mg/g)} > q_m \text{ ατταπουλγίτη (15 mg/g)} > q_m \text{ ζεόλιθου (13 mg/l)}$$

Επιπλέον, είναι δυνατό να εξακριβωθεί αν η διεργασία προσρόφησης είναι ευνοϊκή ή δυσμενής. Στην περίπτωση του μοντέλου Langmuir αυτό διαπιστώθηκε από τον καθορισμό του παράγοντα διαχωρισμού R_L που δίνεται από εξίσωση : Όπως φαίνεται στον πίνακα 6.7.1, οι τιμές R_L κυμαίνονται μεταξύ $0 < R_L < 1$ επιβεβαιώνοντας την ευνοϊκή προσρόφηση. Στην περίπτωση του μοντέλου Freundlich, η τιμή του n χρησιμοποιείται για να καθοριστεί αν η διαδικασία προσρόφησης είναι ευνοϊκή. Όπως φαίνεται από τον πίνακα 6.7.1 η τιμή του n είναι μεγαλύτερη από 1, και αναφέρεται σε ευνοϊκούς όρους.

Επίσης η τιμή της μέσης ενέργειας προσρόφησης (E) που προσδιορίζεται από την εξίσωση του D-R κυμαίνεται από 8 – 10 kJ/mol, γεγονός που δείχνει ότι η προσρόφηση του χρωμίου στα ορυκτά πραγματοποιείται με ιοντοεναλλαγή.

Στο σχήμα 6.7.1 δίνονται ενδεικτικές καμπύλες q_e συναρτήσεως του C_e που προκύπτουν από τη μη-γραμμική μορφή των εξεταζόμενων ισόθερμων συγκριτικά με την καμπύλη που προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα ισοροπίας. Οι καμπύλες που προκύπτουν από την εφαρμογή της εξίσωσης Langmuir παρουσιάζει μικρές αποκλίσεις από την καμπύλη που περιγράφει τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης του χρωμίου στο ζεόλιθο τον βερμικουλίτη και τον μπεντονίτη, σε αντίθεση με τον ατταπουλγίτη που παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση. Οι καμπύλες που προκύπτουν από την εφαρμογή της εξίσωσης Freundlich παρουσιάζει μικρή

απόκλιση από την καμπύλη που περιγράφει τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης του χρωμίου στον ατταπουλγίτη.

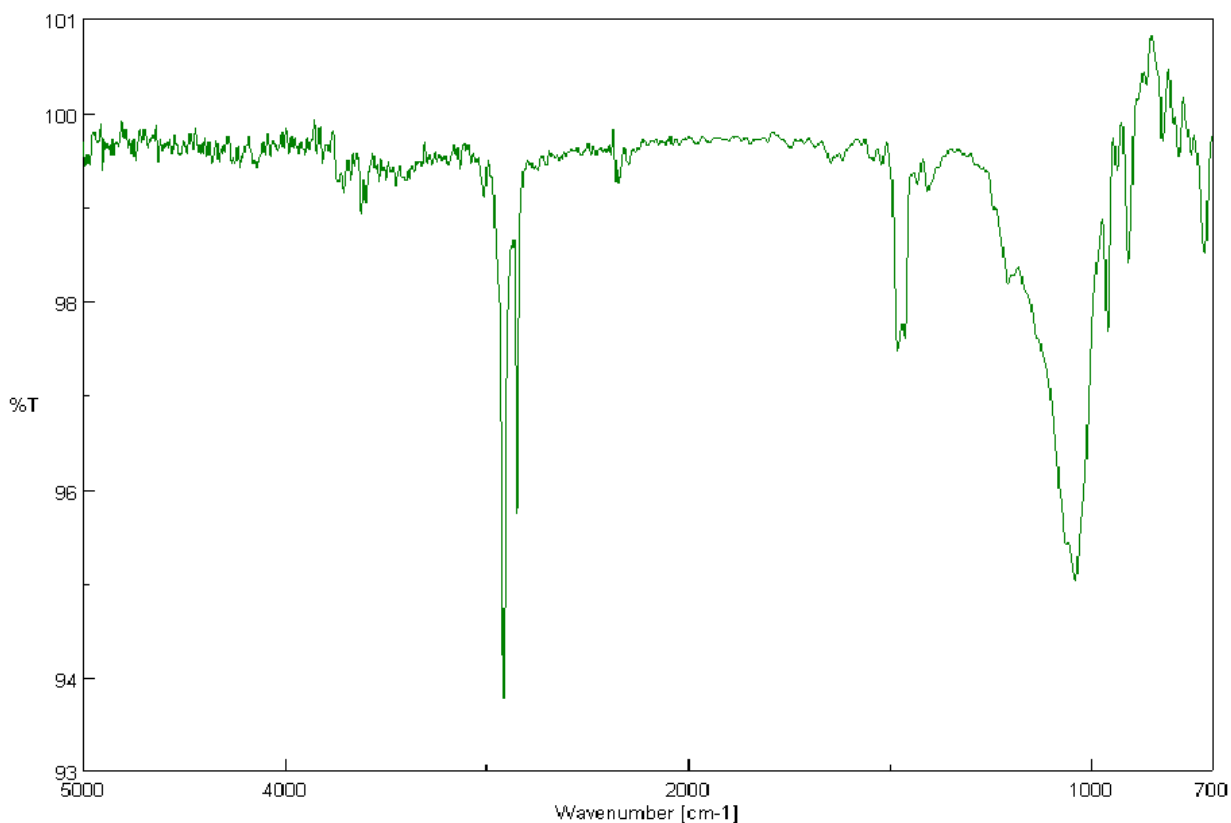


Σχήμα 6.7.1: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις μη-γραμμικές εξισώσεις ισορροπίας για την προσρόφηση του Cr (α) στο ζεόλιθο, (β) στο βερμικουλίτη, (γ) στο μπεντονίτη και (δ) στον ατταπουλγίτη

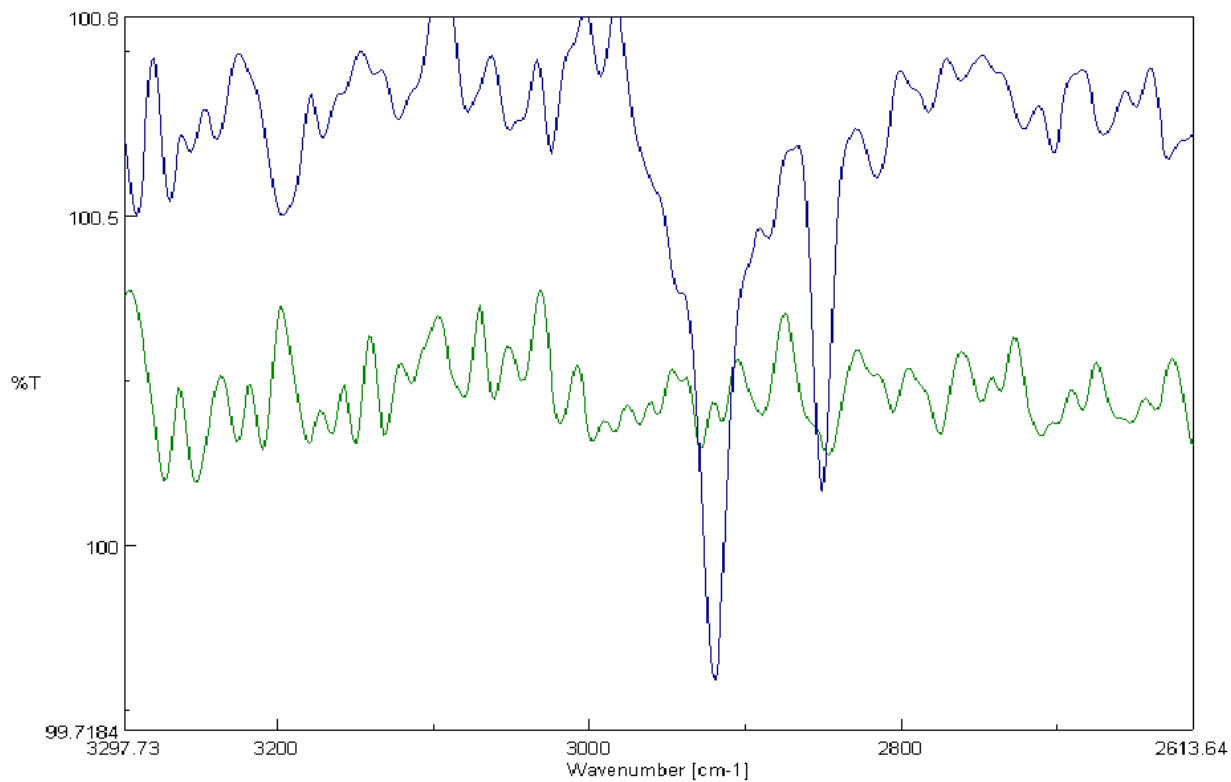
6.8 FT-IR Ανάλυση

Τα συγκριτικά φάσματα FT-IR των φυσικών και τροποποιημένων στις βέλτιστες συνθήκες (pH και συγκέντρωση HDTMA-Br), ορυκτών, φαίνονται παρακάτω (με πράσινο χρώμα είναι το φυσικό ατροποποίητο ορυκτό και με μπλε το τροποποιημένο με HDTMA-Br):

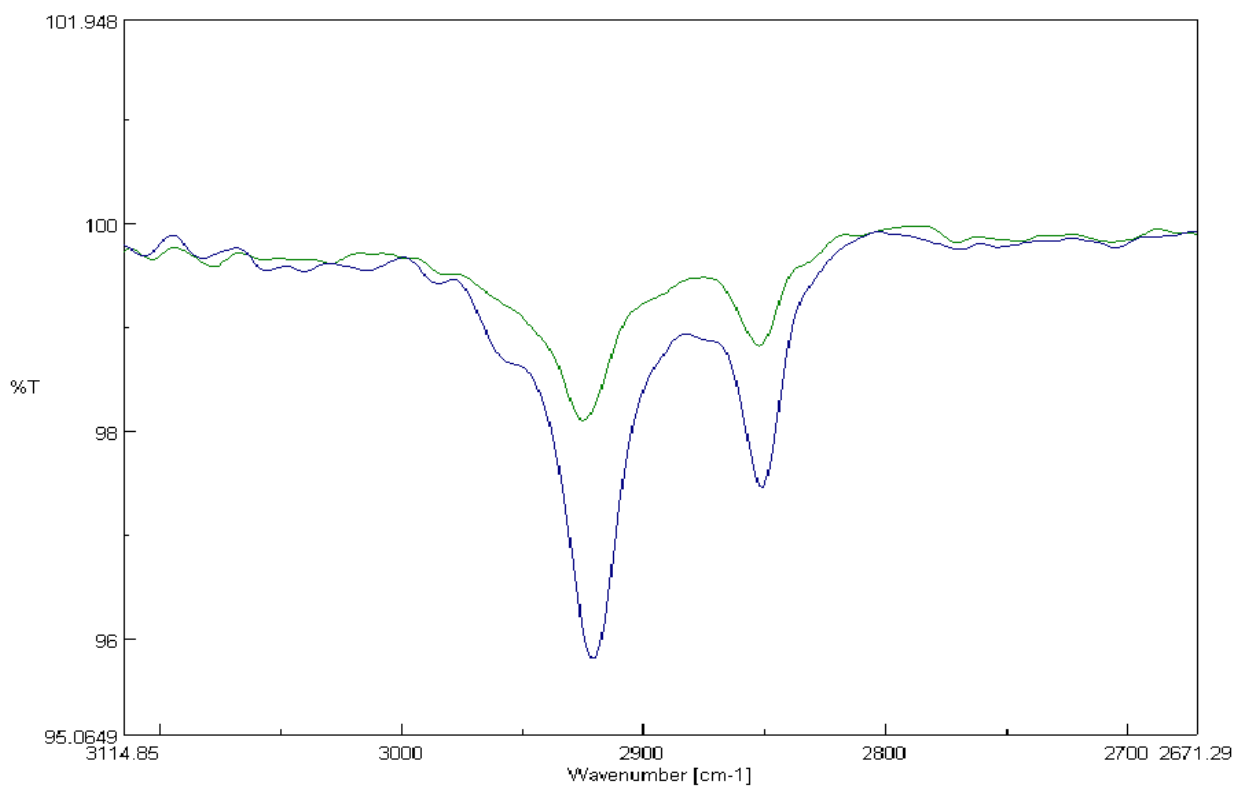
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ^{[1],[2],[3],[4],[5],[6]} και παρατηρώντας το φάσμα FT-IR του HDTMA-Br (Εικόνα 6.6.1), η χαρακτηριστικές κορυφές η οποίες μας δείχνουν το κατά πόσο τροποποιήθηκε το ορυκτό μας είναι οι εκείνες οι οποίες εμφανίζονται στην περιοχή 2800 – 3000 cm^{-1} .



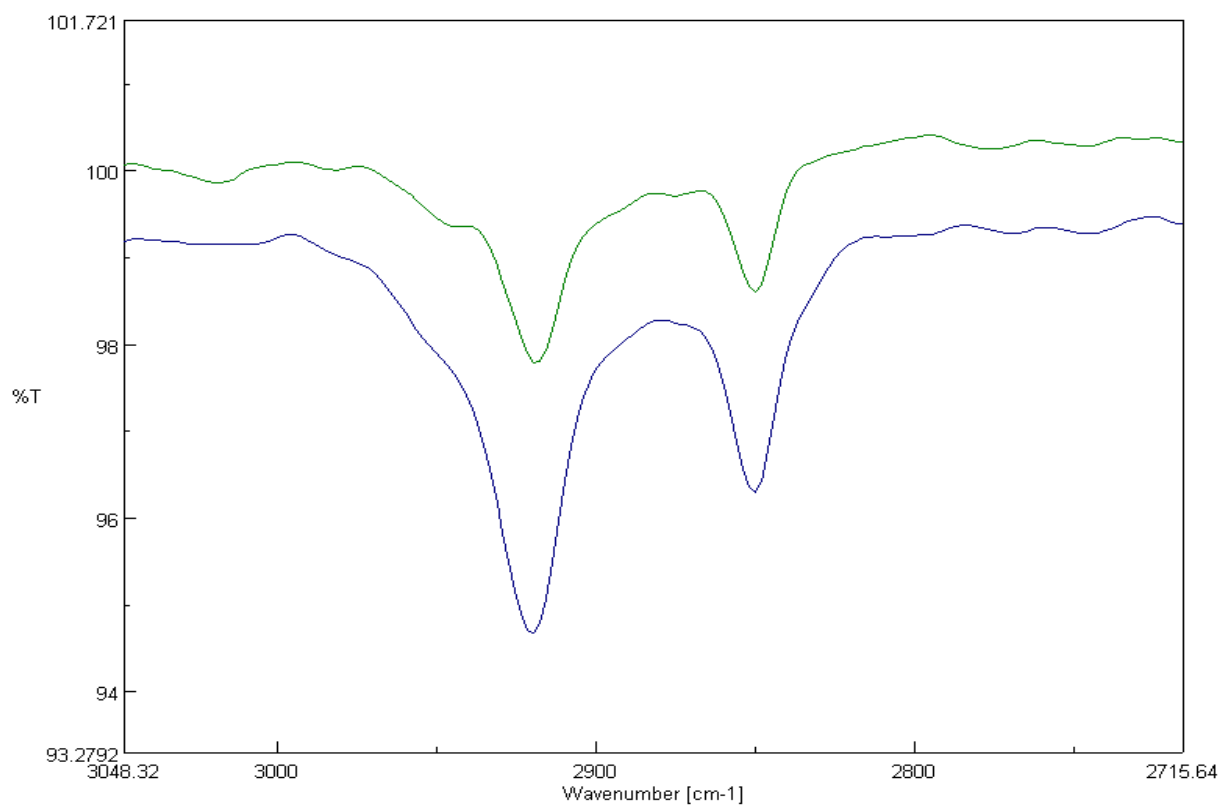
Εικόνα 6.6.1: Φάσμα FT-IR του HDTMA-Br



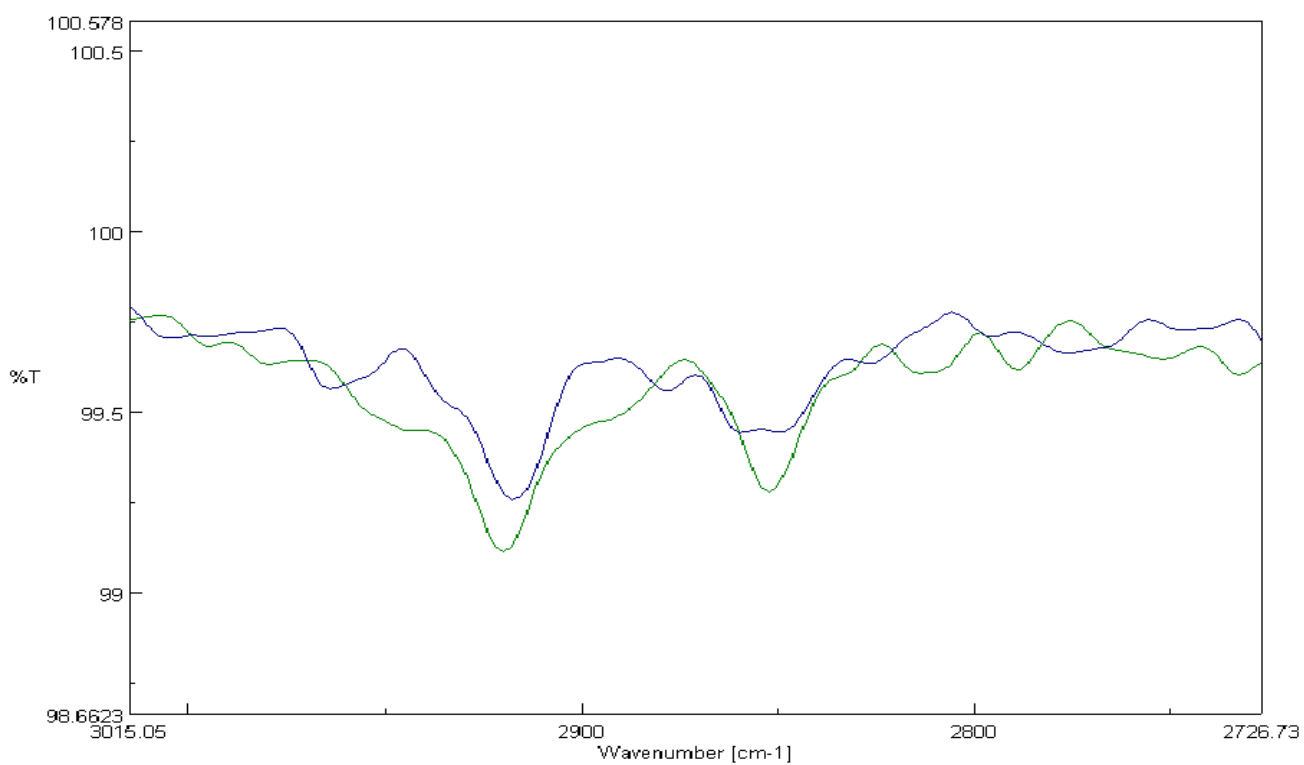
Εικόνα 6.6.2: Φάσμα FT-IR του φυσικού Ζεόλιθου και του Ζεόλιθου - HDTMA



Εικόνα 6.6.3: Φάσμα FT-IR του φυσικού Βερμικουλίτη και του Βερμικουλίτη - HDTMA



Εικόνα 6.6.4: Φάσμα FT-IR του φυσικού Μπεντονίτη και του Μπεντονίτη – HDTMA



Εικόνα 6.6.5: Φάσμα FT-IR του φυσικού Ατταπουλγίτη και του Ατταπουλγίτη – HDTMA

Όπως παρατηρούμε από τα παραπάνω φάσματα, είναι εμφανές ότι με την εξισορρόπηση των ορυκτών με το HDTMA-Br, τα ορυκτά τροποποιούν το επιφανειακό τους φορτίο, αυξάνοντας κυρίως την χαρακτηριστική αυτή ομάδα.

6.9 SEM - EDX Ανάλυση

Με την ολοκλήρωση των πειραμάτων πραγματοποιείται οπτικός έλεγχος και ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση χρησιμοποιώντας SEM και EDX σε διάφορα σημεία κατά μήκος των ορυκτών με στόχο να προσδιοριστεί η επίδραση του HDTMA-Br και του Cr στην επιφάνεια των ορυκτών.

Στον παρακάτω πίνακα 6.9.1. δίνονται οι χαρακτηριστικές αναλύσεις της ποσοστιαίας συνεισφοράς του άνθρακα που ανιχνεύεται στην επιφάνεια των φυσικών και τροποποιημένων με HDTMA-Br ορυκτών.

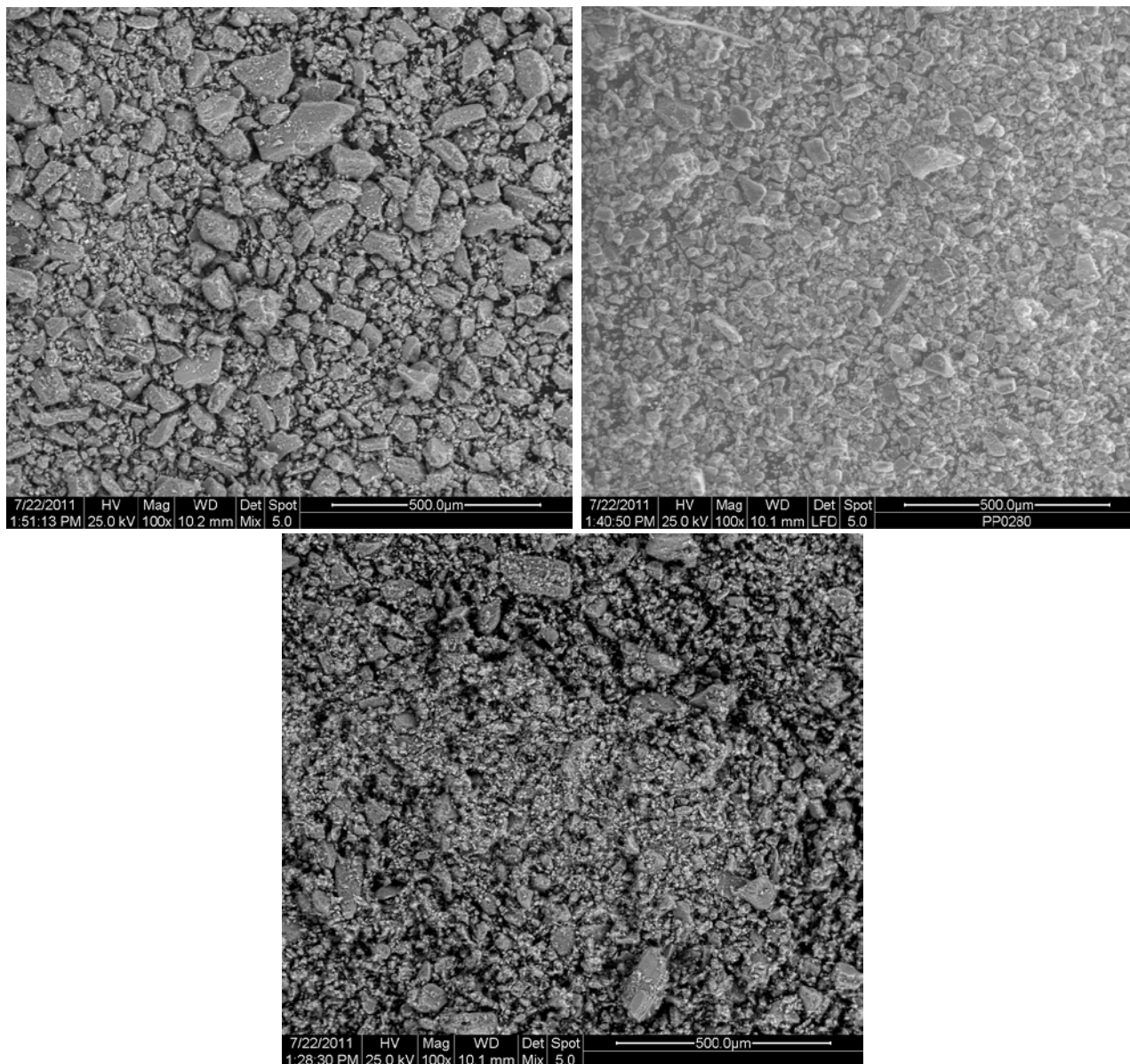
Πίνακας 6.9.1

Ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση άνθρακα στην επιφάνεια των ατροποποιήτων και τροποποιημένων ορυκτών (όλα τα στοιχεία εκφράζονται ως % κατά βάρος)

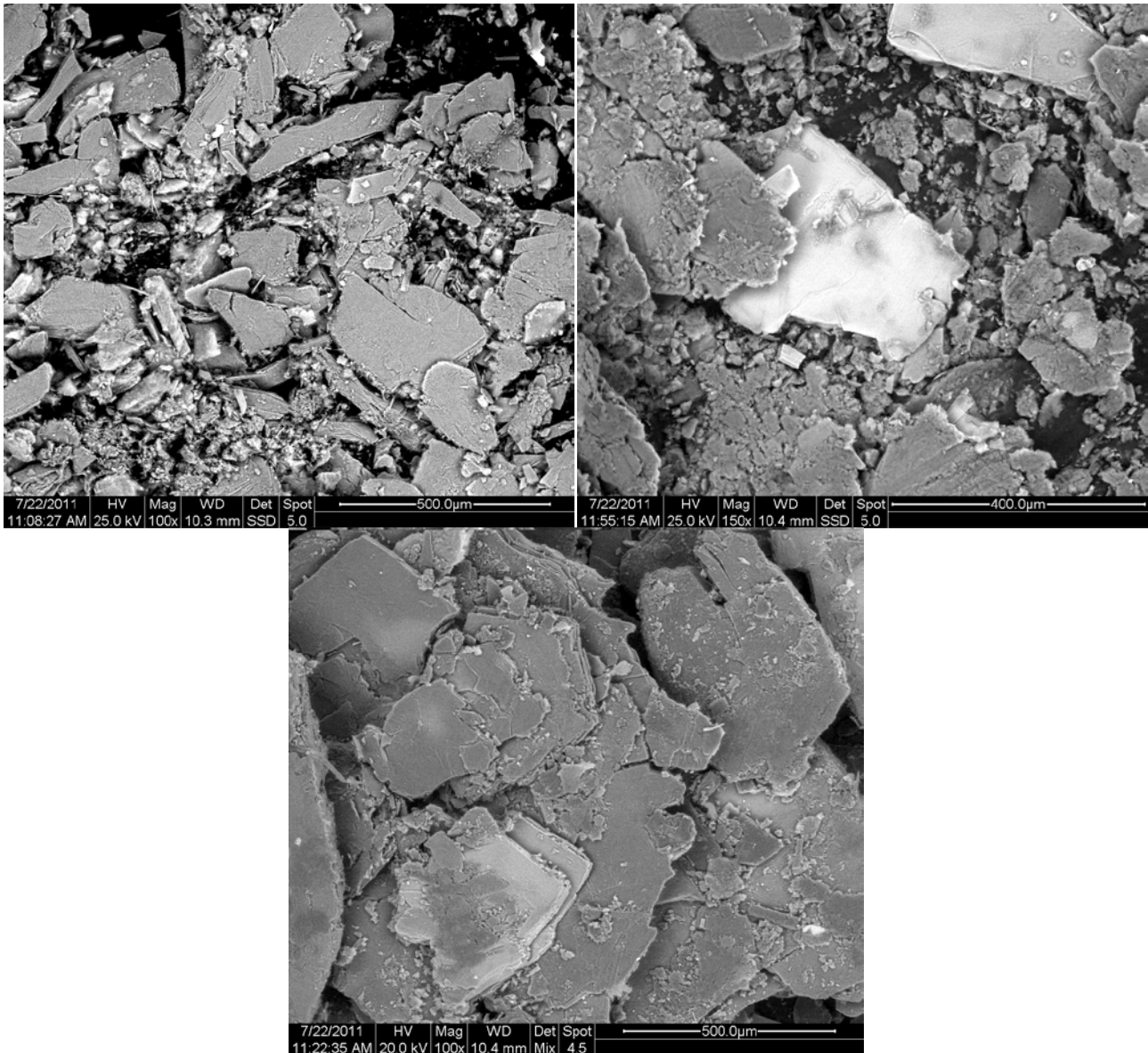
Ορυκτό	Ατροποποιήτο	Τροποποιημένα (10 mg/L HDTMA)
Ζεόλιθος	10	13.22
Βερμικουλίτης	14.44	27.92
Μπεντονίτης	16.42	29.78
Ατταπουλγίτης	17.38	26.4

Όπως παρατηρούμε από τα παραπάνω αποτελέσματα της ημι-ποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης EDX η συγκέντρωση του άνθρακα στα τροποποιημένα ορυκτά έχει αυξηθεί πράγμα το οποίο δείχνει ότι πράγματι τα ορυκτά έχουν τροποποιηθεί. Η υψηλή ποσοστιαία συγκέντρωση του άνθρακα δείχνει ότι έχει επέλθει σημαντική οργανική έμφραξη από το HDTMA-Br στην επιφάνεια των ορυκτών. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι η ανάλυση EDX στην επιφάνεια των ορυκτών δεν ανιχνεύει το υδρογόνο και επομένως όλες οι οργανικές ουσίες ανιχνεύονται ως άνθρακας.

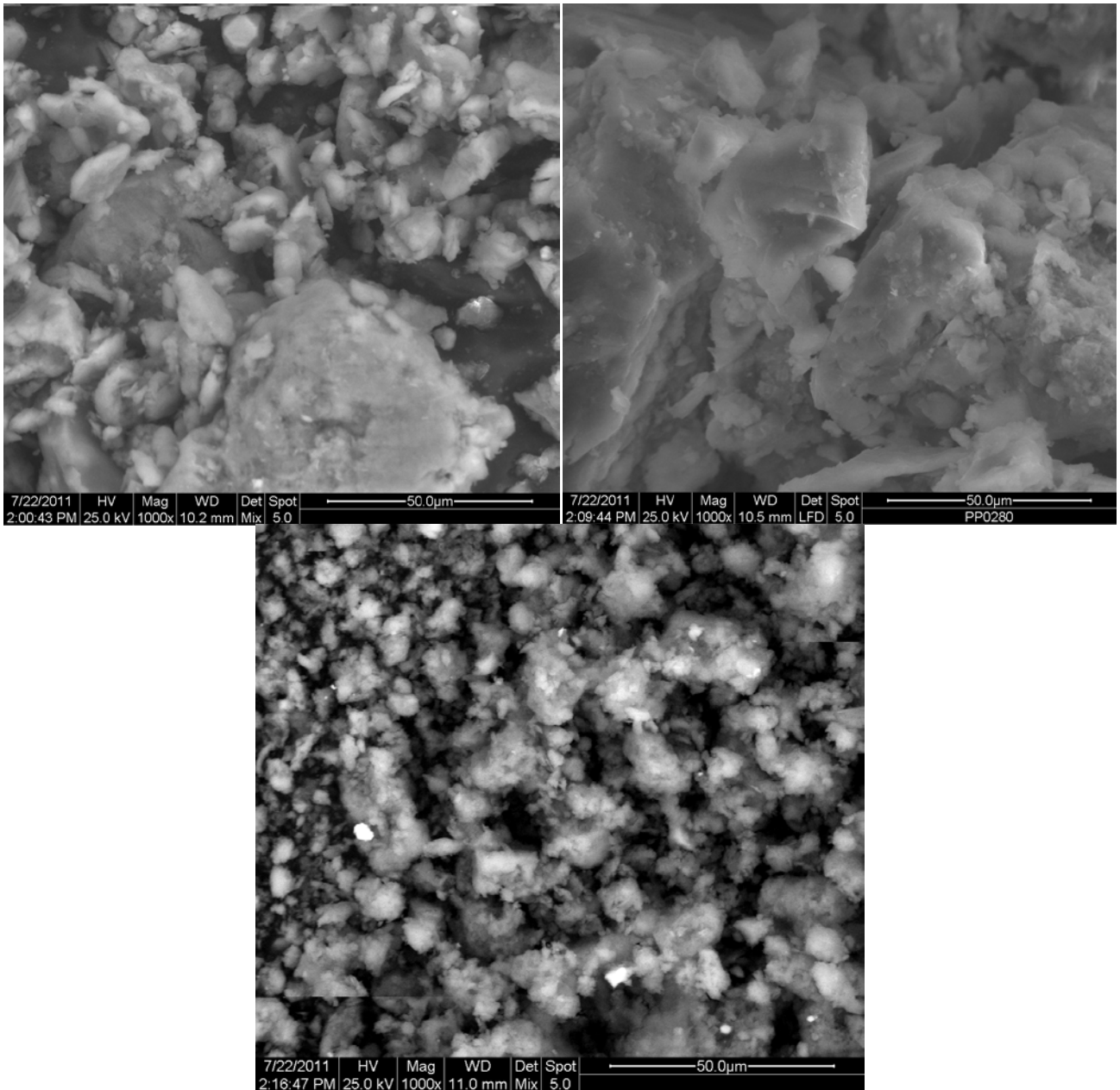
Στα παρακάτω σχήματα 6.9.1, 6.9.2, 6.9.3 και 6.9.4 απεικονίζεται η επιφάνεια των ορυκτών πριν και μετά την τροποποίηση με το HDTMA-Br και εμπλουτισμένες με χρώμιο. όπως φαίνεται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.



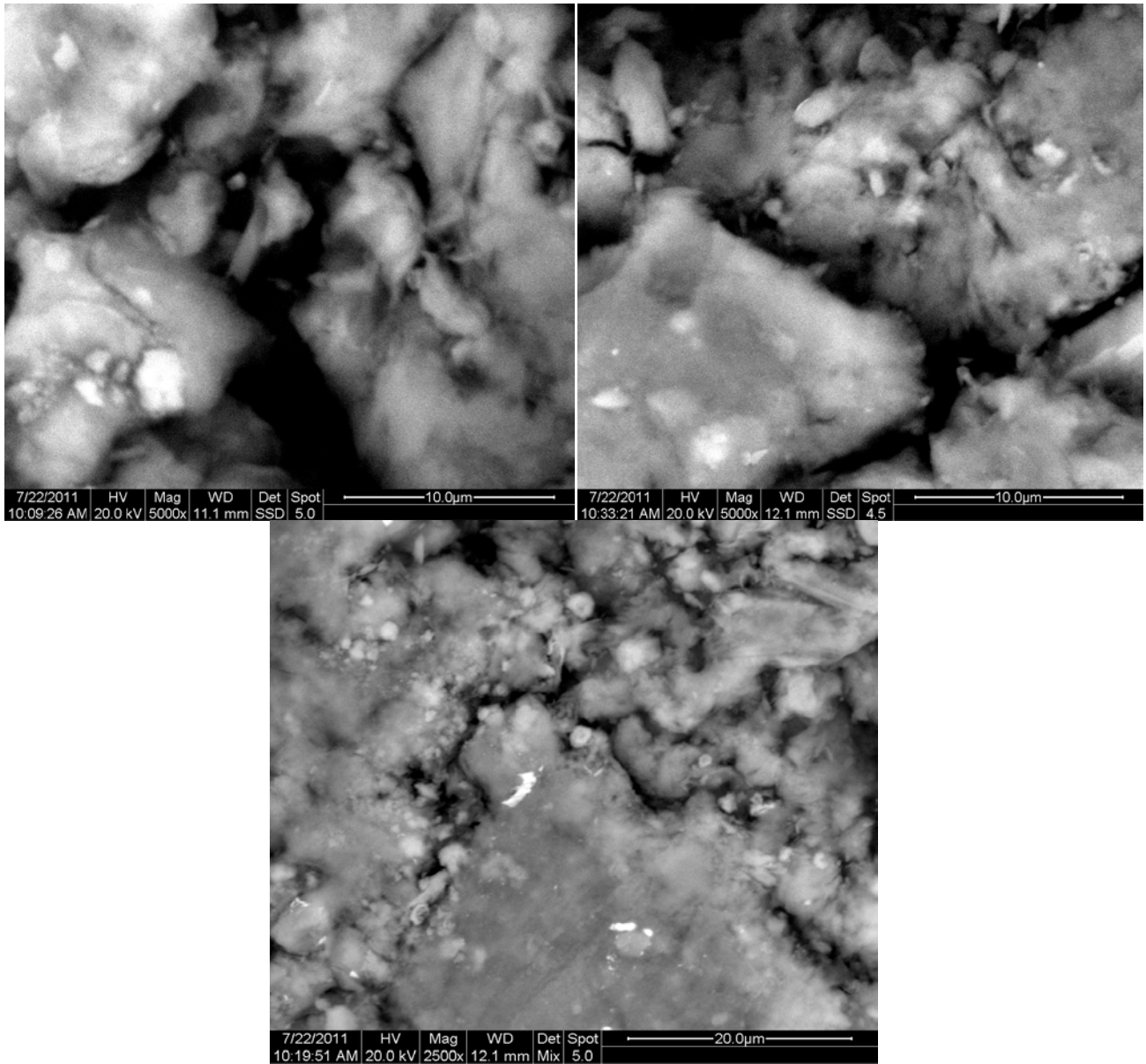
Σχήμα 6.9.1: Μικρογραφία SEM της επιφάνειας του Ζεόλιθου (α) φυσικός, (β) τροποποιημένος με HDTMA-Br και (γ) μετά τη δέσμευση χρωμίου



Σχήμα 6.9.2: Μικρογραφία SEM της επιφάνειας του Βερμικουλίτη (α) φυσικός, (β) τροποποιημένος με HDTMA-Br και (γ) μετά τη δέσμευση χρωμίου



Σχήμα 6.9.3: Μικρογραφία SEM της επιφάνειας του Μπεντονίτη (α) φυσικός, (β) τροποποιημένος με HDTMA-Br και (γ) μετά τη δέσμευση χρωμίου



Σχήμα 6.9.4: Μικρογραφία SEM της επιφάνειας του Ατταπουλγίτη (α) φυσικός, (β) τροποποιημένος με HDTMA-Br και (γ) μετά τη δέσμευση χρωμίου

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (6^ο Κεφαλαίου)

1. Marek Majdana, Oksana Maryuk, Stanisław Pikus, Elzbieta Olszewska, Ryszard Kwiatkowski, Henryk Skrzypek, "Equilibrium, FTIR, scanning electron microscopy and small wide angle X-ray scattering studies of chromates adsorption on modified bentonite", *Journal of Molecular Structure* 740 (2005), p. 203–211
2. Enid J. Sullivan, Douglas B. Hunter, And Robert S. Bowman, "Fourier Transform Raman Spectroscopy of Sorbed HDTMA and the Mechanism of Chromate Sorption to Surfactant-Modified Clinoptilolite", *Environmental Science & Technology* / Vol. 32, No. 13, 1998
3. M. Rožic, D. Ivanec Šipušic, L. Sekovanic, S. Miljanic, L. Curkovic, J. Hrenovic, "Sorption phenomena of modification of clinoptilolite tuffs by surfactant cations", *Journal of Colloid and Interface Science* 331 (2009), p. 295–301
4. P. Kumar, P. D. Jadhav, S. S. Rayalu and S. Devotta, "Surface-modified zeolite-A for sequestration of arsenic and chromium anions", National Environmental Engineering Research Institute, Nehru Marg, Nagpur 440 020, India
5. Zhaohui Li, "Chromate Transport through Surfactant-Modified Zeolite Columns", *Ground Water Monitoring & Remediation* 26, no. 3/ summer 2006, pages 117–124
6. Sibel Tunali Akar, Yasemin Yetimoglu, Tevfik Gedikbey, "Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: effect of activation and modification", *Desalination* 244 (2009), p. 97–108
7. Evina Katsou, Simos Malamis, Katherine Haralambous, "Pre-treatment of Industrial Wastewater Polluted with Lead Using Adsorbents and Ultrafiltration or Microfiltration Membranes", *Water Environment Research*, Volume 83, Number 4
8. Evina Katsou, Simos Malamis, Katherine Haralambous, "Examination of zinc uptake in a combined system using sludge, minerals and ultrafiltration membranes", *Journal of Hazardous Materials* 182 (2010)
9. Ευαγγελία Κάτσου, «Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων με τη Χρήση Μεμβρανών», Διδακτορική Διατριβή Ε.Μ.Π., Αθήνα 2011
10. Alias Mohd Yusof, Nik Ahmad Nizam Nik Malek, "Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y", *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009), p. 1019–1024
11. R. Leyva-Ramos, A. Jacobo-Azuara, P.E. Diaz-Flores, R.M. Guerrero-Coronado, J. Mendoza-Barron, M.S. Berber-Mendoza, "Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a

- surfactant-modified zeolite”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 330 (2008), p. 35–41
12. J. Warchol, P. Misaelides, R. Petrus, D. Zamboulis, “Preparation and application of organo-modified zeolitic material in the removal of chromates and iodides”, *Journal of Hazardous Materials B137* (2006), pp. 1410–1416
 13. B.S. Krishna, D.S.R. Murty, B.S. Jai Prakash “Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate”, *Applied Clay Science* 20 (2001), pp. 65–71
 14. Haggerty G. M. and R.S. Bowman, 1994. “Sorption of chromate and other inorganic anions by organozeolite”. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 452-458
 15. Asem A. Atia, “Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite” *Applied Clay Science* 41 (2008) 73–84
 16. Z. Bouberka, A. Khenifi, H. Ait Mahamed, B. Haddou, N. Belkaid, N. Bettahar, Z. derriche, “Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite” *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 378–385

Ηλεκτρονική βιβλιογραφία [E]

- 1 <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/DisplayMSDSContent.do>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 Συμπεράσματα

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται συνοπτικά τα συμπεράσματα που εξάγονται βάσει των αποτελεσμάτων της παρούσας έρευνας.

Η εργασία αυτή έδειξε ότι η τροποποίηση ορυκτών με τη χρησιμοποίηση οργανικών ουσιών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων που έχουν ρυπανθεί με εξασθενές χρώμιο.

Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου αυτής είναι το χαμηλό κόστος, η διαθεσιμότητα των ορυκτών, η απλότητα της λειτουργίας και η δυνατότητα απομάκρυνση και άλλων ρύπων όπως οργανικές ουσίες και άλλα ανιόντα.

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι ο περλίτης δεν ήταν αποτελεσματικός για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου δεδομένου ότι το στάδιο τροποποίησης δεν ήταν επιτυχές.

Ακόμα η μελέτη της προσρόφησης του χρωμίου σε τροποποιημένο ενεργοποιημένο με NaCl ζεόλιθο (HDTMA - zeolite - Na - Br) σε σύγκριση με τον τροποποιημένο φυσικό ζεόλιθο έδειξε ότι ο φυσικός ζεόλιθος έχει σχεδόν τα ίδια και καλύτερα αποτελέσματα. Οπότε απορρίφθηκε για την συνέχεια των πειραμάτων για οικονομία επειδή η ενεργοποίηση του κοστίζει (και σε χρόνο και σε χρήμα).

Η εξέταση των βέλτιστων παραμέτρων (pH διαλύματος και συγκέντρωση HDTMA-Br στο διάλυμα), για την καλύτερη τροποποίηση των ορυκτών, έτσι ώστε να έχουμε την μέγιστη προσρόφηση χρωμικών ανιόντων αναδεικνύει τα ακόλουθα:

- ❖ Για κάθε ορυκτό το pH διαλύματος και η συγκέντρωση HDTMA-Br είναι διαφορετικά. Δηλαδή:
 - Για την τροποποίηση 5g ζεόλιθου το pH του διαλύματος πρέπει να είναι 6 και η συγκέντρωση του HDTMA-Br $1g_{\text{HDTMA-Br}}/L$.
 - Για την τροποποίηση 5g βερμικουλίτη το pH του διαλύματος πρέπει να είναι 3 και η συγκέντρωση του HDTMA-Br $6g_{\text{HDTMA-Br}}/L$.
 - Για την τροποποίηση 5g μπεντονίτη το pH του διαλύματος πρέπει να είναι 3 και η συγκέντρωση του HDTMA-Br $2g_{\text{HDTMA-Br}}/L$.
 - Για την τροποποίηση 5g ατταπουλγίτη το pH του διαλύματος πρέπει να είναι 8 και η συγκέντρωση του HDTMA-Br $7g_{\text{HDTMA-Br}}/L$.

- ❖ Παρατηρείται επίσης ότι αν η συγκέντρωση του HDTMA-Br ξεπεράσει τη συγκέντρωση που απαιτείται για να τροποποιηθεί το ορυκτό τότε το τροποποιημένο ορυκτό αναπτύσει χαλαρούς δεσμούς και η ικανότητα του να προσροφά χρώμιο μειώνεται.

Η μελέτη της κινητικής της τροποποίησης των ορυκτών έδειξε ότι η συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα TOC (στο διάλυμα) μειώνεται με το χρόνο μέχρι τη στιγμή που επέρχεται ισορροπία στο σύστημα.

Η εξέταση του pH του διαλύματος των χρωμικών κατά το στάδιο της προσρόφησης αναδεικνύει τα ακόλουθα:

- ❖ Το βέλτιστο pH για τη μέγιστη προσρόφηση χρωμικών ανιόντων και για τα τέσσερα τροποποιημένα ορυκτά είναι το 4.
- ❖ Όσο αυξάνεται το pH, παρατηρείται μικρότερη απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων καθώς σε αλκαλικό περιβάλλον η απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων δεν ευνοείται.

Η εξέταση της επίδρασης της συγκέντρωσης του ορυκτού στην απομάκρυνση του Cr(VI) από τα τροποποιημένα ορυκτά αναδεικνύει τα ακόλουθα:

- ❖ Η αύξηση της συγκέντρωσης του τροποποιημένου ορυκτού στην υγρή φάση οδηγεί στην αύξηση του αριθμού των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης για τον ίδιο όγκο διαλύματος με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του χρωμίου.
- ❖ Η συγκέντρωση του χρωμίου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητή (q_e) μειώνεται, γεγονός που υποδηλώνει ότι η διεργασία της προσρόφησης είναι λιγότερο αποτελεσματική. Μεγαλύτερη προσρόφηση q_e επιτυγχάνεται στις μικρότερες συγκεντρώσεις τροποποιημένου ορυκτού.
- ❖ Η υψηλή συγκέντρωση του προσροφητή μπορεί να οδηγήσει σε συσσωμάτωση σωματιδίων με αποτέλεσμα τη μείωση της συνολικής διαθέσιμης επιφάνειας του στερεού και την αύξηση της αντίστασης της διάχυσης των ιόντων.

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης του χρωμίου στα τροποποιημένα ορυκτά σε υδατικά διαλύματα αναδεικνύει τα ακόλουθα:

- ❖ Στα αρχικά στάδια προσρόφησης (5-25 min) πραγματοποιείται γρήγορη πρόσληψη των χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα προσροφητικά ορυκτά που ακολουθείται από μία πιο σταδιακή προσρόφηση προσεγγίζοντας την ισορροπία.
- ❖ Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και Elovich δείχνει ότι το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης φαίνεται να περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση του χρωμίου στα ορυκτά. Η απόκλιση του πειραματικού q_e από αυτό που προβλέπεται από την εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης είναι μικρή σε όλες τις περιπτώσεις. Εντούτοις, πρέπει να σημειωθεί ότι η πολύ καλή προσαρμογή του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης με τα πειραματικά δεδομένα δεν αποκαλύπτει την πραγματική φύση της διεργασίας που λαμβάνει χώρα και απαιτεί περαιτέρω έρευνα για τον καθορισμό του μηχανισμού του συστήματος.
- ❖ Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων κινητικής στην εξίσωση εξωτερικής μεταφοράς μάζας δείχνει ότι η διάχυση των χρωμικών ανιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια των προσροφητών είναι σημαντική κατά τα πρώτα λεπτά της διεργασίας. Η εφαρμογή της εξίσωσης ενδοσωματιδιακής διάχυσης αποκαλύπτει ότι η διάχυση των χρωμικών ανιόντων στους τροποποιημένους προσροφητές λαμβάνει χώρα σε δύο ή τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο παρατηρείται ραγδαία δέσμευση των ανιόντων χρωμίου στο τροποποιημένο προσροφητικό υλικό και ο ρυθμός διάχυσης είναι υψηλός. Στο δεύτερο και τρίτο στάδιο η ενδοσωματιδιακή διάχυση στους πόρους του σωματιδίου είναι ο επικρατών μηχανισμός και καθορίζει το ρυθμό της διεργασίας.
- ❖ Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι εκτός από την προσρόφηση στην επιφάνεια του προσροφητικού, τα μόρια της προσροφημένης ουσίας μπορούν επίσης να διαχυθούν στο εσωτερικό του πορώδους του προσροφητικού.

Η εξέταση της ισορροπίας της προσρόφησης του Cr(VI) στα τροποποιημένα ορυκτά αναδεικνύει τα ακόλουθα:

- ❖ Η ισόθερμη Langmuir περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφηση του χρωμίου στο ζεόλιθο, στον βερμικουλίτη και τον μπεντονίτη προβλέποντας μονοστρωματική προσρόφηση, ομοιογένεια και ενεργειακή ισοδυναμία των ενεργών θέσεων προσρόφησης.
- ❖ Σε αντίθεση η προσρόφηση χρωμικών ανιόντων στον ατταπουλγίτη περιγράφεται ικανοποιητικά από την ισόθερμη Freundlich.
- ❖ Η ιοντοεναλλαγή αποτελεί βασικό μηχανισμό δέσμευσης του χρωμίου από τα τροποποιημένα αργιλοπηριτικά ορυκτά, με την προσρόφηση να είναι ευνοϊκή.

- ❖ Η εκλεκτικότητα των τροποποιημένων ορυκτών ως προς τη δέσμευση των χρωμικών ιόντων σε υδατικά διαλύματα, όπως προκύπτει από την εξέταση των ισόθερμων ισορροπίας και τον προσδιορισμό των q_m ακολουθεί τη σειρά:

$$q_m \text{ βερμικουλίτη (27 mg/g)} > q_m \text{ μπεντονίτη (24 mg/g)} > q_m \text{ ατταπουλγίτη (15 mg/g)} > q_m \text{ ζεόλιθου (13 mg/l)}$$

7.2 Βιομηχανική εφαρμογή

Η συγκεκριμένη διεργασία για την απομάκρυνση Cr(VI) θα μπορούσε να υιοθετηθεί από τη βιομηχανία για την εφαρμογή της σε υγρά απόβλητα. Για παράδειγμα μπορεί να πραγματοποιηθεί προσθήκη των τροποποιημένων, με HDTMA-Br, ορυκτών σε κάποιο από τα στάδια της βιολογικής επεξεργασίας που ακολουθείται στη βιομηχανία όπως στη ΔΠΚ (Δεξαμενή Πρωτοβάθμιας Καθίζησης) ή απευθείας στο βιολογικό αντιδραστήρα. Αυτό όμως προϋποθέτει περεταίρω διερεύνηση (όπως αναλύεται παρακάτω).

7.3 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Επειδή η απομάκρυνση πραγματοποιήθηκε σε μονοστοιχειακά διαλύματα δεν υπήρχαν άλλα ιόντα για να δούμε την συμπεριφορά τους σε σχέση με το χρώμιο κατά τη διαδικασία της απομάκρυνσης, οπότε θα πρέπει να πραγματοποιηθεί περεταίρω έρευνα σχετικά με την ύπαρξη ανταγωνιστικών ιόντων για ενδεχόμενη παρεμπόδιση που μπορεί να υποστεί ο προσροφητής για τη δέσμευση του μετάλλου σε πολυσυστατικό περιβάλλον.

Τα ορυκτά μετά τη χρήση τους είναι επιβαρυνμένα με σημαντικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Θα πρέπει λοιπόν να πραγματοποιηθεί περεταίρω έρευνα σχετικά με την πιθανή αναγέννηση του επιβαρυνμένου ορυκτού με χρώμιο. Η δυνατότητα αναγέννησης τους θα επιτρέπει τη μετέπειτα επαναχρησιμοποίησή τους. Προς αυτή την κατεύθυνση ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η διερεύνηση της επαναχρησιμοποίησης των ορυκτών που έχουν επιβαρυνθεί με το συγκεκριμένο μέταλλο για την προσρόφηση κάποιας άλλης ουσίας. Για παράδειγμα, σε άλλες μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι η τροποποίηση του ζεόλιθου με Pb είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για την απομάκρυνση Cr³⁺ από υγρά απόβλητα. Αυτό θα συμβάλλει σε αύξηση της οικονομικής βιωσιμότητας της διεργασίας.

Επίσης, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί περεταίρω έρευνα της τροποποιημένης απόδοσης των ορυκτών σε πραγματικές ροές υγρών αποβλήτων.