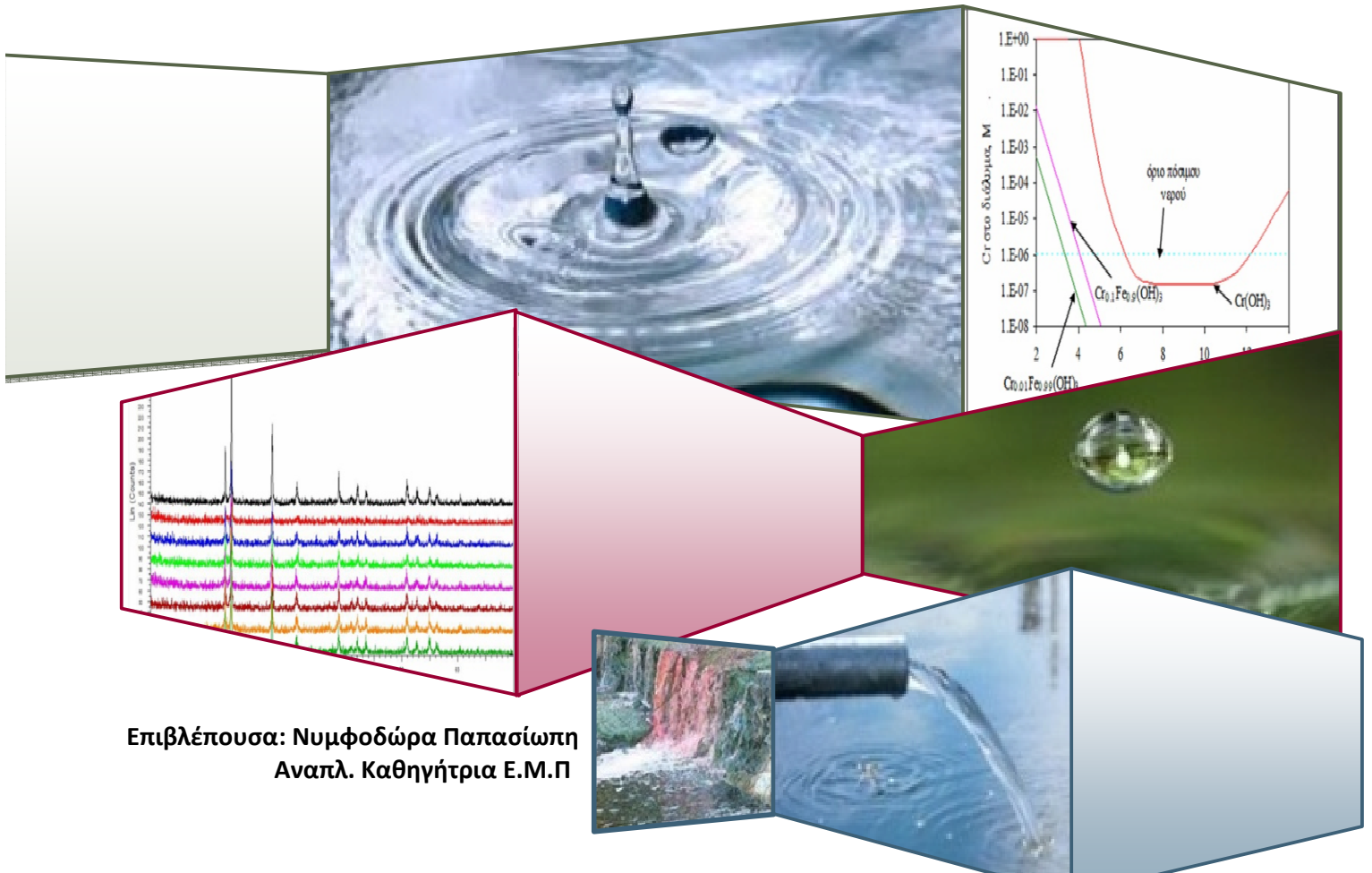


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΕΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

**« ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ
ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ »**

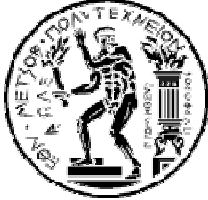
ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Καραγιάννη Ελευθερία



Επιβλέπουσα: Νυμφοδώρα Πατασίωπη
Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ, ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2012



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΕΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

**« ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ
ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ »**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Καραγιάννη Ελευθερία

Επιβλέπουσα: Νυμφοδώρα Παπασιώπη
Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις .../.../.....

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

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

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

ΑΘΗΝΑ, ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2012

Copyright © Καραγιάννη Ελευθερία,2012

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας του τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π. την περίοδο Μαρτίου –Νοεμβρίου 2012 υπό την επίβλεψη της Αναπλ. Καθ.Νυμφοδώρας Παπασιώπη Με το τέλος της διπλωματικής εργασίας, αισθάνομαι την υποχρέωση να αναφέρω τα ονόματα ορισμένων ανθρώπων που χωρίς τη συμβολή τους η διεκπεραίωσή της θα είχε σταθεί αδύνατη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Αναπλ. Καθηγήτρια Ν.Παπασιώπη για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον και επίκαιρο θέμα. Ευχαριστώ για την βοήθεια που και τον χρόνο που αφιέρωσε ώστε να ολοκληρωθεί η εργασία.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την Μεταλλουργό Μηχανικό Υ.Δ. Κατερίνα Βαξεβανίδου για την βοήθεια της όλο αυτό το χρονικό διάστημα , τη συμπαράσταση της καθώς και για το χρόνο που αφιέρωσε για την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ όσους συνέβαλλαν στην πραγματοποίηση αυτή της εργασίας με κάθε τρόπο.

Εισαγωγή – Περίληψη

Το χρώμιο ως ιχνοστοιχείο είναι απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό καθώς ελέγχει τα επίπεδα της ινσουλίνης και έτσι ρυθμίζει τα επίπεδα της γλυκόζης στο αίμα. Στα φυσικά κοιτάσματα βρίσκεται κυρίως με τη μορφή του ορυκτού «χρωμίτης» και στα υγιή εδάφη και νερά απαντάται σε μικροποσότητες της τάξης των 5-3000 ppm και 5-50 ppb αντίστοιχα. Συχνά απαντάται επίσης ως ρύπος σε εδάφη και νερά στα οποία βρίσκεται κυρίως με τη μορφή χρωμικών ιόντων.

Η διαλυτότητα του χρωμίου στα φυσικά υδατικά συστήματα (και βέβαια στο σύστημα έδαφος – νερό) εξαρτάται κυρίως από την οξειδωτική του βαθμίδα, με το $\text{Cr}^{(\text{III})}$ να αποτελεί την λιγότερο τοξική και περισσότερο σταθερή μορφή, έναντι του εξαιρετικά τοξικού και διαλυτού $\text{Cr}^{(\text{VI})}$. Κατά συνέπεια σε διάφορες μελέτες για την αποκατάσταση εδαφών και νερών ρυπασμένων με χρώμιο γίνεται αξιοποίηση αυτής της ιδιότητας προκαλώντας άμεση ή έμμεση αναγωγή του $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ σε $\text{Cr}^{(\text{III})}$ με στόχο τη δέσμευσή του σε δυσδιάλυτες σταθερές ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου. Συχνά η αναγωγή αυτή γίνεται παρουσία σιδήρου (ως Fe^0 ή $\text{Fe}^{(\text{III})}$) οπότε προκύπτουν μεικτές ενώσεις με γενικό χημικό τύπο $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Cr}_x(\text{OH})_3$ ενώ όταν χρησιμοποιούνται άλλα αναγωγικά μέσα, π.χ. ενώσεις του θείου, οργανικά αντιδραστήρια, κλπ, τα στερεά που καταβυθίζονται είναι κυρίως υδροξείδια με γενικό χημικό τύπο $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

- Σε σχέση με τη δομή και την περιβαλλοντική σταθερότητα του υδροξειδίου του $\text{Cr}^{(\text{III})}$ προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει την ακόλουθη ασυνήθιστη συμπεριφορά. Το αρχικά καταβυθιζόμενο υδροξείδιο έχει κρυσταλλική δομή και περιλαμβάνει στο κρυσταλλικό του πλέγμα έναν αριθμό x κρυσταλλικών νερών, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, όπου $x=2-5$. Με την πάροδο του χρόνου και όταν το στερεό βρίσκεται σε επαφή με το νερό αποβάλλει τα κρυσταλλικά νερά και μετατρέπεται σε άμορφο υδροξείδιο που αντιστοιχεί στο μοριακό τύπο $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Ως προς τη διαλυτότητα των δύο υδροξειδίων υπάρχουν ενδείξεις ότι το ένυδρο κρυσταλλικό οξείδιο έχει υψηλότερη διαλυτότητα σε σύγκριση με το άμορφο, αλλά ενώ για το άμορφο υδροξείδιο υπάρχουν πολλές μελέτες, η συμπεριφορά του κρυσταλλικού δεν έχει μελετηθεί συστηματικά.

Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη του ένυδρου κρυσταλλικού οξειδίου, όσον αφορά τη διαλυτότητά του σε διάφορα pH, καθώς και η μελέτη του σταδιακού

μετασηματισμού του στο σταθερότερο άμορφο υδροξείδιο. Οι παράμετροι αυτές είναι ιδιαίτερα κρίσιμες για το σωστό σχεδιασμό των εγκαταστάσεων επεξεργασίας χρωμιούχων ρυπασμένων νερών, με στόχο την παραγωγή σταθερών στερεών αποβλήτων.

Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε την παραγωγή και το λεπτομερή χαρακτηρισμό του κρυσταλλικού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, καθώς και τη μελέτη της διαλυτότητάς του και των μετασηματισμών της κρυσταλλικής δομής σε διάφορα pH και διαφορετικούς χρόνους παραμονής σε επαφή με τα υδατικά διαλύματα. Η παρασκευή του κρυσταλλικού υδροξειδίου έλαβε χώρα με εξουδετέρωση διαλύματος τρισθενούς Cr(III), η απομάκρυνση των ιόντων του μητρικού διαλύματος με τεχνικές διαπίδυσης και η ξήρανση του στερεού με τη μέθοδο της κρυοξήρανσης (freeze drying). Η διερεύνηση της σύστασης και της δομής του στερεού πραγματοποιήθηκε με χημικές αναλύσεις, θερμοβαρυτομετρική ανάλυση και περιθλασιμετρία ακτίνων X.

Η μελέτη της διαλυτότητας της ένωσης έγινε με δοκιμές διάρκειας 24 ωρών σε 15 διαφορετικά pH μεταξύ 4-12. Η επίδραση του χρόνου μελετήθηκε με δοκιμές διάρκειας 1, 7, 15, και 30 ημέρες, σε διάφορα pH μεταξύ 4 και 10.

Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν κατά την εκπόνηση της Διπλωματικής εργασίας είναι τα ακόλουθα:

- Η καταβύθιση υδροξειδίου του $\text{Cr}^{(\text{III})}$ με KOH σε συνθήκες περιβάλλοντος οδήγησε στην καταβύθιση κρυσταλλικού στερεού, που η σύστασή του αντιστοιχεί στο χημικό τύπο $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Στην όξινη περιοχή pH 4,0-5,5 το κρυσταλλικό υδροξείδιο παρουσιάζει πολύ υψηλή διαλυτότητα. Από τη θερμοδυναμική επεξεργασία των δεδομένων σ' αυτή την περιοχή pH προκύπτει ότι το συγκεκριμένο κρυσταλλικό υδροξείδιο είναι πολύ ασταθές, με διαλυτότητα που είναι περίπου τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη σε σύγκριση με το σταθερό άμορφο υδροξείδιο $\text{Cr}(\text{OH})_3$.
- Στην όξινη περιοχή το διάλυμα που βρίσκεται σε επαφή με το κρυσταλλικό υδροξείδιο παραμένει υπέρκορο ως προς το σταθερό άμορφο υδροξείδιο $\text{Cr}(\text{OH})_3$, τουλάχιστον μέχρι το διάστημα των 30 ημερών που εξετάστηκαν. Φαίνεται ότι απαιτείται μεγάλο χρονικό διάστημα που μπορεί να φθάνει και τις 500 ημέρες, για να μειωθούν οι συγκεντρώσεις στις τιμές της θερμοδυναμικά προβλεπόμενης ισορροπίας.

- Όταν το $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ βρίσκεται σε επαφή με νερά που έχουν pH 5,0 ή 5,5 η συγκέντρωση του Cr στο διάλυμα πέφτει κάτω από το όριο του πόσιμου νερού (50 $\mu\text{g}/\text{l}$) μετά από 24 και 30 ημέρες αντίστοιχα.
- Σε $\text{pH} > 5,5$ και σε όλο το εύρος pH που εξετάσθηκε μέχρι και τις αλκαλικές τιμές οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στο διάλυμα ήταν πολύ χαμηλές. Αντίθετα απ' ότι συμβαίνει στα όξινα pH, σε $\text{pH} > 5,5$ δεν παρατηρούνται συνθήκες υπερκορεσμού στο διάλυμα, αλλά αποκαθίστανται συνθήκες ισορροπίας ως προς το σταθερό άμορφο υδροξείδιο σε χρόνο μικρότερο των 24 ωρών.
- Όλα τα στερεά, από pH 4,75 και πάνω, που εξετάσθηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων X διαπιστώθηκε ότι περιέχουν το αρχικό κρυσταλλικό στερεό. Φαίνεται δηλαδή ότι ο πλήρης μετασχηματισμός του ασταθούς $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ στο σταθερότερο άμορφο $\text{Cr}(\text{OH})_3$ απαιτεί χρόνους μεγαλύτερους των 30 ημέρων.
- Οι πρακτικές συνέπειες από την καταβύθιση του ασταθούς κρυσταλλικού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ κατά την επεξεργασία χρωμιούχων υδατικών αποβλήτων ή ρυπασμένων υπόγειων νερών φαίνεται να είναι σημαντικές μόνον εάν το pH των νερών είναι όξινο. Δηλαδή σε περίπτωση επεξεργασίας όξινων νερών πρέπει το τελικό pH καταβύθισης να είναι μεγαλύτερο του 6. Επιπλέον κατά τη διάθεση των προϊόντων καταβύθισης πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα ώστε να αποφεύγεται η επαφή του στερεού με νερά χαμηλού.

Abstract

Chromium is a necessary trace element for human organism because of its ability to control glucose levels in the plasma. In most ores it is present as the mineral chromite and its concentrations in natural waters and healthy soils are relatively low, i.e. 5-3000 ppm for soils and 5-50 ppb in surface waters and groundwater. As a contaminant it is found in soils and waters mainly in the form of chromate compounds.

The solubility of chromium in natural aquatic systems, i.e. aquifers, lake or river sediments, is a function of its oxidation state, i.e. $\text{Cr}^{(\text{III})}$ is the most stable and less toxic form of Cr compared to $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ which is highly toxic and soluble in water media. Thus, studies concerning the development of chromium remediation methods often exploit the variation of Cr oxidation state by incurring the reductive precipitation of Cr(VI) to Cr(III) as insoluble, stable compounds. The reduction may be carried out in a direct or indirect way, involving Fe(II) as a reductant. In this case, mixed iron-chromium(III) compounds are formed having a general chemical formula of $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Cr}_x(\text{OH})_3$. In the absence of iron chromium hydroxide is precipitated described by the formula of $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Previous studies indicated a relatively unusual behaviour of chromium hydroxides. In some studies the initially precipitated hydroxide was identified as a crystalline material, corresponding to the molecular formula $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, with x varying between 2 and 5. There are indications that the crystalline compound is unstable and transforms upon aging to an amorphous compound corresponding to the formula $\text{Cr}(\text{OH})_3$. The structure and solubility of amorphous $\text{Cr}(\text{OH})_3$ have been studied in details, but information about the characteristics of crystalline compound is scarce and conflicting.

Current study focuses on the study of crystalline $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, regarding its solubility over a broad pH range and the kinetics of its gradual transformation to the more stable amorphous hydroxide. These parameters are very important for the appropriate design of water treatment units in order to obtain the production of environmentally stable solid wastes.

The experimental procedure included the production and detailed characterization of crystalline $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, and the evaluation of solubility and structure modifications, when the solid is in contact with aqueous solutions under several pH values and increasing contact times. The solid was produced by neutralizing a solution of Cr(III) nitrate, the removal of mother liquid ions was carried out by dialysis and the removal of physically retained water by freeze drying. The solid was characterized using as main tools chemical analyses, DTA-TGA techniques and X-Ray Diffraction.

The effect of pH on the solubility and on the crystallinity of solid was investigated by maintaining the solid in suspension for 24 hours at 15 different pH values. The effect of contact time was studied with tests that had duration of 1, 7, 15 and 30 days at different pHs between 4 and 10.

The main conclusions derived from the implementation of Diploma Thesis were the following:

- The hydroxide which was produced by the neutralization of Cr(III) nitrate solution was crystalline and its composition corresponds to the molecular formula $\text{Cr(OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
- In the acidic pH region 4,0-5,5 the crystalline hydroxide exhibits a very high solubility. Thermodynamic treatment of experimental data indicates that the solubility of $\text{Cr(OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is approximately three orders of magnitude higher compared to the amorphous Cr(OH)_3 .
- In the acidic pH region, the solution which is in contact with the crystalline hydroxide remains oversaturated with respect to the stable amorphous hydroxide Cr(OH)_3 , at least for the time interval of 30 days, which was investigated in this study. It seems that the reduction of aqueous concentrations to the thermodynamically predicted levels requires a very long period of time, which may extent up to 500 days, as suggested by previously published data.
- When $\text{Cr(OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is in contact with waters having pH 5,5 or 5,0, the aqueous concentration of Cr drops below the upper permitted level of 50 $\mu\text{g/l}$ for drinking water within 24 and 30 days respectively.
- At pH values between 6 and 12, the concentrations of Cr were very low at all contact times investigated. Contrary to what happens at the acidic pHs, at $\text{pH} > 5,5$ the equilibrium conditions with respect to amorphous Cr(OH)_3 are established rapidly, namely in a time interval lower than 24 hours.
- All the solids which were contacted with solutions having a pH higher than 4,75, were found to contain the crystalline hydroxide. It seems that transformation of unstable $\text{Cr(OH)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to the more stable amorphous Cr(OH)_3 requires a time period longer than 30 days.
- The formation of $\text{Cr(OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ during the treatment of industrial effluents or polluted waters seems to have negative consequences only in the acidic pH region. During the treatment of acidic water the final pH must be higher than 6, in order to avoid high residual concentrations in the solution. On the other hand, the disposal of solid residues should be carried out in areas where there is no risk of contact with natural water exhibiting relatively low pHs.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	i
Εισαγωγή – Περίληψη	ii
Abstract.....	v
Περιεχόμενα.....	vii
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:	2
Περιβαλλοντικά Χαρακτηριστικά του Χρωμίου	2
1.1 Γενικά στοιχεία για το χρώμιο.....	2
1.2 Αποθέματα και πηγές χρωμίτη.....	3
1.3 Η παγκόσμια παραγωγή και ανάπτυξη	5
1.4 Το χρώμιο στη φύση – Επίπεδα συγκεντρώσεων σε υγιή περιβάλλοντα και πηγές ρύπανσης.....	7
1.5 Επιπτώσεις στο Οικοσύστημα	7
1.6 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.....	11
1.7 Χημεία του χρωμίου στα υδάτινα συστήματα.....	14
1.8 Διαλυτότητα των ενώσεων του Cr	24
1.9 Προσρόφηση ιόντων Cr ^(III) και Cr ^(VI)	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2:	29
Τεχνολογίες αποκατάστασης νερών και εδαφών ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο	29
2.1 Εισαγωγή	29
2.2 Οι κυριες μέθοδοι αποκατάστασης	31
2.2.2 Φυτοαποκατάσταση.....	33
2.2.5 Απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου με διμεταλλικά σωματίδια χαλκού-σιδήρου...35	
2.2.6 Απομάκρυνση του χρωμίου από απόβλητα με χρήση βιολογικής λάσπης.....	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:	37
Μελέτες σχετικά με τη διαλυτότητα χρωμίου	37

3.1 Εισαγωγή	37
3.2 Θερμοδυναμικές και δομικές παράμετροι που υπολογίστηκαν από διάφορους ερευνητές	39
3.2.1 Πιθανές στερεές φάσεις Cr(VI)	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:	51
Πειραματικές μέθοδοι	51
4.1. Παρασκευή και χαρακτηρισμός του αρχικού στερεού Cr(OH) ₃ .xH ₂ O	51
4.1.1 Πειραματική διαδικασία παρασκευής του υδροξειδίου του Cr(III)	51
4.1.2 Κοκκομετρική ανάλυση με Laser	54
4.1.4 Ορυκτολογική ανάλυση με XRD	54
4.1.5 Θερμιδοβαρυτομετρική ανάλυση (TG)	54
4.1.6 Φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας FTIR	54
4.2 Δοκιμές Διαλυτότητας	55
4.2.1 Σκοπός των δοκιμών	55
4.2.2 Υλικά	55
4.2.3 Εκτέλεση δοκιμών	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5:	57
Παρασκευή και χαρακτηρισμός του υδροξειδίου	57
5.1 Παρασκευή του υδροξειδίου	57
5.2 Κοκκομετρική ανάλυση	57
5.3 Χημική ανάλυση	57
5.4 Διαφορική θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (DTA-TG)	58
5.5 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD)	60
5.6 Φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (FTIR)	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6:	63
Αποτελέσματα δοκιμών διαλυτότητας	63
6.1 Δοκιμές 24 ωρών	63
6.2 Επίδραση του χρόνου επαφής στερεού/υδατικού διαλύματος στη διαλυτότητα του υδροξειδίου	66

6.3 Επίδραση του χρόνου επαφής στερεού/υδατικού διαλύματος στη δομή του υδροξειδίου	68
6.4 Σύγκριση με προηγούμενες μελέτες και θερμοδυναμικά δεδομένα	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7:	75
Συμπεράσματα και προτάσεις	75
Βιβλιογραφία.....	77
Παράρτημα Ι.....	83
Παράρτημα ΙΙ.....	90

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:

Περιβαλλοντικά Χαρακτηριστικά του Χρωμίου

1.1 Γενικά στοιχεία για το χρώμιο

Το Χρώμιο είναι το 24ο χημικό στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα, με μέσο ατομικό βάρος 51,996. Έχει θερμοκρασία τήξης 1857° C και θερμοκρασία βρασμού 2672°C. Το χημικό του σύμβολο είναι το Cr. Είναι το 21^ο πιο συχνά ευρισκόμενο χημικό στοιχείο στο φλοιό της γης, με μέση περιεκτικότητα 100ppm.

Στα εδάφη οι συγκεντρώσεις του χρωμίου κυμαίνονται από 5 έως 3000ppm, ενώ στα φυσικά νερά 5-50 ppb. Τα χρώματα των ενώσεων του χρωμίου και των διαλυμάτων τους καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα, εξού και το όνομα του, από το ιώδες χρώμα που έχουν τα άλατα του τρισθενούς χρωμίου, μέχρι το βαθύ κόκκινο χρώμα που έχουν ορισμένες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου.

Οι γνωστές οι ενώσεις του χρωμίου έχουν αριθμούς οξείδωσης από -1 έως +6, ωστόσο οι πιο συνηθισμένες είναι οι ενώσεις του δισθενούς χρωμίου Cr(II) (ισχυρό αναγωγικό, ασταθές παρουσία οξυγόνου), του τρισθενούς χρωμίου Cr(III) (οι πλέον σταθερές ενώσεις του χρωμίου) και του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) (χρωμικά και διχρωμικά άλατα: σταθερές ενώσεις αλλά και σχετικώς ισχυρά οξειδωτικά). Το Cr(III) είναι περισσότερο δυσδιάλυτο και (σε pH > 5) δεσμεύεται στις στερεές φάσεις με γενικά χαμηλή διαλυτότητα. Οι υπόλοιπες ενώσεις του χρωμίου είναι λιγότερο σταθερές και στο φυσικό περιβάλλον τείνουν να μετασχηματιστούν σε τριοξείδιο του χρωμίου.

Ακόμη και σε περιβάλλοντα όπου δεν ευνοείται η θερμοδυναμική σταθερότητα του τρισθενούς χρωμίου, ο μετασχηματισμός του γίνεται με πολύ βραδεία κινητική. Αντίθετα το Cr(VI) είναι περισσότερο ευδιάλυτο, ιδιαίτερα τοξικό και μπορεί εύκολα να μεταφερθεί στα υπόγεια νερά. Εξαιτίας της δομικής ομοιότητας των χρωμικών ιόντων (CrO₄²⁻) με τα θειικά, τα πρώτα διαπερνούν τις μεμβράνες των κυττάρων προκαλώντας βλάβες στο DNA.

Το χρώμιο βρίσκεται στη φύση κυρίως ως τρισθενές, με κυριότερο ορυκτό τον χρωμίτη Fe(Mg)Cr₂O₄ που αποτελεί το βασικό μέταλλευμα χρωμίου. Έχει τη κρυσταλλική δομή του σπινέλιου και περιέχει σε μικρά ποσοστά οξείδια του αλουμινίου και του μαγνησίου. Υπάρχουν και ορισμένα σπάνια ορυκτά όπου το χρώμιο είναι εξασθενές από τα οποία το γνωστότερο είναι ο κροκοϊτης, με χημικό τύπο PbCrO₄ (Χρωμικός μόλυβδος).

Η ανακάλυψη και η χρήση του χρωμίου ξεκίνησε σχετικά πρόσφατα για ένα τόσο διαδεδομένο μέταλλο, στα τέλη του 16ου αιώνα από τον Louis – Nicholas Vauquelin. Λόγω του ότι τα κοιτάσματα χρωμίου που βρέθηκαν αρχικά βρίσκονταν στη Σιβηρία και η ανάκτηση και η μεταφορά του χρωμίου από τα μεταλλεία της Σιβηρίας προς την Ευρώπη ήταν εξαιρετικά δύσκολη

και η διάδοση του χρωμίου περίμενε μέχρι τις αρχές του 17ου αιώνα όταν ο Ισαάκ Τάισον ανακάλυψε μεταλλεύματα χρωμίτη κοντά στη Βαλτιμόρη και η βιομηχανία του χρωμίου άρχισε να διευρύνεται. Αργότερα βρέθηκαν κοιτάσματα στην Τουρκία, στη Νότιο Αφρική, στις Φιλιππίνες και στην Κούβα.



Εικόνα 1: Συσσωματώματα πρισματικών κρυστάλλων κροκοίτη 5cm, ορυχείο Adelaide, Ταζμανία.

Στην Ελλάδα υπάρχει χρωμίτης σε πολλά μέρη. Η εκμετάλλευσή του γίνεται στα Φάρσαλα, το Δομοκό, Σουφλί, Χαλκιδική, και Κοζάνη. Είναι η κυριότερη πρώτη ύλη για την εξαγωγή του χρωμίου, βρίσκει εφαρμογή επίσης στη βιομηχανία των κραμάτων και των ειδικών χαλύβων, καθώς και στην κατασκευή δυσδιαλύτων υλικών, επειδή είναι αδιάλυτος στα οξέα.

Χρησιμοποιείται επίσης στη βιομηχανία χρωμάτων.

Η Ελλάδα είναι η μοναδική χώρα της Ευρωπαϊκής Ένωσης που περιέχει στο υπέδαφος της σημαντικά εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα χρωμίτη. Τα σημαντικότερα κοιτάσματα βρίσκονται στο Μπούρινο Κοζάνης και χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα.

1.2 Αποθέματα και πηγές χρωμίτη

- Η Γεωλογική υπηρεσία των Ηνωμένων Πολιτειών αναφέρει ότι οι παγκόσμιες πηγές του χρωμίτη υπερβαίνουν τα 11 δισεκατομμύρια τόνους, τα οποία επαρκούν για να καλύψουν τη παγκόσμια ζήτηση για πολλούς αιώνες.

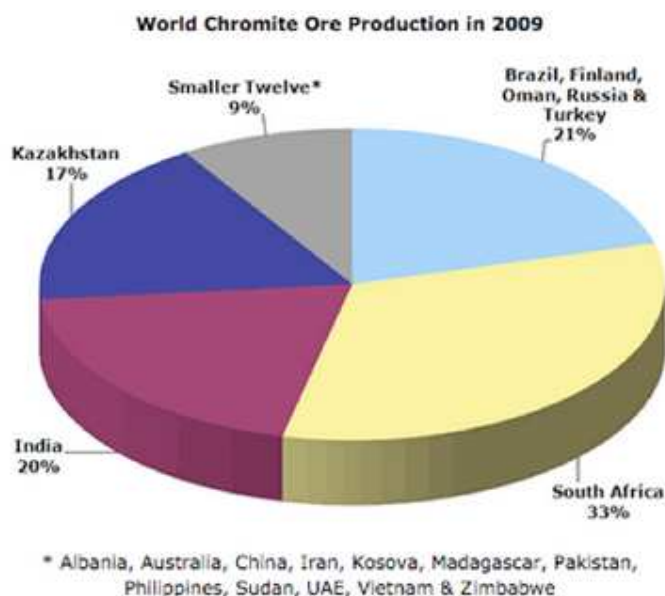
- Νότια Αφρική και Ζιμπάμπουε κατέχουν περίπου το 90% και των αποθεμάτων χρωμίτη του κόσμου, με τη Νότια Αφρική να έχει αποθέματα περίπου 3,1 δισεκατομμύρια τόνους, ώστε τα συνολικά αποθέματα να ανέρχονται σε 5,5 δισ. τόνους.
- Η Ζιμπάμπουε έχει αποθέματα περίπου 140 εκατομμύρια τόνους με πόρους επιπλέον 1 δισεκατομμύριο τόνους. Είναι η μόνη χώρα που αξιοποιεί αποθέματα τόσο στρωματοειδή (ιζηματογενούς προέλευσης) όσο και μονολιθικά (μαγματοειδούς προέλευσης). Τα ιζηματογενή εμφανίζονται στην περιοχή Great Dyke με περίπου 550km μήκος και 11 km εύρος, ενώ τα μονολιθικά στις περιοχές Selukwe και Bellingwe.
- Το Καζακστάν έχει podiform αποθέματα στη νότια Ουράλια των 320 εκατ. τόνων Τα μεταλλεύματα ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό ως προς το περιεχόμενο του χρωμίου και σε Cr: Fe αναλογίες.
- Τα αποθέματα της Ινδίας βρίσκεται στην ανατολική ακτή της πολιτείας της Ορίσα. Τα αποθέματα του πλησιάζουν τα 27 εκατομμύρια τόνους με ένα επιπλέον απόθεμα ύψους 67 εκατ. τόνους.
- Η Φινλανδία έχει πηγές χρωμίου κοντά στο Κέμι στη βόρεια Φινλανδία. Αν και η περιεκτικότητα σε Cr_2O_3 είναι πολύ χαμηλή, το μέταλλευμα εξορύσσεται επιτυχώς, συμπυκνώνεται και τήκεται σε σιδηροχρώμιο, και στη συνέχεια μετατρέπεται σε ανοξείδωτο χάλυβα επί τόπου. Τα αποθέματα πλησιάζουν τα 41 εκατομμύρια τόνους και τα κοιτάσματα 120 εκατομμύρια τόνους.
- Στη Βραζιλία, η κυρίως παραγωγή συγκεντρώνεται στην Bahia και Minas Gerais, αν και τα αποθέματα χρωμίτη έχουν εντοπιστεί και σε άλλες περιοχές. Πρόκειται κυρίως για πηγές με ιζηματογενή αποθέματα ύψους 14 εκατομμυρίων τόνων.
- Τα κοιτάσματα της Κίνας είναι και podiform and stratiform deposits αλλά είναι σε μεγάλο βαθμό άγνωστη η εκμεταλλευσιμότητα των αποθεμάτων. Υπάρχει ένα ορυχείο χρωμίου στο Θιβέτ. Η Ρωσία έχει επίσης ορυχεία στα Ουράλια όρη.
- Άλλες χώρες με μικρότερες πηγές χρωμίτη περιλαμβάνουν το Ομάν, το Ιράν, την Τουρκία και την Αλβανία. Σύνολο αποθεμάτων και των κοιτασμάτων αυτών και άλλων χωρών είναι 24 εκατ. τόνοι και 538 αντίστοιχα.

1.3 Η παγκόσμια παραγωγή και ανάπτυξη

Ενώ η ζήτηση για το κράματα χρωμίου έχει αυξηθεί περίπου 5% ετησίως την τελευταία δεκαετία, η παραγωγή του μεταλλεύματος αυξάνεται οριακά, με μέσο ετήσιο ρυθμό 4,6% .

Ωστόσο, η απόδοση της αγοράς έδειξε ένα ασυνήθιστο μοτίβο: Μεταξύ του 1994 και του 1999, η παραγωγή χρωμίου είναι στάσιμη, ενώ από το 2000 και μετά, ο όγκος της αγοράς αυξάνεται από 15 εκατομμύρια τόνους σε 24 εκατ. τόνους μέχρι το 2008.

Η σημαντική αυτή μεταβολή μπορεί να εξηγηθεί κυρίως από τη ραγδαία αύξηση της παγκόσμιας ζήτησης ανοξειδωτού χάλυβα και παραγωγής στην Κίνα, όπου οι τοπικές μονάδες σιδηροκραμάτων μετατρέπουν τα εισαγόμενα μεταλλεύματα χρωμίου σε κράματα χρωμίου. Κατά το έτος 2009, η παγκόσμια παραγωγή μεταλλεύματος χρωμίτη ανήλθε σε σχεδόν 19 εκατομμύρια τόνους με την ακόλουθη κατανομή: Η Νότια Αφρική κατείχε το 33% της παραγωγής, ενώ το Καζακστάν και η Ινδία το 17% και 20% αντίστοιχα. Η Βραζιλία, η Φινλανδία, το Ομάν, η Ρωσία και η Τουρκία και συνέβαλαν σε ένα επιπλέον 21%, ενώ περίπου 12 μικρότερες χώρες παραγωγής έφεραν την ισορροπία του 9%, όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Σχήμα 1.1: Κατανομή της παραγωγής μεταλλευμάτων χρωμίτη ανά χώρα (<http://www.icdacr.com>)

Ο χρωμίτης είναι η κυριότερη πρώτη ύλη για την εξαγωγή του χρωμίου, ενώ περίπου 80% του χρωμίου που εξορύσσεται παγκοσμίως αξιοποιείται σε μεταλλουργικές εφαρμογές και ειδικότερα



Εικόνα 2: Χρωμίτης

στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα. Χρησιμοποιείται επίσης στη βιομηχανία πυριμάχων, επιμεταλλώσεων, βαφών, συντήρησης ξύλου και βυρσοδεψίας. Οι εμπορικές μορφές του εξασθενούς χρωμίου είναι το χρωμικό κάλιο (K_2CrO_4) και το διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$). Σε σχεδόν όλες αυτές τις χρήσεις, οι χημικές ιδιότητες του χρωμίου είναι ζωτικής σημασίας για την αποτελεσματικότητά τους.

Στις μεταλλουργικές διεργασίες οι φυσικές ιδιότητες που το χρώμιο προσδίδει στα κράματα αποτελούν τον κύριο παράγοντα για

την επιλογή του. Επιπλέον, η αντίσταση στην οξείδωση που προσδίδει το χρώμιο είναι συνήθως μία ιδιότητα ζωτικής σημασίας. Πράγματι, το χρώμιο είναι που κάνει τον ανοξείδωτο χάλυβα να μην οξειδώνεται. Στην κατασκευή πυρίμαχων υλικών, η αδρανής φύση του οξειδίου του τρισθενούςχρωμίου (το οποίο είναι ανθεκτικό τόσο στις υψηλές θερμοκρασίες όσο και σε συνθήκες διάβρωσης) είτε μόνο του, είτε σε συνδυασμό με άλλα πυρίμαχα οξείδια όπως αυτά του σιδήρου, του αλουμινίου και του μαγνησίου είναι ο λόγος που χρησιμοποιείται στις πιο σοβαρές εφαρμογές.



(α) Στερεό χρωμικό κάλιο (K_2CrO_4)



(β) Στερεό διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$)

Εικόνα 3: Άλατα του εξασθενούς χρωμίου

1.4 Το χρώμιο στη φύση – Επίπεδα συγκεντρώσεων σε υγιή περιβάλλοντα και πηγές ρύπανσης

Η περιεκτικότητα του χρωμίου στα φυσικά πετρώματα και ιζήματα ποικίλει ανάλογα με το είδος, αλλά και με την κατάσταση στην οποία βρίσκονται. Οι γρανίτες, τα ανθρακικά και τα αμμώδη ιζήματα περιέχουν μικρές ποσότητες χρωμίου, ενώ οι σχιστόλιθοι και οι ποτάμιες αποθέσεις έχουν μεγαλύτερες. Συνήθως οι υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου συναντώνται στα πολύ λεπτόκοκκα πετρώματα και ιζήματα (Robertson, 1975, Salomons & De Groot, 1978). Στα φυσικά νερά η περιεκτικότητα σε χρώμιο παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις. Στο καθαρό και θαλασσινό νερό η περιεκτικότητα είναι συνήθως πολύ μικρή της τάξεως των 50nmol/l (2,6 ppb). Όμως σε περιπτώσεις παρουσίας ευδιάλυτων μορφών του χρωμίου όπως τα ιόντα εξασθενούς χρωμίου, έχουν ανιχνευτεί συγκεντρώσεις έως και 4 μmol/l (208ppb) (Richard & Bourg, 1991). Επειδή η φυσικά απαντώμενη μορφή χρωμίου είναι το τρισθενές χρώμιο, όταν συναντώνται οι άλλες δύο μορφές θεωρείται αποκλειστικά ως το αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας και βιομηχανικής ρύπανσης. Και συγκεκριμένα:

- Η αύξηση των επιπέδων του τρισθενούς χρωμίου στον αέρα είναι αποτέλεσμα κυρίως της καύσης γαιανθράκων και ορυκτελαίων καθώς και της διαδικασίας παραγωγής χάλυβα. Οι ηλεκτροσυγκολλήσεις και η χρήση χημικών ενώσεων του εξασθενούς χρωμίου αυξάνουν τα επίπεδα του εξασθενούς χρωμίου στον αέρα.
- Διαφυγόντα υγρά απόβλητα βιομηχανιών επιμεταλλώσεων (electroplating) αυξάνουν τα επίπεδα εξασθενούς χρωμίου στα νερά (υπόγεια ή/και επιφανειακά). Βυρσοδεψία και κλωστουφαντουργία καθώς και βιομηχανίες χρωστικών και χρωμάτων είναι δυνατόν να ρυπάνουν τα νερά τόσο με τρισθενές όσο και με εξασθενές χρώμιο.
- Τα επίπεδα χρωμίου στο έδαφος αυξάνουν κυρίως από την εναπόθεση εμπορικών προϊόντων που περιέχουν χρώμιο, υγρών αποβλήτων από βιομηχανίες που χρησιμοποιούν χρώμιο και ενώσεις του χρωμίου καθώς και από την εναπόθεση της τέφρας από την καύση των γαιανθράκων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

1.5 Επιπτώσεις στο Οικοσύστημα

(*M. Economou-Eliopoulos D. Antivachi, Ch. Vasilatos, I. Meqremi*)

Οι τοξικές επιδράσεις στον άνθρωπο, καθώς και τα όρια επαγγελματικής έκθεσης (ΟΕΕ) για το Cr (VI) έχουν αναφερθεί από τους Cross et al. (1997). Η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (USEPA) καθορίζει τα όρια χρωμίου στο περιβάλλον. Η υπηρεσία Επαγγελματικής

Ασφάλειας και Υγείας (OSHA) καθορίζει τα επίπεδα έκθεσης σε χρωμίο στο χώρο εργασίας. Σύμφωνα με τους κανονισμούς της Ευρωπαϊκής Ένωσης (όπως η Γαλλία, η Ιταλία, το Ηνωμένο Βασίλειο και Γερμανία), Ιαπωνία, Ν. Αφρική, και οι ΗΠΑ έχουν θεσπιστεί τα επιτρεπτά όρια έκθεσης χρωμίου για τον αέρα, τη σκόνη, υγρά απόβλητα, το πόσιμο νερό, το έδαφος καθώς τα απόβλητα. Η οδηγία 98/83/ΕΚ έχει δημιουργήσει ένα μέγιστο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό, 50 $\mu\text{g} / \text{L}$ ή ppb, και για τα εδάφη τα 380mg/kg (Fantoni et al, 2002.. Becquer et al, 2003Oze κ.ά. ., 2007).

1.5.1 Υπόγεια νερά

Η επιβάρυνση των υπογείων νερών σε χρώμιο συχνά σχετίζεται με την παρουσία υπερμαφικών πετρωμάτων, τα πετρώματα αυτά έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου συγκριτικά με άλλα είδη πετρωμάτων (Mertz et al., 1974, Friedrich et al., 1987, Richard & Bourg, 1991). Επομένως απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή σε υδροφορίες που αναπτύσσονται σε περιοχές που υπάρχουν ιζητάτα προερχόμενα από τη διάβρωση υπερμαφικών πετρωμάτων. Το νερό των υδροφόρων τέτοιων περιοχών είναι πλούσιο σε διοξείδιο του άνθρακα και άλλα ιόντα όπως μαγνησίου, ασβεστίου, σιδήρου. Τα συστατικά του νερού είναι που ευθύνονται για την διαλυτοποίηση του χρωμίου που περιέχεται στα ορυκτά των πετρωμάτων αυτών. Τα υπόγεια νερά των υδροφοριών που αναπτύσσονται στην ευρύτερη περιοχή διακρίνονται σε δύο τύπους, ένα διττανθρακικό-μαγνησιούχο για τις περιοχές των υπερμαφικών πετρωμάτων και ένα διττανθρακικό-νατριοκαλιούχο για τις περιοχές υδροθερμίας. Η υδροθερμία αναπτύσσεται σε περιοχές με καλιοπυριτικά πετρώματα. Από δειγματοληψίες αποδείχθηκε ότι το διττανθρακικό-ασβεστομαγνησιούχο νερό που προερχόταν από υδροφορίες διαδρωμένων ασβεστολίθων, σχιστόλιθων και σερπεντινωμένων υπερμαφικών πετρωμάτων, ήταν επιβαρυσμένο με χρωμικά ιόντα. Με τη διάβρωση των πετρωμάτων αυτών αυτών απελευθερώνονται ιόντα δισθενούς μαγνησίου ενώ οξειδώνεται ο δισθενής σίδηρος (Siever & Woodford, 1979, Cleaves, 1983).

Τέλος σε ό,τι αφορά τη μετανάστευση του εξασθενούς χρωμίου έχει καταγραφεί ρυθμός εξάπλωσης 15m/έτος του μετώπου της ρύπανσης επίσης σε εργαστηριακά πειράματα έχει μελετηθεί η σχέση ταχύτητας εξάπλωσης και pH (Perlmutter et al., 1963, Ku et al., 1978).

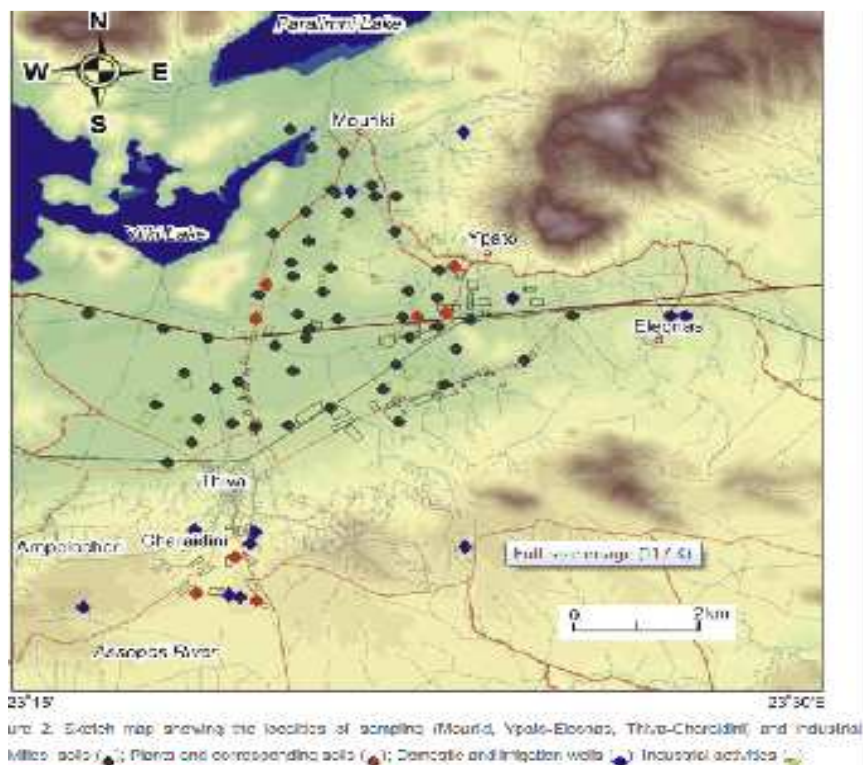
Στην Ελλάδα, η ρύπανση από χρώμιο προκύπτει κυρίως από τη βιομηχανική δραστηριότητα, αφού το Cr (VI) είναι το κύριο είδος χρωμίου που χρησιμοποιείται σε βιομηχανικές διεργασίες, όπως η παραγωγή σιδήρου και χάλυβα, επιχρωμίωση, βυρσοδεψία, επεξεργασία ξύλου. Το εξασθενές χρώμιο συγκεκριμένα είναι πολύ τοξικό για τους οργανισμούς. Έχει την ικανότητα να μπαίνει στα

κύτταρα και να καταστρέφει το DNA. Έτσι, σε μια περιοχή που ρυπαίνεται από χρώμιο η χλωρίδα, η πανίδα και οι ίδιοι οι κάτοικοι της νοσούν. Χαρακτηριστικό παράδειγμα επιβάρυνσης σε χρώμιο είναι η περιοχή του Ασωπού ποταμού, όπου ανιχνεύθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στα επιφανειακά και υπόγεια νερά.

Στον ποταμό απορρίπτονται τα λύματα πολλών βιομηχανιών της περιοχής και μάλιστα χωρίς να περνούν από κάποια πρωτογενή επεξεργασία. Εκτός από όλους τους υπόλοιπους επικίνδυνους ρύπους, τα λύματα πολλών τοπικών βιομηχανικών μονάδων περιέχουν εξασθενές χρώμιο το οποίο απορρίπτεται στον Ασωπό. Πολλές περιβαλλοντικές οργανώσεις καταγγέλλουν ότι η κατάσταση που επικρατεί σήμερα στην περιοχή είναι εφιαλτική: το ποτάμι έχει μετατραπεί σε αγωγό βοθρολυμάτων και άλλων αποβλήτων, ενώ κάθε μορφή ζωής φαίνεται να το έχει εγκαταλείψει. Εκτός από την εμφανή ρύπανση των επιφανειακών υδάτων υπάρχουν ενδείξεις ότι η ρύπανση έχει περάσει στα εδάφη και στα υπόγεια υδροφόρα στρώματα επιβαρύνοντας και τις διάφορες πηγές τροφοδοσίας του.

Στα υπόγεια νερά μετρήθηκαν συγκεντρώσεις μέχρι και 180μg/l, δηλαδή υπερτριπλάσιες από τα όρια που έχουν θεσπιστεί για το πόσιμο νερό. Στο συγκεκριμένο πρόβλημα θεωρείται ότι συμβάλλει το υψηλό γεωχημικό υπόβαθρο της περιοχής καθώς και η ενδεχόμενη ανεξέλεγκτη διάθεση αποβλήτων από την βιομηχανική ζώνη των Οινοφύτων.

Άλλη μια περιοχή που έχει πληγεί τα τελευταία χρόνια από το εξασθενές χρώμιο είναι η ανατολική Αττική. Συγκεκριμένα, έχουν αναφερθεί βιομηχανίες στο Κορωπί οι οποίες ρυπαίνουν το έδαφος και τον υπόγειο υδροφόρο με τον επικίνδυνο ρύπο. Στις ίδιες πηγές αναφέρεται ότι το νερό και σε αυτές τις περιοχές (Κορωπί, Λούτσα, Αρτέμιδα) περιέχει Cr(VI) και είναι επικίνδυνο για τους κατοίκους.



Εικόνα 4: Χαρτογράφηση της ρύπανσης σε χρώμιο στην περιοχή του Ασωπού

1.5.2 Ωκεανοί

Ως γενική εικόνα για τη συγκέντρωση του χρωμίου στους ωκεανούς είναι η σχετική ελάττωση της συγκέντρωσής του στην επιφάνεια (2 nmol/l σε σχέση με τα 2,6 nmol/l κάτω των 1000m βάθος) και η αυξημένη συγκέντρωση του στον πυθμένα, πιθανώς λόγω της απελευθέρωσης τρισθενούς χρωμίου από τα ιζήματα (πάνω από 15,8 nmol/l). Η μείωση στα επιφανειακά στρώματα και ο συσχετισμός του χρωμίου με διάφορα θρεπτικά ιχνοστοιχεία υποδεικνύει την συμμετοχή του χρωμίου στο βιοχημικό κύκλο, χωρίς να έχει ταυτοποιηθεί πλήρως ο ρόλος του. Το χρώμιο στους ωκεανούς μπορεί να προέρχεται από διάφορες πηγές για τις οποίες δεν έχει γίνει πλήρης καταγραφή. Διάφορες έρευνες έδειξαν ότι η επιβάρυνση δεν προέρχεται από διαλυμένο χρώμιο στα νερά των ποταμών που εκβάλλουν στους ωκεανούς, διότι τις περισσότερες φορές το χρώμιο έχει προσροφηθεί στα ιζήματα των ποταμών. Πιθανότερη είναι η επιβάρυνση από την εισροή αιωρούμενων σωματιδίων. Για παράδειγμα οι βοριοανατολικοί άνεμοι του Ατλαντικού μεταφέρουν ποσότητες χρωμίου που καταλήγουν στα υποκείμενα βαθιά στρώματα του πυθμένα του ωκεανού (Jeandel & Minster, 1984, 1987).

Η παρουσία χρωμίου και η οξειδωτική του βαθμίδα στα φυσικά νερά σχετίζεται άμεσα με την παρουσία μαγγανίου και σιδήρου, σε διαλυμένη μορφή ή στη μορφή στερεών σωματιδίων στα ιζήματα του πυθμένα.

1.5.3 Λίμνες

Σύμφωνα με μελέτη που έγινε στα νερά της λίμνης *Greifensee* στην Ελβετία έδειξε ότι την υγρή περίοδο με περιεκτικότητα σε οξυγόνο των νερών υψηλή (6mg/l) δεν υπάρχει διαλυμένο μαγγάνιο και όλο το χρώμιο είναι εξασθενές (2,5-3,5 nmol/l). Την ξηρή περίοδο στα επιφανειακά νερά της λίμνης επικρατούν οι ίδιες συνθήκες (Cr : 2,5nmol/l), στο υπολίμνιο όμως η απουσία διαλυμένου οξυγόνου καθιστά ευδιάλυτα το μαγγάνιο (πάνω από 10μmol/l) και το σίδηρο (1 μmol/l) με αποτέλεσμα την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου και την ελάττωση της ολικής συγκέντρωσης του (1,5nmol/l). Τα ιόντα του τρισθενούς χρωμίου επικρατούν ως μορφή χρωμίου μόνο στα κατώτερα ανοξικά στρώματα των νερών της λίμνης, στην ανηγμένη του μορφή το χρώμιο συνήθως καταβυθίζεται και παραμένει στο ίζημα του πυθμένα. Το θέμα είναι ποια διαδρομή ακολουθεί το τρισθενές χρώμιο, κατά πόσο δηλαδή οξειδώνεται σε εξασθενές και ανακυκλώνεται το νερό της λίμνης και πόσο απομακρύνεται μόνιμα από το νερό εγκλωβισμένο ως ίζημα τα υλικά του πυθμένα (Richard & Bourg, 1991)

Εικόνα 6: Ασωπός ποτάμος με χρωματισμένα ύδατα λόγω ρύπανσης από εξασθενές χρώμιο και άλλους ρύπους



1.6 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει αναγνωριστεί η αρνητική επίδραση που έχει η υπερβολική συγκέντρωση χρωμίου, ιδιαίτερα του εξασθενούς, στα οικοσυστήματα και στους ζωντανούς οργανισμούς. Όπως είναι φυσικό, η προσοχή της επιστημονικής κοινότητας στράφηκε και προς την επίδραση του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία, ειδικά όταν γεννήθηκαν οι πρώτες υποψίες για τη σχέση διάφορων ασθενειών που παρουσίαζαν αυξημένη συχνότητα σε συγκεκριμένες περιοχές που ήταν ρυπασμένες με χρώμιο.

Γενικά, το χρώμιο είναι ένα βασικό ιχνοστοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό, όπως ακριβώς είναι ο σίδηρος και το ασβέστιο. Συγκεκριμένα, παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στον ανθρώπινο μεταβολισμό, καθώς συνεργάζεται με την ινσουλίνη ελέγχοντας τα επίπεδα του σακχάρου στο αίμα. Ενισχύει τον παράγοντα ανοχής στη γλυκόζη, υποστηρίζοντας έτσι τις λειτουργίες της ινσουλίνης και προλαμβάνει την υπογλυκαιμία.

Το χρώμιο υποβοηθά τη δράση των ενζύμων που είναι υπεύθυνα για τον μεταβολισμό της γλυκόζης για ενέργεια. Επηρεάζει τον μεταβολισμό των υδατανθράκων και των λιπιδίων και βοηθά στην ανάπτυξη. Η συνιστώμενη ημερήσια λήψη χρωμίου κυμαίνεται από 50 έως 200mg.

Συνήθως, το λαμβάνουμε από τροφές όπως είναι το μπρόκολο, το θυμάρι, το σιτάρι, η μαγιά μύρας, τα λαχανικά, τα φρούτα, τα κρέατα, τα γαλακτοκομικά προϊόντα και τα δημητριακά. Το τρισθενές χρώμιο θεωρείται ότι είναι η μορφή του χρωμίου που επικρατεί στον οργανισμό, κάτι που στηρίζεται και από την ανακάλυψη του ονομαζόμενου glucose tolerance factor (CrGTF), ένα πολύ σημαντικό ένζυμο, το οποίο περιέχει Cr(III), νικοτινικό οξύ, γλυκίνη, γλουταμικό οξύ και κυστεΐνη. Αυτό το ένζυμο είναι υπεύθυνο για τον έλεγχο του μεταβολισμού της γλυκόζης και των λιπιδίων στα θηλαστικά. Μάλιστα, πολλοί έχουν αποδώσει στο χρώμιο ακόμα και αδυνατιστικές ιδιότητες βασιζόμενοι στο ότι ελέγχει το μεταβολισμό: στην αγορά κυκλοφορούν πολλά παρασκευάσματα με Cr(III) ή με στοιχειακό χρώμιο, τα οποία υπόσχονται αποτελεσματική απώλεια βάρους, ειδικά όταν συνδυαστούν με σωματική άσκηση και σωστή διατροφή.

Συγκεκριμένα, επιστημονικές μελέτες αποδεικνύουν ότι επάγει την έκκριση της ινσουλίνης, ορμόνη ζωτικής σημασίας για το μεταβολισμό των υδατανθράκων, του λίπους και της πρωτεΐνης στο ανθρώπινο σώμα. Τα τελευταία χρόνια οι μελέτες συγκλίνουν στο συμπέρασμα ότι η χορήγηση συμπληρώματος χρωμίου μπορεί να προλαμβάνει σε κάποια άτομα την εμφάνιση σακχαρώδους διαβήτη τύπου II, ή και να βοηθά στον καλύτερο έλεγχο της γλυκόζης του αίματος στους διαβητικούς ασθενείς.

Ωστόσο, η έρευνα για το χρώμιο είναι ακόμα σε πρώιμα στάδια και υπάρχουν πολλά ερωτήματα τα οποία ψάχνουν απάντηση. Το σημαντικότερο εξ' αυτών είναι ποια άτομα επωφελούνται από τη χορήγηση συμπληρώματος χρωμίου, καθώς φαίνεται ότι υπάρχουν σημαντικές διατομικές διαφορές στην απόκριση σε αγωγή συμπληρώματος χρωμίου. Επιπλέον, η αξιολόγηση της περιεκτικότητας και της βιοδιαθεσιμότητας των διαφόρων τροφίμων σε χρώμιο είναι ακόμα εν

εξελιξεί, ενώ δεν έχει ακόμα καθοριστεί κατά πόσο η ελλιπής πρόσληψη χρωμίου μέσω της διατροφής μπορεί να έχει αρνητικές συνέπειες για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Εξάλλου, η επιστημονική κοινότητα δεν έχει ακόμα συμφωνήσει σε ένα αξιόπιστο μέτρο για την εκτίμηση των αποθηκών χρωμίου στο ανθρώπινο σώμα. Κατά τα άλλα υπάρχουν λίγα στοιχεία ότι το τρισθενές χρώμιο είναι τοξικό στους ανθρώπους. Κανένα δυσμενές αποτέλεσμα δεν έχει συνδεθεί πειστικά με την υπερβολική πρόσληψη Cr(III) από τα τρόφιμα ή τα συμπληρώματα διατροφής. Οι περισσότερες ανησυχίες σχετικά με τη μακροπρόθεσμη ασφάλεια του συμπληρώματος Cr(III) προκύπτουν από διάφορες μελέτες στην κυτταροκαλλιέργεια, επισημαίνοντας ότι το Cr(III) μπορεί να προκαλέσει βλάβη του DNA. Προς το παρόν, δεν υπάρχει κανένα στοιχείο ότι το Cr(III) προκαλεί βλάβη του DNA στους ζωντανούς οργανισμούς.

Το Cr(VI) από την άλλη επιφέρει τοξικές επιδράσεις σε βιολογικά συστήματα. Έχει αποδειχθεί ότι η έκθεση σε ενώσεις εξασθενούς χρωμίου οδηγεί σε πληθώρα κλινικών προβλημάτων. Η εισπνοή και η κατακράτηση υλικών που περιέχουν Cr(VI) μπορούν να προκαλέσουν διάτρηση του ρινικού διαφράγματος, άσθμα, βρογχίτιδα, πνευμονίτιδα, φλεγμονή του λάρυγγα και του ήπατος και αυξημένες πιθανότητες ανάπτυξης βρογχογενούς καρκινώματος.

Η δερματική επαφή με εξασθενές χρώμιο μπορεί να επιφέρει δερματική αλλεργία, δερματίτιδα, ως και νέκρωση του δέρματος. Οι τοξικές ιδιότητες των χρωμικών ενώσεων προκύπτουν από την πιθανότητα της ελεύθερης διάχυσης τους μέσα από την κυτταρική μεμβράνη και από το ισχυρό οξειδωτικό δυναμικό τους. Η τοξικολογική επίδραση του Cr(VI) πηγάζει από τη δράση του σαν ισχυρό οξειδωτικό μέσο αλλά και από τη δημιουργία ελεύθερων ριζών κατά την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) που συμβαίνει μέσα στα κύτταρα. Το Cr(III) που σχηματίστηκε εκεί, σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει επιπλέον δυσμενείς επιπτώσεις εξαιτίας της υψηλής του ικανότητας να συμπλοκοποιεί διάφορες οργανικές ενώσεις καταλήγοντας στην αναστολή των λειτουργιών κάποιων μέταλλο-ενζυμικών συστημάτων.

1.7 Χημεία του χρωμίου στα υδάτινα συστήματα

(Richard&Bourg, 1991, J. Kotas, Z. Stasicka, 2000)

1.7.1 Βαθμίδες οξειδωσης και ειδοταυτοποίηση

Όπως όλα τα μέταλλα μεταπτώσεως, το χρώμιο μπορεί να υπάρχει κάτω από διάφορες καταστάσεις οξειδωσης από Cr(0) (μεταλλική μορφή) έως Cr(VI). Ωστόσο, μόνο το τρισθενές και το εξασθενές είναι σημαντικά στο φάσμα Eh-pH των φυσικών υδατικών συστημάτων. Το χρώμιο στα φυσικά νερά παρουσιάζεται σε δύο οξειδωτικές βαθμίδες Cr(III) και Cr(VI). Η παρουσία και η αναλογία μεταξύ αυτών των δύο ειδών εξαρτάται από πολλές διεργασίες που περιλαμβάνουν τη χημική και φωτοχημική οξειδοαναγωγική μετατροπή, τις αντιδράσεις καταβύθισης - διαλυτοποίησης και τις αντιδράσεις προσρόφησης - εκρόφησης.

Σε φυσικά περιβάλλοντα με χαμηλό (Eh) δυναμικό οξειδοαναγωγής, τα κύρια ιόντα χρωμίου Cr(III) είναι τα Cr^{3+} , $Cr(OH)^{2+}$, $Cr(OH)^0$ και $Cr(OH)_4$ (Rai et al., 1986, 1987). Το Cr^{3+} είναι διαδεδομένο μόνο σε pH χαμηλότερο από 3,6). Πολυμερικά είδη όπως $Cr_2(OH)_4^+$, $Cr_3(OH)^+$ και $Cr_4(OH)^+$ δεν αναφέρονται ποτέ στα φυσικά συστήματα (Rai et al., 1986,1987).

Το τρισθενές χρώμιο βρίσκεται με τις μορφές Cr^{3+} , $CrOH^{2+}$, $Cr(OH)^+$, $Cr(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Cr(OH)_4^-$. ενώ τα συνήθη ιόντα του εξασθενούς χρωμίου είναι $HCrO_4^-$, $HCrO_4^{2-}$. Είναι κατιονικό στη φύση και βρίσκεται κυρίως στο έδαφος με pH μεγαλύτερο του 5, ενώ το εξασθενές είναι ανιονικό στη φύση και παρουσιάζει μεγάλη κινητικότητα. Το Cr(VI) είναι τοξικό τόσο στα φυτά όσο και στα ζώα, σε αντίθεση με το Cr(III) το οποίο δεν έχει δώσει δείγματα τοξικότητας.

Η οξειδωτική βαθμίδα του Cr(III) είναι πιο σταθερή και απαιτείται σημαντική ενέργεια για να μετασηματιστεί σε υψηλότερες οξειδωτικές βαθμίδες. Το αρνητικό πρότυπο δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Cr(III)/Cr(II) σημαίνει ότι το Cr(II) είναι έτοιμο να οξειδωθεί σε Cr(III) και ότι τα ιόντα του Cr(II) είναι σταθερά μόνο υπό την απουσία κάποιου οξειδωτικού (αναερόβιες συνθήκες). (J. Kotas, Z. Stasicka, 2000)

Κάτω από μη οξειδωτικές ή ελάχιστα οξειδωτικές συνθήκες, το τρισθενές χρώμιο θα έπρεπε να είναι η μόνη οξειδωτική βαθμίδα. Σε οξυγονωμένα υδατικά διαλύματα, το Cr(III) προβλέπεται από θερμοδυναμικούς υπολογισμούς σαν το σταθερό είδος στα $\text{pH} \leq 6$, ενώ σε $\text{pH} \geq 7$ τα ιόντα CrO_4^{2-} θα έπρεπε να είναι κυρίαρχα. Σε ενδιάμεσες τιμές του pH η αναλογία Cr(III) /Cr(VI) εξαρτάται από τη συγκέντρωση του O_2 . Σε οξυγονωμένα επιφανειακά νερά, εκτός από το O_2 και το pH, σημαντικό ρόλο παίζουν η φύση και η συγκέντρωση των αναγωγικών, οξειδωτικών και συμπλοκοποιητικών μέσων.

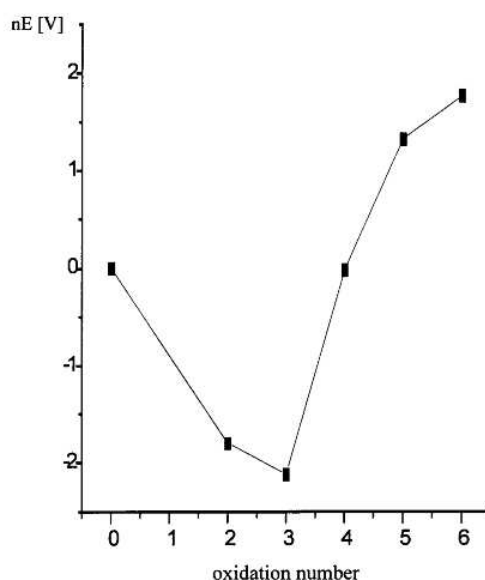


Fig. 1. The Frost diagram for chromium (Cr) species in acidic solution. Adapted from Shriver et al. (1994).

Σχήμα 1.2: Η επικρατούσα οξειδωτική βαθμίδα του χρωμίου ανάλογα με το οξειδοαναγωγικό δυναμικό.

Αυτοί οι παράγοντες φαίνεται να είναι υπεύθυνοι για την ύπαρξη σημαντικών ποσοτήτων Cr(III) σε πολλά οξυγονωμένα επιφανειακά νερά, το οποίο κάποιες φορές είναι το κυρίαρχο είδος. Για την ερμηνεία αυτού του φαινομένου υπάρχουν πολλές προτάσεις σε διάφορες δημοσιεύσεις, που αναφέρουν ότι η αναγωγή του Cr(VI) πραγματοποιείται λόγω της παρουσίας του Fe(II), υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) ή διαλυμένης οργανικής ύλης. Είναι ενδιαφέρον το ότι το H_2O_2 , αν και γνωστό κυρίως ως οξειδωτικό μέσο, μπορεί στη πραγματικότητα να δράσει ως αποτελεσματικό αναγωγικό αντιδραστήριο για το Cr(VI). Σχηματίζεται φωτοχημικά και βρίσκεται σε όλα τα φυσικά υδατικά συστήματα μέχρι βάθους περίπου 10m (Pettine & Millero, 1990). Η άμεση φωτοχημική παραγωγή του Cr(III) έχει επίσης συζητηθεί.

Γενικά, ο ρόλος του οξυγόνου σε αυτές τις διεργασίες και οι συνθήκες που καταλύουν τη δράση του χρειάζονται περαιτέρω διερεύνηση, ειδικά κάτω από έντονα οξειδωτικές συνθήκες.

Η ειδοταυτοποίηση (speciation) του Cr(III) στα επιφανειακά ύδατα δείχνει ότι τα υδροξοσύμπλοκα είναι κυρίαρχα κάτω από τις συνθήκες που επικρατούν στα φυσικά νερά, παρόλο που το Cr(III) έχει την τάση να σχηματίζει πολλά διαφορετικά σύμπλοκα με φυσικά οργανικά υλικά όπως είναι τα αμινοξέα, τα φουλβικά οξέα, τα χουμικά οξέα κ.α. Η συμπλοκοποίηση αυτή μειώνει τη καταβύθιση του Cr(OH)(s), συνηθισμένο είδος στις συνθήκες pH των φυσικών νερών. Στα περισσότερα από τα σύμπλοκα με συστατικά οργανικής ύλης, το Cr(III) είναι ακινητοποιημένο από μακρομοριακές ενώσεις χαμηλής κινητικότητας και έτσι απομακρύνεται από το διάλυμα. Επιπλέον, τα υδροξοσύμπλοκα του Cr(III) έχουν μία ισχυρή τάση να απορροφούνται από φυσικά στερεά, όπως οξείδια Fe, Mn, και διάφορα αργιλικά ορυκτά, κάτι που μειώνει περαιτέρω την κινητικότητα του Cr(III) και τη βιοδιαθεσιμότητά του στα νερά. Τα σύμπλοκα του Cr(III) με οργανικούς υποκαταστάτες δεν οξειδώνονται τόσο εύκολα όσο τα υδροξοσύμπλοκα, που σημαίνει ότι η τρισθενής βαθμίδα σταθεροποιείται καλύτερα με υποκαταστάτες διαφορετικούς του HO. Σε αντίθεση με τα σύμπλοκα του Cr(III), τα είδη του Cr(VI) προσρροφούνται ασθενώς από ανόργανες επιφάνειες και είναι από τις πιο κινητικές μορφές του χρωμίου στο περιβάλλον.

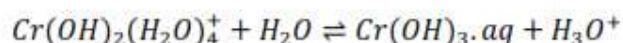
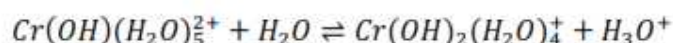
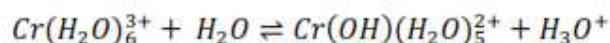
Η φύση και η συμπεριφορά των διαφόρων μορφών του χρωμίου που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα μπορεί να διαφέρουν αρκετά από αυτές που υπάρχουν στα φυσικά νερά επειδή είναι διαφορετικές οι φυσικοχημικές ιδιότητες των λυμάτων τα οποία προέρχονται από διάφορες βιομηχανικές διεργασίες. Η παρουσία και η συγκέντρωση των μορφών του χρωμίου στα υγρά απόβλητα εξαρτώνται κυρίως από τις ενώσεις του χρωμίου που χρησιμοποιούνται στις τεχνολογικές διεργασίες, από το pH και από τα οργανικά και τα ανόργανα απόβλητα που προέρχονται από την κατεργασία των υλικών.

Συνεπώς το εξασθενές χρώμιο θα κυριαρχεί στα υγρά απόβλητα από τις μεταλλουργικές βιομηχανίες, από τις βιομηχανίες ραφινάρισματος των μετάλλων, τις βιομηχανίες πυρίμαχων και τη παραγωγή και την εφαρμογή βαφών. Το Cr(III) βρίσκεται κυρίως σε απόβλητα που προέρχονται από βυρσοδεψία, από βιοτεχνίες υφασμάτων και από βιομηχανίες επιμεταλλώσεως. Η παρουσία διάφορων ανόργανων και οργανικών υποκαταστατών, όπως και η τιμή του pH στα διάφορα λύματα καθορίζει τις μορφές του χρωμίου επηρεάζοντας τη διαλυτότητά τους, την προσρόφηση τους, και τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.

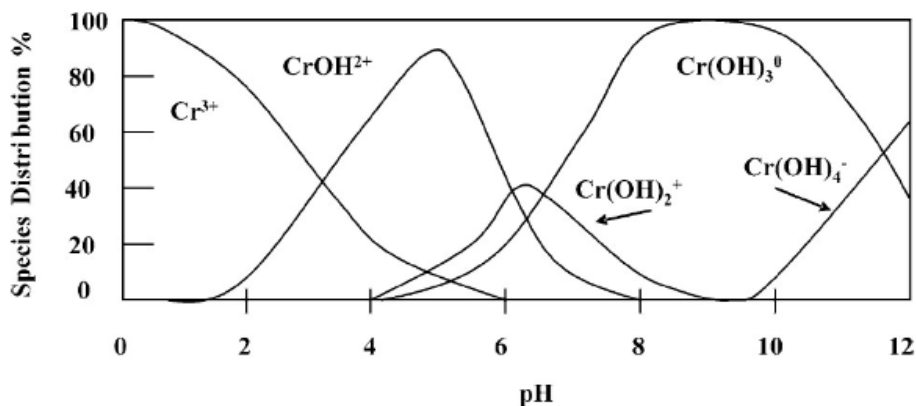
1.7.2 Σταθερότητα των ενώσεων του χρωμίου σε υδατικά διαλύματα

Το τρισθενές χρώμιο συμπεριφέρεται ως ένα "σκληρό" οξύ(κατά Lewis) και σχηματίζει εύκολα σύμπλοκα με μία ποικιλία ιόντων όπως : υδροξύλιο, θειικά, αμμωνιούχα, κυανιούχα, φθωρικά και χλωριούχα (σε μικρότερο βαθμό) καθώς με φυσικούς και συνθετικούς οργανικούς υποκαταστάτες. (Deltombe et al, 1966, Bartlett και Kimble 1976, Nakayama et al 1981, Morel 1983, PargaPerez et al., 1988).

Απουσία συμπλοκοποιητικών παραγόντων άλλων από H_2O ή OH^- , το τρισθενές χρώμιο συνυπάρχει ως $Cr(H_2O)_6^{3+}$, ένα μέτρια σκληρό οξύ($pK_a \approx 4$) με τα προϊόντα της υδρόλυσης του όπως φαίνεται από τις παρακάτω αντιδράσεις:



(1.1, 1.2, 1.3)

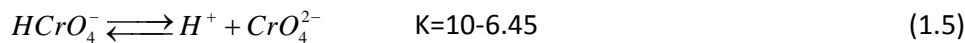
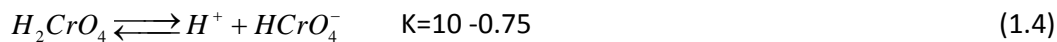


Σχήμα 1.3: Χημική ισορροπία των ιοντικών ειδών του Cr(III) με τη μεταβολή του pH (Rai et.al. 1986,1987)

Οι υδροξυλιωμένες μορφές $CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$, $Cr(OH)_3$ επικρατούν σταδιακά σε pH από 4 εώς 10. Το $Cr(OH)_2^+$, είναι μερικώς διαλυτό σε pH από 5.5-12, εύρος τιμών που καλύπτει την περιοχή pH των φυσικών υδάτων, με αποτέλεσμα τα $CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_3$ να είναι οι κυρίαρχες μορφές χρωμίου στο περιβάλλον.

Το τρισθενές χρώμιο έχει 3-d ηλεκτρόνια σχηματίζοντας οκταεδρικά σύμπλοκα υψηλού spin. Βάσει της θεωρίας του κρυσταλικού πεδίου, το τρισθενές χρώμιο παρέχει μεγαλύτερη σταθερότητα από όλα τα στοιχεία της μετάπτωσης (Pearson, 1966). Ο σχηματισμός ισχυρών συμπλόκων εσωτερικών τροχιακών και η υψηλή σταθερότητα της στοιβάδας ενυδάτωσης των ιόντων τους επιβάλλουν επιβάλλουν περιορισμούς στους μηχανισμούς ανταλλαγής των ηλεκτρονίων (Linck, 1976). Το τρισθενές χρώμιο υδρολύεται ισχυρά στα υδατικά διαλύματα με επικρατέστερο προϊόν, στην περιοχή pH 6.5-10.5, το $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$.

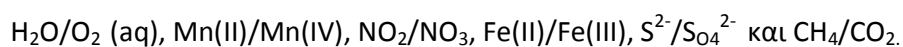
Όπως ειπώθηκε παραπάνω, υπό οξειδωτικές συνθήκες επικρατούν τα ανιόντα εξασθενούς χρωμίου HCrO_4^- , HCrO_4^{2-} ανάλογα με το pH. Το εξασθενές χρώμιο σχηματίζει διάφορα ιόντα, η αναλογία των οποίων εξαρτάται από το pH και την συνολική συγκέντρωση του χρωμίου. Το H_2CrO_4 ανήκει στα ισχυρά οξέα και σε $\text{pH} > 1$ επικρατούν οι αποπρωτονιομένες μορφές του.



Σε διαλύματα με $\text{pH} > 7$ υπάρχει μόνο το ιόν CrO_4^{2-} σε όλο το εύρος της συγκέντρωσης χρωμίου, ενώ σε pH από 1 έως 6 το ιόν HCrO_4^- , μέχρι συγκεντρώσεως εξασθενούς χρωμίου της τάξεως των 10^{-2}M . Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σχηματίζονται διχρωμικά ιόντα, που προσδίδουν πορτοκαλί-κόκκινο χρώμα. (J. Kotas, Z. Stasicka, 2000)

1.7.3 Οξείδωση & αναγωγή σε υδατικά διαλύματα

Για να πραγματοποιηθεί η οξειδωαναγωγή και η μετατροπή του Cr(III) σε Cr(IV) απαιτείται η χρήση ενός οξειδοαναγωγικού ζεύγους ιόντων που παίζει το ρόλο του δότη ή του δέκτη των τριών ηλεκτρονίων που είναι απαραίτητα για την αντίδραση. Στο υδατικό περιβάλλον τα σημαντικότερα ζεύγη είναι:



Το εξασθενές χρώμιο σε όξινα διαλύματα παρουσιάζει πολύ υψηλό θετικό δυναμικό οξειδοαναγωγής (E^0 μεταξύ του 1.33 και 1,38V) (Deltombe et al., 1966; Greenwood and Earnshaw, 1984; Saleh et al., 1989; Shriver et al., 1994; Ball and Nordstrom, 1998) που το καθιστά ισχυρά ασταθές και οξειδωτικό παρουσία ουσιών που δρουν ως δότες ηλεκτρονίων. Η αναγωγή των χρωμικών ιόντων HCrO_4^- συνοδεύεται από την κατανάλωση υδρογονοκατιόντων H^+ με αποτέλεσμα τη μείωση της οξύτητας του μέσου.



Στα αλκαλικά διαλύματα η αναγωγή των χρωμικών ιόντων Cr_4^{2-} παράγει υδροξύλια OH^- με $E^0 = -0.13\text{V}$



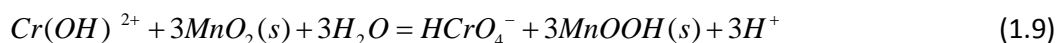
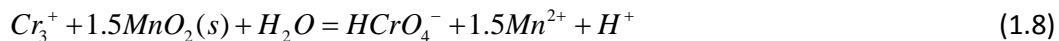
Αυτό σταθεροποιεί την οξειδωτική βαθμίδα του τρισθενούς χρωμίου σε σχέση με το εξασθενές και οδηγεί στη μείωση του δυναμικού με αύξηση της αλκαλικότητας. Λαμβάνοντας υπόψη την ισορροπία μεταξύ του τρισθενούς και του εξασθενούς χρωμίου σε διαλύματα που βρίσκονται σε επαφή με την ατμόσφαιρα, καθοριστικό ρόλο παίζουν το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής.

Αναλυτικότερα:

Οξείδωση Cr(III): Στο νερό, η ύπαρξη διαλυμένου οξυγόνου μπορεί να προκαλέσει οξείδωση των ιόντων τρισθενούς χρωμίου σε ιόντα εξασθενούς. Όμως ο ρυθμός της αντίδρασης σε περιβαλλοντικές συνθήκες είναι πολύ αργός με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται παράλληλες διεργασίες με πιο ταχεία κινητική (προσρόφηση/καταβύθιση). Άρα στα εδάφη είναι απίθανη η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου από το διαλυμένο οξυγόνο. Συνήθως η οξείδωση του χρωμίου προκαλείται από οξείδια του μαγγανίου προερχόμενα από βακτηριακές ή άλλες δράσεις τα οποία συναντώνται ως επικαλύψεις κόκκων, αποθέσεις ρωγμών ή ως διάχυτοι κόκκοι. Η οξείδωση από το μαγγάνιο πραγματοποιείται σε τρία στάδια:

- Προσρόφηση ιόντων τρισθενούς χρωμίου σε επιφανειακές θέσεις των οξειδίων του MnO_2 .
- Οξείδωση των ιόντων τρισθενούς σε ιόντα εξασθενούς από τη δράση του τετρασθενούς μαγγανίου της επιφάνειας.
- Εκρόφηση /αποδέσμευση των προϊόντων της αντίδρασης, εξασθενές χρώμιο και δισθενές μαγγάνιο.

Προτεινόμενη στοιχειομετρία αντιδράσεων:



Το $MnOOH$ που προκύπτει σύμφωνα με την αντίδραση 1.9 στη συνέχεια θα αποσυντεθεί σε ιόντα δισθενούς μαγγανίου. Η ταχύτητα της αντίδρασης με τις διαθέσιμες επιφανειακές θέσεις των οξειδίων του μαγγανίου ενώ αρχικά είναι μεγάλη μετά από 20 με 60 λεπτά έχει επιβραδυνθεί σημαντικά. Τελικά η αντίδραση δεν ολοκληρώνεται ποτέ επειδή δεν είναι προσβάσιμες όλες οι επιφανειακές θέσεις από τα ιόντα του χρωμίου.

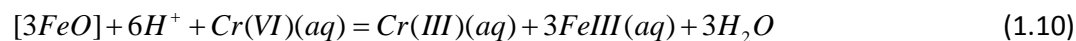
Από τη μελέτη της κινητικής της οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου από το υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 έχει προκύψει ταχύτερη κινητική δηλαδή μικρότεροι χρόνοι οξείδωσης σε σύγκριση με αυτούς που παρατηρήθηκαν με τα οξείδια του μαγγανίου MnO_2 .

Αναγωγή $Cr(IV)$: Η αναγωγή των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να πραγματοποιηθεί από τις διαλυμένες θειούχες ενώσεις που υπάρχουν στο νερό και προέρχονται, είτε από την αποδόμηση της οργανικής ύλης και την αναγωγή των θειικών ανιόντων είτε από την απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων σε αυτό.

Οι Pettine et al. μελέτησαν την κινητική της αναγωγής του εξαθενούς χρωμίου από το υδρόθειο σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου και προσδιόρισαν το χρόνο αναγωγής του 50% του εξαθενούς χρωμίου από 0.5 έως πέντε ημέρες αντίστοιχα για συγκεντρώσεις από 1Mm έως 1μM του οξέος.

Σημαντική αναγωγή του εξαθενούς χρωμίου επιτυγχάνεται από διάφορες οργανικές ενώσεις και το δισθενή σίδηρο.

Η αποδόμηση των ορυκτών που περιέχουν δισθενή σίδηρο (βιοτίτης, αιματίτης, άργιλοι) και η απόρριψη κάποιων βιομηχανικών αποβλήτων αποτελούν πηγές διαλυμένων ιόντων δισθενούς σιδήρου στο νερό. Τα ιόντα αυτά λαμβάνουν μέρος στην αναγωγή του εξαθενούς χρωμίου ως εξής:



Η αναγωγή του χρωμίου από το δισθενή σίδηρο ολοκληρώνεται εντός δύο λεπτών. Ως τελικά προϊόντα της αντίδρασης καταβυθίζονται μικτά οξείδια τρισθενούς σιδήρου-τρिसθενούς, σε ελαφρώς όξινη συνθήκη ενώ σε ουδέτερα ή σε αλκαλικά pH, λόγω της μικρής διαλυτότητας των οξειδίων του σιδήρου καταβυθίζεται οξείδιο χρωμίου της μορφής Cr(OH)₃.

Η φωτολυτική παραγωγή δισθενούς σιδήρου, παρουσία οργανικών ιόντων, θεωρείται υπαίτια για τη ρύθμιση της ισορροπίας των ιόντων τρισθενούς/εξαθενούς στα νερά εκβολών. Ο τρισθενής σίδηρος καταλύει την αναγωγή του εξαθενούς χρωμίου από το υδρόθειο, αντικαθιστώντας μία αργή αντίδραση μεταξύ Cr(VI) και H₂S από δύο πολύ γρηγορότερες αρχικά μεταξύ Fe(III) και H₂S και στη συνέχεια Fe(II) και Cr(VI). Ουσιαστικά πρόκειται για την εναλλαγή αναγωγής και οξείδωσης του τρισθενούς σιδήρου με τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το υδρόθειο στο εξαθενές χρώμιο [Pettine et al., 1998].

Το εξαθενές χρώμιο μπορεί επίσης να αναχθεί από την οργανική ύλη (James & Bartlett, 1983, Stollenwerk & Grove, 1985, Music et al., 1986, Rai et al., 1986, 1988, Zachara et al., 1987). Το ασκορβικό οξύ, η υδροξυλαμίνη, τα χουμικά οξέα, η φορμαλδευδη είναι μερικές από τις οργανικές ενώσεις των οποίων έχει μελετηθεί η αναγωγική δράση τους σε σχέση με το pH. Το ασκορβικό οξύ,

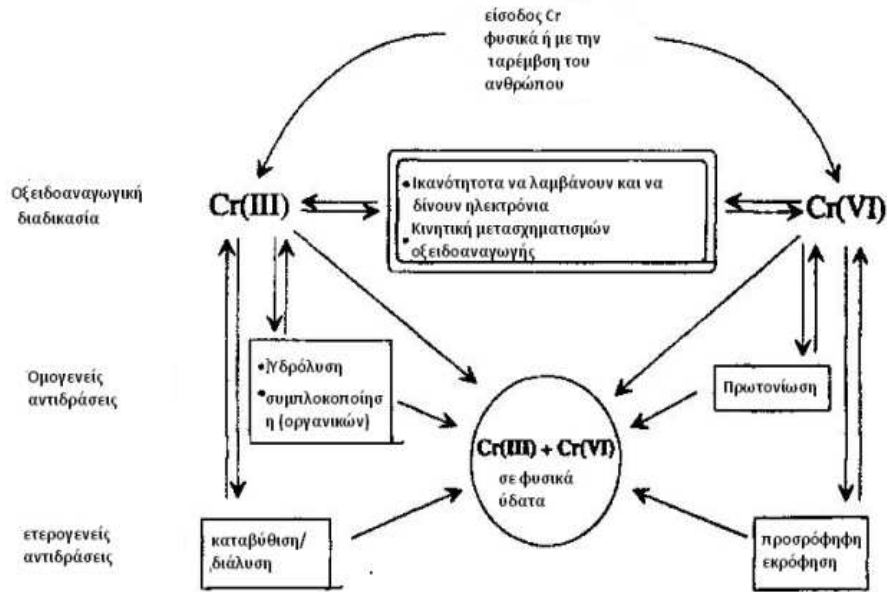
η υδροξυλαμίνη ανάγουν το εξασθενές χρώμιο στο pH του θαλασσινού νερού, σε μεγαλύτερες όμως συγκεντρώσεις από τις αναμενόμενες περιβαλλοντικές τους. Τα χουμικά οξέα το ανάγουν μόνο σε πολύ όξινα pH. Για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από οργανικά με μικρό μοριακό βάρος (καρβοξυλικά οξέα και φαινόλες) έχει παρατηρηθεί ότι οι επιφάνειες οξειδίων παίζουν καταλυτικό ρόλο. Αυτή η καταλυτική δράση των επιφανειών μειώνει το χρόνο αναγωγής του 50% από μέρες (>100 ημέρες) σε ώρες (10 – 100 ώρες)[Pettine et al., 1998].

1.7.4 Κινητικότητα του Cr στο σύστημα νερό- έδαφος

Όπως εξηγήθηκε αναλυτικά στην προηγούμενη παράγραφο, η κινητικότητα του χρωμίου εξαρτάται κυρίως από την οξειδωτική του βαθμίδα. Οστόσο σημαντικό ρόλο παίζουν η χημεία του νερού και οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν και η παρουσία φυσικών στερεών στο σύστημα. Επομένως ο υδρογεωχημικός κύκλος του χρωμίου εξαρτάται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες ανά περίπτωση, λαμβάνοντας υπόψη την αργή κινητική ισορροπίας μεταξύ του τρισθενούς και του εξασθενούς χρωμίου.

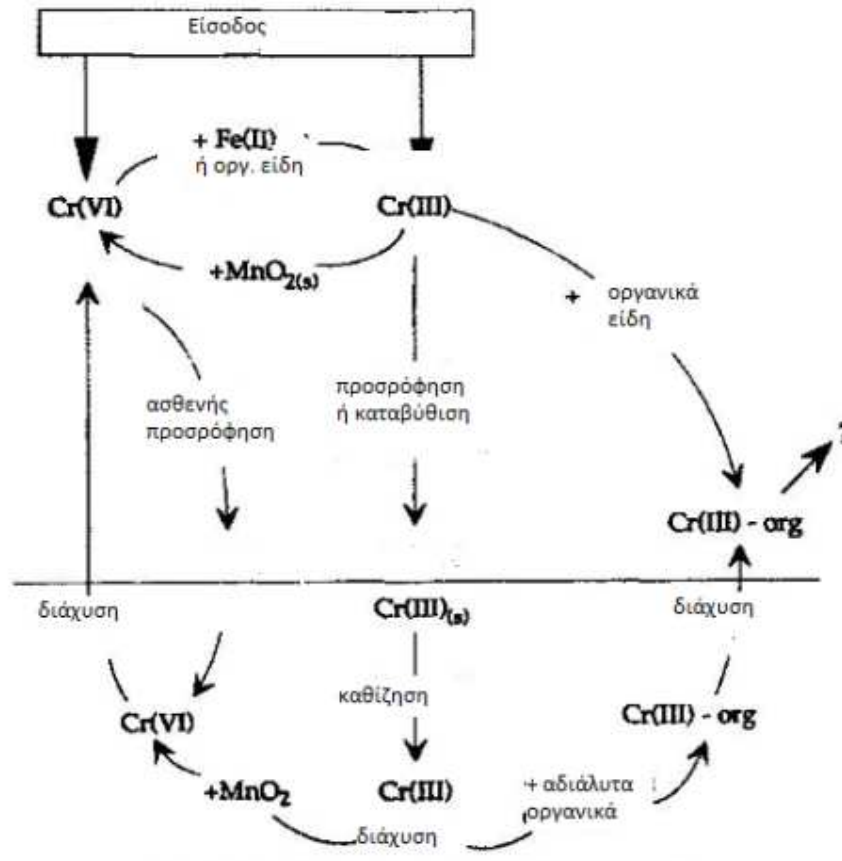
Το χρώμιο δεν αναμένεται να μετακινηθεί σημαντικά στο περιβάλλον λόγω των σταθερών φάσεων [$\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{OH}_3)$], που καταβυθίζονται άμεσα σε ουδέτερα ως αλκαλικά pH, διατηρώντας χαμηλές τις συγκεντρώσεις στο νερό.

Σε ουδέτερα ή ελαφρώς όξινα pH, τα ιόντα του τρισθενούς χρωμίου απομακρύνονται μέσω της προσρόφησης, ενώ σε όξινα ($\text{pH} < 5$) η συγκέντρωσή τους μπορεί να υπερβεί το ανώτατο όριο πόσιμο νερού (1mol/l) και μπορεί εύκολα να μεταναστεύσει. Η καταβύθιση και η προσρόφηση αυτών μπορεί εύκολα να παρεμποδιστεί από τη δημιουργία συμπλόκων με ευδιάλυτους υποκαταστάτες πχ. οργανική μάζα, επιφέροντας σοβαρή ρύπανση στο περιβάλλον. Τα ιόντα τρισθενούς υπάρχει κίνδυνος να επαναδιαλυτοποιηθούν παρουσία οξειδίων μαγγανίου. (Shroeder & Lee, 1975, Nakayama et al., 1982c).



Σχήμα 1.4: Κύριες αντιδράσεις που περιγράφουν την περιβαλλοντική γεωχημεία του Cr.

Δύο είναι οι κύριοι μηχανισμοί πιστεύεται ότι ελέγχουν την κινητικότητα του εξασθενούς χρωμίου (Rai et al, 1988.) Η αναγωγή του Cr (VI) σε Cr (III), το οποίο στη συνέχεια καταβυθίζεται ταχύτατα ή προσροφάται στα ορυκτά του εδάφους και η προσρόφηση. Παρουσία Fe (II) και διαλυμένου οργανικού υλικού (πλούσιο έδαφος) η αναγωγή του Cr (VI) είναι πιο πιθανό να συμβεί και η συγκέντρωση του υδατικού τρισθενούς χρωμίου που παράγεται, θα ελέγχεται από τη διαλυτότητα των αντίστοιχων ορυκτών του Cr(III) που υπάρχουν στο περιβάλλον του υδροφόρου. Σε τέτοιες περιπτώσεις, το Cr (VI) δεν πρέπει να μεταναστεύει σημαντικά και η συνολική περιεκτικότητα του χρωμίου στο νερό θα πρέπει να μειωθεί κάτω από το όριο του πόσιμου νερού. Σε εδάφη ή ιζημάτα με υψηλή περιεκτικότητα οξειδίων του Fe και Mn ή αργιλικά ορυκτά και κάτω από όξινες και οξειδωτικές συνθήκες, το Cr (VI) θα πρέπει να απομακρύνεται με διαδικασίες ρόφησης (sorption processes) (Cary et al, 1977. Stollenwerk και Grove). Όμως η προσρόφηση παρεμποδίζεται σε μεγάλο βαθμό από τα συμμετέχοντα ανιόντα (Rai et al., 1988), έτσι το Cr (VI) αναμένεται να είναι ιδιαίτερα ευκίνητο. Σε αλκαλικό περιβάλλον, η ρόφηση δεν είναι αρκετά ισχυρή ώστε να συγκρατήσει το Cr (VI) από τη μετακίνηση μέσω του εδάφους ή των ιζηματων.



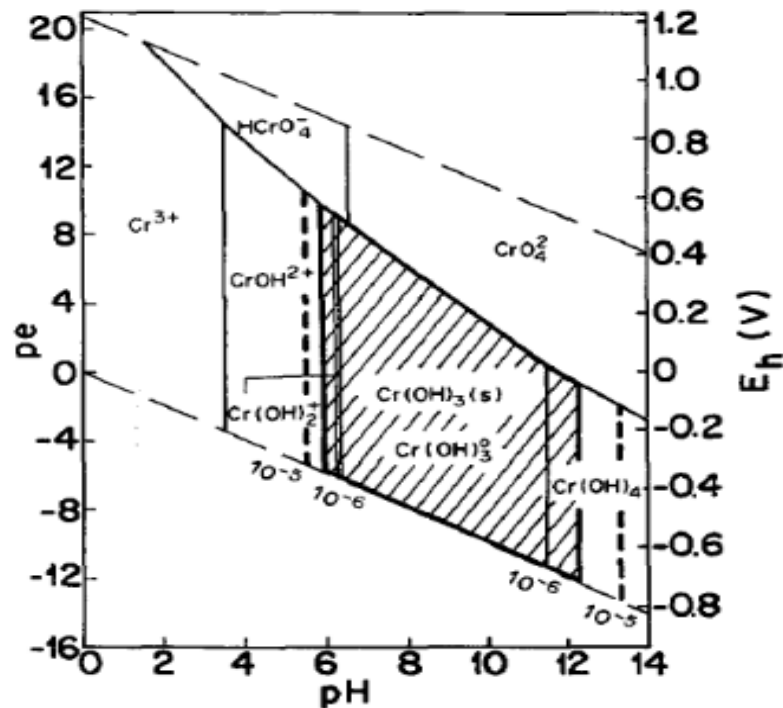
Σχήμα 1.5: Ο κύκλος του χρωμίου στο σύστημα έδαφος-νερό.

1.8 Διαλυτότητα των ενώσεων του Cr

Η ύπαρξη φυσικών ορυκτών του εξασθενούς χρωμίου είναι σπάνια λόγω της σχετικά μεγάλης διαλυτότητας τους. Μεταξύ των ενώσεων που παρουσιάζουν σχετικά χαμηλή διαλυτότητα είναι ο χρωμικός μόλυβδος που αντιστοιχεί στο ορυκτό κροκοίτης καθώς και στο χρωμικό βάριο (Bartlett & Kimble, 1976).

Επομένως η διαλυτότητα είναι δυνατό να διατηρείται σε χαμηλές τιμές αν υπάρχουν στα διαλύματα αυτά σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε βάριο μόλυβδο, λόγω της καταβύθισης των χρωμικών ορυκτών (Rai et al., 1984).

Τα ορυκτά του τρισθενούς χρωμίου καθορίζουν τη διαλυτότητα του σε ελαφρώς όξινες και αναγωγικές συνθήκες. Στο διάγραμμα Pourbaix που ακολουθεί φαίνεται η περιοχή σταθερότητας του υδροξειδίου του τρισθενούς χρωμίου συναρτήσει του οξειδοαναγωγικού δυναμικού (Eh ή pE) και του pH.



Σχήμα 1.6 : Διάγραμμα Pourbaix (Richard & Bourg, 1991)

Από το διάγραμμα φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στα υδατικά διαλύματα καθορίζονται από το υδροξείδιο σε τιμές $pE+pH < 14$. Ο Richard και Bourg αναφέρει ότι το σχετικά σπάνιο οξείδιο του χρωμίου εσκολαίτης αποτελεί πιθανό ρυθμιστή της διαλυτότητας του χρωμίου σε υδάτινα περιβάλλοντα διατηρώντας χαμηλά τις συγκεντρώσεις του, σε τιμές $pE+pH < 16$. Επίσης ο χρωμίτης θα μπορούσε να καθορίσει τη διαλυτότητα για όξινες και αναγωγικές συνθήκες ($pE+pH \leq 14$).

1.9 Προσρόφηση ιόντων Cr^(III) και Cr^(VI)

Σε περίπτωση απουσίας στερεών που ελέγχουν τη διαλυτότητα του χρωμίου, η συγκέντρωση του υδατικού Cr^(VI) κάτω από όξινες προς ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες αρχικά ελέγχεται από τις αντιδράσεις προσρόφησης και εκρόφησης. Το εξασθενές χρώμιο προσροφάται από ορυκτά που έχουν ανόργανες υδροξυλομάδες στις επιφάνειες τους, συμπεριλαμβανομένων οξειδίων σιδήρου και αλουμινίου (MacNaughton, 1977; Davis and Leckie, 1980; Benjamin and Bloom, 1981; Honeyman, 1984; Zachara et al., 1987), και αργιλοπυριτικών ορυκτών όπως ο καολίνης (Griffin et al., 1977; Zachara et al., 1988) και σε μικρότερο βαθμό ο μοντμοριλονίτης. Σε όλα αυτά τα στερεά,

η προσρόφηση του $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ αυξάνεται καθώς μειώνεται το pH ως αποτέλεσμα της πρωτονίωσης στην επιφάνεια (σχηματισμός SOH_2^+).

Η προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου μπορεί να περιγραφεί ως μία επιφανειακή αντίδραση συμπλοκοποίησης (surface complexation reaction) που περιλαμβάνει ιόντα $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ όπως τα HCrO_4^- , CrO_4^{2-} και επιφανειακές θέσεις υδροξυλίου:



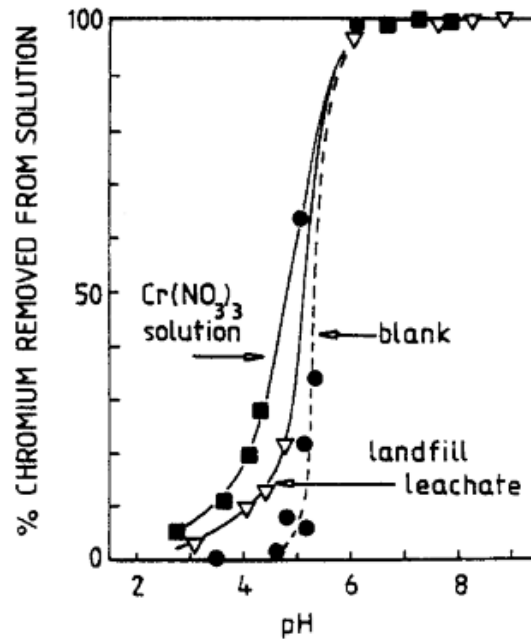
Όπου το SOH είναι μια ανόργανη ομάδα που περιέχει υδροξύλιο και λειτουργεί σαν επιφανειακή θέση προσρόφησης (inorganic hydroxyl site) είτε σε σίδηρο ή σε οξείδια αλουμινίου ή στις ακμές της δομής των πυριτικών και το $\text{SOH}_2^+ + \text{CrO}_4^{2-}$ είναι το επιφανειακό σύμπλοκο που σχηματίζεται. Η σταθερά ισορροπίας ($K_{\text{CrO}_4^{2-}}$) για την αντίδραση 1.11 περιγράφει την κατανομή των ιόντων σε σχέση με τις διαθέσιμες επιφανειακές θέσεις. Η έκταση στην οποία το CrO_4^{2-} προσροφάται από ίζημα, έδαφος ή επιφανειακό υλικό ελέγχεται από την συγκέντρωση των επιφανειακών θέσεων ανά gr στερεού υλικού για κάθε ένα από τα ορυκτά που δρουν ως προσροφητικά μέσα. Και από την τιμή του pH.

Παρακάτω δίνεται μια αναλυτικότερη περιγραφή για την προσρόφηση των ιόντων τόσο του τρισθενούς όσο και του εξασθενούς χρωμίου.

A. Cr (III)

Όπως άλλα κατιονικά μέταλλα, έτσι και το $\text{Cr}^{(\text{III})}$, προσροφάται γρήγορα από εδάφη που περιέχουν οξείδια Fe και Mn, αργιλικά και αμμώδη ορυκτά (Schroeder and Lee, 1975 Korte et al, 1976. Bartlett και Kimble, 1976 Griffin et al, 1977. Rai et al, 1984. Dreiss, 1986). Αυτή η διαδικασία είναι ταχεία, περίπου το 90% του χρωμίου που προστίθεται, προσροφάται από τα από αργιλικά ορυκτά και οξείδια του σιδήρου μέσα σε 24 ώρες.

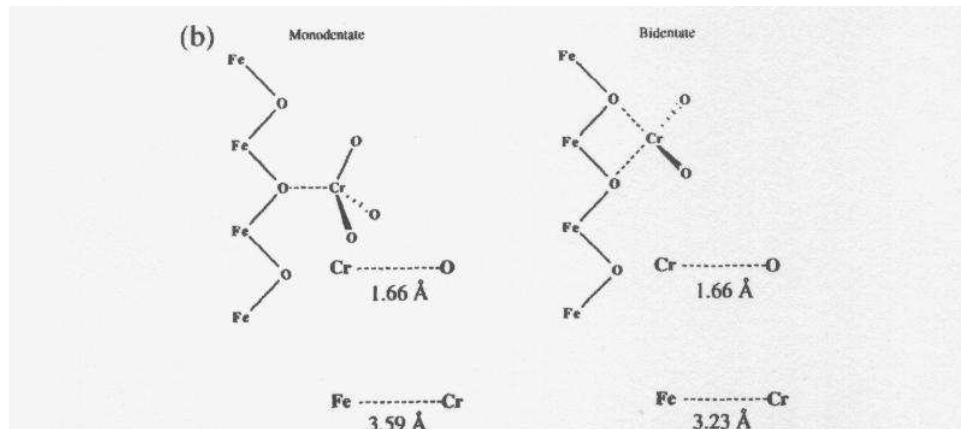
Η προσρόφηση του $\text{Cr}^{(\text{III})}$ αυξάνεται με το pH (Griffin et al, 1977, Rai et al, 1984) και με την περιεκτικότητα σε οργανική ύλη του εδάφους (Paya Perez et al., 1988). Μειώνεται όταν άλλα ανόργανα κατιόντα ή διαλυμένοι οργανικοί υποκαταστάτες είναι παρόντες στο διάλυμα.



Σχήμα 1.7: Η προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου σε καολινίτη συναρτῆσει του pH και της σύστασης του διαλύματος στους 25°C (Griffin et.al. 1977)

B. Cr(VI)

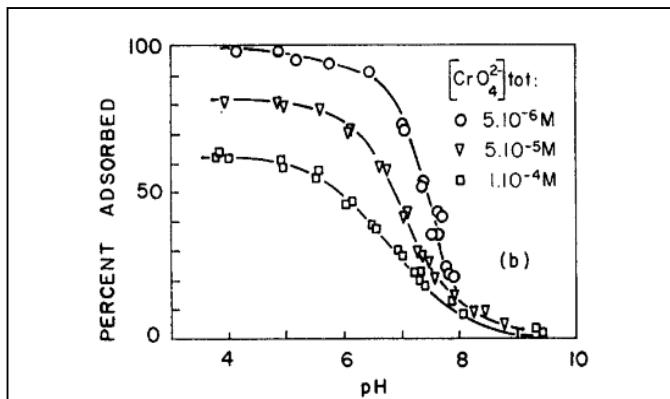
Τα ιόντα του εξασθενούς χρωμίου, προσροφώνται από τα οξείδια του σιδήρου, μαγγανίου, τα αργιλικά ορυκτά, εδάφη και τα κολλοειδή σωματίδια. Έχει παρατηρηθεί ότι κάθε σύμπλοκο που σχηματίζεται καταλαμβάνει 3 ή 4 επιφανειακές θέσεις υδροξυλίων. Η διαδικασία αυτή εξαρτάται απόλυτα από το pH. Σε αραιές συγκεντρώσεις με την ελάττωση του pH, η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων αυξάνεται, ανεξαρτήτως του τύπου επιφάνειας προσρόφησης. Αυτό υποδεικνύει την διευκόλυνση της προσρόφησης των χρωμικών ιόντων σε υλικά που έχουν θετικό επιφανειακό φορτίο σε χαμηλά και ουδέτερα pH.



Σχήμα 1.8: Ο τύπος επιφανειακών συμπλόκων που σχηματίζει το εξασθενές χρώμιο κατά την προσρόφηση του στον γκαιτίτη (Fendorf et.al., 1995)

Με την αύξηση της συγκέντρωσης των υδατικών ιόντων μειώνεται το ποσοστό της προσρόφησης. Μεγαλύτερη ιοντική ισχύς σημαίνει μικρότερη προσρόφηση των χρωμικών ιόντων. Αυτό οφείλεται στην ελάττωση της ενεργότητας των ιόντων CrO_4 , την εξασθένηση των ελκτικών δυνάμεων Coulomb μεταξύ των ιόντων και των επιφανειακών στερεών, ή την παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων προς τα χρωμικά (Benjamin & Bloom, 1981, Zachara et al., 1987). Έχει παρατηρηθεί ανταγωνισμός ως προς την προσρόφηση, μεταξύ των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου και άλλων ανιόντων. Χαμηλές συγκεντώσεις

(mmol) κυρίων μεταλλικών κατιόντων, όπως K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , επηρεάζουν σε μικρό ποσοστό την προσρόφηση των χρωμικών μετατοπίζοντας ελαφρώς την αιχμή της καμπύλης προσρόφησης υψηλότερες τιμές pH. Η προσρόφηση κατιόντων αυξάνει θετικό φορτίο των επιφανειών και ευνοεί τη ηλεκροστατική έλξη ανιόντων. Τα χρωμικά ιόντα είτε ευνοούν, είτε παρεμποδίζουν την προσρόφηση των βαρέων



Σχήμα 1.9: Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου σε άμορφο $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ συναρτήσει του ολικού διαλυμένου χρωμίου. (Rai et.al., 1986).

μετάλλων και ο μεταξύ τους ανταγωνισμός για τις επιφανειακές θέσεις είναι μικρός (Stollenwerk & Grove, 1985). Σε περιπτώσεις όπου η δέσμευση των μετάλλων είναι υποβοηθούμενη, σχηματίζεται μία νέα δευερογενής φάση (Benjamin & Bloom, 1981). Η ύπαρξη ανταγωνιστικών ανιόντων επηρεάζει δραστικά την προσρόφηση των χρωμικών, με την επίδραση να ποικίλει ανάλογα με τη συγκέντρωση των διαλυμένων ανιόντων και των κατιόντων, τη χημική συγγένεια με τα στερεά και την συγκέντρωση των επιφανειακών θέσεων των στερεών. Όσον αφορά τη συμπεριφορά των ανιόντων όπως και κάποιων φωσφορικών, έχει παρατηρηθεί μία μετατόπιση της αιχμής της καμπύλης προσρόφησης προς χαμηλότερες τιμές pH.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2:

Τεχνολογίες αποκατάστασης νερών και εδαφών ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο

2.1 Εισαγωγή

(Scholz&Schabel, 2006)

Η ρύπανση των εδαφών και των υπόγειων νερών από χρώμιο είναι ένα σημαντικό παγκόσμιο πρόβλημα και η ανάπτυξη των κατάλληλων μεθόδων αποκατάστασης είναι υψηλής σημασίας. Πολλές διαφορετικές μέθοδοι αποκατάστασης έχουν προταθεί τις τελευταίες δεκαετίες, τα κυριότερα χαρακτηριστικά των οποίων παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω. Η λέξη κλειδί για κάθε προτεινόμενη διεργασία είναι η βιωσιμότητα της καθώς πολλές αναπτυσσόμενες τεχνολογίες αποτελούν προσωρινή αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης και όχι λύση. Επομένως, παράμετροι όπως οι φυσικές διεργασίες, τα βιοχημικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά της ρυπασμένης περιοχής και σαφείς ενδείξεις του επιπέδου της ρύπανσης πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπόψη ταυτόχρονα με το κόστος και την εφαρμοσιμότητα της μεθόδου που μελετάται.

Λαμβάνοντας υπόψη το σύστημα έδαφος-νερό σαν ένα ενιαίο σύστημα και θεωρώντας τα υπόγεια και επιφανειακά νερά μόνο το ένα μέρος του συστήματος αυτού γίνεται κατανοητό ότι πρέπει σε κάθε περίπτωση να γίνεται ο σχεδιασμός της μεθόδου αποκατάστασης λαμβάνοντας υπόψη μια σειρά πολύπλοκων αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στα φυσικά υδατικά συστήματα.

Τεχνικές όπως η έκπλυση του εδάφους, η χρήση χηλικών αντιδραστηρίων, ή ο φυσικός διαχωρισμός αλλοιώνουν το προφίλ του εδάφους και πρέπει να χρησιμοποιούνται για ανάκτηση μετάλλων από βαριά ρυπασμένες βιομηχανικές περιοχές και μόνο εάν καμία άλλη μέθοδος δεν μπορεί να εφαρμοστεί.

Η επί τόπου έγχυση αντιδραστηρίων στον υδροφόρο είναι μια υποσχόμενη τεχνική η οποία όμως παρεμβαίνει στη χημεία του εδάφους και του υδροφόρου γενικότερα και τα χημικά που χρησιμοποιούνται μπορεί να είναι μη βιοδιασπάσιμα και να αντιδρούν προς τοξικές ενώσεις.

Τα ενεργά διαπερατά φράγματα είναι μια ακόμη αναπτυσσόμενη τεχνολογία που χρησιμοποιεί πληθώρα υλικών όπως ισχυρά χημικά, ρητίνες ιοντοεναλλαγής, ζεολίθους, στοιχειακό σίδηρο,

προσροφητικά μέσα, ενώσεις με ενεργή επιφάνεια, ενεργοποιημένα βιολογικά υλικά και μικροοργανισμούς. Και σε αυτή την περίπτωση θα πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα για την επίδραση των δραστικών ουσιών στον υδροφόρο. Μια υποσχόμενη τεχνική είναι η ηλεκτροαποκατάσταση, ειδικά όταν αυτή συνδυάζεται με την χρήση τεχνολογιών σιδήρου και βιορόφησης.

Οι τεχνικές που βασίζονται στο σίδηρο χρησιμοποιούν στοιχειακό σίδηρο (ZVI), ερυθρά ιλύ και άλατα του δισθενούς σιδήρου για την αναγωγή, καταβύθιση και προσρόφηση των ρύπων και μπορούν να συνδυαστούν και με άλλες τεχνικές όπως η χρήση ενεργού άνθρακα και η ηλεκτροαποκατάσταση.

Οι βιολογικές μέθοδοι έχουν πρόσφατα τραβήξει την προσοχή σαν μία εναλλακτική στρατηγική αποκατάστασης υποστηριζόμενη από την ανακάλυψη μιας ευρείας ποικιλίας μικροοργανισμών (possess chromate reductase activity.) Αρκετά είδη οξειδοαναγωγικών και σιδηροαναγωγικών μικροοργανισμών αποδείξαν ότι διαθέτουν υψηλό δυναμικό για την πραγματοποίηση άμεσης (ενζυματική) ή έμμεσης (μέσω βιολογικά παραγόμενων αναγωγικών, π.χ. S (-II) ή Fe (II)) αναγωγής του Cr(VI) (Michel et al., 2001 Wielinga et al, 2001). Πρόκειται λοιπόν για μια τεχνολογική πρόκληση για την αξιοποίηση του δυναμικού αυτών των μικροοργανισμών και την αναπτύξη κατάλληλων τεχνικών αποκατάστασης.

Ανάλογα με την προέλευση του χρωμίου στα υγρά απόβλητα, εφαρμόζονται τεχνικές με διαφορετικά αντιδραστήρια. Στην περίπτωση της προέλευσης του χρωμίου από την ανοδίωση των οξέων του, κατά την διαδικασία επιμετάλλωσης για παράδειγμα, η αναγωγή γίνεται με πυροθειώδες νάτριο και η καταβύθιση με αβεστόλιθο ή υδροξείδιο του νατρίου. Κάθε τεχνική που εφαρμόζεται με αυτή τη λογική και ανεξαρτήτως αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται, έχει σαν μειονέκτημα την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ιζημάτων υπό μορφή ιλύος, που συχνά, χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία.

Άλλες διαθέσιμες τεχνολογίες αποκατάστασης χωρίς αυτό το μειονέκτημα, είναι η χρήση ιοντοεναλλακτικών ρητίνων, μεμβρανών και η εξάχνωση υπό κενό. Οι τεχνικές αυτές παρά την αποτελεσματικότητά τους, έχουν άλλα μειονεκτήματα όπως αυξημένα κόστη επένδυσης και λειτουργίας και το γεγονός ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο για την επεξεργασία μικρού όγκου αποβλήτων με χαμηλό ρυπαντικό φορτίο.

Τεχνικές όπως η βιοαποκατάσταση, η φυτόαποκατάσταση, η αντίστροφη όσμωση, η ηλεκτροδιάλυση, έχουν εφαρμοστεί στην επεξεργασία αποβλήτων με στόχο την απομάκρυνση των μετάλλων (Shi et al., 2011). Όμως παρόλο που οι πρηγούμενες τεχνικές έχουν αποδειχθεί ικανοποιητικές στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, από υδατικά διαλύματα, κάθε μία έχει στην πράξη περιορισμένη εφαρμογή.

2.2 Οι κυριες μέθοδοι αποκατάστασης

2.2.1 Βιοαποκατάσταση

Οι μέθοδοι βιοαποκατάστασης αξιοποιούν τη δράση μικροοργανισμών ή προϊόντων μεταβολισμού των μικροοργανισμών για τη μετατροπή επικίνδυνων περιβαλλοντικά ουσιών σε απλούστερα – ακίνδυνα προϊόντα. Η βιολογική επεξεργασία των εδαφών εφαρμόζεται μέχρι σήμερα κυρίως για τους οργανικούς ρύπους και περιλαμβάνει την αποσύνθεση των οργανικών ρύπων δια μέσου της μικροβιακής δράσης. Η αποσύνθεση μεταβάλλει τη μοριακή δομή των οργανικών ενώσεων και ανάλογα με το βαθμό της αλλαγής έχουμε βιομετασχηματισμό ή ανοργανοποίηση. Ο βιομετασχηματισμός αφορά τη μετατροπή της αρχικής ένωσης σε ένα απλούστερο οργανικό μόριο, ενώ κατά την ανοργανοποίηση έχουμε την πλήρη αποσύνθεση της οργανικής ένωσης σε CO₂ και νερό. Τα τελευταία χρόνια έχουν αρχίσει να αναπτύσσονται βιολογικές μέθοδοι και για τους ανόργανους ρύπους. Για ορισμένους μεταλλικούς ρύπους μπορεί να επιτευχθεί με την μικροβιακή δράση αλλαγή της οξειδωτικής τους βαθμίδας, η οποία είναι πολλές φορές καθοριστική για τις περιβαλλοντικές και τοξικές τους ιδιότητες. Για παράδειγμα το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερη τοξικότητα και υψηλότερη διαλυτότητα στο νερό σε σύγκριση με το τρισθενές χρώμιο Cr(III). Η μετατροπή του Cr(VI) σε Cr(III) με βιολογική επεξεργασία αποτελεί μια μέθοδο «σταθεροποίησης» του ρύπου, η οποία μπορεί να μειώσει ουσιαστικά τους περιβαλλοντικούς κινδύνους.

Η βιο-αποκατάσταση (bioremediation) των εδαφών (και των υδάτων) ανήκει στις βιολογικές μεθόδους απομάκρυνσης ρύπων μαζί με τη φυτοεξυγίανση.

Η βιο-αποκατάσταση είναι μία μέθοδος αποκατάστασης η οποία, με σωστή εφαρμογή, θεωρείται περιβαλλοντικά φιλική αλλά και οικονομικά συμφέρουσα. Εφαρμόζεται σε εδάφη και ιζήματα που είναι επιβαρημένα με οργανικούς ρύπους και επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση του κατεργασμένου συστήματος (εδάφους, ιζήματος) ελαττώνοντας συγχρόνως τις ποσότητες αυτών που διατίθενται για υγειονομική ταφή ενώ ταυτόχρονα έχει θετικά αποτελέσματα στην ολική βελτίωση του περιβάλλοντος και στην προστασία των έμβιων όντων που αυτό περιλαμβάνει.

Η εφαρμογή της συνήθως περιλαμβάνει καλό ανακάτεμα του εδάφους, αερισμό και προσθήκη λιπασμάτων αργής αποδέσμευσης (slow release fertilizers), ενώ η βασική αρχή της είναι η υποβοήθηση της αποικοδόμησης των οργανικών ενώσεων-ρύπων προς παραγωγή μη τοξικών ουσιών/CO₂/H₂O από μικροοργανισμούς που υπάρχουν στο έδαφος (γηγενής πανίδα) ή έχουν προστεθεί (μη γηγενής πανίδα), ενώ στην ενεργοποίηση αυτού του μηχανισμού βοηθούν ο αερισμός, ο οποίος επιτυγχάνεται με το ανακάτεμα του εδάφους αλλά και με μηχανικά μέσα, και η

προσθήκη νερού και θρεπτικών στοιχείων. Οι περισσότερες μέθοδοι βιοαποκατάστασης στηρίζονται στη δράση των βακτηρίων, τα οποία αποτελούν απλούς μονοκύτταρους οργανισμούς με το τυπικό μέγεθός τους να είναι της τάξεως των 5μm και το βάρος τους περίπου 10 pg (Pore και Matthes, 1993).

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι:

- Απλή, χωρίς ιδιαίτερες απαιτήσεις σε εξοπλισμό ή προσωπικό.
- Χαμηλό κόστος σε σύγκριση με άλλες τεχνικές βιοαποκατάστασης.
- Πρακτικά μη επιθετική.
- Πολύ αποτελεσματική για οργανικούς ρύπους.
- Υψηλό επίπεδο κοινωνικής αποδοχής.

Τα μειονεκτήματα :

- Δεν εφαρμόζεται για υψηλά επίπεδα ρύπανσης.
- Η απόδοση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από καιρικές/κλιματολογικές συνθήκες (μειωμένη απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες ή/και χαμηλή υγρασία).
- Η απόδοση εξαρτάται από τη διατήρηση της υγρασίας του εδάφους σε συγκεκριμένα επίπεδα, τον αερισμό του εδάφους και της συγκέντρωσης θρεπτικών συστατικών (πολλές φορές απαιτείται χρήση λιπασμάτων).

Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί με δύο τρόπους:

- Απομάκρυνση του ρυπασμένου συστήματος και καθαρισμό του σε άλλη περιοχή από την αρχική (ex situ-remove and treat).
- Εφαρμογή της μεθόδου στο σημείο που εντοπίζεται το πρόβλημα της ρύπανσης (in situ-treat inplace).

Όποια από τις δύο μεθόδους βιο-αποκατάστασης πρόκειται να χρησιμοποιηθεί πρέπει να ακολουθηθούν τα παρακάτω τρία στάδια:

1. Εργαστηριακές δοκιμές με σκοπό να προσδιοριστεί ο βαθμός βιο-αποδόμησης των ενώσεων-στόχων από τους ενδογενείς μικροοργανισμούς ή από άλλους τεχνητά προστιθέμενους
2. Πιλοτική εφαρμογή της μεθόδου (μικρή κλίμακα) είτε στο εργαστήριο, είτε στην προς αποκατάσταση περιοχή με σκοπό να συλλεγούν περισσότερα απαραίτητα στοιχεία για το σχεδιασμό της εφαρμογής της μεθόδου σε μεγάλη κλίμακα.

3. Εφαρμογή της μεθόδου στην προς αποκατάσταση περιοχή ή σε άλλο καθορισμένο και ελεγχόμενο χώρο.

2.2.2 Φυτοαποκατάσταση

Η μέθοδος της φυτοαποκατάστασης αποτελεί μία αποτελεσματική και οικονομική τεχνική απομάκρυνσης χρωμίου από το νερό. Συνήθως χρησιμοποιούνται υδρόβια φυτά, μακρόφυτα που έχουν την δυνατότητα μεγάλης βιοσυσσώρευσης χρωμίου στους ιστούς τους. Ανάλογα με το είδος του φυτού μπορεί να επιτευχθεί υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης και σε μικρούς χρόνους, από 24 ώρες έως και 2 ημέρες, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι και σε περίπτωση αρνητικής επίδρασης του χρωμίου στην ανάπτυξη του φυτού, αυτό συνεχίζει να προσλαμβάνει .

Πλεονεκτήματα:

- Χαμηλό κόστος.
- Θετική επίδραση γενικότερα στο περιβάλλον.
- Ουσιαστικά, δεν υπάρχουν ανεπιθύμητες παρενέργειες.

Μειονεκτήματα:

- Οι ρύποι δεν αφαιρούνται, απλώς ακινητοποιούνται.
- Απαιτείται μακροπρόθεσμη παρακολούθηση εδάφους και φυτών.
- Συνήθως τα φυτά απαιτούν μεγάλες ποσότητες λιπασμάτων.
- Ενδέχεται, σε πολύ μικρό βαθμό, να μεταφερθούν μέταλλα από το έδαφος στα άνω τμήματα των φυτών.

Τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται συνήθως σε συνδιασμό με τη μέθοδο είναι:

- Φωσφορικά άλατα: για το σχηματισμό αδιαλύτων μορφών
- Οξειδία σιδήρου: για ρόφηση, συσσωμάτωση/καθίζηση ή σχηματισμό συμπλόκων
- Οργανική ύλη: για ρόφηση, ιοντοεναλλαγή ή σχηματισμό οργανομεταλλικών συμπλόκων
- Αργιλοπυριτικά ορυκτά: για ρόφηση και ιοντοεναλλαγή

Τα πιο κατάλληλα φυτά για εφαρμογή της μεθόδου είναι:

- Υβρίδια λεύκας (*Populus* sp.)
- Σινάπι (*Brassica juncea*)
- Ορισμένα είδη γρασσιδιού (*Agrostis*, *Festuca rubra*)

2.2.3 Ηλεκτροαποκατάσταση

Οι τεχνικές ηλεκτροαποκατάστασης περιλαμβάνονται στις καινοτόμες μεθόδους καθαρισμού των ρυπασμένων εδαφών που μπορούν να εφαρμοσθούν επιτόπου και έχουν φθάσει σε επίπεδο προβιομηχανικής ανάπτυξης την τελευταία δεκαετία. Βασίζονται στην εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου με ηλεκτρόδια που τοποθετούνται μέσα στο έδαφος, και έχουν εφαρμοσθεί με επιτυχία για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων. Κατά την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων, ο κύριος μηχανισμός είναι η ηλεκτροοσμωτική μεταφορά του νερού των πόρων, ενώ στους ανόργανους ρύπους υπεισέρχεται κυρίως η ηλεκτρομετακίνηση των φορτισμένων ιόντων. Όσον αφορά το είδος των εδαφών, η ηλεκτροαποκατάσταση είναι ίσως η μόνη μέθοδος καθαρισμού που μπορεί να εφαρμοσθεί με επιτυχία σε συνεκτικά αργιλικά και πηλώδη εδάφη.

Η μέθοδος βασίζεται στην απομάκρυνση των ρυπαντών υπό την επίδραση κατάλληλα εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Τα στοιχεία προς απομάκρυνση πεέπει να έχουν μόνιμο ηλεκτρικό φορτίο ή να πολώνονται και συνεπώς η τεχνική αυτή είναι κατάλληλη μόνο για απομάκρυνση πολικών ενώσεων και βαρέων μετάλλων. Για την εφαρμογή της χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια τα οποία βυθίζονται αντιδιαμετρικά στην επιβαρυμένη περιοχή, εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού και τα φορτισμένα στοιχεία /ενώσεις, κινούνται αναλόγως προ την κάθοδο ή την άνοδο, από όπου η απομάκρυνση τους μπορεί να εφαρμοστεί ποικιλοτρόπως, όπως με χημική καθίζηση, συσσωμάτωση στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, απομάκρυνση και χειρισμό εκτός πεδίου. Το πλεονεκτήμα της μεθόδου είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Τα μειονεκτήματα της είναι ότι η μέθοδος βρίσκεται ακόμα σε εξέλιξη και η αποτελεσματικότητα της εξαρτάται από πάρα πολλές παραμέτρους, ακόμα κάθε πιθανός παράγοντας ετερογένειας του εδάφους λειτουργεί αρνητικά ως προς την αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Μία παρενέργεια της μεθόδου μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της οξύτητας του εδάφους. Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες είναι πολύπλοκες, συνεπώς πριν την εφαρμογή τους απαιτείται δοκιμή σε πιλοτική κλίμακα.

2.2.4 Απομάκρυνση με τη μέθοδο BAG

Η μέθοδος BAG βασίζεται στις ιοντοεναλλακτικές και ροφητικές ιδιότητες αργιλοπυριτικών υλικών (ζεόλιθοι). Είναι μέθοδος αποτελεσματική για την απομάκρυνση ή την ακινητοποίηση βαρέων μετάλλων, ραδιοϊσοτόπων και ορισμένων οργανικών ενώσεων. Φυσικοί ή συνθετικοί ζεόλιθοι σε μορφή μπρικέτας τοποθετούνται στο έδαφος και κατακρατούν τα βαρέα μέταλλα μέσω ρόφησης και ιοντοεναλλαγής. Το έδαφος εμπλουτίζεται σε κάλιο και ασβέστιο. Η διαφορετική εκλεκτικότητα των ζεολίθων ως προς τα βαρέα μέταλλα επιτρέπει την παραγωγή διαφορετικών

μπρικετών για κάθε χρήση. Αφού κορεσθούν, οι μπρικέτες αφαιρούνται και αναγενώνται ώστε να επαναχρησιμοποιηθούν.

Πλεονεκτήματα:

- Τα υλικά που έρχονται σε επαφή με το έδαφος είναι φιλικά προς το περιβάλλον.
- Η ρόφηση των βαρέων μετάλλων μπορεί να είναι επιλεκτική με χρήση κατάλληλων υλικών.

Μειονεκτήματα:

- Περιορίζεται η ροφητική ικανότητα του υλικού λόγω της μορφοποίησης του σε μπρικέτα.
- Είναι αναγκαίο να διατηρείται η υγρασία του εδάφους στα επιθυμητά επίπεδα κατά τη διάρκεια της διεργασίας.

2.2.5 Απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου με διμεταλλικά σωματίδια χαλκού-σιδήρου.

Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με μηδενικού σθένους σίδηρο είναι απαγορευτική, κοντά σε περιοχές υπόγειων υδάτων λόγω του μονωτικού χαρακτήρα των μεικτών οξειδίων Fe(III)-Cr(III) που παράγονται από την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου και επικάθονται στην επιφάνεια του νανοσιδήρου (ZVI) με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η μεταφορά ηλεκτρονίων από το σίδηρο προς την επιφάνεια. Σε κάποιες μελέτες έγινε προσπάθεια επικάλυψης της επιφάνειας του του ZVI με χαλκό για να σχηματιστούν διμεταλλικά σωματίδια χαλκού-σιδήρου. Το ποσοστό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από το ZVI αυξήθηκε σημαντικά μετά την επίστρωση χαλκού που εφαρμόστηκε. Το φορτίο χαλκού που απαιτείται για την ενίσχυση της απομάκρυνσης του Cr (VI) ήταν πολύ υψηλότερο από αυτό που απαιτείται για την ενίσχυση της απομάκρυνσης των χλωριωμένων οργανικών ενώσεων λόγω του υψηλότερου δυναμικού οξειδωσης του Cr (VI). Τα αποτελέσματα των ακτίνων-X φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων (XPS) υποδεικνύουν ότι ο χαλκός επικάλυψε της επιφανείας ZVI όχι μόνο μπορεί να αυξήσει την ένταση του οξειδωτικού φιλμ αλλά μπορεί να αυξήσει την οξειδωτική κατάσταση του σιδήρου στο φιλμ. Αυτό το φαινόμενο σημαίνει ικανότητα απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου ανα μονάδα βάρους του ZVI.

Το ποσοστό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται κυρίως από το pH, γιατί αυτό ελέγχει τη διαλυτότητα των παραγόμενων ιζημάτων. Η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου ήταν σημαντική μόνο όταν το pH του διαλύματος ήταν αρκετά χαμηλό ώστε να διαλύσει τα στρώματα οξειδίου. Τα υπόγεια νερά που περιέχουν πολλά ανθρακικά ή διττανθρακικά, έχουν

συνήθως υψηλό pH ώστε να μην δύναται να διαλυτοποιήσουν αυτά τα στρώματα των ιζημάτων. Η ρύθμιση του pH με προσθήκη οξέως δεν είναι οικονομική τεχνική για εφαρμογή. Έτσι μία βελτιωμένη μέθοδος που απαιτείται είναι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από ZVI κάτω από ουδέτερες ή αλκαλικές συνθήκες .

2.2.6 Απομάκρυνση του χρωμίου από απόβλητα με χρήση βιολογικής λάσπης

Χημική αναγωγή είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνολογία για την απομάκρυνση του χρωμίου. Δύο στάδια περιλαμβάνονται σε αυτή τη μέθοδο, ρύθμιση του pH του διαλύματος όπου ακολουθείται από προσθήκη αναγωγικών αντιδραστηρίων (Beszedits, 1988). Λόγω της χρήσης μεγάλων ποσοτήτων χημικών και της σύστασης της ιλύος η απομάκρυνση του χρωμίου με χημικούς παράγοντες είναι ακριβή. Επιπλέον, όταν η συγκέντρωση του χρωμίου στα λύματα είναι χαμηλή, η αποδοτικότητα της απομάκρυνσης με χημικά μέσα είναι φτωχή (Benjamin et al., 1996). Ως εναλλακτική λύση, οι φυσικο-χημικές επεξεργασίες όπως ανταλλαγή ιόντων (Pansini et al., 1991) και ο ενεργοποιημένος άνθρακας (Perez-Candela et al., 1995) έχουν επίσης εφαρμοστεί για τη μελέτη αυτού του προβλήματος. Ωστόσο οι φυσικο-χημικές μέθοδοι είναι πιο ακριβές από τη χημική μέθοδο, και έχουν περιορισμένη βιομηχανική εφαρμογή (Yinguang Chen, Guowei Gu).

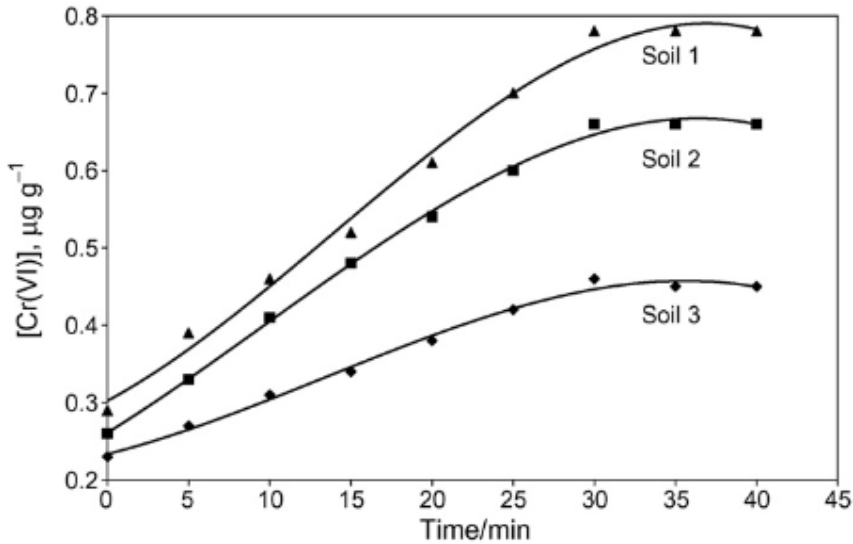
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:

Μελέτες σχετικά με τη διαλυτότητα χρωμίου

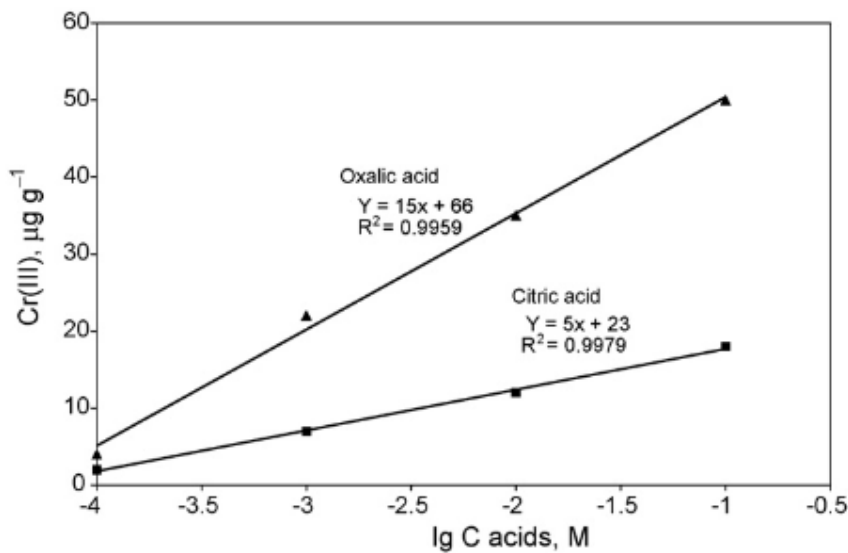
3.1 Εισαγωγή

Η διαλυτότητα των μεταλλικών ρύπων στο σύστημα έδαφος-νερό είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που καθορίζουν τα επίπεδα της ρύπανσης αλλά και τη χημική μορφή με την οποία εμφανίζονται αυτοί στη ρυπασμένη περιοχή. Για το χρώμιο συγκεκριμένα, στα υγιή εδάφη η κυρίαρχη μορφή είναι αυτή του τρισθενούς χρωμίου η οποία είναι σταθερή, με πολύ χαμηλή διαλυτότητα (0.5μg/l) και υπάρχει ως υδροξείδιο ή προσροφημένο σε οξείδια ή αργιλικά ορυκτά του εδάφους. Στα υγιή εδάφη το ποσοστό των ευδιάλυτων ενώσεων του χρωμίου (ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, όπως π.χ CaCrO_4 , BaCrO_4 , PbCrO_4) είναι αρκετά χαμηλό και ο σχηματισμός τους απαιτεί συγκεντρώσεις $\text{Cr(VI)} > 10^{-2} \text{M}$. Από τις διάφορες ανιονικές ρίζες που συναντώνται στα φυσικά περιβάλλοντα (OH^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-}), μόνο το OH^- σχηματίζει ισχυρά σύμπλοκα με το Cr(III) (Rai et.al., 1986), ενώ το Cr(VI) συμπεριφέρεται ως ανιόν και σχηματίζει κυρίως χρωμικά και διχρωμικά άλατα. Οι ενώσεις αυτές αυξάνουν τη διαλυτότητα τους παρουσία των ιόντων CO_3^{2-} αλλά και των οργανικών οξέων που υπάρχουν στο εδαφικό διάλυμα από τη διάλυση της οργανικής ύλης (βλ.σχήμα 3.1 και 3.2) (D. RAI, L.E. EARLY and J.M. ZACHARA, 1989). Η αύξηση της διαλυτότητας του Cr(VI) παρουσία των παραπάνω ιόντων οδηγεί στην εύκολη πρόσληψη αυτών από τα φυτά και τη μετάβαση του χρωμίου στην τροφική αλυσίδα. Συνεπώς σε περιοχές ρυπασμένες με εξασθενές χρώμιο, είναι εξαιρετικά εύκολη η μετανάστευση του ρύπου από το έδαφος στο νερό και αντίστροφα και η πρόσληψή του μέσω των φυτών από τα ζώα και τον άνθρωπο.

Υπάρχουν πολύ λίγες ενώσεις που μπορούν να δράσουν οξειδωτικά έναντι του Cr(III) σε περιβαλλοντικές συνθήκες εξαιτίας του υψηλού δυναμικού που έχει το ζεύγος $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}$. Οι πιο ισχυρές από αυτές είναι το διαλελυμένο οξυγόνο (με πολύ βραδεία κινητική) και τα οξείδια του μαγγανίου σε pH από 3 έως 10 (Early & Rai, 1987). Αντίθετα, η παρουσία του σιδήρου στο υδατικό περιβάλλον του Cr(VI) έχει ως συνέπεια την ταχύτατη αναγωγή του και την καταβύθισή του ως δυσδιάλυτο οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου (Early & Rai, 1988, 1989).



Σχήμα 3.1: Εκχύλιση του Cr(VI) από τρία διαφορετικά εδάφη κατά τη διοχέτευση στον πολφό αερίου CO₂. (Mandiwana et.al., 2007)



Σχήμα 3.2: Επίδραση διάφορων οργανικών οξέων στη διαλυτοποίηση του χρωμίου από έδαφος (Mandiwana et.al., 2007)

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα των ενώσεων του χρωμίου πέρα από την παρουσία άλλων ιόντων είναι το pH, και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό και η σταθερότητα των διαφόρων υδατικών ιόντων έχει υπολογιστεί από διάφορους ερευνητές και δίδεται από τα διαγράμματα Pourbaix (βλ. Σχήμα 1.8).

3.2 Θερμοδυναμικές και δομικές παράμετροι που υπολογίστηκαν από διάφορους ερευνητές

Θερμοδυναμικά δεδομένα είναι απαραίτητα για τον προσδιορισμό των στερεών φάσεων των Cr(III) και Cr(VI) που έχουν ταχεία κινητική καταβύθισης και διαλυτοποίησης και σχετικά χαμηλή διαλυτότητα και που υπάρχουν ή μπορούν να σχηματιστούν στο περιβάλλον.

3.2.1 Πιθανές στερεές φάσεις Cr(VI)

Οι περισσότερες στερεές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, Cr(VI), είναι ευδιάλυτες. Σχετικά δυσδιάλυτες είναι οι χρωμικές ενώσεις Pb και Ba, και πάλι όμως η θεωρητική τους διαλυτότητα είναι υψηλή και υπερβαίνει τα περιβαλλοντικά όρια για τις ανώτατες επιτρεπτές συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου στα νερά. Στη φύση βέβαια σπάνια απαντώνται καθαρές χρωμικές ενώσεις, αλλά δεν αποκλείεται η ενσωμάτωση των χρωμικών ανιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα άλλων συνηθέστερων ορυκτών. Για παράδειγμα, σύμφωνα με τους Rai et al. (1988) το BaSO₄ και το BaCrO₄ μπορούν να σχηματίσουν στερεό διάλυμα, διότι το SO₄²⁻ και το CrO₄²⁻ έχουν παρόμοια ιοντική ακτίνα. Ο σχηματισμός αυτού του στερεού διαλύματος διατηρεί χαμηλότερα επίπεδα υδατοδιαλυτού Cr(VI) από ότι το BaCrO₄ μόνο του. Για να επιβεβαιωθεί αυτή η υπόθεση, μετρήθηκε η διαλυτότητα του Ba (S,Cr)O₄ με διαφορετικά γραμμομοριακά κλάσματα (Rai et al., 1988). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το Ba(S,Cr)O₄ σχηματίζεται εύκολα στις συνήθεις περιβαλλοντικές συνθήκες, δηλαδή ατμοσφαιρική πίεση και χαμηλές θερμοκρασίες, και ότι η συγκέντρωση ισορροπίας του Cr(VI) μειώνεται με τη μείωση του γραμμομοριακού κλάσματος του BaCrO₄ στο Ba(S,Cr)O₄. Χρησιμοποιώντας αυτά τα αποτελέσματα, οι Rai et al. (1988) υποστηρίζουν ότι το Ba(S,Cr)O₄ είναι το πιθανότερο στερεό που ελέγχει τη διαλυτότητα του Cr(VI) σε εδάφη υψηλού οξειδοαναγωγικού δυναμικού που περιέχουν Cr(VI).

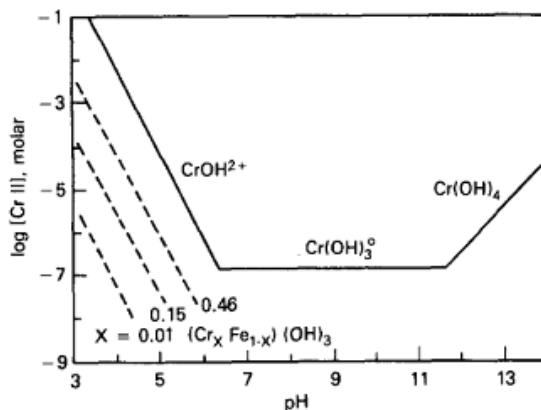
3.2.2 Υδατοδιαλυτά σύμπλοκα και στερεές φάσεις Cr(III)

Το είδος των υδατοδιαλυτών συμπλόκων του τρισθενούς χρωμίου και οι σταθερές σχηματισμού τους, καθώς και οι στερεές φάσεις που σχηματίζονται από το Cr(III) στα φυσικά νερά ή κατά την επεξεργασία υδατικών αποβλήτων έχουν μελετηθεί λεπτομερέστατα σε διαδοχικές μελέτες από τον Rai και τους συνεργάτες του (Rai et al., 1987, 2002, 2004, 2007).

Μέχρι την πρώτη μελέτη των Rai et al. (1987), για τον προσδιορισμό των κυρίαρχων υδατικών ιόντων του Cr(III) και τον υπολογισμό της ενεργότητας τους σε ισορροπία με το υδροξείδιο του Cr(OH)₃, χρησιμοποιούνταν τα θερμοχημικά δεδομένα των Baes and Mesmer (1976). Σύμφωνα με

αυτά τα θερμοχημικά δεδομένα: (i) σε pH μικρότερο του 6 κυριαρχούν τα πολυπυρηνικά είδη $[\text{Cr}_3(\text{OH})_4\text{S}^{5+}]$, (ii) το τρισθενές χρώμιο παρουσιάζει επαμφοτερίζουσα συμπεριφορά και (iii) η διαλυτότητα του $\text{Cr}(\text{OH})_3$ είναι πάνω από τα όρια του πόσιμου νερού (10^{-6} M) σε ολόκληρο το εύρος του pH. Οι Rai et al. (1987) πραγματοποίησαν λεπτομερείς δοκιμές καταβύθισης του υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3$ και έλεγχο της διαλυτότητάς του σε ευρεία κλίμακα pH. Για την περιγραφή των αποτελεσμάτων τους επανεξέτασαν το σύνολο των θερμοδυναμικών δεδομένων, ταυτοποίησαν τα σημαντικότερα υδροξοσύμπλοκα του Cr(III) και προσδιόρισαν νέες θερμοδυναμικές σταθερές σχηματισμού τόσο των συμπλόκων όσο και του υδροξειδίου. Σύμφωνα με τη μελέτη τους: (i) τα πολυπυρηνικά είδη δεν παίζουν σημαντικό ρόλο κάτω από περιβαλλοντικές συνθήκες και (ii) η διαλυτότητα του $\text{Cr}(\text{OH})_3$ διατηρεί συγκεντρώσεις χρωμίου μικρότερες από τα όρια του πόσιμου νερού, 50 $\mu\text{g}/\text{l}$, μεταξύ του pH 6 και 12.

Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε την ίδια περίπου χρονική περίοδο, οι Sass and Rai (1987) έδειξαν ότι τα οξειδία $(\text{Cr},\text{Fe})(\text{OH})_3$, έχουν ακόμα χαμηλότερη διαλυτότητα από το $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (βλ. Σχήμα 3.3). Επειδή ο σίδηρος παρουσιάζεται στο περιβάλλον σε μεγάλες ποσότητες και τα οξειδία $(\text{Cr},\text{Fe})(\text{OH})_3$ παρουσιάζουν μια ταχεία κινητική διάλυσης/κατακρήμνιση, τα οξειδία αυτά αναμένεται να είναι μια σημαντική ένωση που ελέγχει τη διαλυτότητα του χρωμίου στο γεωλογικό περιβάλλον. Επειδή το $(\text{Cr},\text{Fe})(\text{OH})_3$ είναι ένα στερεό διάλυμα, η διαλυτότητα του εξαρτάται από το γραμμομοριακό κλάσμα του χρωμίου στο $(\text{Cr},\text{Fe})(\text{OH})_3$, δηλαδή, όσο μικρότερο είναι μοριακό κλάσμα, τόσο μικρότερη είναι η διαλυτότητα.

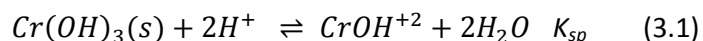


Σχήμα 3.3: Στερεές φάσεις που ελέγχουν τη διαλυτότητα του Cr(III). Η συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στο $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ενώ η διακεκομμένη στο μικτό υδροξείδιο $(\text{Cr},\text{Fe})(\text{OH})_3$ για διαφορετικές τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος του χρωμίου (x) (Sass & Rai 1987).

Στα σχετικά χαμηλά μοριακά κλάσματα χρωμίου (<0.1) που αναμένονται σε φυσικά περιβάλλοντα, η καταβύθιση του $(Cr,Fe)(OH)_3$ θα διατηρήσει ένα ολικό διαλυμένο Cr(III) με συγκέντρωση σε επίπεδα πολύ κάτω από τα όρια του πόσιμου νερού για ένα ευρύ φάσμα των τιμών pH (4 - 12). Εξαιτίας του ότι το οξείδιο $(Cr,Fe)(OH)_3$ έχει μία χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού από ότι το $Cr(OH)_3$, το πρώτο αναμένεται να σχηματίζεται κατά προτίμηση στα γεωλογικά υλικά.

Πράγματι, μελέτες με εδάφη (Rai et al., 1988) έχουν δείξει ότι το $(Cr,Fe)(OH)_3$ σχηματίζεται πιο εύκολα σε εδάφη σε σχέση με το $Cr(OH)_3$. Επειδή η διαλυτότητα του $(Cr,Fe)(OH)_3$ εξαρτάται από το γραμμομοριακό κλάσμα του $Cr(OH)_3$, οι Rai et al. (1988) έχουν περιγράψει, επίσης, βήματα για τον υπολογισμό του γραμμομοριακού κλάσματος του $Cr(OH)_3$, έτσι η υδατική συγκεντρωση του τριθενούς χρωμίου μπορεί να προβλεφθεί από τα θερμοδυναμικά δεδομένα (Rai et al., 1987 Sass and Rai, 1987). Χρησιμοποιώντας αυτά τα δεδομένα οι Rai and Szelmeczka (1989) έδειξαν ότι η συγκέντρωση του υδατικού χρωμίου σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας από μονάδες καύσης του άνθρακα μπορούσε να προβλεφθεί, και να ελέγχεται από μικτά υδροξείδια $(Cr,Fe)(OH)_3$ των οποίων το γραμμομοριακό κλάσμα του Cr κυμαίνεται από 0,04 - 0,07.

Οι Rai et al., σε διαδοχικές μεταγενέστερες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν τα έτη 2002, 2004 και 2007, αναθεώρησαν την αρχική επεξεργασία των στοιχείων της μελέτης του 1987. Συγκεκριμένα επανάλαβαν τις δοκιμές καταβύθισης και διαλυτότητας του $Cr(OH)_3$ και διαπίστωσαν ότι απαιτούνται πολύ μεγαλύτεροι χρόνοι επαφής του στερεού με το υδατικό διάλυμα για να αποκατασταθούν συνθήκες ισορροπίας, ιδιαίτερα στα όξινα pH. Για παράδειγμα στη μελέτη του 1987 οι δοκιμές στα όξινα pH είχαν διάρκεια 6-8 ημερών και έδωσαν πολύ μεγαλύτερες τιμές διαλυτότητας σε σύγκριση με τις δοκιμές που δημοσιεύτηκαν το 2002 και το 2004, και οι οποίες είχαν διάρκεια μέχρι 557 ημέρες. Για να περιγράψουν τα νεώτερα δεδομένα χρειάστηκε να αναθεωρήσουν τις τιμές των θερμοδυναμικών σταθερών του συστήματος Cr(III)-H₂O και κυρίως την σταθερά διαλυτότητας K_{sp} του υδροξειδίου $Cr(OH)_3$, η οποία στην όξινη περιοχή προσδιορίστηκε με βάση το κύριο υδροξοσύμπλοκο $CrOH^{2+}$ από την παρακάτω αντίδραση:

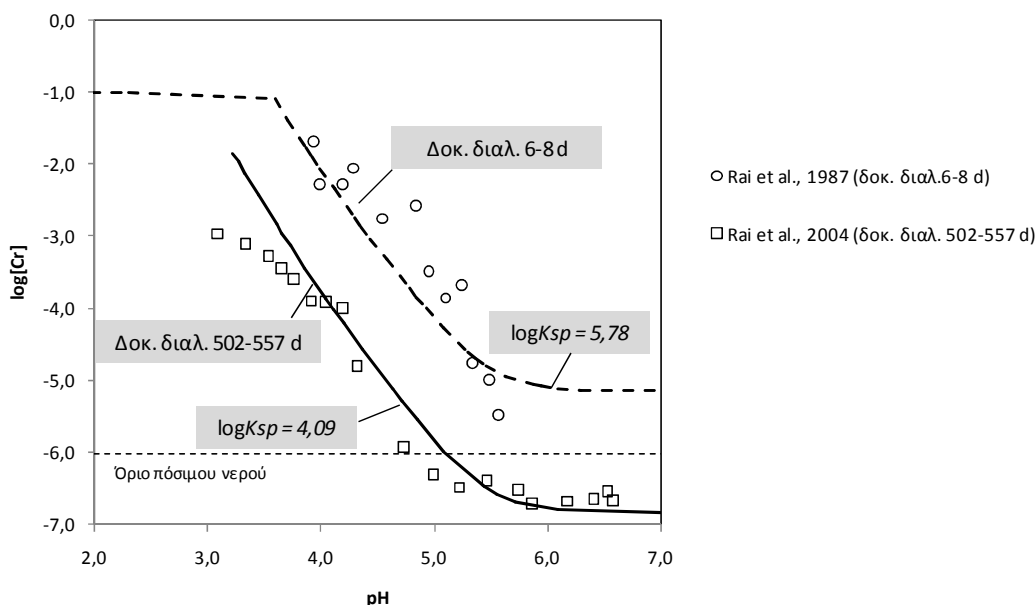


Η σταθερά διαλυτότητας K_{sp} με βάση τα διαφορετικά δεδομένα του 1987 και του 2002 είχε τις ακόλουθες τιμές:

Δεδομένα του 1987: $\log K_{sp} = 5,78$

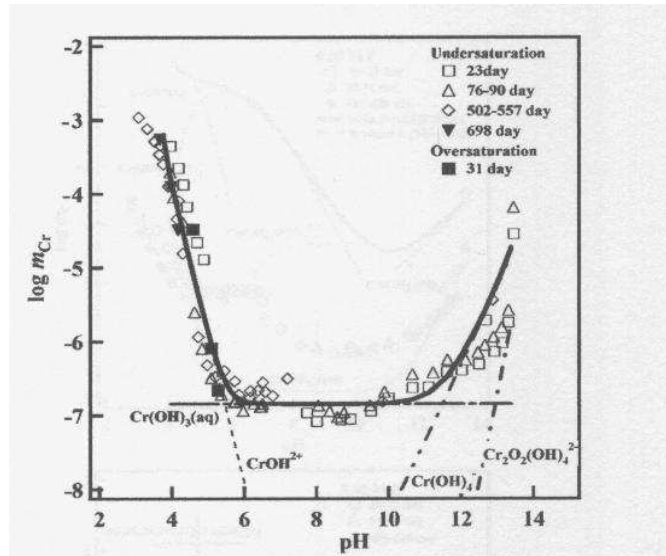
Δεδομένα του 2004: $\log K_{sp} = 4,09$

Τα πειραματικά δεδομένα και οι θεωρητικά υπολογιζόμενες καμπύλες με βάση τις δύο μελέτες των Rai et al. παρουσιάζονται στο σχήμα 3.4. Είναι εμφανής η μετατόπιση της καμπύλης διαλυτότητας προς τα πιο όξινα pH, όταν αυξήθηκε ο χρόνος επαφής από τις 6-8 στις 502-557 ημέρες. Οι καμπύλες υπολογίστηκαν με τη βοήθεια του Visual Minteq χρησιμοποιώντας για όλα τα υδροξοσύμπλοκα του Cr(III) τις θερμοδυναμικές σταθερές των πρόσφατων δημοσιεύσεων των Rai et al. (2002, 2004). Για τη σταθερά διαλυτότητας K_{sp} χρησιμοποιήθηκαν οι δύο διαφορετικές τιμές $\log K_{sp} = 5,78$ και $4,09$.

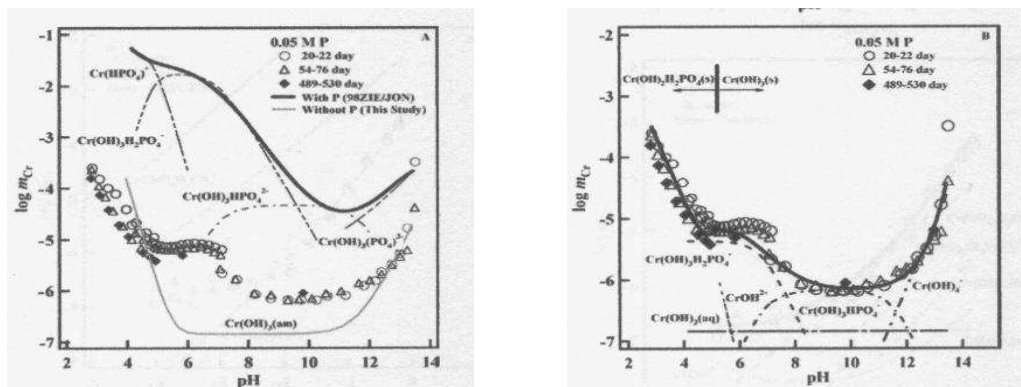


Σχήμα 3.4: Τα πειραματικά δεδομένα και οι θεωρητικά υπολογιζόμενες καμπύλες με βάση τις δύο μελέτες των Rai et al. σχετικά με τη διαλυτότητα του υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3$ στην όξινη περιοχή pH. Στη μελέτη του 1987 η διάρκεια των δοκιμών διαλυτότητας ήταν 6-8 ημέρες και σε αυτή του 2004, 502-557 ημέρες. Οι καμπύλες υπολογίστηκαν με τη βοήθεια του VMinteq χρησιμοποιώντας για όλα τα υδροξοσύμπλοκα του Cr(III) τις θερμοδυναμικές σταθερές των πρόσφατων δημοσιεύσεων των Rai et al. (2002, 2004) και για τη σταθερά διαλυτότητας του $\text{Cr}(\text{OH})_3$ δύο διαφορετικές τιμές $\log K_{sp}=5,78$ και $4,09$.

Η διαλυτότητα του υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3$ σε όλο το εύρος των τιμών pH που διερευνήθηκε από τους Rai et al. παρουσιάζεται στο σχήμα 3.5. Η ίδια ομάδα ερευνητών μελέτησαν τη διαλυτότητα του υδροξειδίου σε διάφορα υδατικά διαλύματα, παρουσία ανθρακικών ιόντων, φωσφωρικών ιόντων, κλπ. Τα συστήματα που εξετάστηκαν ήταν $\text{Cr}(\text{OH})_3 - \text{NaOH}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3 - \text{NaOH} - \text{NaNO}_3$ (Rai et.al., 2002), $\text{Cr}(\text{OH})_3 - \text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{OH}^- - \text{CO}_2 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ (Rai et.al., 2007) και $\text{Cr}(\text{OH})_3 - \text{Na}^+ - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$ (Rai et.al., 2004).

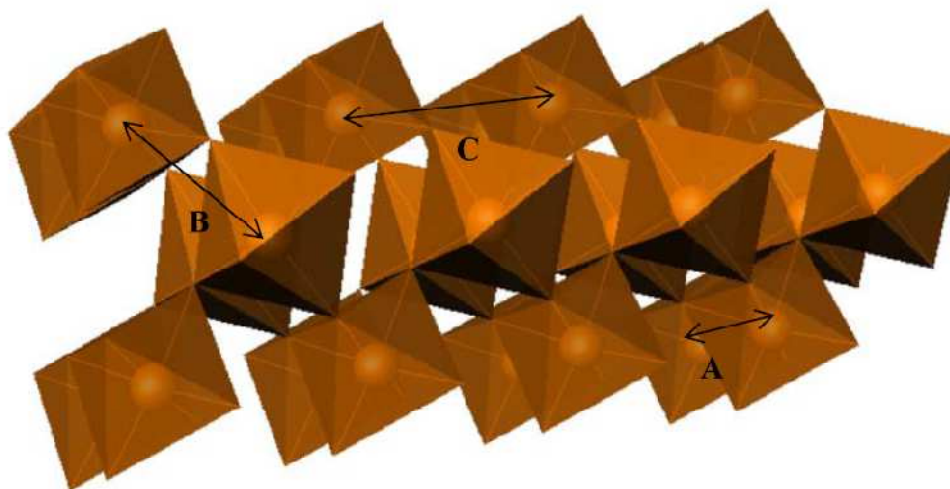


Σχήμα 3.5: Διαλυτότητα του $\text{Cr}(\text{OH})_3$ συναρτήσεως του pH σε συνθήκες υπό- και υπερκορεσμού σε διαλύματα HCl/NaOH (Rai et al., 2004).

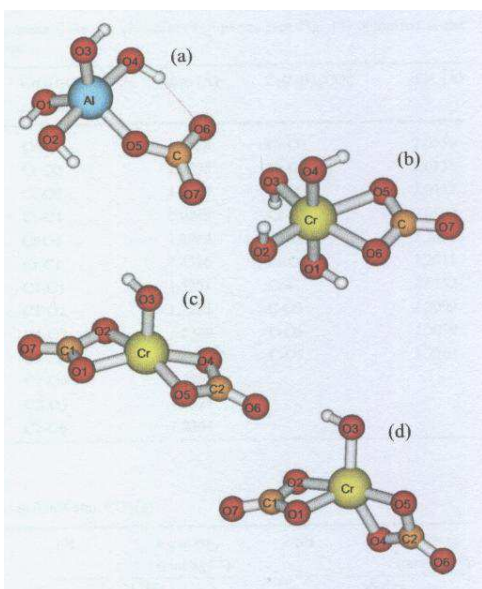


Σχήμα 3.6: Η επίδραση της παρουσίας φωσφωρικών ιόντων στη διαλυτότητα του $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Rai et al., 2004).

Σημειώνεται ότι σε όλες τις μελέτες που πραγματοποιήθηκαν από την ομάδα των Rai et al. (1987, 2002, 2004, 2007), τα υδροξείδια του χρωμίου ήταν άμορφα, όταν εξετάστηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ. Στη πιο πρόσφατη δημοσίευση (Rai et al, 2007), χρησιμοποιήθηκαν προηγμένες τεχνικές χαρακτηρισμού (XAS-XANES-EXAFS) με τις οποίες προσδιορίστηκε η δομή και οι ενδοατομικές αποστάσεις του άμορφου στερεού υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (σχήμα 3.7), αλλά και διαφόρων υδατοδιαλυτών συμπλόκων του χρωμίου (σχήμα 3.8).



Σχήμα 3.7: Σχηματική αναπαράσταση της τοπικής δομής του υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3$ από τους Rai et al. (2007). A = 2.99 Å σύνδεση ακμής μεταξύ οκταέδρων CrO_6 . B = 3,30 Å σύνδεση γωνίας (120°). C = 3,85 Å σύνδεση γωνίας (170°).



Σχήμα 3.7: Στερεοχημική διάταξη υδατοδιαλυτών συμπλόκων του αλουμινίου και του χρωμίου που προέκυψαν από την ανάλυση με την τεχνική EXAFS και κβαντομηχανικούς υπολογισμούς (θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας, Density Functional Theory, DFT) (Rai et.al., 2007).

3.2.3 Προηγούμενες μελέτες στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας

Στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας πραγματοποιήθηκαν δύο προηγούμενες μελέτες που περιελάμβαναν την παρασκευή, τη μελέτη της δομής και τον έλεγχο της διαλυτότητας υδροξειδίων του Cr(III).

Στη πρώτη της Γαϊτανάρου (2009) εφαρμόσθηκε διαδικασία «**επιταχυνόμενης γήρανσης**» του υδροξειδίου του χρωμίου διατηρώντας τον πολφό παρασκευής του υδροξειδίου στους 70°C για 60 περίπου ώρες. Μετά τη διαδικασία γήρανσης, ο πολφός διηθήθηκε, και το στερεό μετά την έκπλυσή του υποβλήθηκε σε **ξήρανση στους 70°C** επί 24 ώρες. Το συγκεκριμένο στερεό:

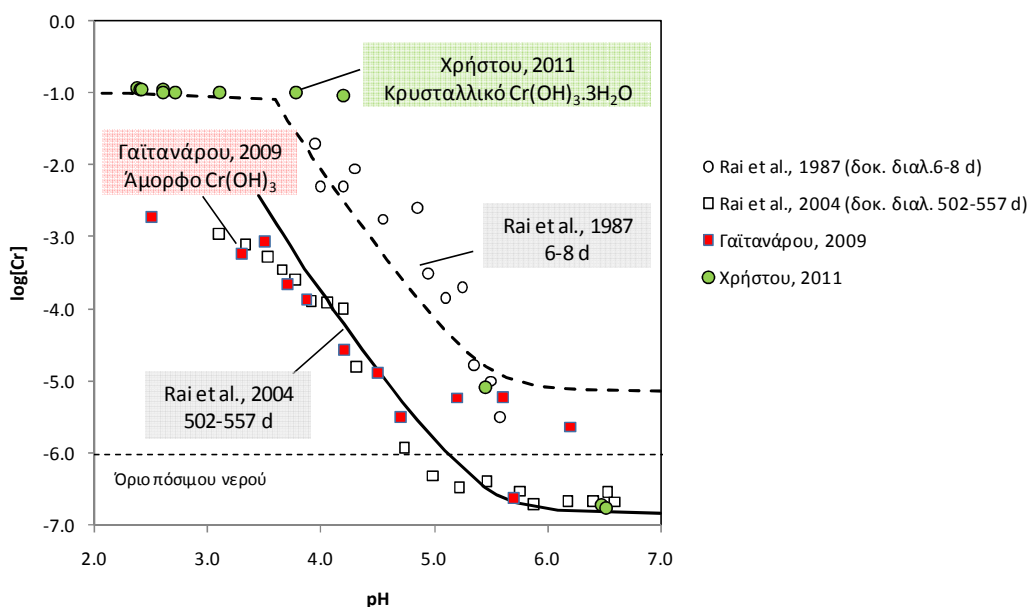
(α) ήταν **άμορφο** κατά την εξέταση με XRD και (β) παρουσίασε **χαμηλή διαλυτότητα στα όξινα pH**, αντίστοιχη των στερεών της μελέτης των Rai et al. (2004) στις δοκιμές διαλυτότητας διάρκειας 502-557 ημερών (Σχ. 3.8).

Σημειώνεται ότι οι δοκιμές διαλυτότητας της Γαϊτανάρου (2009) είχαν διάρκεια 7 ημερών. Φαίνεται δηλαδή ότι η διαδικασία της **επιταχυνόμενης γήρανσης**, και πιθανόν και η **ξήρανση του στερεού στους 70°C**, είχε την ίδια επίπτωση στη σταθερότητα του υδροξειδίου Cr(III) με τη διαδικασία της **φυσικής γήρανσης** στις δοκιμές των Rai et al., δηλαδή της διατήρησης των στερεών σε επαφή με το υδατικό διάλυμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για μεγάλο χρονικό διάστημα. Πρέπει να αναφερθεί ότι στην πειραματική διαδικασία των Rai et al., η καταβύθιση του υδροξειδίου και η κάθε δοκιμή διαλυτότητας γίνεται στον ίδιο φυγοκεντρικό σωλήνα, χωρίς να παρεμβάλλεται διαδικασία διήθησης και ξήρανσης.

Στη δεύτερη μελέτη του Χρήστου (2011) επιχειρήθηκε να αποφευχθούν όλα τα στάδια σχετικά υψηλών θερμοκρασιών κατά την παρασκευή και διαχείριση του υδροξειδίου του Cr(III). Δηλαδή αμέσως μετά την καταβύθιση του υδροξειδίου, έγινε διήθηση του στερεού, απομάκρυνση των ιόντων του μητρικού διαλύματος με διαπίδυση, ακολούθησε και πάλι διήθηση, και τέλος εφαρμόσθηκε η τεχνική της κρυοξήρανσης ή λυοφιλίωσης (freeze drying) για την απομάκρυνση της υγρασίας. Το στερεό που προέκυψε:

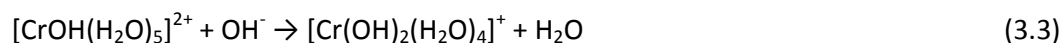
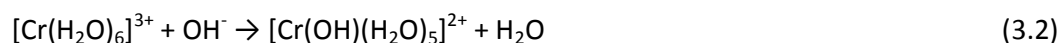
(α) ήταν **κρυσταλλικό** κατά την εξέταση με XRD και από τον συνδυασμό των χαρακτηριστικών του ταυτοποιήθηκε σαν Cr(OH)₃·3H₂O και (β) παρουσίασε **υψηλή διαλυτότητα στην όξινη περιοχή pH**, αντίστοιχη των στερεών της μελέτης των Rai et al. (1987) στις δοκιμές διαλυτότητας διάρκειας 6-8 ημερών (Σχ. 3.8).

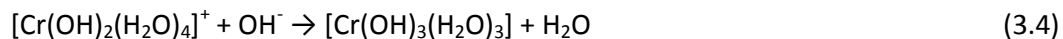
Η συμπεριφορά αυτή των υδροξειδίων του χρωμίου, δηλαδή το γεγονός ότι **η κρυσταλλική δομή είναι ασταθής και εμφανίζει υψηλή διαλυτότητα ενώ η άμορφη διάταξη είναι σταθερή και παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα**, είναι αντίθετη από τη συνηθισμένη συμπεριφορά των υδροξειδίων άλλων μετάλλων. Για παράδειγμα, ο φερρουδρίτης που είναι το άμορφο ή χαμηλής κρυσταλλικότητας υδροξείδιο του Fe(III) είναι πολύ πιο ασταθής σε σύγκριση τα κρυσταλλικά οξει-υδροξείδια του Fe(III) όπως ο γκαϊτίτης, ο λεπιδοκροκίτης, κλπ.



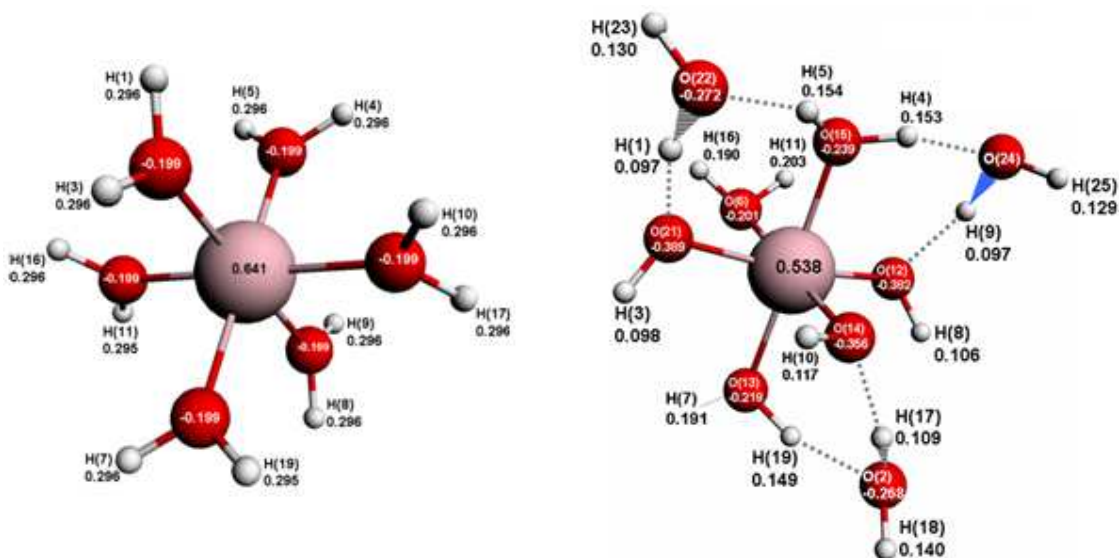
Σχήμα 3.8: Διαλυτότητα υδροξειδίων Cr(III) στην όξινη περιοχή pH. Σύγκριση αποτελεσμάτων Γαϊτανάρου (2009) και Χρήστου (2011), με τις μελέτες Rai et al. (1987, 2004)

Η εργασία του Χρήστου αποτέλεσε την αφετηρία για τη θεωρητική διερεύνηση της δημιουργίας και της πιθανής στερεοδομής του κρυσταλλικού $\text{Cr(OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, με κβαντομηχανικούς υπολογισμούς εφαρμόζοντας τη θεωρία DFT. Τα τρία στάδια της αποπρωτονίωσης που μελετήθηκαν περιγράφονται από τις παρακάτω αντιδράσεις:





Στο σχήμα 3.9 δίνεται η αναπαράσταση της στερεοδομής του αρχικού ενυδατωμένου ιόντος $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ και του προϊόντος $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ του τρίτου σταδίου αποπρωτονίωσης, στην οποία κατέληξε η συγκεκριμένη μελέτη.



Σχήμα 3.9: Στερεοδομή (α) του αρχικού ενυδατωμένου ιόντος $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ και (β) του προϊόντος $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ του τρίτου σταδίου αποπρωτονίωσης. Ροζ χρώμα – άτομα Cr, κόκκινο χρώμα – άτομα O, λευκό χρώμα – άτομα H. Σημειώνεται το υπολογιζόμενο φορτίο (VDD) στα επιμέρους άτομα (G. Antypas et al., 2012, υποβλήθηκε για δημοσίευση στο Journal of Chemical Physics).

3.3 Αντικείμενο της Διπλωματικής Εργασίας

Από την βιβλιογραφική ανασκόπηση των εργασιών που έχουν πραγματοποιηθεί τόσο διεθνώς όσο και στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας προέκυψε το συμπέρασμα ότι παρά τις μακρόχρονες έρευνες σε σχέση με τα υδροξείδια του τρισθενούς χρωμίου, οι συνθήκες δημιουργίας και η σταθερότητα του ένυδρου κρυσταλλικού χρωμίου, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, δεν έχουν μελετηθεί εκτενώς. Η κατανόηση των συνθηκών καταβύθισης και κυρίως η πρόβλεψη της μακροπρόθεσμης σταθερότητας αυτής της κρυσταλλικής φάσης είναι ιδιαίτερα σημαντική από περιβαλλοντική άποψη. Ο σχεδιασμός των εγκαταστάσεων επεξεργασίας χρωμιούχων υδατικών αποβλήτων ή ρυπασμένων υπόγειων νερών έχει στηριχθεί στις ιδιότητες του άμορφου υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (am), το οποίο χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη περιβαλλοντική σταθερότητα. Η ύπαρξη του ασταθούς $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ μπορεί να οδηγήσει σε μη ικανοποιητικό καθαρισμό των νερών, ή στην παραγωγή στερεών αποβλήτων με υψηλή διαλυτότητα χρωμίου.

Για το λόγο αυτό η παρούσα Διπλωματική Εργασία εστιάστηκε στη μελέτη του ένυδρου κρυσταλλικού υδροξειδίου του χρωμίου $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και συγκεκριμένα στην μελέτη της σταθερότητας της δομής του και της διαλυτότητάς του συναρτήσει του χρόνου και του pH της υδατικής φάσης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:

Πειραματικές μέθοδοι

4.1. Παρασκευή και χαρακτηρισμός του αρχικού στερεού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

4.1.1 Πειραματική διαδικασία παρασκευής του υδροξειδίου του Cr(III)

Αντιδραστήρια: Χρησιμοποιήθηκε ένυδρο άλας νιτρικού χρωμίου $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ και KOH τα οποία προμηθευτήκαμε από την εταιρία Sigma.

Διαδικασία: Διαλύονται 40,4g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ σε 500ml απιονισμένο νερό και προστίθεται 330ml KOH 1M μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή pH 7-8. Τα τελευταία 20ml προστίθενται σταγόνα-σταγόνα για να αποφευχθεί η απότομη αύξηση του pH. Εφαρμόζεται ισχυρή ανάδευση για την καλή ανάμιξη του διαλύματος. Κατόπιν γίνεται διαχωρισμός στερεού –υγρού με διήθηση και ακολουθεί απομάκρυνση των ιόντων του μητρικού διαλύματος από το στερεό με την τεχνική της διαπίδυσης.



Εικόνα 4.1: Αρχική παρασκευή διαλύματος νιτρικού χρωμίου



Εικόνα 4.2: Εξουδετέρωση του διαλύματος νιτρικού χρωμίου και τοποθέτηση του πολφού σε σωλήνες διαπίδυσης.

Η διαπίδυση, η μέθοδος που εφαρμόστηκε στο εργαστήριο, αποτελεί μία αποτελεσματική μέθοδο έκπλυσης. Πρόκειται για παρακράτηση του αιωρήματος σε ειδικό σωλήνα που αποτελείται από ειδική μεμβράνη διαπίδυσης και τοποθέτηση του σωλήνα εντός του δοχείου που περιέχει ένα με δύο λίτρα απιονισμένο νερό. Τα ιόντα που περιέχονται στο αιώρημα έχουν την τάση να διαπερνούν τη μεμβράνη διαπίδυσης προς τη πλευρά του αραιού απιονισμένου νερού. Το νερό του δοχείου πρέπει να ανανεώνεται σε τακτά χρονικά διαστήματα, με συχνότητα που καθορίζεται βάσει μετρήσεων αγωγιμότητας. Από τη στιγμή που η τιμή της αγωγιμότητας του νερού προσεγγίσει τη τιμή του καθαρού απιονισμένου, όλη η περίσσεια έχει απομακρυνθεί από το διάλυμα. Η διαπίδυση μπορεί να διαρκέσει μερικές εβδομάδες. Ένα από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι ότι δεν υπάρχει απώλεια δείγματος. Πριν από τη χρήση τους οι σωλήνες τοποθετούνται σε νερό που βράζει περίπου 20 λεπτά.

Αναφέρεται ότι η τάξη τιμών της αγωγιμότητας που μετρήθηκαν στο νερό, μετά το πρώτο 24ώρο ήταν 2-6mS και μετά το πέρας δύο εβδομάδων μετρήθηκε από 3-12 μ S με $1,5 \pm 0,2\mu$ S την τιμή της αγωγιμότητας του απιονισμένου νερού.

Όσον αφορά την ξήρανση η πιο εύκολη μέθοδος είναι η τοποθέτηση σε ξηραντήριο στους 40° C για περίπου 48 ώρες, για ένα δείγμα των 10g. Η θερμοκρασία είναι αρκετά χαμηλή για την αποφυγή αλλαγής των φάσεων, με γνωστές εξαιρέσεις τις περιπτώσεις των φερρουδρίτη και μαγνητίτη. Μετά την ξήρανση το υλικό λειοτριβείται. Για την αποφυγή ενδεχομένων μετασχηματισμών σε θερμοευαίσθητα υλικά, όπως εκτιμάται ότι είναι το υδροξείδιο του Cr(III), είναι προτιμότερη η ξήρανση του υλικού με λυοφιλίωση (freeze drying). Η τεχνική αυτή εφαρμόστηκε και στην συγκεκριμένη εργασία. Από τη μέθοδο αυτή προκύπτει μια χαλαρή σκονη που δεν χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία.



Εικόνα 4.3: Διήθηση του πολφού μετά την απομάκρυνση της περίσσειας του νιτρικού νατρίου με διαπίδυση.

4.1.2 Κοκκομετρική ανάλυση με Laser

Το δείγμα τοποθετήθηκε σε αναλυτή κοκκομετρίας Malvern με λογισμικό Mastersizer ως αραιός πολφός. Προστέθηκε αντικροκιδωτικό μέσο (αντιδραστήριο darvan) και εφαρμόστηκαν υπέρηχοι για τη διασπορά των συσσωματωμάτων. Η μέτρηση έγινε με 14% σκέδαση ενώ η ενέργεια της λυχνίας ήταν περίπου 70keV.

4.1.3 Χημική ανάλυση

Για τον προσδιορισμό της ακριβούς χημικής σύστασης των στερεών, που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, έγινε πλήρης διαλυτοποίηση σε μικρή ποσότητα του κάθε δείγματος και προσδιορισμός της συγκέντρωσης Cr στο διάλυμα. Συγκεκριμένα διαλυτοποιήθηκαν 0,2gr στερεού σε 20ml HCl 6N και στα διαλύματα που προέκυψαν έγινε μέτρηση του χρωμίου με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φλόγας (AAS-flame). Το στερεό διαλυόταν πλήρως, το διάλυμα αραιωνόταν έως 1000 φορές και το Cr_{tot} μετρούνται με συσκευή ατομικής απορρόφησης Perkin Elmer 2100.

4.1.4 Ορυκτολογική ανάλυση με XRD

Το δείγμα (περίπου 0.5g) πακτώνεται σε δειγματοφορέα και η επιφάνεια του επιπεδοποιείται με ύαλο για τη σάρωση. Στη συνέχεια τοποθετείται σε φασματοφωτόμετρο Bruker D8 Focus με λογισμικό EVA όπου και μετράται σύμφωνα με τις εκάστοτε απαιτούμενες συνθήκες.

4.1.5 Θερμιδοβαρυτομετρική ανάλυση (TG)

Το δείγμα (μερικά mg) τοποθετήθηκε σε ειδικό δειγματοφορέα πλατίνας και πραγματοποιήθηκε μέτρηση DTA-TG έως τους 800°C με βήμα 5°C .

4.1.6 Φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας FTIR

10mg δείγματος και 300mg KBr αναμίχθηκαν με λειοτρίβηση σε αχάτινο γουδί και 10mg από το παραπάνω δείγμα αναμίχθηκαν με 300mg KBr(συνολική αραιώση 900 φορές) και το τελικό μίγμα μορφοποιήθηκε σε συσκευή συμπίεσης. Η μέτρηση έγινε σε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους ακτινοβολίας (FTIR) Perkin Elmer με software spectrum 100. Πρετοιμάστηκε επίσης ένα τυφλό δείγμα με 300mg KBr για σύγκριση.

4.2 Δοκιμές Διαλυτότητας

4.2.1 Σκοπός των δοκιμών

Οι δοκιμές διαλυτότητας έγιναν για τον έλεγχο της σταθερότητας των οξειδίων σε διάφορα pH, καθώς και για τη μελέτη των μετασχηματισμών δομής στα αιωρήματα και τις ανάλογες επιπτώσεις στη διαλυτότητα συναρτήσει του χρόνου

Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές δοκιμών:

Δοκιμές 24 ωρών στην περιοχή pH 4-12 με βήμα 0,25 στο 4-6 (9 σημεία) και 1 στο 6-12 (6 σημεία)

Δοκιμές 30 ημερών στην περιοχή pH 4-6 με βήμα 1 και δειγματοληψίες σε 1,7,15,30 ημέρες. Ο ορυκτολογικός χαρακτηρισμός έγινε στο τελικό δείγμα των 30 ημερών.

Δοκιμές 15 ημερών στην περιοχή 6-10 με βήμα 1 και παραλαβή του στερεού στις 15 μέρες.

4.2.2 Υλικά

Οι δοκιμές διαλυτότητας πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα του αδρανούς ηλεκτρολύτη NaNO_3 σε συγκέντρωση 0,1 N. Προτιμήθηκε αυτό το διάλυμα αντί του καθαρού νερού, για να διατηρείται περίπου σταθερή η ιοντική ισχύς του διαλύματος και να μην προκύπτουν μεγάλες διαφοροποιήσεις κατά την προσθήκη οξέος ή βάσεως για τη ρύθμιση του pH στις διαφορές τιμές. Για τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκαν διάλυμα NaOH 0,1N, 1N και 5N, διάλυμα HCl 0,1N, 0,5N.

4.2.3 Εκτέλεση δοκιμών

Για κάθε δοκιμή 1gr στερεού προστίθεται σε 30 ml διαλύματος 0,1 N NaNO_3 , και ρυθμίζεται το pH του στην επιθυμητή τιμή από 4 μέχρι 12, με προσθήκη HCl ή NaOH . Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν με χρήση σύριγγας και μικρόφιλτρων μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0.2 μm . 1ml διηθημένου δείγματος ζυγίζοταν σε ζυγό με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων και αραιωνόταν μέχρις όγκου 10ml. Το διάλυμα αραιωνόταν μέχρι 100 φορές και αναλυόταν με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης φλόγας, και για τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις με φασματοφωτομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS).

Μετά το πέρας της δοκιμής γινόταν μέτρηση του pH του πολφού και το τελικό στερεό μετά το πέρας της δοκιμής διαλυτότητας, παραλαμβάνονταν με διήθηση χρησιμοποιώντας μικρόφιλτρα με διάμετρο οπών 0.45 μm και ξηραίνονταν με λυοφιλίωση. Το λυοφιλιωμένο στερεό αναλυόταν με ακτίνες-X περίθλασης για να προσδιοριστεί η ύπαρξη ή μη κρυσταλλικής φάσης.

Πολύ σημαντικός είναι ο έλεγχος του pH, κατά τη ρύθμιση του στις επιθυμητές τιμές, με την προσθήκη του υδροχλωρίου HCl και του υδροξειδίου του νατρίου NaOH ανάλογα με την τιμή του pH που επιθυμείται. Χρησιμοποιήθηκε υδροχλωρίο σε τρεις συγκεντρώσεις (0,1, 1 και 5 M) και υδροξείδιο του νατρίου σε δύο συγκεντρώσεις (0,1 και 1 M) για την αποφυγή μεγάλης διαφοροποίησης από τον αρχικό όγκο. Έπισης η ρύθμιση του pH είναι αργή και μπορεί να διαρκέσει αρκετές ώρες.

Τα δείγματα με το διάλυμα τοποθετούνται για ανάδευση, σε σταθερή θερμοκρασία για 24 ώρες, 7, 15 ή 30 ημέρες. Κατά τη δειγματοληψία γίνεται προσεκτική μέτρηση του τελικού pH κάθε δείγματος. Στη συνέχεια λαμβάνεται δείγμα αιρήματος με χρήση σύριγγας, και γίνεται διήθηση με μικροφίλτρα σύριγγας 0.2μm (χωρίς παραλαβή στερεού). Στο διάλυμα αυτό γίνεται ανάλυση για την ολική συγκέντρωση του Cr, με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS) ή ICP-MS όταν οι συγκεντρώσεις είναι χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης της Ατομικής Απορρόφησης.

Μετά το τέλος της δοκιμής διαλυτότητας, γίνεται διαχωρισμός του στερεού με διήθηση και ξήρανση του στερεού με λυοφιλίωση.



Εικόνα 4.4: (α) Ρύθμιση του pH του πολφού στην επιθυμητή τιμή. (β) Δειγματοληψία με σύριγγα και μικροφίλτρο σύριγγας σε ογκομετρική φιάλη των 10ml.



Εικόνα 4.5: (α) Παραλαβή του στερεού με διήθηση. (β). Μορφή του στερεού μετά την ξήρανση με λυοφιλίωση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5:

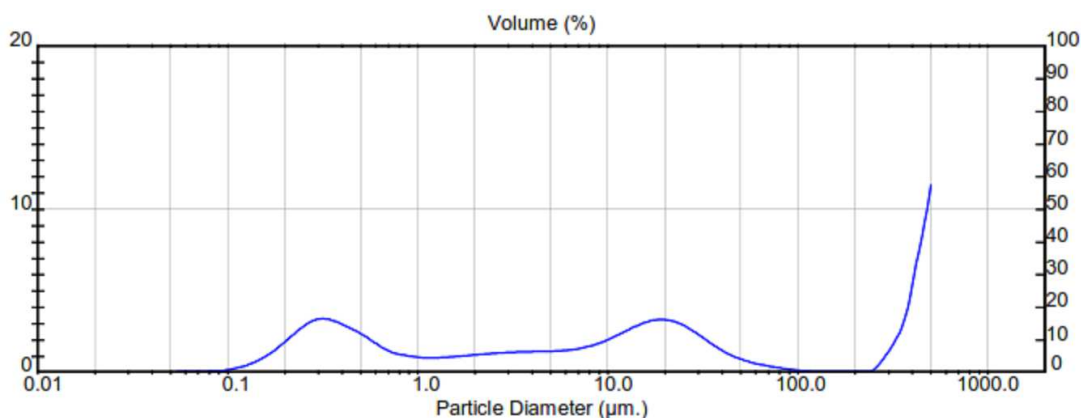
Παρασκευή και χαρακτηρισμός του υδροξειδίου

5.1 Παρασκευή του υδροξειδίου

Παρήχθησαν συνολικά περίπου 60 g στερεού με χρώμα σκούρο πράσινο, από τα οποία τα 5 gr χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό και τα υπόλοιπα για τις δοκιμές διαλυτότητας.

5.2 Κοκκομετρική ανάλυση

Η γραφική παράσταση της κοκκομετρικής κατανομής που προέκυψε από την ανάλυση Laser δίνεται στο σχήμα 5.1. Όπως φαίνεται στο σχήμα πρόκειται για υλικό διπλής κοκκομετρίας. Συγκεκριμένα το υλικό φαίνεται να περιέχει ένα κλάσμα με μέγεθος κόκκων 0,5μm ενώ υπάρχει και ένα μεγαλύτερο με μέσο μέγεθος κόκκων τα 50μm. Το υπολογιζόμενο μέσο μέγεθος κόκκων D_{50} , ως προς τον όγκο των σωματιδίων, με βάση τη συνολική κοκκομετρική ανάλυση, είναι τα 13,0 μm.



Σχήμα 5.1: Γραφική παράσταση της κοκκομετρικής κατανομής του υλικού.

5.3 Χημική ανάλυση

Με βάση τη χημική ανάλυση η περιεκτικότητα του στερεού σε Cr αντιστοιχεί σε 31,5%. Θεωρώντας το μοριακό τύπο $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ υπολογίζεται ότι $x=9.9$. Αν θεωρήσουμε την ένωση $Cr(OH)_3 \cdot xH_2O$, η μοριακή αναλογία των κρυσταλλικών νερών υπολογίζεται ως $x=3,45$, αρκετά κοντά στη θεωρητική τιμή $x=3,0$.

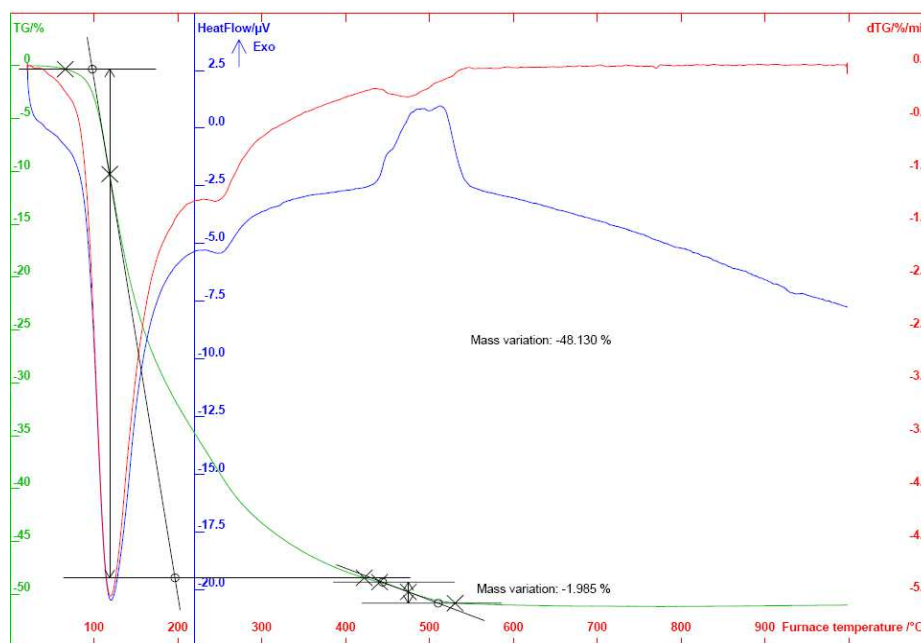
5.4 Διαφορική θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (DTA-TG)

Το διάγραμμα της διαφορικής θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης δίνεται στο σχήμα 5.2. Όπως φαίνεται από το σχήμα, η συνολική απώλεια βάρους κατά τη θέρμανση του υλικού μέχρι τους 800°C είναι 50,1%. Η απώλεια αυτή σχετίζεται με το βάρος των κρυσταλλικών μορίων H₂O, καθώς και με τα μόρια νερού που αντιστοιχούν στα υδροξύλια. Αν θεωρήσουμε ότι η συνολική απώλεια βάρους περιγράφεται από την αντίδραση διάσπασης:

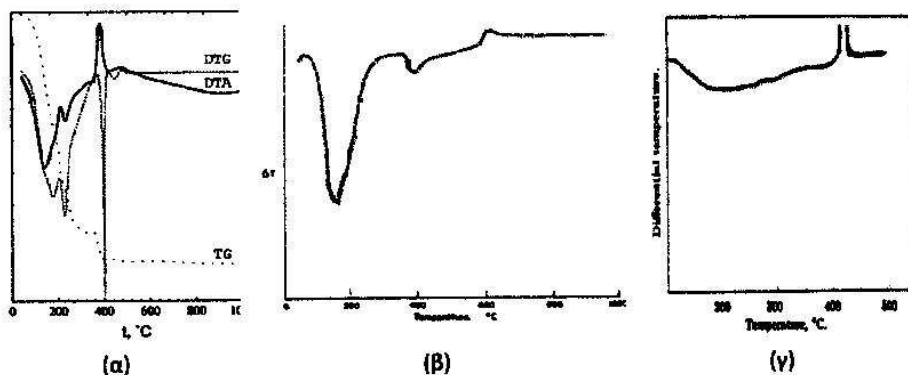


τότε το x υπολογίζεται x=2,7, που είναι τιμή κοντά σε αυτή που υπολογίστηκε από τη χημική ανάλυση.

Στην περιοχή 450-550°C παρουσιάζεται μια εξώθερμη κορυφή, η οποία σχετίζεται είτε με κάποιο μετασχηματισμό φάσεως, είτε με την έκλυση ενέργειας λόγω συνένωσης σωματιδίων νανοκλίμακας σε μεγαλύτερου μεγέθους κόκκους. Στο σχήμα 5.3 παρουσιάζονται διαγράμματα DTA-TGA υδροξειδίων του Cr(III) που λήφθηκαν από άλλους ερευνητές στο παρελθόν και όπου παρατηρούνται ανάλογα ενδόθερμα και εξώθερμα φαινόμενα στις ίδιες θερμοκρασιακές περιοχές (Korlyovich et.al., 2003, Qureshi et.al., 1972, Laubengayer&McCune, 1952).



Σχήμα 5.2: Το διάγραμμα της διαφορικής θερμικής βαρυτομετρικής ανάλυσης για το στερεό Cr(OH)₃·x H₂O.



Σχήμα 5.3: Διαγράμματα DTA-TG για το $\text{Cr}(\text{OH})_3$ από τη διεθνή βιβλιογραφία (α) Korylovich et.al. (2003), (β) DTA, Qureshi et.al. (1972), (γ) DTA, Laubengayer & McCune (1952)

Οι Korylovich et.al. (2003) αναφέρουν ότι το υδροξείδιο που μελέτησαν ήταν αρχικά άμορφο και από την καμπύλη DTG προσδιόρισαν ότι η συνολική απώλεια βάρους αντιστοιχεί σε 8 μόρια νερού δηλαδή $x=2,5$. Παρατήρησαν επίσης ότι η απώλεια νερού πραγματοποιείται σε τρία στάδια:

Στην θερμοκρασιακή περιοχή 60-210°C (ενδόθερμη κορυφή στους 140°C) απομακρύνονται τα 5 πρώτα μόρια νερού.

Στην θερμοκρασιακή περιοχή 210-365°C (ενδόθερμη κορυφή στους 230°C) αποβάλλονται άλλα δύο μόρια και

Το τελευταίο μόριο νερού αποβάλλεται στην περιοχή 365-415°C.

Οι παραπάνω ερευνητές περιέγραψαν το στάδιο (ii) με την αντίδραση:



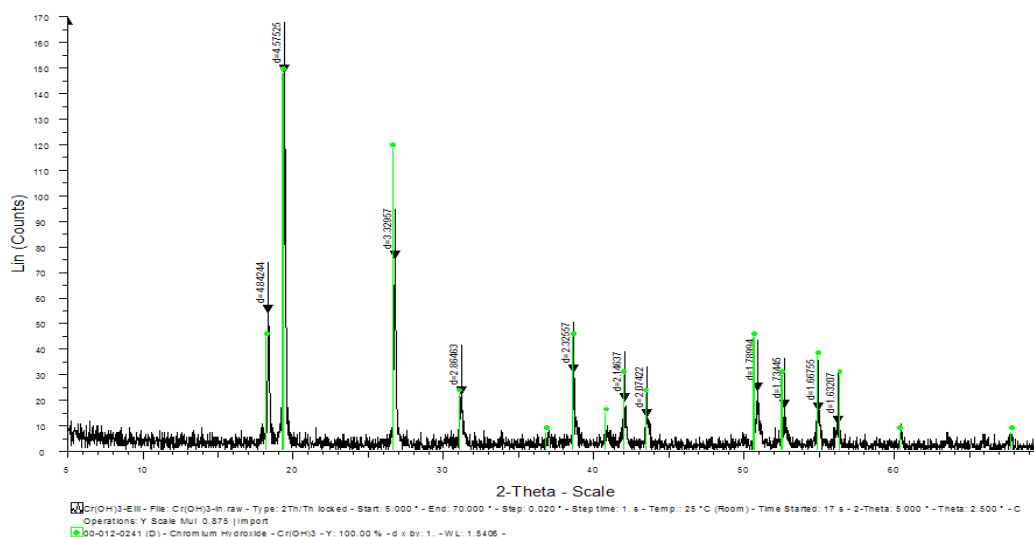
η οποία περιγράφει τη μερική αφυδροξυλίωση που αντιστοιχεί σε δύο μόρια νερού.

Στους 385°C εμφανίζεται και η εξώθερμη κορυφή που εμφανίζεται και στο διάγραμμα της παρούσας εργασίας, η οποία σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές αποδίδεται στη μετατροπή του άμορφου υλικού σε κρυσταλλικό εξαγωνικό Cr_2O_3 το οποίο αντιστοιχεί στο ορυκτό εσκολαΐτη.

Ανάλογη μορφή παρουσιάζουν και τα φάσματα (β) και (γ) του σχήματος 5.3. Το στερεό των Qureshi et.al. (1972) αναφέρεται ότι ήταν άμορφο, ενώ των Laubengayer & McCune (1952) κρυσταλλικό. Η απότομη έκλυση θερμότητας στο φάσμα των Laubengayer & McCune αποδόθηκε στη μείωση της επιφανειακής ενέργειας λόγω συνένωσης νανοσωματιδίων σε μεγαλύτερους κόκκους.

5.5 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD)

Η ανάλυση του υδροξειδίου του Cr(III) με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ έδειξε ότι πρόκειται για κρυσταλλικό υλικό, με σχετικά χαμηλή όμως ένταση κορυφών. Ενδέχεται δηλαδή να περιέχει και ποσοστό άμορφου υλικού. Η κρυσταλλική φάση που ταυτοποιήθηκε με τη βοήθεια της βάσης δεδομένων του οργάνου ήταν το κρυσταλλικό $\text{Cr}(\text{OH})_3$ με κορυφές όπως αυτές που φαίνονται στο διάγραμμα. Σε άλλες βάσεις δεδομένων οι ίδιες κορυφές αποδίδονται στην ένωση $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ την οποία αναφέρουν και οι Ziemniak et.al., 1998, υποστηρίζοντας πως είναι λάθος να θεωρείται ως $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Η διαφορά στη βάση δεδομένων του οργάνου αφορά στην κορυφή με $d=2.864 \text{ \AA}$, η οποία ταυτοποιείται στην περίπτωση του $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ενώ δεν υπάρχει καθόλου στα δεδομένα του ενυδρου υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



Σχήμα 5.4: Το φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ για το στερεό της καταβύθισης.

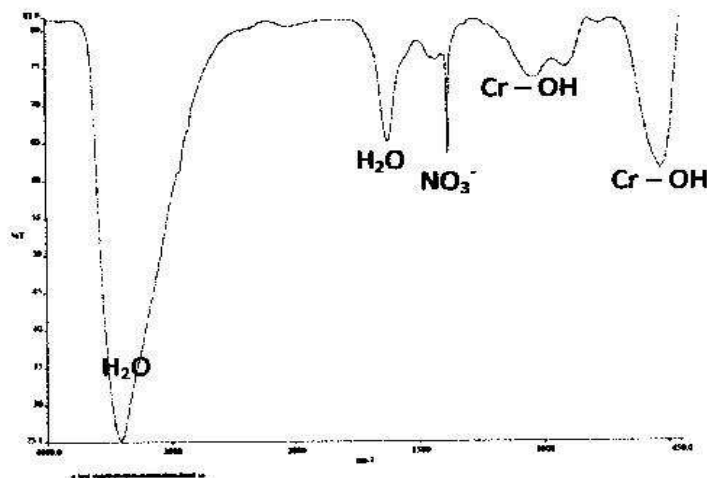
Οι αναλύσεις του στερεού έδειξαν ότι η ένωση που καταβυθίστηκε ταιριάζει περισσότερο ως μοριακός τύπος με την $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Συγκεκριμένα η μοριακή αναλογία των κρυσταλλικών νερών x υπολογίζεται σε $x=3,45$ με βάση την περιεκτικότητα σε Cr και $x=2,7$ με βάση τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση. Αντίστοιχα χαρακτηριστικά είχε το στερεό που παρασκευάστηκε από τον Χρήστου (2011) στο πλαίσιο της μεταπτυχιακής του εργασίας. Δηλαδή η σύσταση του στερεού αντιστοιχούσε σε χημικό τύπο $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 2,7 \text{ H}_2\text{O}$ και κατά την εξέταση με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, έδωσε το ίδιο ακτινοδιάγραμμα. Σημειώνεται ότι ο Χρήστου χρησιμοποίησε την ίδια πειραματική διαδικασία παρασκευής του υδροξειδίου, και κυρίως εφάρμοσε τη μέθοδο της κρυοξήρανσης για την απομάκρυνση της φυσικής υγρασίας, έτσι ώστε να αποφευχθούν ενδεχόμενοι μετασχηματισμοί δομής του θερμοευαίσθητου αυτού υλικού. Η επαναληψιμότητα

των αποτελεσμάτων στις διαδοχικές εργασίες ενισχύει την πεποίθηση ότι το υδροξείδιο που παρασκευάστηκε αντιστοιχεί στον τύπο $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

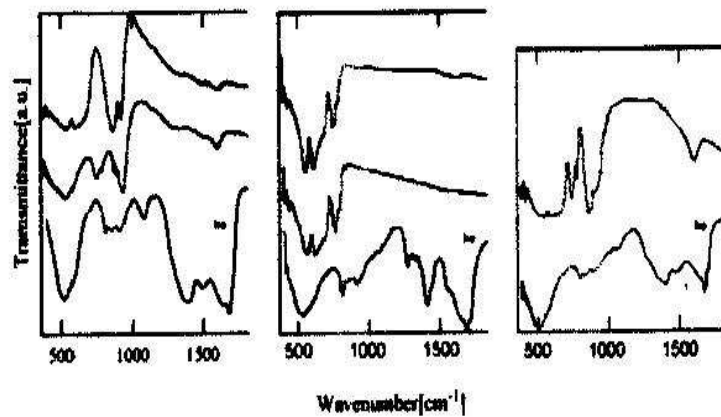
Ο συγκεκριμένος μοριακός τύπος έχει προταθεί και από άλλους ερευνητές στο παρελθόν ως η πιθανή κρυσταλλική φάση υδροξειδίου του χρωμίου που σχηματίζεται σε συνθήκες περιβάλλοντος (Giovanoli et.al., 1973, Ziemniak et.al., 1998), δεν υπάρχει όμως ταυτόχρονη μελέτη της δομής και της διαλυτότητας της συγκεκριμένης ένωσης στις παραπάνω μελέτες.

5.6 Φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (FTIR)

Στο σχήμα 5.5 δίνεται το φάσμα FTIR για το στερεό $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Στο διάγραμμα φαίνονται οι κορυφές H-OH του κρυσταλλικού νερού που εμφανίζονται στην περιοχή των 3500 και 1600 cm^{-1} και των νιτρικών στην περιοχή των 1400 cm^{-1} . Επίσης στην βιβλιογραφία (Κεσίσογλου κ.α., 2006, El-Sheikh et al 2009) αναφέρεται ότι οι κορυφές στα 450 και 1050 cm^{-1} οφείλονται στις ταλαντώσεις των δεσμών Cr-OH.



Σχήμα 5.5: Το διάγραμμα υπέρυθρης ακτινοβολίας για το υδροξείδιο του χρωμίου.



Σχήμα 5.6: FTIR για τα οξείδια και τα υδροξείδια του Cr(III) από τους El-Sheikh et al., (2009). Οι καμπύλες με το σύμβολο ho αφορούν σε άμορφα υδροξείδια, ενώ οι υπόλοιπες σε οξείδια που προέκυψαν έπειτα από θερμική κατεργασία των αντίστοιχων υδροξειδίων στους 400-600°C.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6:

Αποτελέσματα δοκιμών διαλυτότητας

6.1 Δοκιμές 24 ωρών

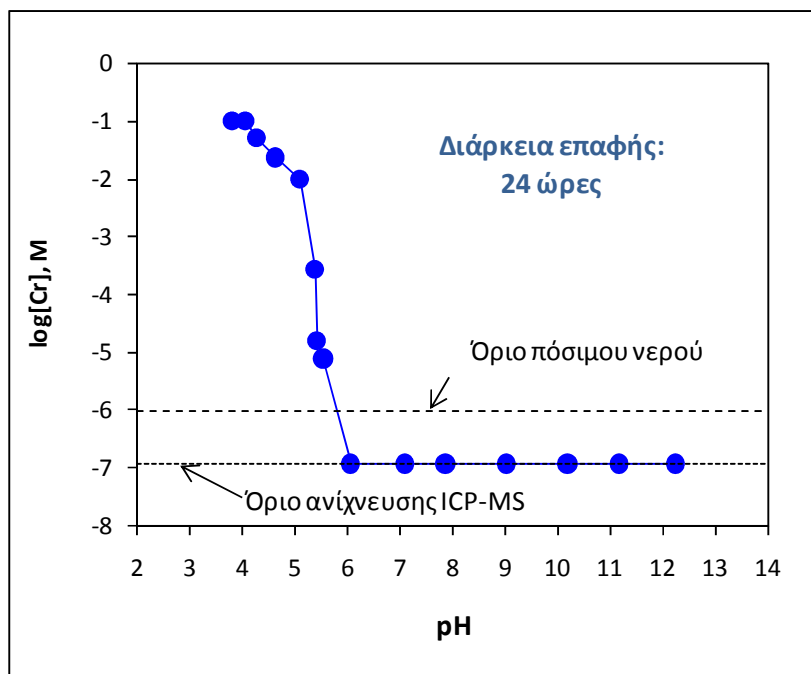
Στον Πίνακα 6.1 δίνονται οι αρχικές και τελικές τιμές του pH και οι συγκεντρώσεις του Cr στο διάλυμα στις δοκιμές των 24 ωρών. Οι τιμές της διαλυτότητας συναρτήσει του pH των 24 ωρών παρουσιάζονται στο σχήμα 6.1.

Πίνακας 6.1. Αρχικές και τελικές τιμές του pH και συγκεντρώσεις του Cr στο διάλυμα στις δοκιμές των 24 ωρών.

Αρχικό pH	Τελικό pH (24h)	Cr (mg/l)	Cr (mmol/l)
4	3,84	5240	100,8
4,25	4,08	5160	99,23
4,5	4,29	2570	49,42
4,75	4,66	1180	22,69
5	5,12	500	9,62
5,25	5,4	14	0,26923
5,5	5,44	0.82	0,01577
5,75	5,56	0.40	0,00769
6	6,09	<0,0061	<0,00012
7	7,11	<0,0061	<0,00012
8	7,89	<0,0061	<0,00012
9	9,05	<0,0061	<0,00012
10	10,21	<0,0061	<0,00012
11	11,18	<0,0061	<0,00012
12	12,26	<0,0061	<0,00012

Η ολίσθηση από την αρχική τιμή του pH στον τελικό πολφό ήταν μεγαλύτερη για τις χαμηλότερες τιμές pH στις οποίες και παρουσιάζεται η μεγαλύτερη τιμή διαλυτότητας. Από το pH 6 και μετά η συγκέντρωση του διαλυτού χρωμίου ήταν κάτω από το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο του πόσιμου νερού (50 $\mu\text{g/l}$ ή $\sim 10^{-6}$ mol/l) και μικρότερη του ορίου ανίχνευσης (6,1 $\mu\text{g/l}$) της μεθόδου (ICP-MS) και αυτό παρατηρείται μέχρι και τους περισσότερο αλκαλικούς πολφούς με pH 11 και 12. Σημειώνεται ότι οι Rai et al. (2004), οι οποίοι μελέτησαν το $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (am), βρήκαν ότι η διαλυτότητά του αυξάνεται σε pH μεγαλύτερα του 10 (σχήμα 3.5). Πρέπει βέβαια να αναφερθεί

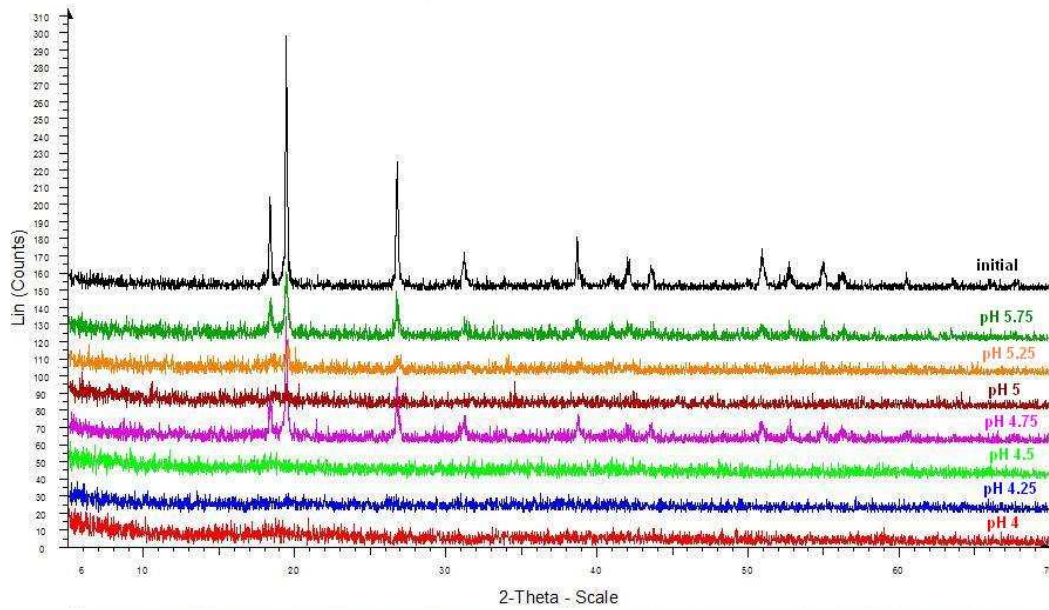
ότι οι δοκιμές των Rai et al. στα αλκαλικά pH είχαν διάρκεια 23-90 ημερών, ενώ οι συγκεκριμένες δοκιμές διήρκησαν μόνον 1 ημέρα.



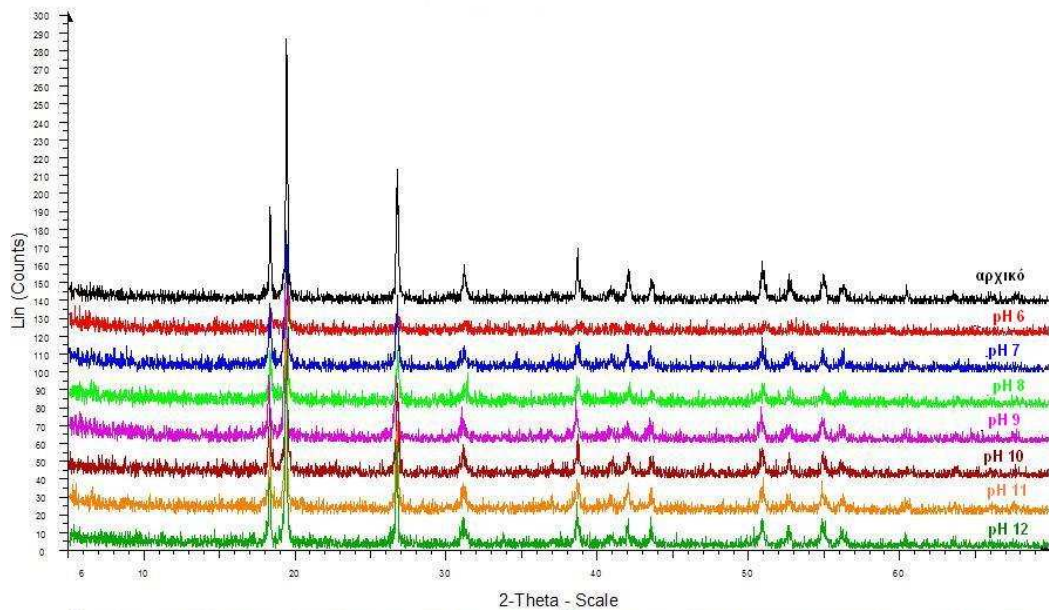
Σχήμα 6.1: Διαλυτότητα του $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε διάφορες τιμές pH μεταξύ 4 και 12 στις δοκιμές διάρκειας 24 ωρών. Αναλογία στερεού/υδατικού διαλύματος 1g/30 ml, ($\text{Cr}^{(\text{III})} \sim 0,12 \text{ mol/l}$), θερμοκρασία 25°C.

Η ανάλυση των στερών με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ έδειξε (σχήμα 6.2 α και 6.2 β) ότι στις χαμηλές τιμές pH, μέχρι και την τιμή 4,5, τα στερεά που προκύπτουν μετά τις δοκιμές διαλυτότητας είναι άμορφα, πράγμα που σημαίνει ότι η κρυσταλλική φάση $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ διαλυτοποιείται πλήρως και επανακαταβυθίζεται ή μετασχηματίζεται στο αντίστοιχο άμορφο $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$. Από την τιμή pH 4.75 και μετά, όπου η διαλυτότητα μειώνεται σημαντικά, στο στερεό ανιχνεύεται η κρυσταλλική φάση, μέχρι και το pH 12. Δηλαδή η κρυσταλλική δομή του στερεού δεν φαίνεται να επηρεάζεται στις ουδέτερες και αλκαλικές περιοχές.

Στα όξινα pH και μέχρι το pH 6 η ένταση των κορυφών του κρυσταλλικού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ αυξάνεται καθώς μειώνεται η διαλυτότητα με εξαίρεση το δείγμα 4.75 όπου η κρυσταλλικότητα του στερεού δεν φαίνεται να επηρεάζεται. Επειδή οι τιμές pH όπου έγιναν οι δοκιμές είναι παραπλήσιες και η ολίσθηση κατά τη δοκιμή κοντά στις 0,2 μονάδες pH είναι πιθανό να παρατηρηθούν κάποιες αναντιστοιχίες στη σχέση μεταξύ της κρυσταλλικότητας και της διαλυτότητας, ειδικά με τη μέθοδο XRD, η οποία δεν είναι ποσοτική.



Σχήμα 6.2α: Τα φάσματα της περίθλασης ακτίνων-Χ για τα στερεά που προέκυψαν μετά τις δοκιμές διαλυτότητας των 24 ωρών στην περιοχή pH 4-5.75.



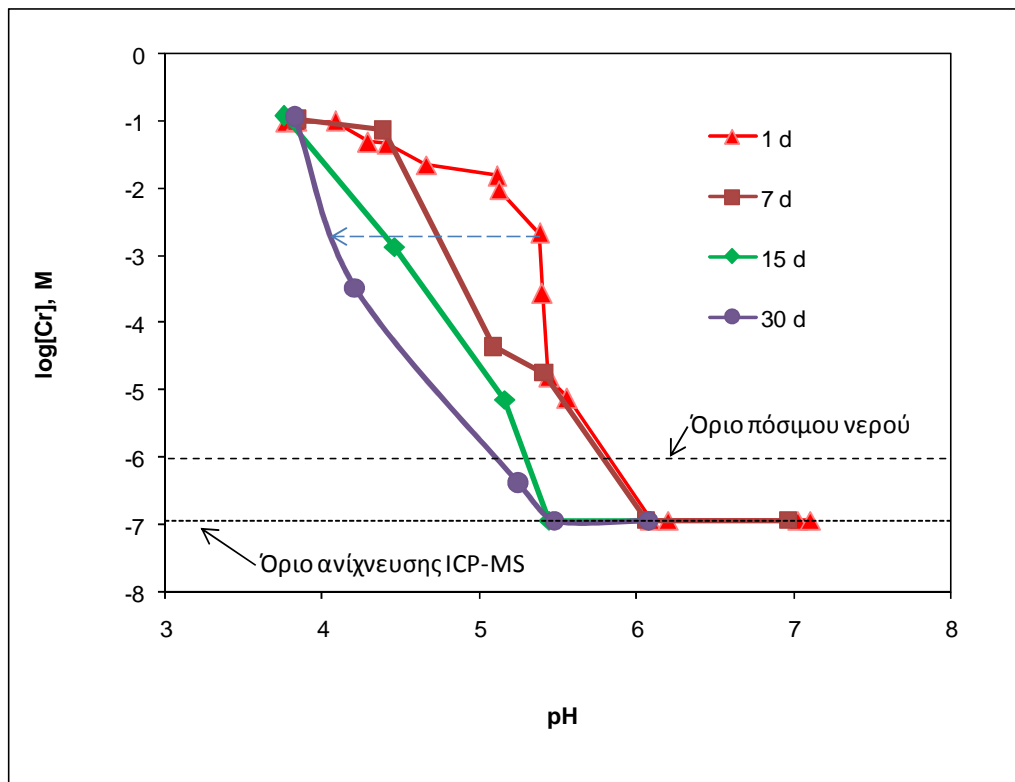
Σχήμα 6.2β: Τα φάσματα της περίθλασης ακτίνων-Χ για τα στερεά που προέκυψαν μετά τις δοκιμές διαλυτότητας των 24 ωρών στην περιοχή pH 6-12.

6.2 Επίδραση του χρόνου επαφής στερεού/υδατικού διαλύματος στη διαλυτότητα του υδροξειδίου

Η μελέτη της επίδρασης του χρόνου εστιάσθηκε στα όξινα και ουδέτερα pH, όπου οι δοκιμές διαλυτότητας των 24 ωρών έδειξαν τις μεγαλύτερες διαφοροποιήσεις ως προς τη διαλυτότητα του στερεού. Στο σχήμα 6.3 δίνονται οι τιμές διαλυτότητας που προέκυψαν για διαφορετικά χρονικά διαστήματα επαφής του στερεού με το υδατικό διάλυμα συναρτήσει του pH.

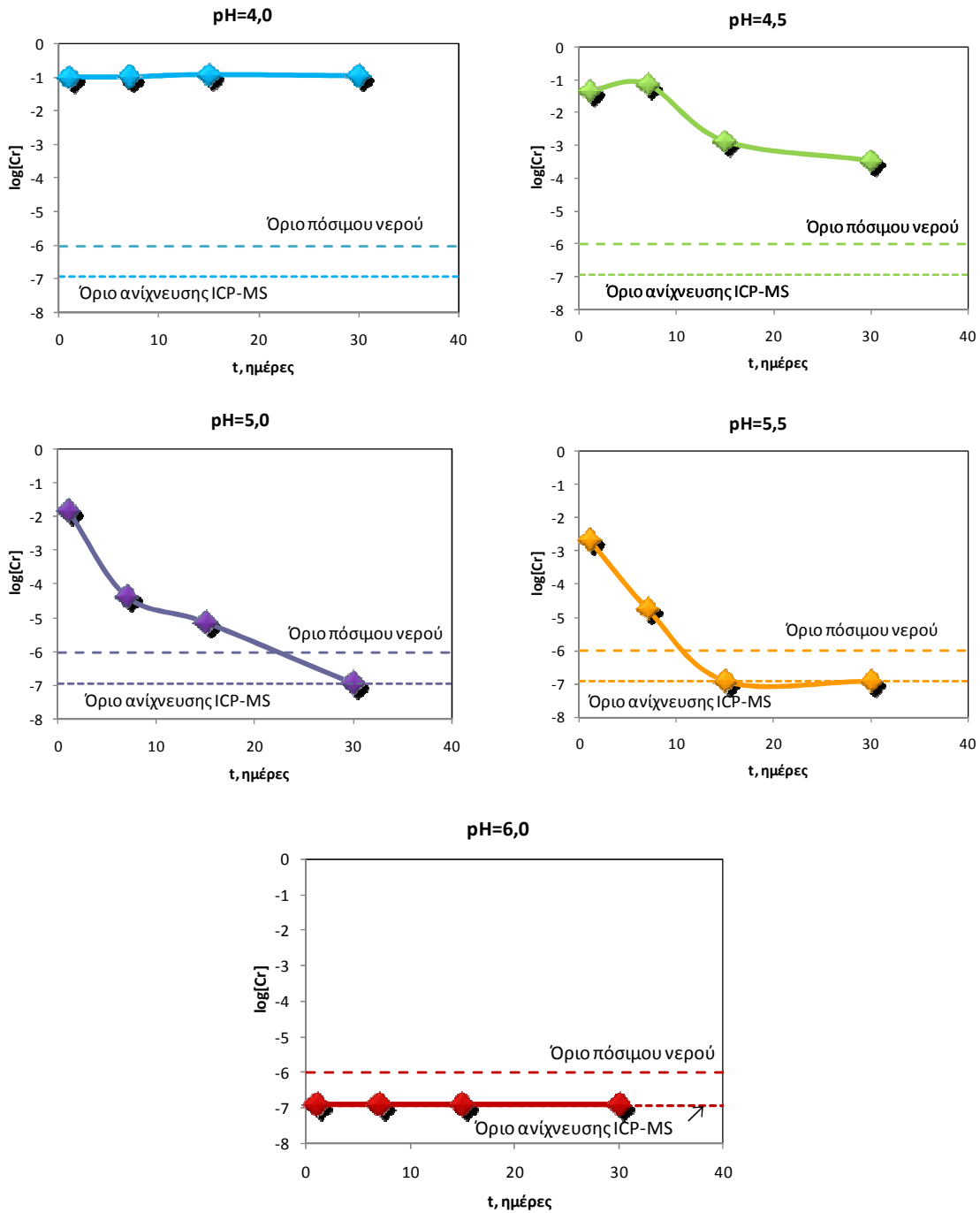
Όπως φαίνεται στο σχήμα, κατά την αύξηση του χρόνου επαφής από 1 ημέρα σε 7, 15 και 30 ημέρες, παρατηρείται μια παράλληλη μετατόπιση της καμπύλης διαλυτότητας προς τα πιο όξινα pH. Για παράδειγμα, στις 24 ώρες μετρήθηκαν 110 mg/l Cr σε pH 5,4. Σε 30 ημέρες αντίστοιχη συγκέντρωση παρατηρείται μόνον σε pH περίπου 4,0-4,2.

Παρατηρείται επίσης στο σχήμα 6.3 ότι, εάν το στερεό βρίσκεται σε επαφή με νερά που έχουν pH μεταξύ 5,5 και 6,0, απαιτείται χρόνος μεγαλύτερος των 15 ημερών για να επιτευχθεί μείωση της διαλυτότητας κάτω από το όριο πόσιμου νερού (50 µg/l).



Σχήμα 6.3: Επίπτωση της διάρκειας των δοκιμών διαλυτότητας, από 1 έως 30 ημέρες, στις συγκεντρώσεις του Cr στην υδατική φάση σε pH 4 έως 7.

Στο σχήμα 6.4 δίνονται οι τιμές διαλυτότητας για στην ίδια τιμή pH συναρτήσει του χρόνου. Στο σχήμα αυτό φαίνεται ότι η διαλυτότητα του υδροξειδίου στο pH=4 είναι σταθερά υψηλή, ανεξάρτητα με το χρόνο επαφής υδροξειδίου – διαλύματος.



Σχήμα 6.4: Μεταβολή της διαλυτότητας του υδροξειδίου του χρωμίου που εξετάζεται σε συγκεκριμένες τιμές pH συναρτήσει του χρόνου.

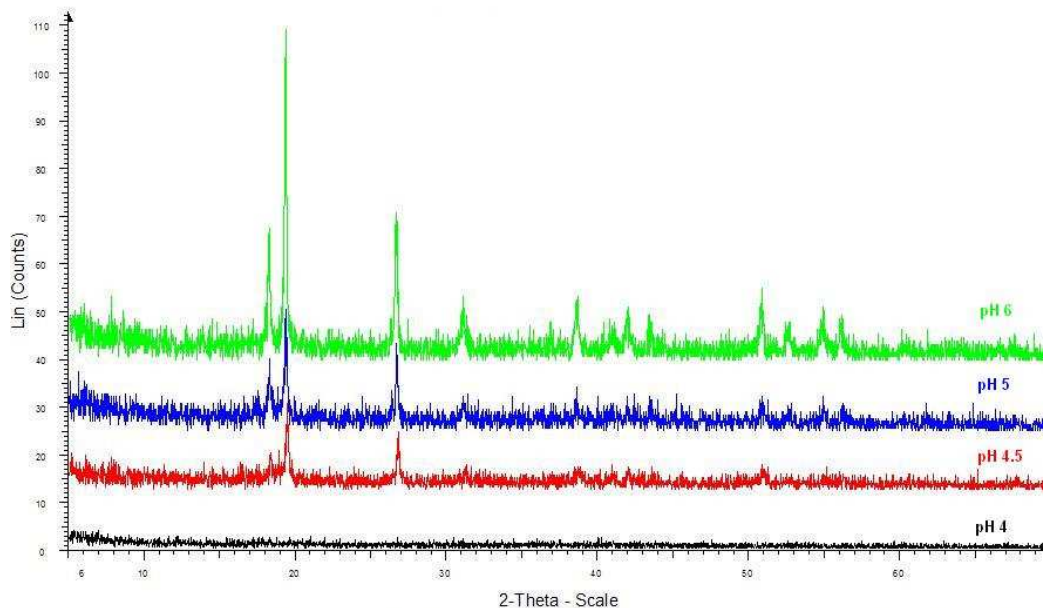
Στην περίπτωση του pH 4,5, η διαλυτότητα φαίνεται να μειώνεται μετά από τις 7 ημέρες, αλλά παραμένει πολύ υψηλότερη από το όριο πόσιμου νερού μέχρι και τις 30 ημέρες. Στα pH 5,0 και 5,5 η μείωση της διαλυτότητας κάτω από τα 50 µg/l παρατηρείται μετά από τις 15 και τις 24 ημέρες αντίστοιχα. Στο pH 6 η διαλυτότητα είναι από τις πρώτες 24 ώρες πολύ χαμηλή, δηλαδή κάτω από το όριο ανίχνευσης των 50 µg/l της αναλυτικής μεθόδου ICP-MS.

6.3 Επίδραση του χρόνου επαφής στερεού/υδατικού διαλύματος στη δομή του υδροξειδίου

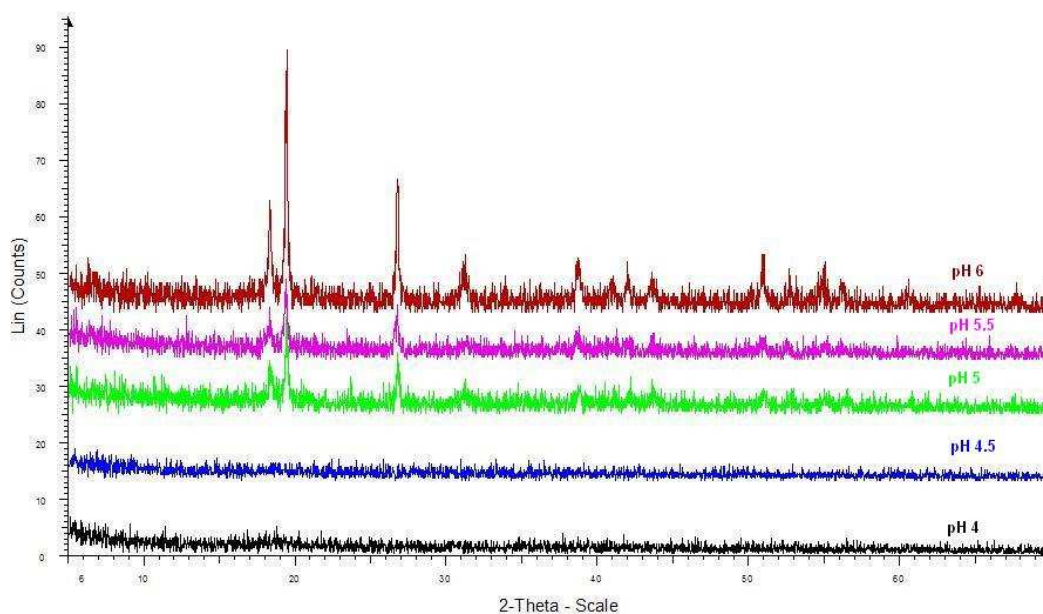
Η επίπτωση του χρόνου επαφής, σε συνδυασμό με το pH, στην κρυσταλλικότητα του υδροξειδίου φαίνεται στα διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, που παρουσιάζονται στα σχήματα 6.5 και 6.6 για τις 15 και 30 ημέρες αντίστοιχα. Τα διαγράμματα των 24 ωρών έχουν δοθεί στο σχήμα 6.2.

Σε pH 4 παρελήφθη πολύ μικρή ποσότητα στερεού σε όλους τους χρόνους επαφής (1, 15 και 30 ημέρες) και ήταν σε όλες τις περιπτώσεις άμορφο. Από την αρχική αναλογία στερεού-διαλύματος (1 g στα 30 ml) και τις συγκεντρώσεις Cr που μετρήθηκαν στο διάλυμα, υπολογίζεται ότι βρίσκεται στο διάλυμα περίπου το 50% της συνολικής ποσότητας του Cr. Υπάρχουν δύο ενδεχόμενα: (α) να διαλυτοποιήθηκε όλο το κρυσταλλικό $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και να καταβυθίστηκε άμορφο ή (β) η ποσότητα του κρυσταλλικού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ που δεν διαλυτοποιήθηκε να μετασχηματίστηκε σε άμορφο υδροξείδιο σε χρόνο μικρότερο της 1 ημέρας. Πιθανότερο είναι το πρώτο ενδεχόμενο διότι η καταβύθιση μιας ένωσης από ένα ισχυρά υπέρκορο διάλυμα είναι μια δράση ταχύτερη σε σύγκριση με τους μετασχηματισμούς δομής των στερεών, ειδικά σε θερμοκρασιακές συνθήκες περιβάλλοντος.

Σε pH 4,5, στις 24 ώρες παραλήφθηκε άμορφο στερεό (σχ. 6.2α). Στις 15 ημέρες διακρίνονται ορισμένες από τις κορυφές του κρυσταλλικού στερεού, αν και με μειωμένη ένταση (σχ. 6.5). Τέλος, στις 30 ημέρες το στερεό είναι τελείως άμορφο (σχ. 6.6). Στις δοκιμές με αυτό το αρχικό pH, παρατηρήθηκε και πολύ σημαντική διολίσθηση της τιμής του pH κατά τη διάρκεια των δοκιμών. Οι τελικές τιμές pH ήταν 4,29 στις 24 ώρες, 4,38 στις 15 ημέρες και 4,21 στις 30 ημέρες. Αυτές οι διαφορές είναι σημαντικές στην συγκεκριμένη περιοχή pH και επηρεάζουν τόσο τη διαλυτότητα (σχ. 6.3) όσο και την τελική δομή του στερεού (σχ. 6.5, 6.6).



Σχήμα 6.5: Τα φάσματα της περίθλασης ακτίνων-Χ για τα στερεά που προέκυψαν μετά τις δοκιμές διαλυτότητας των 15 ημερών στην περιοχή pH 4-6.



Σχήμα 6.6: Τα φάσματα της περίθλασης ακτίνων-Χ για τα στερεά που προέκυψαν μετά τις δοκιμές διαλυτότητας των 30 ημερών στην περιοχή pH 4-6.

6.4 Σύγκριση με προηγούμενες μελέτες και θερμοδυναμικά δεδομένα

Τα θερμοδυναμικά δεδομένα από τις μελέτες των Rai et al. (1987, 2002, 2004) που περιγράφουν τις αντιδράσεις υδρόλυσης του Cr(III) και την καταβύθιση του υδροξειδίου του χρωμίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2α. Έχουν περιληφθεί στον Πίνακα δύο τιμές της σταθεράς διαλυτότητας του υδροξειδίου (αντιδράσεις 6 και 6α). Η μια τιμή $\log K_{sp}=4,09$ αντιστοιχεί στα πιο πρόσφατα αποτελέσματα (Rai et al. 2002, 2004) και έχει προκύψει από την προσαρμογή των θερμοδυναμικών υπολογισμών σε πειραματικά δεδομένα διαλυτότητας διάρκειας 502-557 ημέρες. Περιγράφει δηλαδή τη δομή ενός «γηρασμένου» υδροξειδίου, το οποίο διάφορες μελέτες αναφέρουν ως άμορφο. Η δεύτερη τιμή $\log K_{sp}=5,78$ αντιστοιχεί στην παλαιότερη μελέτη (Rai et al., 1987) και προέκυψε από δεδομένα διαλυτότητας διάρκειας 6-8 ημερών. Περιγράφει δηλαδή τη διαλυτότητα ενός «φρέσκου» υδροξειδίου, το οποίο οι Rai et al. (1987) αναφέρουν ως άμορφο.

Πίνακας 6.2(α) Αντιδράσεις υδρόλυσης και καταβύθισης υδροξειδίων του Cr(III) και αντίστοιχες σταθερές ισορροπίας (σε ιοντική ισχύ $I=0$ M), από τις εργασίες των Rai et al. (1987, 2002, 2004).

	Αντίδραση	logK	Πηγή
1α	$Cr^{+3} + H_2O \rightleftharpoons CrOH^{+2} + H^+$	> -3,57	1
2α	$CrOH^{+2} + H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_2^+ + H^+$	< -6,27	1
3α	$CrOH^{+2} + 2H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_3(aq) + 2H^+$	-10,93	2, 3
4α	$Cr(OH)_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_4^- + H^+$	-11,52	2, 3
5α	$2Cr(OH)_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_2(OH)_4^{2-} + 2H_2O$	3,48	2, 3
6α	$Cr(OH)_3(aged) + 2H^+ \rightleftharpoons CrOH^{+2} + 2H_2O$	4,09	2, 3
7α	$Cr(OH)_3(fresh) + 2H^+ \rightleftharpoons CrOH^{+2} + 2H_2O$	5,78	1

1: Rai et al. (1987), 2: Rai et al. (2002), 3: Rai et al.(2004)

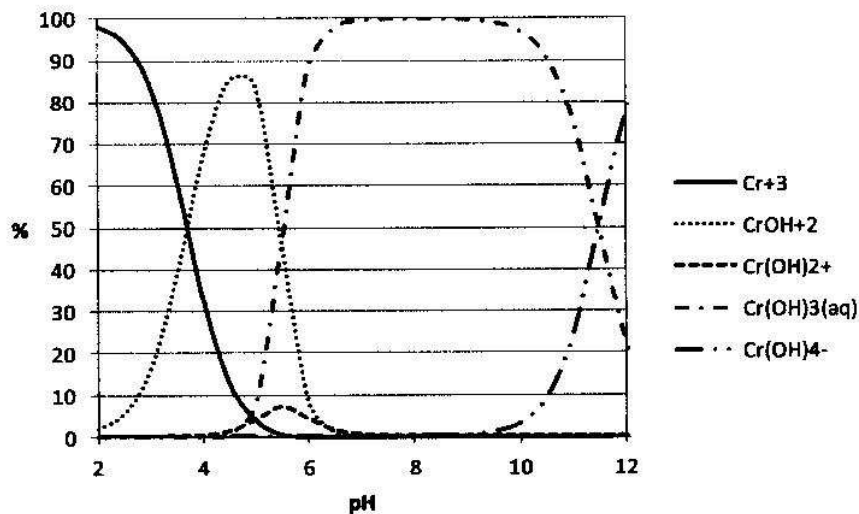
Πίνακας 6.2(β) Αντιδράσεις υδρόλυσης και καταβύθισης υδροξειδίων του Cr(III) και σταθερές ισορροπίας ($I=0$ M) που ενσωματώθηκαν στη βάση δεδομένων του Visual Minteq (βασικό συστατικό: $Cr(OH)_2^+$).

	Αντίδραση	logK
1β	$Cr(OH)_2^+ + 2H^+ \rightleftharpoons Cr^{+3} + 2H_2O$	9,84
2β	$Cr(OH)_2^+ + H^+ \rightleftharpoons CrOH^{+2} + H_2O$	6,27
3β	$Cr(OH)_2^+ + H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_3(aq) + H^+$	-4,66
4β	$Cr(OH)_2^+ + 2H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_4^- + 2H^+$	-16,18
5β	$2Cr(OH)_2^+ + 2H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_2(OH)_4^{2-} + 4H^+$	-28,88
6β	$Cr(OH)_3(aged) + H^+ \rightleftharpoons Cr(OH)_2^+ + H_2O$	-2,18
7β	$Cr(OH)_3(fresh) + H^+ \rightleftharpoons Cr(OH)_2^+ + H_2O$	-0,49

Τα δεδομένα των Rai et al. χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή της διαλυτότητας των υδροξειδίων του Cr(III) με τη βοήθεια του θερμοδυναμικού πακέτου Visual Minteq (Χρήστου 2011). Σημειώνεται ότι η βάση δεδομένων που είναι ενσωματωμένη στο VMinteq περιείχε θερμοδυναμικές σταθερές από την παλαιότερη μελέτη των Baes & Mesmer (1976), ήταν συνεπώς απαραίτητο να τροποποιηθεί με βάση τα νεώτερα δεδομένα. Επίσης το VMinteq χρησιμοποιεί ως κύρια μορφή του Cr(III) στο υδατικό διάλυμα (basic component) το υδροξοσύμπλοκο $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$. Για το λόγο αυτό όλες οι αντιδράσεις υδρόλυσης και καταβύθισης του Πίνακα 6.2α αναδιατάχθηκαν και εκφράστηκαν ως προς το συστατικό $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.2β.

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μελέτες των Rai et al. υποδεικνύουν ότι το υδροξοσύμπλοκο $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ εμφανίζεται σε μικρά ποσοστά (<8%) και μόνο κοντά στο pH 6, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.7. Τα κύρια υδροξοσύμπλοκα στις διάφορες περιοχές pH που εξετάστηκαν στη διπλωματική εργασία είναι τα ακόλουθα:

- pH 4-5: CrOH^{+2}
- pH 5-6: CrOH^{+2} , $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$
- pH 6-10: $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$
- pH 10-12: $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$



Σχήμα 6.7: Κατανομή υδροξοσυμπλόκων Cr(III) στο διάλυμα συναρτήσεως του pH – υπολογισμοί για ολική συγκέντρωση $\text{Cr}^{(\text{III})}=0.001 \text{ M}$ (Χρήστου, 2011).

Στο σχήμα 6.8 παρουσιάζονται συγκριτικά τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της εργασίας για 1, 7, 15 και 30 ημέρες, μαζί με τα αποτελέσματα των Rai et al. (1987, 2002,2004), καθώς και τα αποτελέσματα της Γαϊτανάρου (2009) και του Χρήστου (2011). Στο ίδιο σχήμα έχουν προστεθεί και οι καμπύλες διαλυτότητας για το υδροξείδιο του τρισθενούς χρωμίου, όπως υπολογίστηκαν από τα θερμοδυναμικά δεδομένα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2β, με δύο τιμές για τη σταθερά διαλυτότητας $\log K_{sp} = -2,18$ και $\log K_{sp} = -0,49$ που αντιστοιχούν στο «γηρασμένο» και το «φρέσκο» υδροξείδιο των Rai et al. αντίστοιχα.

Για τις επιμέρους περιοχές pH παρατηρήθηκαν τα παρακάτω:

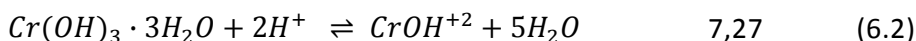
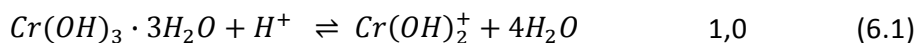
Στην όξινη περιοχή pH μεταξύ 4,0 και 5,5 περίπου:

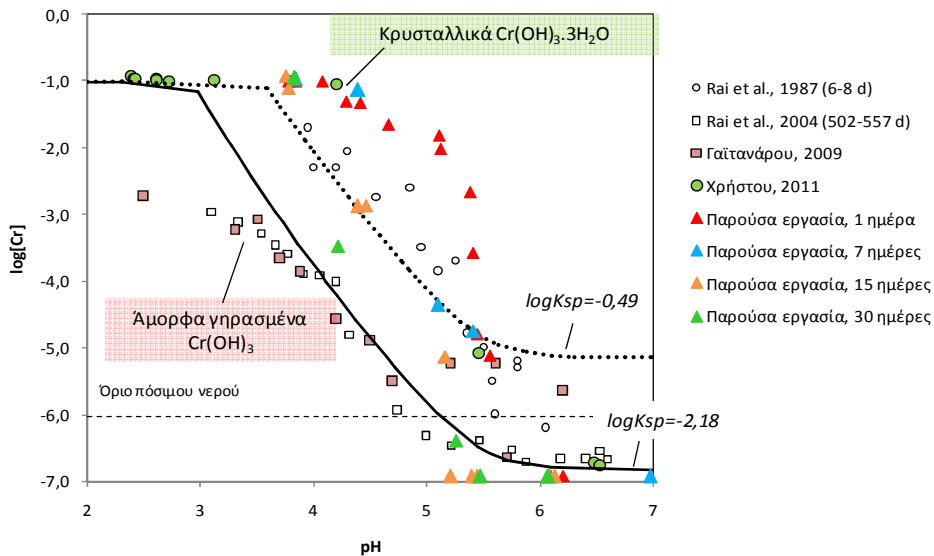
Η διαλυτότητα του κρυσταλλικού υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ που μετρήθηκε στις 24 ώρες είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή που προσδιορίστηκε σε όλες τις προηγούμενες μελέτες. Όταν αυξήθηκε η διάρκεια των δοκιμών σε 7 και 15 ημέρες παρατηρήθηκε μείωση της διαλυτότητας και οι τιμές προσέγγισαν αυτές του «φρέσκου» υδροξειδίου των Rai et al. (1987) που μελετήθηκαν σε δοκιμές διάρκειας 6-8 ημερών.

Η διαλυτότητα του $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ που μετρήθηκε στα όξινα pH στις 24 ώρες υποδεικνύει ότι το κρυσταλλικό υδροξείδιο είναι πολύ ασταθέστερο από την ένωση που περιγράφεται με τη σταθερά διαλυτότητας $\log K_{sp} = -0,49$ και που στηρίζεται στα δεδομένα του «φρέσκου» υδροξειδίου των Rai et al. (1987). Για να περιγραφούν οι μετρούμενες συγκεντρώσεις στην υδατική φάση απαιτείται υψηλότερη τιμή της σταθεράς K_{sp} . Στο σχήμα 6.9 παρουσιάζεται η θεωρητική καμπύλη διαλυτότητας που υπολογίστηκε ενδεικτικά με $\log K_{sp} = 1,0$. Η καμπύλη αυτή περιγράφει ικανοποιητικά τη διαλυτότητα του $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε 24 ώρες στην περιοχή pH=4,0-5,5.

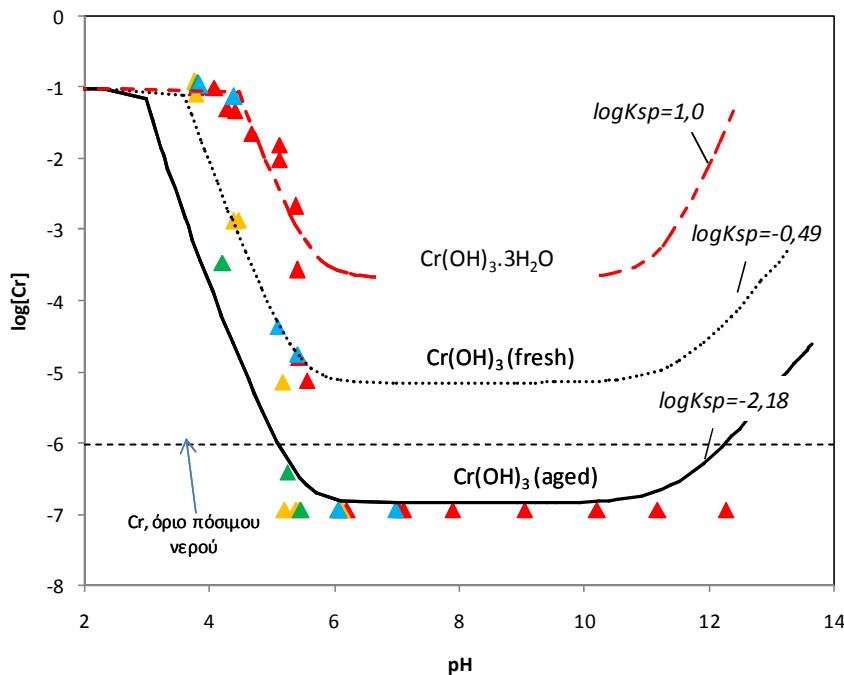
Η τιμή της σταθεράς $\log K_{sp} = 1,0$ αντιστοιχεί στην αντίδραση 6.1 που περιγράφει τη διαλυτότητα του $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ως προς το υδροξοσύμπλοκο $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, το οποίο χρησιμοποιείται σαν βασικό συστατικό από το Visual Minteq. Εάν η αντίδραση εκφρασθεί ως προς το υδροξοσύμπλοκο CrOH^{+2} , που αποτελεί το κυρίαρχο σύμπλοκο του χρωμίου στα όξινα pH η τιμή του είναι $\log K_{sp} = 7,27$.

Αντίδραση





Σχήμα 6.8 Διαλυτότητα υδροξειδίων του $\text{Cr}^{(\text{III})}$ συναρτήσει του pH. Σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα προηγούμενων εργασιών (Rai et al, 1987, 2004, Γαϊτανάρου, 2009 και Χρήστου, 2011). Η διακεκομμένη γραμμή υπολογίστηκε με σταθερά διαλυτότητας $\log K_{\text{sp}} = -0,49$ (Rai et.al., 1987) και η συνεχής γραμμή με $\log K_{\text{sp}} = -2,18$ (Rai et al., 2002, 2004).



Σχήμα 6.9 Θεωρητικές καμπύλες διαλυτότητας υδροξειδίων του χρωμίου (III), σε σύγκριση με τις μετρήσεις των δοκιμών διαλυτότητας 1(▲), 7(▲), 15(▲) και 30(▲) ημερών. Οι υπολογισμοί έγιναν με τα θερμοδυναμικά δεδομένα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2β και τρεις διαφορετικές τιμές της σταθεράς $\log K_{\text{sp}}$.

Σημειώνεται ότι οι συγκεντρώσεις που μετρούνται στο διάλυμα των 24 ωρών σ' αυτή την περιοχή pH, μπορεί να είναι σε ισορροπία με το ασταθές κρυσταλλικό $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, αλλά αντιπροσωπεύουν συνθήκες υπερκορεσμού ως προς το σταθερότερο άμορφο $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Όπως φαίνεται από όλες τις μελέτες που συγκρίνονται στο σχήμα 6.8 απαιτούνται πολύ μεγάλοι χρόνοι επαφής, σίγουρα μεγαλύτεροι των 30 ημερών και πιθανόν της τάξης των 500 ημερών, για μειωθεί η συγκέντρωση του υδατικού $\text{Cr}(\text{III})$ στα επίπεδα που αντιστοιχούν στο σταθερό άμορφο υδροξείδιο με $\log K_{sp} = -2,18$.

Σε τιμές pH μεγαλύτερες του 5,5:

Η μετρούμενη διαλυτότητα είναι συστηματικά μικρότερη του ορίου ανίχνευσης της ICP-MS και μπορεί να θεωρηθεί ότι προσεγγίζει τη συμπεριφορά του «γηρασμένου» σταθερού υδροξειδίου των Rai et al. (2002, 2004) μετά από τις δοκιμές διαλυτότητας διάρκειας 502-557 ημερών. Αντίστοιχη διαλυτότητα παρατηρείται και στο υδροξείδιο που παρήγαγε η Γαϊτανάρου (2009) και το οποίο υποβλήθηκε σε επιταχυνόμενη θερμική «γήρανση».

Συγκεντρώσεις μικρότερες του ορίου ανίχνευσης προσδιορίστηκαν ακόμη και στις δοκιμές των 24 ωρών. Μια πιθανή εξήγηση αυτής της συμπεριφοράς είναι ότι σ' αυτή την περιοχή pH, μέσα στις 24 ώρες, λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες δράσεις:

(α) Μερική διαλυτοποίηση του ασταθούς $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ στα επίπεδα που προβλέπει η σταθερά διαλυτότητας του κρυσταλλικού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (π.χ. για $\log K_{sp} = 1,0$ η προβλεπόμενη διαλυτοποίηση σε $\text{pH} = 6$ αντιστοιχεί σε $\text{Cr} = 0,27 \text{ mM}$ ή 14 mg/l)

(β) Καταβύθιση του άμορφου $\text{Cr}(\text{OH})_3$ στα επίπεδα που προβλέπει η σταθερά διαλυτότητας του σταθερού γηρασμένου $\text{Cr}(\text{OH})_3$, δηλαδή με $\log K_{sp} = -2,18$, η προβλεπόμενη συγκέντρωση ισορροπίας σε $\text{pH} = 6$ είναι $\text{Cr} = 0,00016 \text{ mM}$ ή $0,008 \text{ mg/l}$

Δηλαδή, αντίθετα απ' ότι συμβαίνει στα όξινα pH, σε $\text{pH} > 5,5$ δεν παρατηρούνται συνθήκες υπερκορεσμού στο διάλυμα, αλλά αποκαθίστανται συνθήκες ισορροπίας ως προς το σταθερό άμορφο υδροξείδιο σε χρόνο μικρότερο των 24 ωρών.

Σημειώνεται ότι τα στερεά που εξετάστηκαν μετά τις δοκιμές διαλυτότητας στα ουδέτερα pH περιείχαν όλα το αρχικό κρυσταλλικό υλικό. Είναι φανερό ότι ο πλήρης μετασηματισμός του ασταθούς $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ στο σταθερότερο άμορφο $\text{Cr}(\text{OH})_3$ απαιτεί χρόνους μεγαλύτερους των 30 ημέρων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7:

Συμπεράσματα και προτάσεις

Από τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της συγκεκριμένης εργασίας προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Η καταβύθιση υδροξειδίου του Cr(III) με KOH σε συνθήκες περιβάλλοντος οδήγησε στην καταβύθιση κρυσταλλικού στερεού, που η σύστασή του αντιστοιχεί στο χημικό τύπο $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Στην όξινη περιοχή pH 4,0-5,5 το κρυσταλλικό υδροξείδιο παρουσιάζει πολύ υψηλή διαλυτότητα. Από τη θερμοδυναμική επεξεργασία των δεδομένων σ' αυτή την περιοχή pH προκύπτει ότι το συγκεκριμένο κρυσταλλικό υδροξείδιο είναι πολύ ασταθές, με διαλυτότητα που είναι περίπου τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη σε σύγκριση με το σταθερό άμορφο υδροξείδιο $\text{Cr}(\text{OH})_3$.
- Στην όξινη περιοχή το διάλυμα που βρίσκεται σε επαφή με το κρυσταλλικό υδροξείδιο παραμένει υπέρκορο ως προς το σταθερό άμορφο υδροξείδιο $\text{Cr}(\text{OH})_3$, τουλάχιστον μέχρι το διάστημα των 30 ημέρων που εξετάστηκαν. Φαίνεται ότι απαιτείται μεγάλο χρονικό διάστημα που μπορεί να φθάνει και τις 500 ημέρες, για να μειωθούν οι συγκεντρώσεις στις τιμές της θερμοδυναμικά προβλεπόμενης ισορροπίας.
- Όταν το $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ βρίσκεται σε επαφή με νερά που έχουν pH 5,0 ή 5,5 η συγκέντρωση του Cr στο διάλυμα πέφτει κάτω από το όριο του πόσιμου νερού (50 $\mu\text{g}/\text{l}$) μετά από 24 και 30 ημέρες αντίστοιχα.
- Σε $\text{pH} > 5,5$ και σε όλο το εύρος pH που εξετάστηκε μέχρι και τις αλκαλικές τιμές οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στο διάλυμα ήταν πολύ χαμηλές. Αντίθετα απ' ότι συμβαίνει στα όξινα pH, σε $\text{pH} > 5,5$ δεν παρατηρούνται συνθήκες υπερκορεσμού στο διάλυμα, αλλά αποκαθίστανται συνθήκες ισορροπίας ως προς το σταθερό άμορφο υδροξείδιο σε χρόνο μικρότερο των 24 ωρών.
- Όλα τα στερεά, από pH 4,75 και πάνω, που εξετάστηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων X διαπιστώθηκε ότι περιέχουν το αρχικό κρυσταλλικό στερεό. Φαίνεται δηλαδή ότι ο πλήρης

μετασχηματισμός του ασταθούς $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ στο σταθερότερο άμορφο $\text{Cr}(\text{OH})_3$ απαιτεί χρόνους μεγαλύτερους των 30 ημέρων.

- Οι πρακτικές συνέπειες από την καταβύθιση του ασταθούς κρυσταλλικού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ κατά την επεξεργασία χρωμιούχων υδατικών αποβλήτων ή ρυπασμένων υπόγειων νερών φαίνεται να είναι σημαντικές μόνον εάν το pH των νερών είναι όξινο. Δηλαδή σε περίπτωση επεξεργασίας όξινων νερών πρέπει το τελικό pH καταβύθισης να είναι μεγαλύτερο του 6. Επιπλέον κατά τη διάθεση των προϊόντων καταβύθισης πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα ώστε να αποφεύγεται η επαφή του στερεού με νερά χαμηλού pH.

Για τη συνέχιση της έρευνας στο συγκεκριμένο αντικείμενο, θα ήταν ενδιαφέρον να εξετασθούν τα ακόλουθα:

- Να μελετηθεί η διαλυτότητα του κρυσταλλικού στερεού $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ στα ουδέτερα και αλκαλικά pH με δοκιμές διάρκειας μικρότερης των 24 ωρών.
- Να προσδιορισθεί με δοκιμές μακράς διάρκειας ο χρόνος που απαιτείται για την ποσοτική μετατροπή του κρυσταλλικού υδροξειδίου σε άμορφο.

Βιβλιογραφία

- Antypas G., Papassiopi N., Xenidis A., “ Cr^{3+} hexahydrate transition to active hydroxide: deprotonation stages, electronic structure and isomerism”, (2012), in Press in *ChemPhysChem*
- Ball J.W. and Nordstrom D.K., *J. Chem. Eng. Data*, 43, 895 (1998)
- Bartlett R. J. and Kimble J. M., “Behavior of chromium in soils. 1. Trivalent forms”. *J.envir. Qual.* (1976) 5, 370-383.
- Benjamin, M. M. and Bloom N. S. “Effect of strong binding of anionic adsorbates on adsorption of trace metals on amorphous iron oxyhydroxide”. In *Adsorption from Aqueous Solution* (1981) (Edited by Tewari P. H.), pp. 41-60. Plenum Press, New York.
- Cary E.E., “Chromium in air, soil and natural waters”. In: Langard, S. (Ed.), *Biological and Environmental aspects of chromium, Topics in Environmental health*. Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, pp.49-64
- Cervantes Carlos, Jesus Campos-Garcia, Silvia Devars, Felix Gutierrez-Corona Herminia Loza-Tavera, Juan Carlos Torres-Guzma, Rafael Moreno-Sanchez, “Interactions of chromium with microorganisms and plants”, *FEMS Microbiology Reviews* 25 (2001) 335-47.
- Cleaves, E.T., “Chemical weathering in a humid temperate”, *Environment.Sci. Geol., Mem.* (1983) 72, 47–55.
- Deltombe E., De Joubov N., Pourbaix M., “Chromium”, In *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, (1966), pp.256-271, Pergamon Press, Oxford.
- Dreiss, S.J., “Chromium migration through sludge treated soils”, *Groundwater*, (1986) (24), pp.312-321.
- Eary, L.E. and Rai, D., (1988), “Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion”, *Environ. Sci. Techol.* 22, 972-977.
- El-Sheikh, S.M., Mohamed, R.M. and Fouad, O.A. (2009) “Synthesis and structurescreening of nanostructured chromium oxide powders”, *Journal of Alloys and Compounds*, 482(1-2), 302-30.7

Fendorf S.E., Lamble G.M., Stapleton M.G., Kelley M.J., and Sparks D.L., (1994), “Mechanisms of chromium(III) sorption on silica. 1. Cr surface structure derived by extended X-ray absorption fine structure spectroscopy”. *Environ. Sci. Technol.* 28, 284–289.

Francoise C. Richard and Alain C. M. Bourg, “Aqueous Geochemistry of Chromium: A REVIEW” ,*Wat. Res.* Vol. 25, No. 7, pp. 807-816, 199.

Friedrich, G., Wilcke, J., Marker, A., (1987), “Laterites derived from ultramafic rocks—an important chromite resource”. In: Rodri’-guez-Clemente, R., Tardy, Y. (Eds.), *Geochemistry and Mineral Formation in the Earth Surface*. CSIC, pp. 231–244.

Giovanoli, R., Stadelmann, W., and Feitknecht, W. (1973) “Über kristallines Chrom(III)hydroxid. I.”, *Helv. Chim. Acta* 56, 839-847.

Greenwood N.N. and Earnshaw A., “Chemistry of the elements”, (1984), pp. 1187-1200, Pergamon Press, Oxford

Griffin R. A., Au H. K. and Frost R. R. (1977) “Effect of pH on adsorption of chromium from landfill leachate by clay minerals”. *J. envir. Sci. Hlth Ser. A* 12, 431–449.

Hansel, C.M., Wielinga, B.W., Fendorf, S. (2003), «Structural and compositional evolution of Cr/Fe solids after indirect chromate reduction by dissimilatory iron-reducing bacteria”, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 67(3), 401 –412

Honeyman B.D., “Cation and anion adsorption at the oxide/solution interface in systems containing binary mixtures of adsorbents: An investigation of the concept of adsorptive additivity”, Ph.D. dissertation, Stanford University (1984)

Hua Ching-Yao, Shang-Lien Lo, Ya-Hsuan Liou, Ya-Wen Hsu, Kaimin Shih, Chin-Jung Lin., Hexavalent chromium removal from near natural water by copper–iron bimetallic particles”, *Water Research* 44 (2010) 3101–3108.

James B.R., and Bartlett R.J., (1983), “Behavior of chromium in soils. VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms”, *J. envir. Qual.* 12, 177-181

Jeyasingh J., V. Somasundaram, Ligy Philip, S. Murty Bhallamudi, “Bioremediation of Cr(VI) contaminated soil/sludge: Experimental studies and development of a management model”, *Chemical Engineering Journal* 160 (2010) 556–564

Kopylovich M.N., Kirillov, A.M., Baev, A.K. and Pombeiro, A.J.L. "Heteronuclear iron(III)-chromium(III) hydroxo complexes and hydroxides, and their catalytic activity towards peroxidative oxidation of alkanes" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2003) 206(1-2) 163-178

Kotas J., Z. Stasicka, "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation", *Environmental Pollution* 107 (2000) 263-283.

Krauter P., R. Martinelli, K. Williams, S. Martins, "Removal of Cr(VI) from ground water by *Saccharomyces cerevisiae*", *Biodegradation* 7 (1996) 277-286

Linck, R.G., (1976), "Oxidation-reduction reactions". In *Survey of Progress in Chemistry*. (ed.), Vol. 7. pp. 88-147, Academic.

Mandiwana K.L., N. Panichev, M. Kataeva, S. Siebert, "The solubility of Cr(III) and Cr(VI) compounds in soil and their availability to plants", *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 540-545

Mertz, W., (1974), "Chromium as a dietary essential for man". In *Trace Elements Metabolism* (Edited by Hoekstra W. G., Suttie J. W., Ganther K. E. and Mertz W.), Vol. 2, pp. 185-198. University Park Press, Baltimore.

Meyenburg, U., Siroky, O. und Schwarzenbach, G. (1973). "Die Deprotonierung von Metallaquoionen: Aquochrom(III)-ion. Zur Struktur aktiver Chromhydroxide". *Helvetica Chimica Acta* 56, 1099-1114.

Michel C., Brugna M., Aubert C., Bernadac A. and Bruschi M. (2001) "Enzymatic reduction of chromate: comparative studies using sulfate-reducing bacteria." *Appl Microbiol. Biotechnol.*, 55: 95-100.

Morel F.M.M., *Principles of aquatic chemistry*, Wiley, NY, 1983

Music, S., Ristic, M. and Tonkovic, M., (1986), "Sorption of chromium(VI) on hydrous iron oxides", *Z. Wass. Abwass. Forsch.* 19, 186-196.

Nakayama, E., Kuwamoto, T., Tsurubo, S., Fujinaga, T., (1981c), "Chemical speciation of chromium in sea water. 2. Effects of manganese oxides and reducible organic materials on the redox process of chromium", *Analyt. chim. Acta* 130, 401-404.

Pansini M., Collela C., De Genaro M., "Chromium removal from water by ion exchange using zeolite", *Desalination*, (1991), 83, pp. 145-157

Papassiopi Nymphodora , Athina Kontoyianni, Katerina Vaxevanidou, Anthimos Xenidis, “Assessment of chromium biostabilization in contaminated soils using standard leaching and sequential extraction techniques”, *Science of the Total Environment* 407 (2009) 925– 936.

Paya Perez, A.B., Getz, L., Kephelopoulos, S.D. and Bignoli, G., “Sorption of chromium species on soil, Heavy Metals in the Hydrocycle” (Edited by Astruc M. and Lester J. N.), (1988), pp. 59-66. Selper, London.

Perez-Candela M., JoséM. Martín-Martínez, Rosa Torregrosa-Maciá, “Chromium removal with activated carbons”, *Water Research*, (1995), 29 (9), pp. 2174-2180

Perlmutter N.M., Lieber M., Frauenthal H.L., “Movement of waterborne cadmium and hexavalent chromium wastes in South Farmingdale, Nassau County, Long Island, NY,US.”, *Geol. Surv. Prof. Paper* 475-C, pp. 1963

Pettine, M. D’Ottone, L. Campanella, L. Millero, F. J. Passino, R. , “The reduction of chromium (VI) by iron (II) in aqueous solutions”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 62, No. 9, pp, 1509 – 1519, 1998 .

Qureshi M, Kumar R, Rathore HS. (1972) “Studies on chromium(III) hydroxide, arsenate, antimonate, molybdate and tungstate.” *Talanta* 19(11):1377-86.

Rai D. and Szelmeczka R., “Aqueous behaviour of chromium in coal fly ash”, *Journal of Environmental Quality*, (1989), 19(3_ pp. 378-382

Rai D., L.E. Eary and J.M. Zachara , “Enviromental Chemistry of Chromium”, *The Science of Total Environment*, 86 (1989) 15-23.

Rai D., Moore D.A., Hess N.J., Rao L., and Clark S.B. (2004). “Chromium(III) hydroxide solubility in the aqueous Na⁺-OH⁻ - H₂PO₄ - PO₄³⁻ - H₂O system: A thermodynamic model”, *Journal of Solution Chemistry*, 33, 1213-1242

Rai, D., Hess, N.J., Rao, L., Zhang, Z., Felmy, A., Moore, D., Clark, S., and Lumetta, G.,(2002), “Thermodynamic model for the solubility of Cr(OH)₃(am) in concentrated NaOH and NaOH–NaNO₃ Solutions” *Journal of Solution Chemistry* 31, 343–367.

Rai, D., Moore, D., Hess, J., Rosso, K., Rao, L and Heald, S., (2007), “Chromium Hydroxide Solubility in the Aqueous K⁺-H⁺-OH⁻-CO₂-HCO₃⁻ -CO₃⁻² -H₂O System: A Thermodynamic Model”, *Journal of Solution Chemistry*, 36, 1261–1285.

- Rai, D., Sass, M. B. and Moore, A. D. (1987) "Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide", *Inorganic Chemistry*, 26 N 3, 345-349.
- Rama Krishna K., Ligy Philip, "Bioremediation of Cr(VI) in contaminated soils", *Journal of Hazardous Materials B121* (2005) 109–117.
- Richard, F.C. & Bourg, A.C.M., "Aqueous geochemistry of chromium: A review", *Water Research*, Vol 25, No. 7, pp 807 – 816, 1991.
- Saleh F.Y., Parkerton T.F., Lewis R.V., Huang J.H., Dickson K.L., "Kinetics of chromium transformation in the Environment", *Science of the Total Environment*, (1989), 86, pp. 25-41
- Sass, B.M. and Rai, D., 1987. "Solubility of amorphous chromium (III) – iron(III) hydroxide solid solutions". *Inorg. Chem.*, 26:2228-2232.
- Sawada Akira, Ko-ichi Mori, Shunitz Tanaka, Masami Fukushima, Kenji Tatsumi, "Removal of Cr(VI) from contaminated soil by electrokinetic remediation", *Waste Management* 24 (2004) 483–490.
- Scholz R.W., Schabel U., "Decision making under uncertainty in case of soil remediation", *Journal of Environmental Management*, (2006), 80(2), 132-147
- Schroeder D, C. and Lee G. F. (1975) "Potential transformations of chromium in natural waters". *Wat. Air Soil Pollut.* 4, 355-365.
- Shi, L., Zhang, X., Chen, Z., "Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron", *Water Research*, 45 (2011) 886 – 892.
- Siever R., Woodford N., "Dissolution kinetics and the weathering of mafic minerals", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (1979), 43(5), 717-724
- Stollenwerk, K.G., and Grove, D.B., (1985), "Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer", *J. envir. Qual.* 14, 150-155.
- Wielinga B., M. Mizuba, C.M. Hansel, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 522–527
- Yinguang Chen, Guowei Gu, "Short-term batch studies on biological removal of chromium from synthetic wastewater using activated sludge biomass".
- Ziemniak S.E., M. E. Jones, and K. E. S. Combs, "Solubility and Phase Behavior of Cr(III) in alkaline Media at Elevated Temperatures", *Journal of solution Chemistry*, Vol 27, No. 1.1998.

Ελληνόγλωσσα

Ανδρέας Ανδρέου(2010).<< Σύνθεση και χρήση νανοδομημένου σιδήρου για τον καθορισμό των υπογείων υδάτων ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο>>Διπλωματική Εργασία,Επιβλέπουσα Καθηγήτρια Ν.Παπασιώπη, Σ.ΜΜΜ,ΕΜΠ.

Γαϊτανάρου Ζωή (2009). «Σταθεροποίηση χρωμίου στη μορφή μικτών οξειδίων τρισθενούς σιδήρου-τρिसθενούς χρωμίου, Fe(III)-Cr(III)» Διπλωματική Εργασία, Επιβλέπουσα Καθηγήτρια Ν. Παπασιώπη, Σ.ΜΜΜ, ΕΜΠ.

Ανδρέας Ανδρέου(2010).<< Σύνθεση και χρήση νανοδομημένου σιδήρου για τον καθορισμό των υπογείων υδάτων ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο>>Διπλωματική Εργασία,Επιβλέπουσα Καθηγήτρια Ν.Παπασιώπη, Σ.ΜΜΜ,ΕΜΠ.

Χρήστος Χρήστου (2011) << Προσδιορισμός δομής και σταθερότητας μικτών οξειδίων τρισθενούς σιδήρου –χρωμίου που προκύπτουν κατά την επεξεργασία χρωμιούχων ρυπασμένων υδάτων>> Διπλωματική Εργασία Μεταπτυχιακού Πρόγραμμα σπουδών<< Επιστήμη και τεχνολογία υδάτινων πόρων>>Επιβλέπουσα καθηγήτρια Ν.Παπασιώπη, Σ.ΜΜΜ,ΕΜΠ.

Ιστοσελίδες

http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm

<http://www.icdacr.com>

http://www.prosodol.gr/?q=el/node/133#Βιοαποκατάσταση_Εδαφών

http://news.kathimerini.gr/4dcgi/w_articles_ell_2_06/02/2009_302378) (Γιάνναρου Λίνα, «Ο Ασωπός βλάπτει σοβαρά την υγεία μας», ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΗ,6/2/2009)

http://news.kathimerini.gr/4dcgi/w_articles_ell_158978_18/02/2006_174369)

(Ελαφρός Γιάννης, «Επικίνδυνο χρώμιο εισέβαλε στον υδροφόρο ορίζοντα»,

ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΗ,18/2/2006)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης Χαρακτηρισμού Στερεών

A. Φασματοσκοπία Ατομικής Απορόφησης (AAS)

Η Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry, **AAS**), αναπτύχθηκε το 1995 από την WALSH & Co στην Αυστραλία.

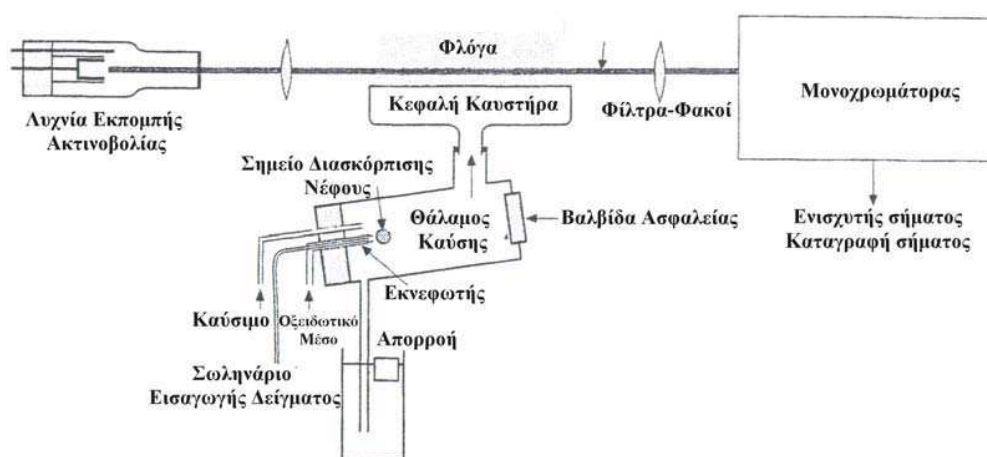
Είναι μια τεχνική για την εισαγωγή και ατομοποίηση του δείγματος. Είναι μια από τις πιο διαδεδομένες φασματομετρικές μεθόδους ανάλυσης μεμονωμένων στοιχείων, κυρίως μετάλλων, σε διάφορα δείγματα. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για αναλύσεις :

- Νερών, υγρών αποβλήτων,
- Υγρών επιμεταλλώσεως
- Εδαφών
- Μεταλλουργικών προϊόντων,
- Πολύτιμων μετάλλων
- Πρώτων υλών
- Φαρμάκων, κεραμικών, καλλυντικών
- Έλεγχο περιβάλλοντος

Η αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει την μέτρηση της απορροφημένης ακτινοβολίας από άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση για το στοιχείο που εξετάζεται. Η διάταξη της μεθόδου περιλαμβάνει μία πηγή ακτινοβολίας, ένα κελί ατομοποίησης του δείγματος και ένα ανιχνευτή μονοχρωμάτορα.



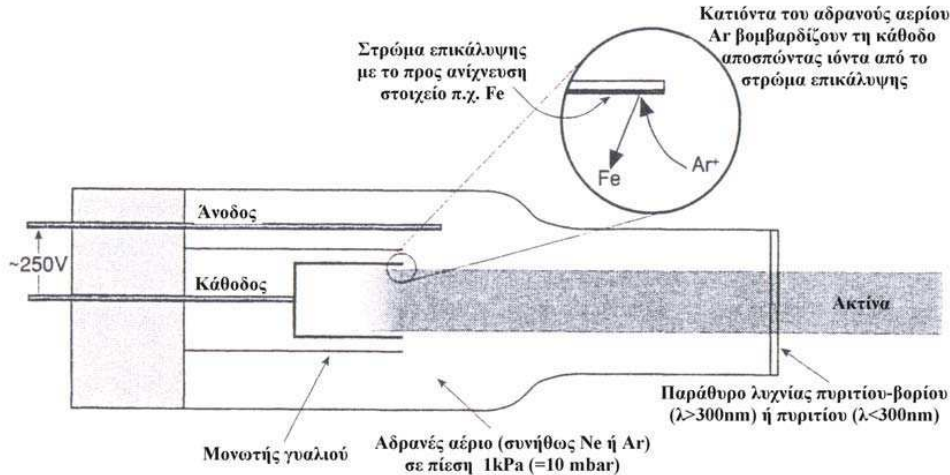
Εικόνα Ι.1. Συσκευή Ανάλυσης AAS



Σχήμα Ι.2: Σχηματική Διάταξη ενός φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης (Gill 1997)

Η πηγή της ακτινοβολίας αποτελείται συνήθως από μία κυλινδρική καθοδική λυχνία. Το εσωτερικό του κυλίνδρου αποτελείται από το στοιχείο προς ανίχνευση. Εφαρμόζοντας τάση στη λυχνία ιονίζουμε το αέριο που υπάρχει στο εσωτερικό της. Τα κατιόντα του αερίου κατευθύνονται προς την κάθοδο της λυχνίας όπου συγκρούονται με τα άτομα του προς ανίχνευση στοιχείου. Τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα τα άτομα από την κάθοδο να απομακρύνονται ιονισμένα και

τελικά να εκπέμπουν ακτινοβολία (μήκους κύματος από ορατό έως υπεριώδες) η οποία είναι χαρακτηριστική για το στοιχείο που ανιχνεύεται.



Σχήμα 1.3: Διάταξη κυλινδρικής λυχνίας

Για κάθε στοιχείο που ανιχνεύουμε, συνήθως απαιτείται διαφορετική λυχνία.

Έχουν κατασκευαστεί λυχνίες με τις οποίες μπορούν να ανιχνευτούν περισσότερα από ένα διαφορετικά στοιχεία. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από την λυχνία είναι η ακτινοβολία που απαιτείται για να ιονίσει τα άτομα που παράγονται στο καυστήρα (ατομοποίηση). Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία που απαιτείται για την μετάπτωση από μία θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου και ακολουθεί το νόμο του Lambert Beer.

$$c \cdot b \cdot \epsilon = -\log T = P \cdot I \cdot \log = A_o$$

όπου

A – η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα

P₀ -η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας

T – η διαπερατότητα

b - η απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας

ε – η μοριακή απορροφητικότητα

c – η συγκέντρωση

Το ορατό φάσμα του περιβάλλοντος απομονώνεται ηλεκτρονικά. Η λυχνία εκπέμπει ακτινοβολία με ορισμένη συχνότητα (50-60 Hz) με την οποία είναι συγχρονισμένος ο ανιχνευτής ώστε να απορρίπτει τις ακτινοβολίες που δεν είναι στην ίδια συχνότητα και προέρχονται από το περιβάλλον. Το δείγμα περνάει μέσω του εκνεφωτή στο θάλαμο καύσης μαζί με το καύσιμο (ακετυλένιο) και το οξειδωτικό μέσο (αέρας ή N O). Οι μεγαλύτερες σταγόνες δείγματος (πάνω από 5μm) πέφτουν στην απορροή, ενώ για την καλύτερη μέτρηση χρειάζονται όσο το δυνατόν λεπτότερες σταγόνες. Τη ροή του καυσίμου και του οξειδωτικού τη ρυθμίζουμε ανάλογα το στοιχείο που ανιχνεύουμε. Μερικά στοιχεία παρουσιάζουν καλύτερη ευαισθησία στην ανίχνευση όταν η φλόγα είναι οξειδωτική και εμφανίζεται με μπλε πυρήνα, ενώ άλλα στοιχεία απαιτούν αναγωγικές συνθήκες με τη φλόγα να παρουσιάζει λευκό φωτεινό πυρήνα. Το ύψος του καυστήρα είναι κρίσιμο και ρυθμίζεται ανιχνεύοντας ταυτόχρονα την απορρόφηση. Για παράδειγμα αναφέρεται ο προσδιορισμός του ασβεστίου που παρουσιάζει ιδιαίτερη ευαισθησία στο ύψος του καυστήρα. Δοκιμάζοντας ένα πρότυπο διάλυμα προσπαθούμε να πετύχουμε τη μέγιστη απορρόφηση (μεγαλύτερη από 0,2) (Gill 1997). Για τα στοιχεία που χρειάζεται μεγαλύτερη θερμοκρασία φλόγας (Si, Al, Sr, κ.α.) χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο το πρωτοξείδιο του αζώτου (NO). Με τη χρήση μίγματος ακετυλενίου-Ο χρησιμοποιείται καυστήρας με μικρότερο άνοιγμα (50mm) σε σύγκριση με αυτόν που χρησιμοποιείται στο μίγμα του ακετυλενίου-αέρα (100mm).

Τα παραπάνω συμβαίνουν διότι το μίγμα ακετυλενίου-N O παρουσιάζει μεγάλη ταχύτητα ανάφλεξης και ο μικρότερος καυστήρας εμποδίζει περιπτώσεις ανάφλεξης προς το εσωτερικό του θαλάμου καύσης (flashback) (Gill 1997).

Η υψηλή θερμοκρασία της φλόγας ιδιαίτερα όταν γίνεται χρήση του πρωτοξειδίου του αζώτου μπορεί να προκαλεί ιονισμό των ατόμων και τελικά μας οδηγεί σε υποεκτίμηση της ποσότητας του στοιχείου που μετράται. Για τον έλεγχο του ιονισμού προσθέτουμε τον κατάλληλο ιονιστή (K⁺, Na⁺, Cs⁺ κ.α.). Ο ιονιστής πρέπει να επιλέγεται έτσι ώστε να έχει μικρότερο δυναμικό ιονισμού από το στοιχείο προς ανάλυση.

Επιπλέον τα διαλύματα τα οποία εξετάζονται πρέπει να έχουν τα ίδια φυσικά χαρακτηριστικά με τα πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν για τη κατασκευή της καμπύλης αναφοράς. Τα παραπάνω είναι απαραίτητα ώστε οι αλληλοεπιδράσεις άλλων ιόντων να είναι ίδιες και στα προς εξέταση

διαλύματα αλλά και στα πρότυπα διαλύματα. Ο έλεγχος των αλληλοεπιδράσεων μπορεί να γίνει είτε διαλέγοντας πρότυπα που ομοιάζουν στις φυσικές ιδιότητες με το προς εξέταση δείγμα, ή αραιώνοντας τα δείγματά μας ή προσθέτοντας άλλα πρότυπα ώστε να πλησιάσουμε στις φυσικές ιδιότητες του δείγματος που εξετάζουμε.

Στη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης ανάλογα με τις περιεκτικότητες των στοιχείων που θέλουμε να μετρήσουμε στα διαλύματα γίνεται η χρήση της φλόγας, ή του φούρνου γραφίτη.

B. Ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD)

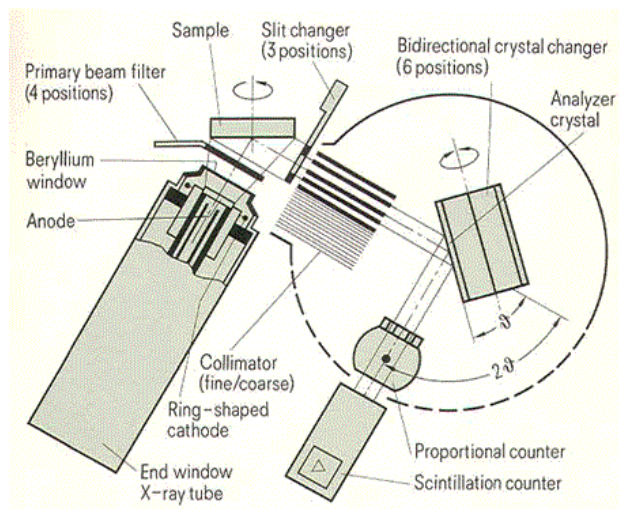
Η περίθλαση των ακτίνων Χ χρησιμοποιείται για να δώσει πληροφορίες δομής ενός κρυστάλλου ορυκτού ή για ανάλυση ορυκτών φάσεων ενός πετρώματος. Η δομή των υπό εξέταση στερεών μπορεί να δοθεί κατά την περίθλαση των ακτίνων Χ υπό μορφή σκόνης. Περίθλαση συμβαίνει όταν υπάρχει μια σχεδόν μονοχρωματική δέσμη που κατευθύνεται και διέρχεται από ένα περιοδικά διατεταγμένο σύστημα.

Κατά την ανάλυση, η ακτίνα περιστρέφεται κατά τη γωνία που έχει προγραμματιστεί και ο δέκτης παραλαμβάνει το σήμα της ακτίνας που περιθλάται και την υπολογίζει.



Εικόνα 1.4: Συσκευή XRD

Διάταξη συσκευής XRD, όπου θ είναι η γωνία περίθλασης



Σχήμα 1.5 →

Έπειτα ο υπολογιστής παραλαμβάνει τα δεδομένα και τυπώνει ένα διάγραμμα, στο οποίο διακρίνονται ξεχωριστές κορυφές. Οι κορυφές αυτές είναι που δίνουν τις πληροφορίες για τη ποιοτική και ποσοτική σύσταση του προς χαρακτηρισμό στερεού.

Γ. Διαφορική θερμική ανάλυση –Θερμοζυγός

Η αρχή των θερμικών αναλύσεων είναι η εκμετάλλευση των αλλαγών των θερμικών περιεχομένων της ύλης ή των μεταβολών του βάρους της κατά την θερμική κατεργασία της. Η έκλυση ή απορρόφηση της θερμότητας της ύλης οφείλεται σε χημικές αντιδράσεις ή σε μεταβολές της φυσικής κατάστασης.

Οι μεταβολές αυτές μπορούν να μετρηθούν και να δώσουν ποιοτικές ή ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με το δείγμα. Η μέτρηση της μεταβολής του αρχικού βάρους, όταν μία ουσία θερμαίνεται γραμμικά για μια χρονική περίοδο και με συγκεκριμένο ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας, μα δίνει το θερμογράφημα της μεθόδου Θερμοβαρυμετρίας –TG. Από την ίδια μέθοδο αλλά με

διαφορετική επεξεργασία σήματος προκύπτουν και άλλες μορφές θερμογραφημάτων όπως της Διαφορικής Θερμοβαρυμετρικής –DTG και Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης DTA.

Δ. Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας (IR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας θεωρείται σημαντική τεχνική, λόγω της εύκολης λήψης φασμάτων και της σύγκρισης τους με αυτά γνωστών ενώσεων. Από τις αρχές του 1903 ο *Coblentz* άρχισε την καταγραφή φασματων απορρόφησης καθαρών ουσιών και από το 1930 χρησιμοποιείται ευρύτατα κατά τη σύνθεση χημικών ενώσεων και για την πιστοποίηση της καθαρότητάς τους.

Στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με την υπέρυθρη ακτινοβολία και συγκεκριμένα στην απορρόφησής της από τα μόρια των ενώσεων, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες περιστροφής (IR-active), ενώ άλλα παραμένουν αδρανή (IR-inactive). Η αλληλεπίδραση αυτή προκαλεί αλλαγές στη διπολική ροπή των μορίων δημιουργώντας δονήσεις. Οι δονήσεις αυτές, που εμφανίζονται στο υπέρυθρο φάσμα, μπορούν να δώσουν την ταυτότητα των χημικών ειδών, που υπάρχουν στο δείγμα μέσω του προσδιορισμού των ατομικών δεσμών. Συνήθως μετράται η απορρόφηση του φωτός από το δείγμα σε σχέση με τη συχνότητα η οποία εκφράζεται από τονόμο των Lambert-Beer.

Η διάταξη της συσκευής IR περιλαμβάνει μία μονοχρωματική ακτίνα υπέρυθρου φωτός που διαπερνάει κρύσταλλο σεληνιούχου ψευδάργυρου υπό κατάλληλη γωνία και διαθλάται στο δείγμα. Αυτό στέλνει πίσω την ακτίνα προς τον ανιχνευτή. Ο οποίος παραλαμβάνει το σήμα της και το στέλνει στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Τα δεδομένα επεξεργάζονται από το ειδικό λογισμικό στον υπολογιστή της συσκευής και απεικονίζονται σε ένα διάγραμμα με χαρακτηριστικές καμπύλες που αντιστοιχούν σε δεδομένες ενώσεις του δείγματος.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Αναλυτικά Αποτελέσματα Δοκιμών Διαλυτότητας

Πίνακας ΙΙ.1. Δοκιμές 24 ωρών με δειγματοληψία, με παραλαβή στερεού

pH	aqCr(VI)-g/L	moles Cr(VI)	log[Cr(VI)]
4	5,24	0,100769231	-0,996672057
4,25	5,16	0,099230769	-1,003353642
4,5	2,57	0,049423077	-1,30607022
4,75	1,18	0,022692308	-1,644121336
5	0,5	0,009615385	-2,017033339
5,25	0,014	0,000269231	-3,569875308
5,5	0,00082	1,57692E-05	-4,802189491
5,75	0,0004	7,69231E-06	-5,113943352
6	0,0003	5,76923E-06	-5,238882089
7	0,0003	5,76923E-06	-5,238882089
8	0,0003	5,76923E-06	-5,238882089
9	0,0003	5,76923E-06	-5,238882089
10	0,0003	5,76923E-06	-5,238882089
11	0,0003	5,76923E-06	-5,238882089
12	0,0003	5,76923E-06	-5,238882089

Πίνακας ΙΙ.2. Δοκιμές 24 ωρών με δειγματοληψία, χωρίς παραλαβή στερεού

pH	Δείγμα	Βάρος	Παρ.Αραίωσης	C-AAS (mg/l)	C-conc (mg/l)	g/l	Average	moles/l	LOG[Cr(VI)]
4	pH=4, 24h-a	1,2549	8,968762451	554	4968,694398	4,97	5,12	0,09848041	-1,006650156
	pH=4, 24h-b	0,7876	13,69680041	385	5273,268156	5,27			
4,5	pH=4,5, 24h-a	0,8587	12,64551066	226,5	2864,208164	2,86	2,40	0,04621794	-1,335189392
	pH=4,5, 24h-b	0,7475	14,37792642	135,1	1942,45786	1,94			
5	pH=5, 24h-a	0,8422	12,87366421	50,2	646,2579435	0,65	0,80	0,01546698	-1,810594532
	pH=5, 24h-b	1,1403	9,769622029	98,5	962,3077699	0,96			
5,5	pH=5,5, 24h-a	0,8486	12,78411501	0,0003	0,003835235	0,000004	0,000004	0,00000007	-7,135633151
	pH=5,5, 24h-b	0,8633	12,58345882	0,0003	0,003775038	0,000004			
6	pH=6, 24h-a	0,9128	11,95530237	0,0003	0,003586591	0,000004	0,000004	0,00000007	-7,155161222
	pH=6, 24h-b	0,8852	12,29688206	0,0003	0,003689065	0,000004			
7	pH=7, 24h-a	0,9236	11,82719792	0,0003	0,003548159	0,000004	0,000004	0,00000007	-7,167285174
	pH=7, 24h-b	0,9296	11,75731497	0,0003	0,003527194	0,000004			
8	pH=8, 24h-a	0,7155	14,97624039	0,0003	0,004492872	0,000004	0,000004	0,00000008	-7,103708851
	pH=8, 24h-b	0,8829	12,32631102	0,0003	0,003697893	0,000004			
9	pH=9, 24h-a	0,9389	11,65076153	0,0003	0,003495228	0,000003	0,000004	0,00000007	-7,153545736
	pH=9, 24h-b	0,8553	12,69180405	0,0003	0,003807541	0,000004			
10	pH=10, 24h-a	1,0814	10,24727205	0,0003	0,003074182	0,000003	0,000003	0,00000006	-7,208394125
	pH=10, 24h-b	0,9797	11,20720629	0,0003	0,003362162	0,000003			
11	pH=11, 24h-a	0,9238	11,82485386	0,0003	0,003547456	0,000004	0,000003	0,00000007	-7,176474227
	pH=11, 24h-b	0,9741	11,26588646	0,0003	0,003379766	0,000003			
12	pH=12, 24h-a	0,996	11,04016064	0,0003	0,003312048	0,000003	0,000003	0,00000006	-7,202097803
	pH=12, 24h-b	1,028	10,72762646	0,0003	0,003218288	0,000003			

Πίνακας II.3. Δοκιμές 7 ημερών με δειγματοληψία, χωρίς παραλαβή στερεού

pH	Δείγμα	Βάρος	Παρ.Αραίωσης	C-AAS (mg/l)	C-conc (mg/l)	g/l	Average	Column1	LOG[Cr(VI)]
4	pH=4, 7d-a	0,9677	11,33378113	496	5621,56	5,62	5,5400796	0,10653999	-0,972487338
	pH=4, 7d-b	0,795	13,57861635	402	5458,60	5,46			
4,5	pH=4,5, 7d-a	0,7719	13,95504599	238	3321,30	3,32	3,8066505	0,07320482	-1,135460342
	pH=4,5, 7d-b	0,73	14,69863014	292	4292,00	4,29			
5	pH=5, 7d-a	0,9	12,11111111	0,0003	0,00363333	#####	3,417E-06	0,00000007	-7,182296859
	pH=5, 7d-b	1,0339	10,67211529	0,0003	0,00320163	#####			
5,5	pH=5,5, 7d-a	0,8708	12,48369316	0,0003	0,00374511	#####	3,729E-06	0,00000007	-7,144361235
	pH=5,5, 7d-b	0,8788	12,37915339	0,0003	0,00371375	#####			
6	pH=6, 7d-a	1,0712	10,33532487	0,0003	0,00310060	#####	3,424E-06	0,00000007	-7,181514704
	pH=6, 7d-b	0,8704	12,48897059	0,0003	0,00374669	#####			
7	pH=7, 7d-a	0,8823	12,33401337	0,0003	0,00370020	#####	3,486E-06	0,00000007	-7,173622667
	pH=7, 7d-b	1,0092	10,90883868	0,0003	0,00327265	#####			
8	pH=8, 7d-a	1,2391	9,070373658	0,0003	0,00272111	#####	2,978E-06	0,00000006	-7,242039799
	pH=8, 7d-b	1,022	10,78473581	0,0003	0,00323542	#####			
9	pH=9, 7d-a	1,0909	10,16674306	0,0003	0,00305002	#####	3,069E-06	0,00000006	-7,229015801
	pH=9, 7d-b	1,0761	10,29281665	0,0003	0,00308784	#####			
10	pH=10, 7d-a	0,995	11,05025126	0,0003	0,00331508	#####	3,207E-06	0,00000006	-7,209897271
	pH=10, 7d-b	1,0718	10,3300989	0,0003	0,00309903	#####			
11	pH=11, 7d-a	1,119	9,936550492	0,0003	0,00298097	#####	3,143E-06	0,00000006	-7,218716239
	pH=11, 7d-b	0,9986	11,01401963	0,0003	0,00330421	#####			
12	pH=12, 7d-a	0,9308	11,7434465	0,0003	0,00352303	#####	3,544E-06	0,00000007	-7,166543221
	pH=12, 7d-b	0,919	11,88139282	0,0003	0,00356442	#####			

Πίνακας II.4 .Δοκιμές 15 ημερών με δειγματοληψία, χωρίς παραλαβή στερεού

pH	Column1	Βάρος	Παρ.Αραίωσης	C-AAS (mg/l)	C-conc (mg/l)	g/l	Average	Column2	LOG[Cr(VI)]
4	pH=4, 15d-a	0,9833	11,16983627	568	6344,47	6,34	6,1598664	0,11845897	-0,926432052
	pH=4, 15d-b	0,9512	11,51303616	519	5975,27	5,98	3,0149773	0,05798033	-1,236719295
4,5	pH=4,5, 15d-a	0,787	13,7064803	3,99	54,69	0,05	0,071484	0,00137469	-2,861794545
	pH=4,5, 15d-b	0,711	15,06469761	5,86	88,28	0,09	0,0441416	0,00084888	-3,07115574
5	pH=5, 15d-a	0,8159	13,25640397	0,0003	0,0039769	#####	3,896E-06	0,00000007	-7,125392216
	pH=5, 15d-b	0,8535	12,71646163	0,0003	0,0038149	#####	3,549E-06	0,00000007	-7,165901297
5,5	pH=5,5, 15d-a	1,0057	10,94332306	0,0003	0,0032830	#####	3,548E-06	0,00000007	-7,166027231
	pH=5,5, 15d-b	0,854	12,70960187	0,0003	0,0038129	#####	3,652E-06	0,00000007	-7,15345058
6	pH=6, 15d-a	0,94	11,63829787	0,0003	0,0034915	#####	3,636E-06	0,00000007	-7,155417448
	pH=6, 15d-b	0,8621	12,59958242	0,0003	0,0037799	#####	1,89E-06	0,00000004	-7,439555933

Πίνακας II. 5. Δοκιμές 15 ημερών με δειγματοληψία, με παραλαβή στερεού

pH	pH2	Βάρος	Παρ.Αραίωσης	C-AAS (mg/l)	C-conc (mg/l)	g/l	Average	Column3	LOG[Cr(VI)]
4	pH=4, 15d-a					5,19	5,635	0,10836538	-0,965109423
	pH=4, 15d-b					6,08			
4,5	pH=4,5, 15d-a					0,0819	0,06865	0,00132019	-2,879362802
	pH=4,5, 15d-b					0,0554			
5	pH=5, 15d-a					0,000003	0,000003	0,00000006	-7,238882089
	pH=5, 15d-b					0,000003			
5,5	pH=5,5, 15d-a					0,000003	0,000003	0,00000006	-7,238882089
	pH=5,5, 15d-b					0,000003			
6	pH=6, 15d-a					0,000003	0,000003	0,00000006	-7,238882089

Πίνακας II.6. Δοκιμές 30 ημερών με δειγματοληψία, με παραλαβή στερεού

pH	Column1	Βάρος	Παρ.Αραίωσης	C-AAS (mg/l)	C-conc (mg/l)	g/l	Average	Column2	LOG[Cr(VI)]
4	pH=4, 30d-a	0,9212	11,85540599	543	6437,49	6,44	5,8339243	0,11219085	-0,950042551
	pH=4, 30d-b	1,0035	10,96512207	477	5230,36	5,23	2,6208931	0,05040179	
4,5	pH=4,5, 30d-a	0,8863	12,28286133	0,93	11,42	0,01	0,0175594	0,00033768	-3,471493111
	pH=4,5, 30d-b	0,8122	13,31223836	1,78	23,70	0,02	0,0118503	0,00022789	
5	pH=5, 30d-a	0,6578	16,20218912	0,0003	0,00486066	#####	4,468E-06	0,00000009	-7,06586022
	pH=5, 30d-b	0,7945	13,58653241	0,0003	0,00407596	#####	3,747E-06	0,00000007	
5,5	pH=5,5, 30d-a	0,9622	11,39284972	0,0003	0,00341785	#####	3,407E-06	0,00000007	-7,183682758
	pH=5,5, 30d-b	0,9692	11,31778787	0,0003	0,00339534	#####	3,2E-06	0,00000006	
6	pH=6, 30d-a	1,1094	10,01388138	0,0003	0,00300416	#####	3,085E-06	0,00000006	-7,226725991
	pH=6, 30d-b	1,0467	10,55383587	0,0003	0,00316615	#####	1,583E-06	0,00000003	

Υπολογισμοί

Υπολογισμός παράγοντα αραίωσης

$$\text{Π.Α.} = (10 + \text{Βάρος}) / \text{Βάρος}$$

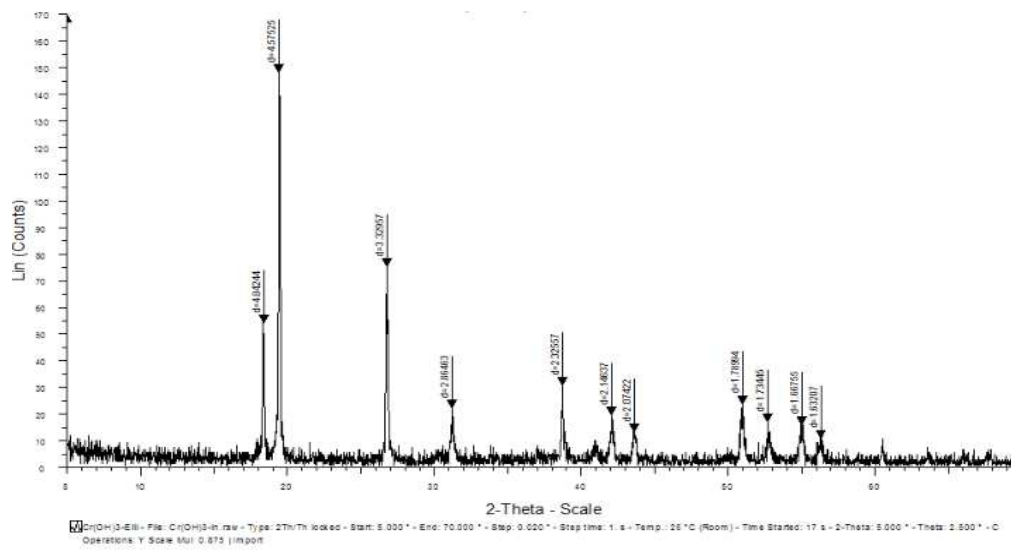
Υπολογισμός C-conc(mg/l)

$$\text{C-conc(mg/l)} = \text{C-AAS(mg/l)} * \text{Π.Α}$$

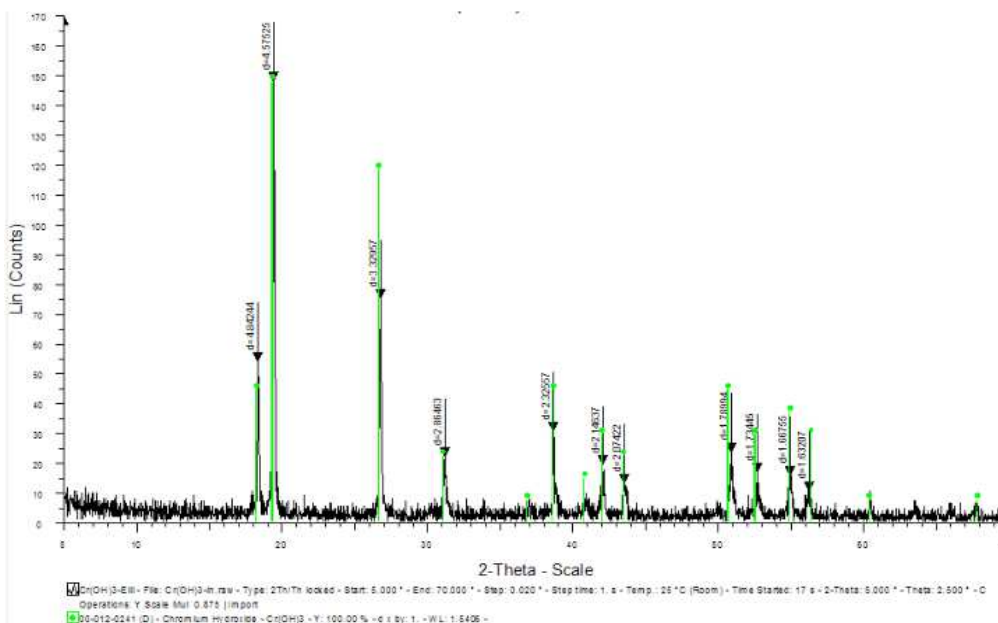
Υπολογισμός C-conc(g/l)

$$\text{C-conc(g/l)} = \text{C-conc(mg/l)}$$

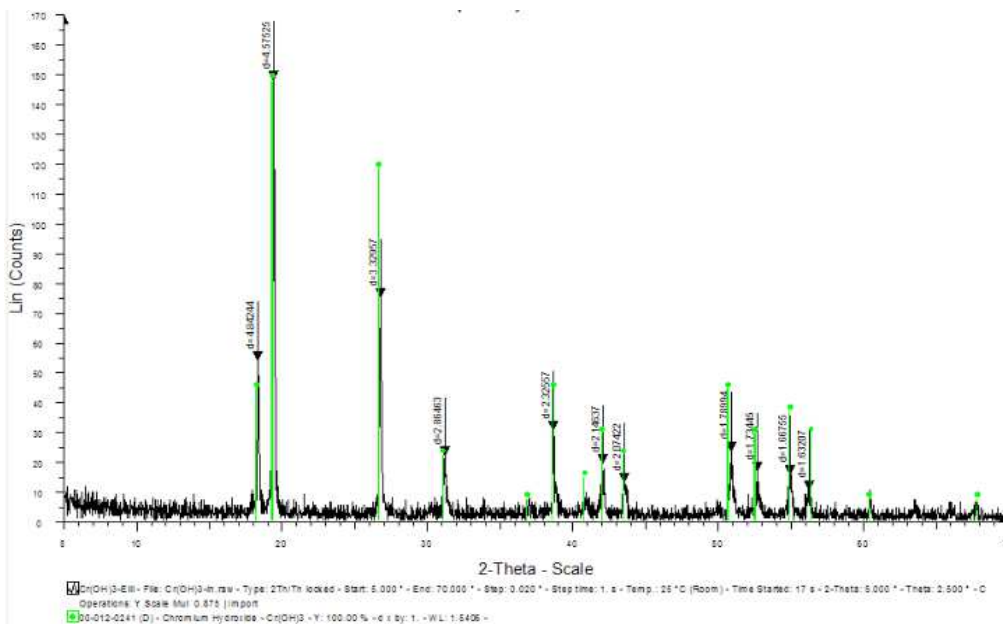
Φάσματα περίθλασης ακτίνων-Χ



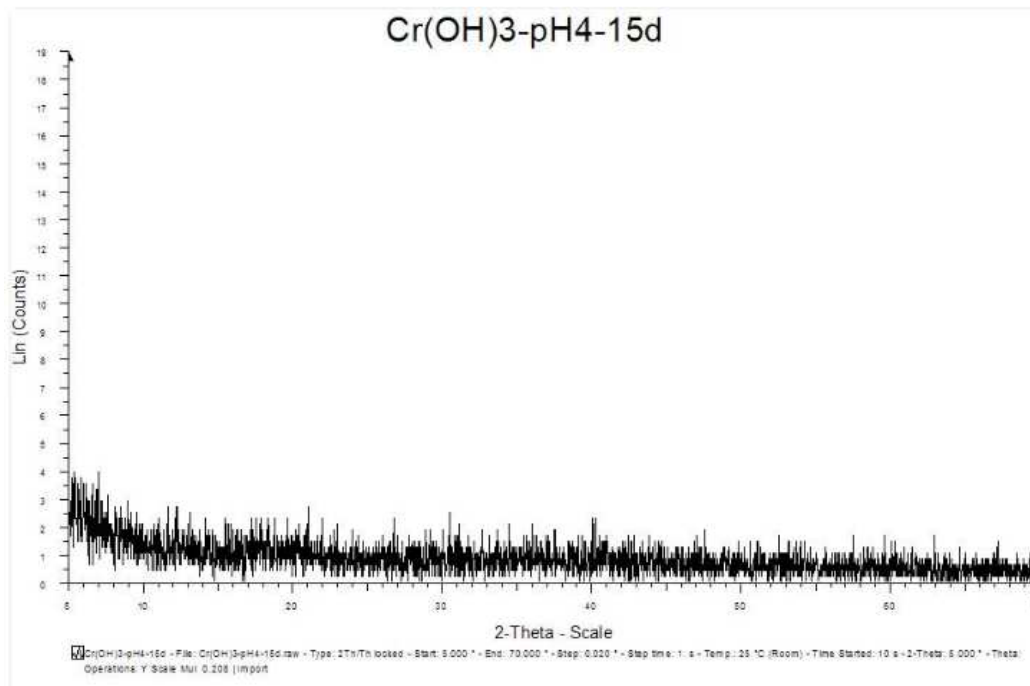
Σχήμα 1.4α: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ για το δείγμα Cr(OH)₃



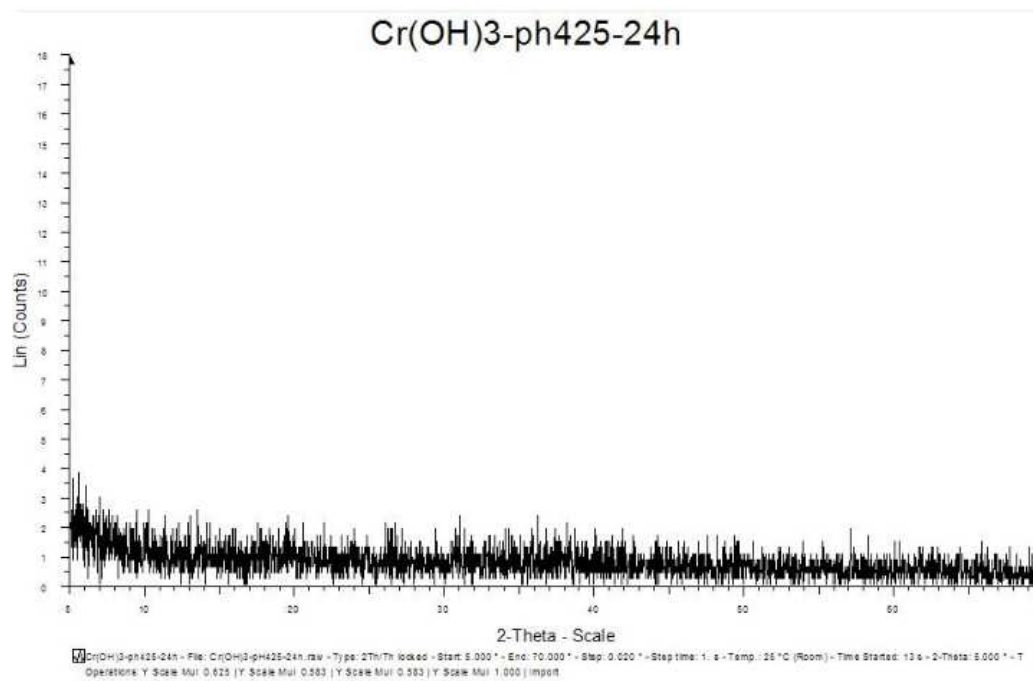
Σχήμα 1.4β: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ για το ταυτοποιημένο δείγμα Cr(OH)₃



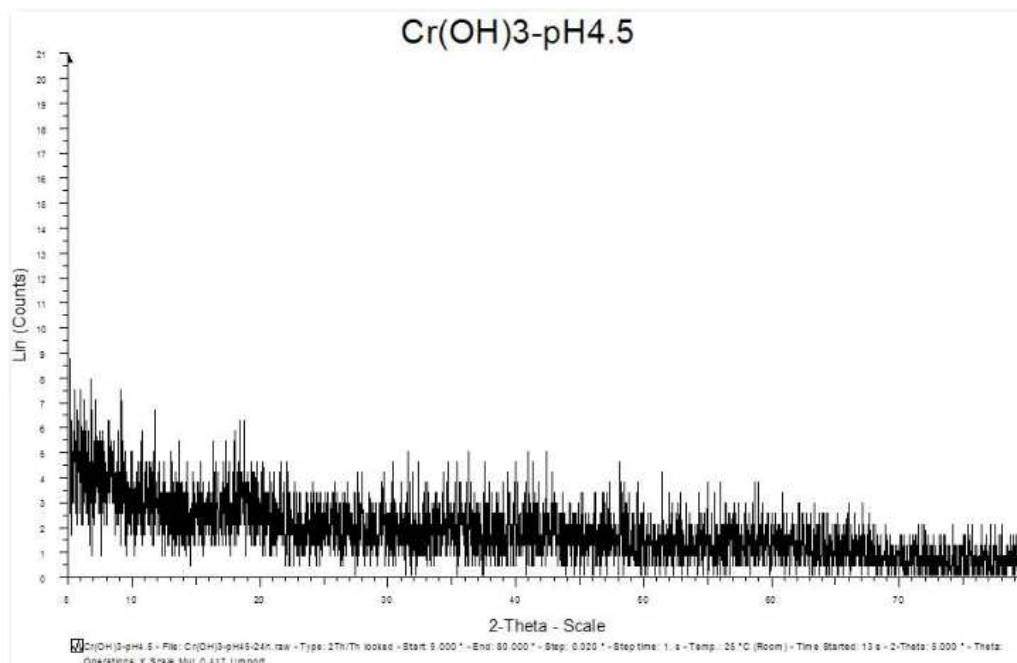
Σχήμα 1.5 α: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ για το δείγμα Cr(OH)₃ –pH4



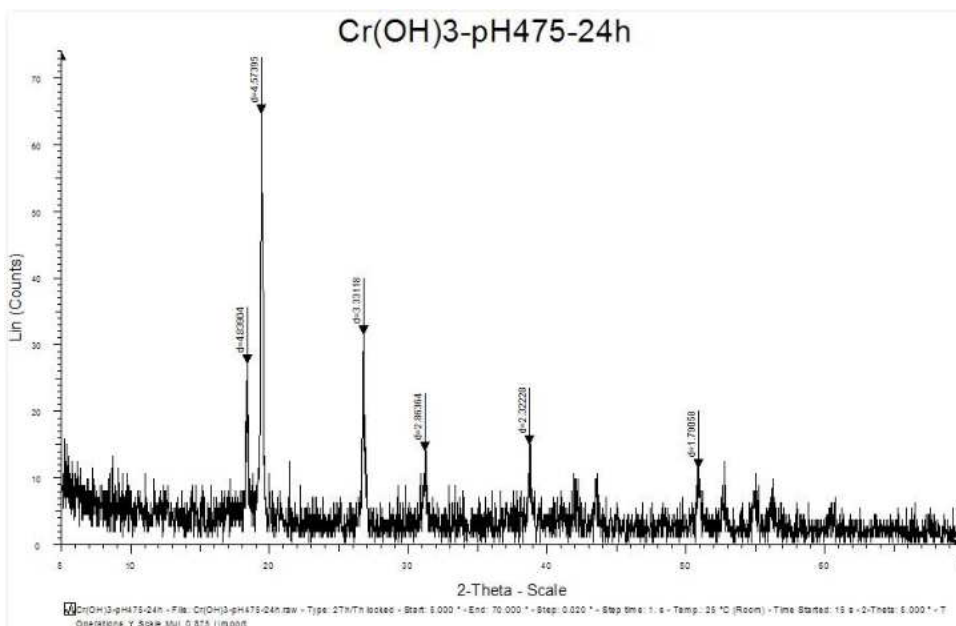
Σχήμα 1.5 β: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ για το δείγμα Cr(OH)₃ –pH4-15d



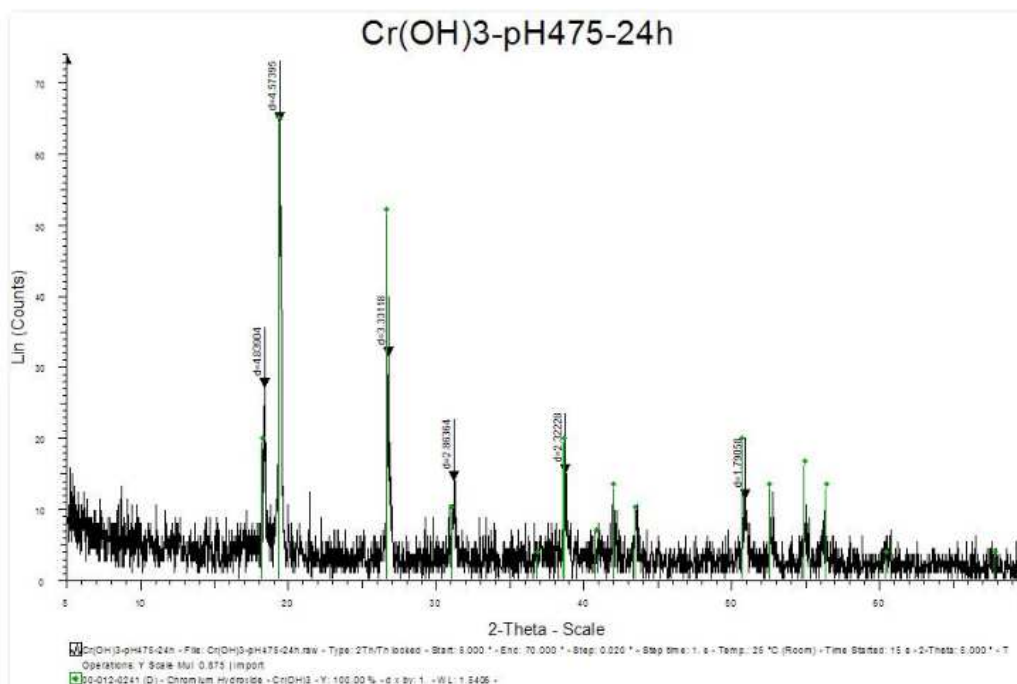
Σχήμα 1.6 α: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ για το δείγμα Cr(OH)₃ –pH4.25-24h



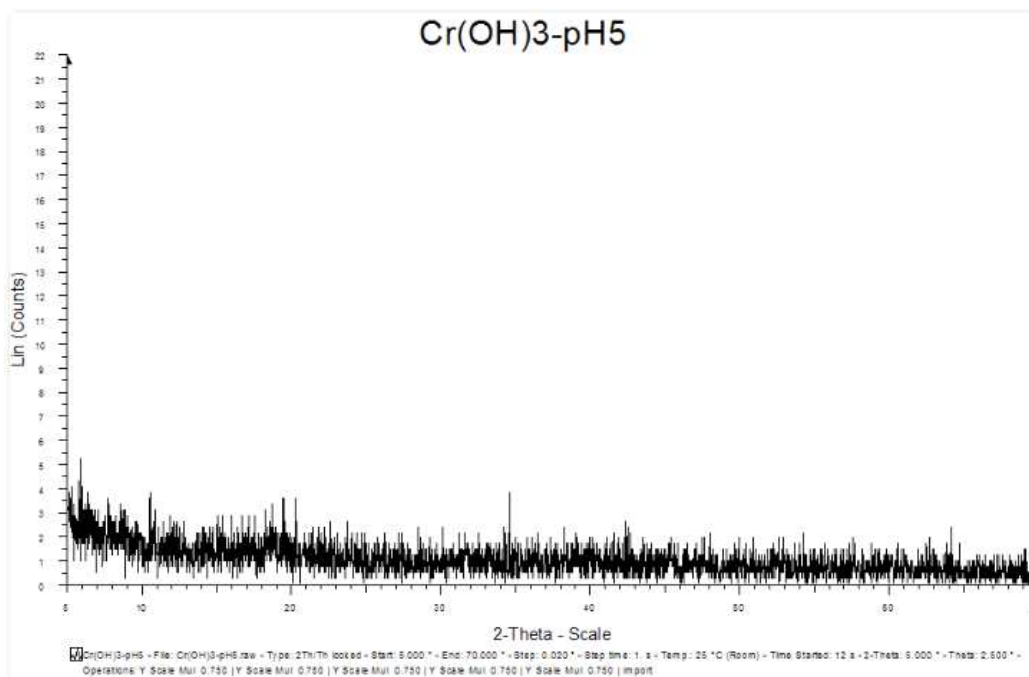
Σχήμα 1.7 : Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ για το δείγμα Cr(OH)₃ –pH4.5



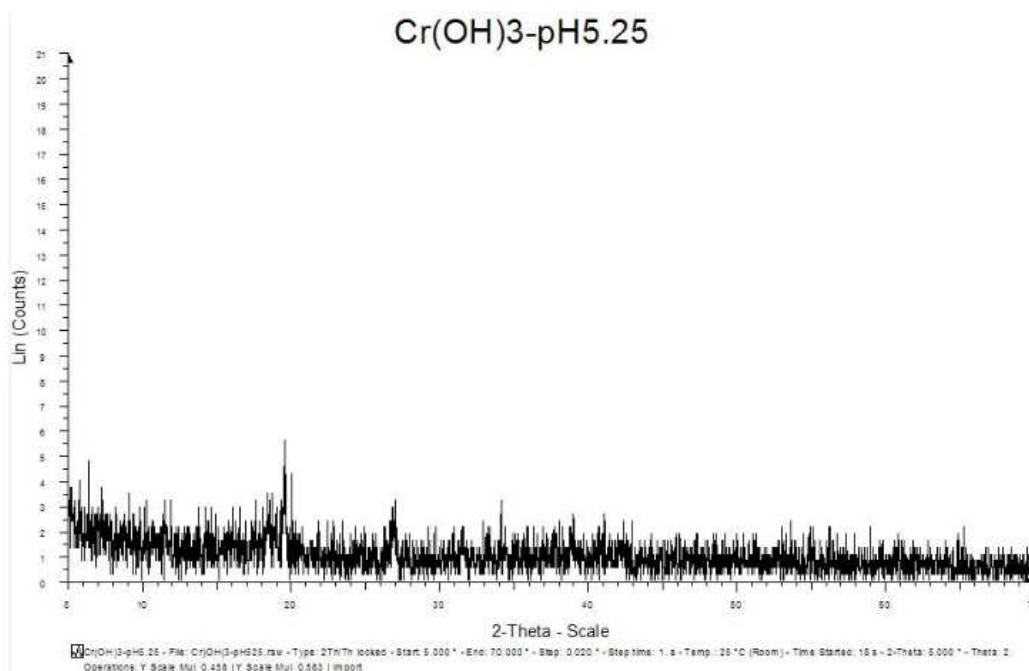
Σχήμα 1.8α : Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X για το δείγμα Cr(OH)₃ -pH4.75-24h



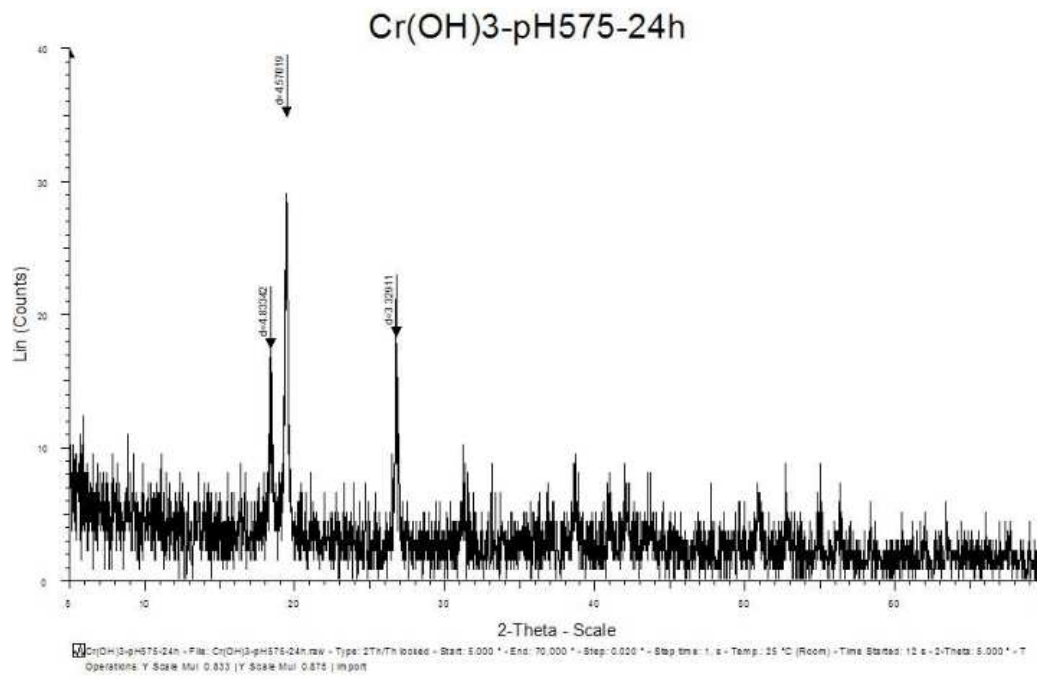
Σχήμα 1.8β : Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X για το ταυτοποιημένο δείγμα Cr(OH)₃ -pH4.7524h



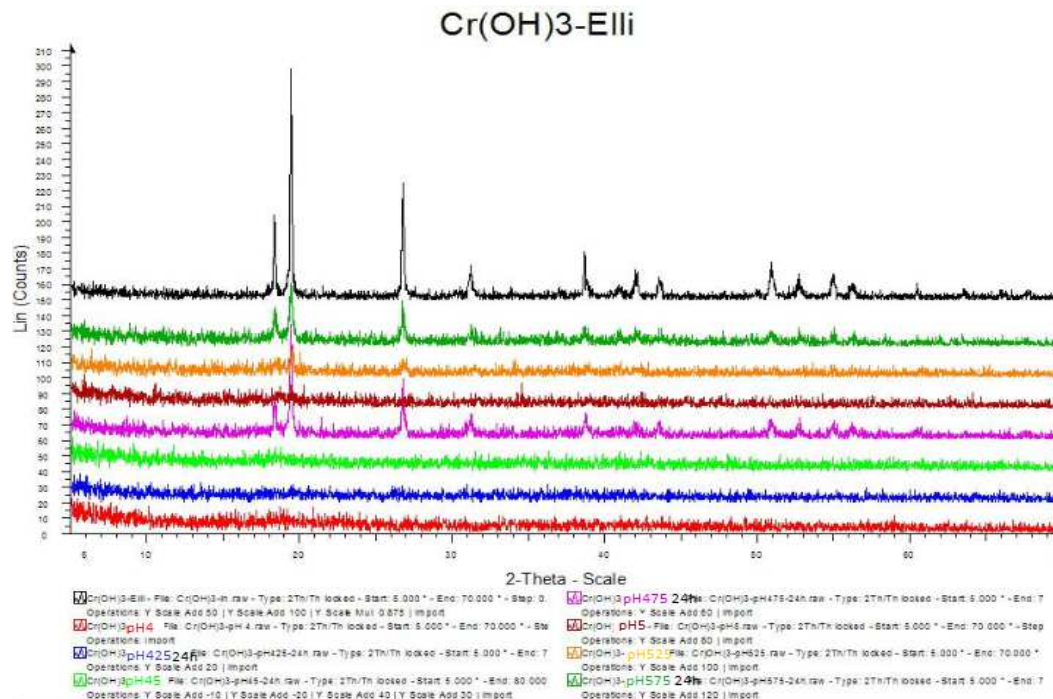
Σχήμα I.9 : Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ για το δείγμα Cr(OH)_3 -pH5



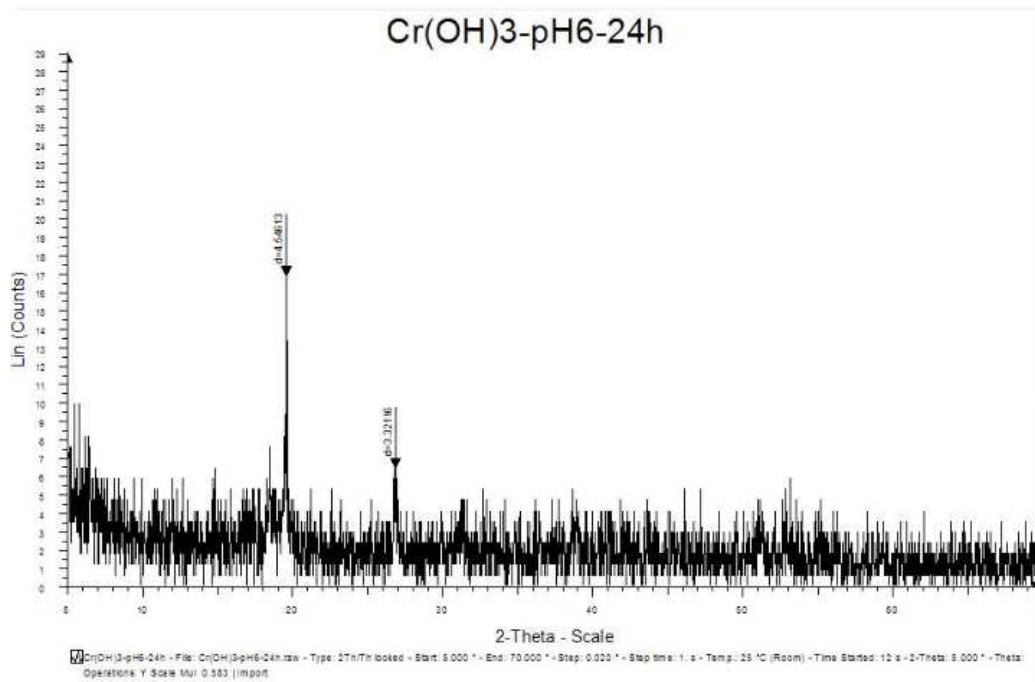
Σχήμα I.10 : Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ για το δείγμα Cr(OH)_3 -pH5.25



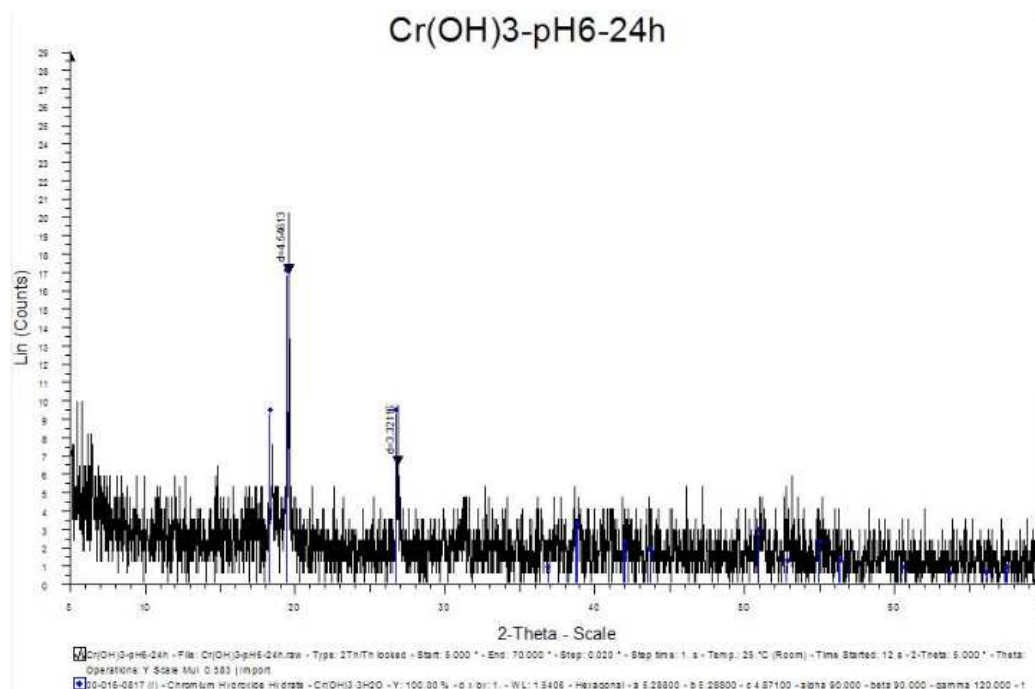
Σχήμα I.11 : Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X για το δείγμα Cr(OH)₃ -pH5.75-24h



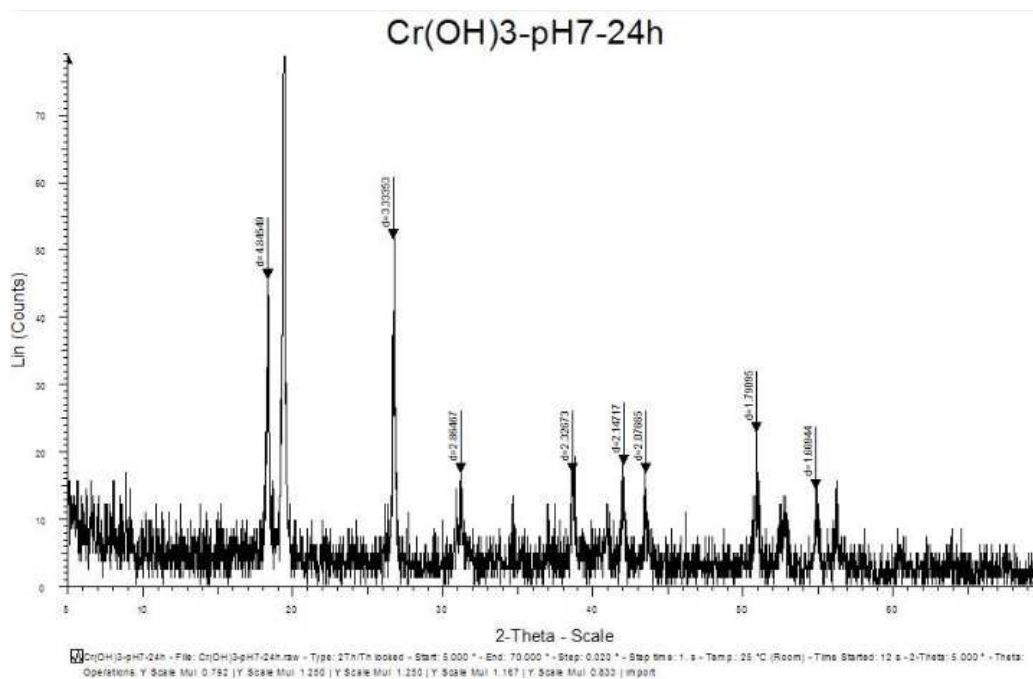
Σχήμα I.12: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X για το δείγμα Cr(OH)₃ για pH4- pH5.75



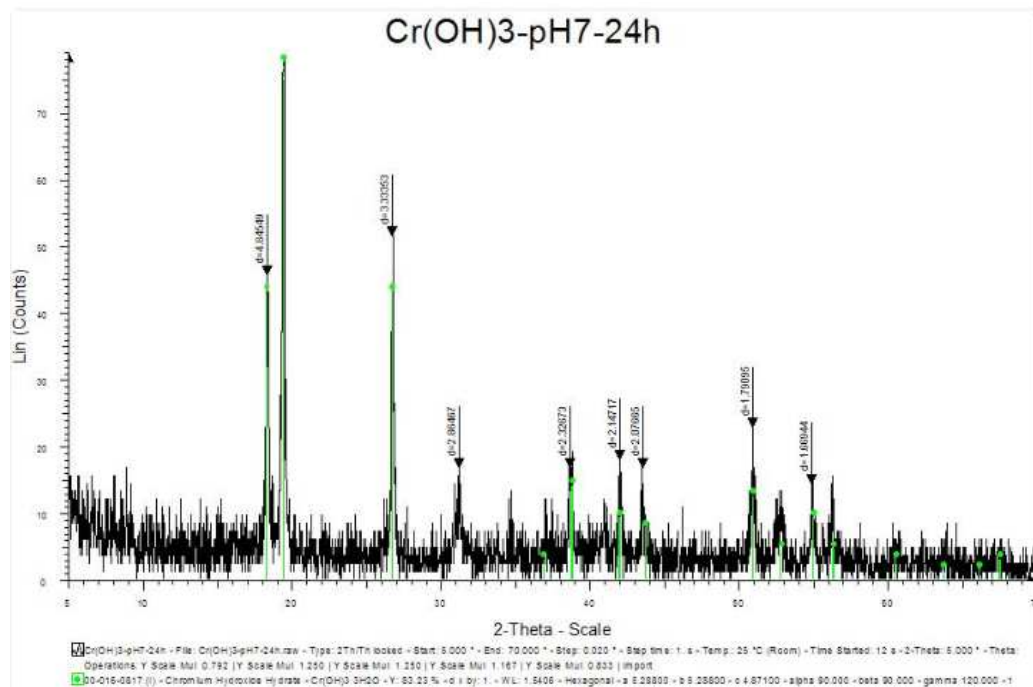
Σχήμα I.13α: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X για το δείγμα Cr(OH)₃ –pH6-24h



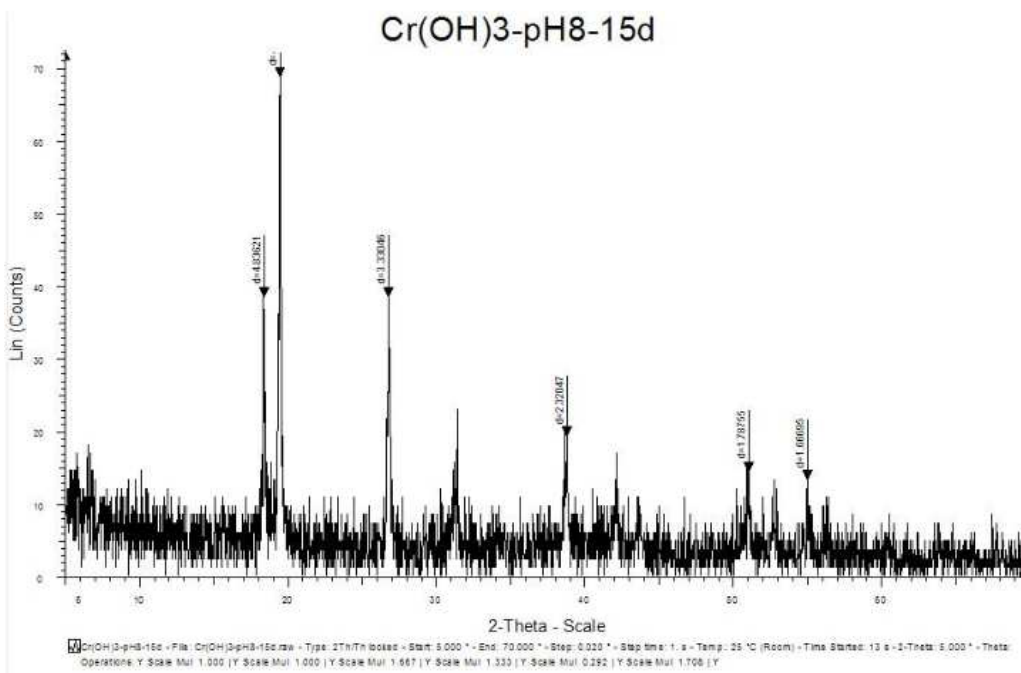
Σχήμα I.13β: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X για το ταυτοποιημένο δείγμα Cr(OH)₃ –pH6-24h



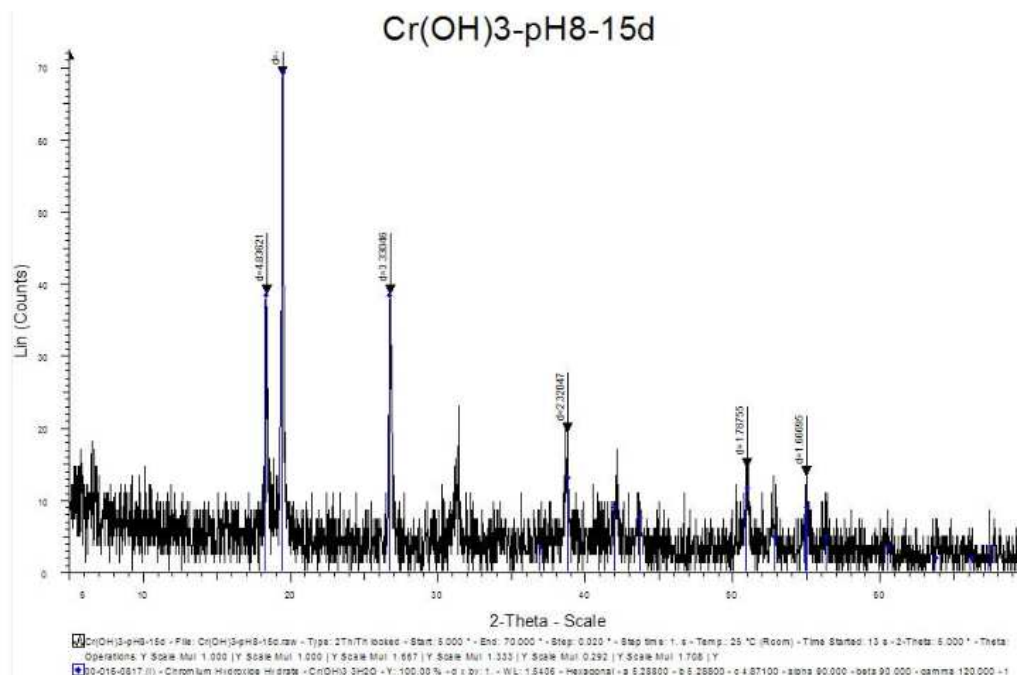
Σχήμα I.14α: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X για το δείγμα Cr(OH)₃ –pH7-24h



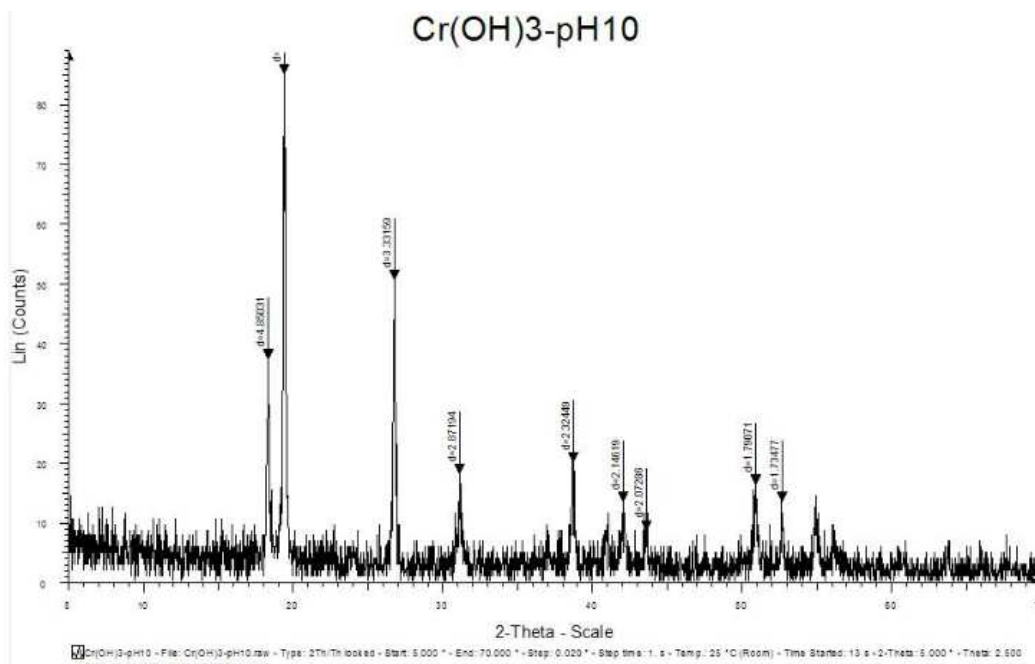
Σχήμα I.14β: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X για το ταυτοποιημένο δείγμα Cr(OH)₃ –pH7-24h



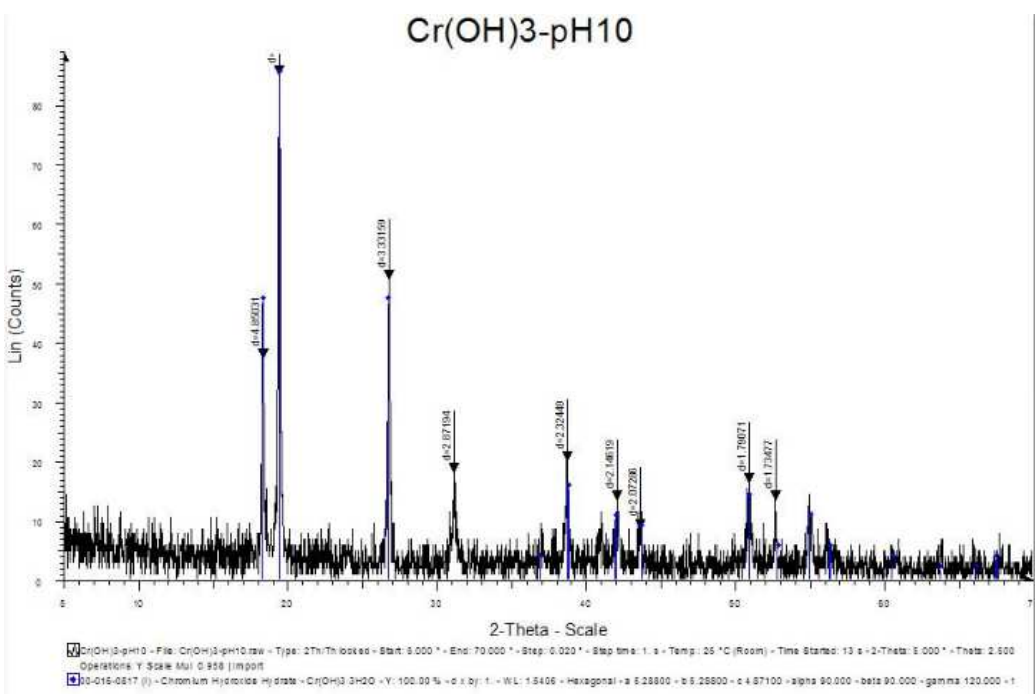
Σχήμα I.15α: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ για το δείγμα Cr(OH)₃ -pH8-15d



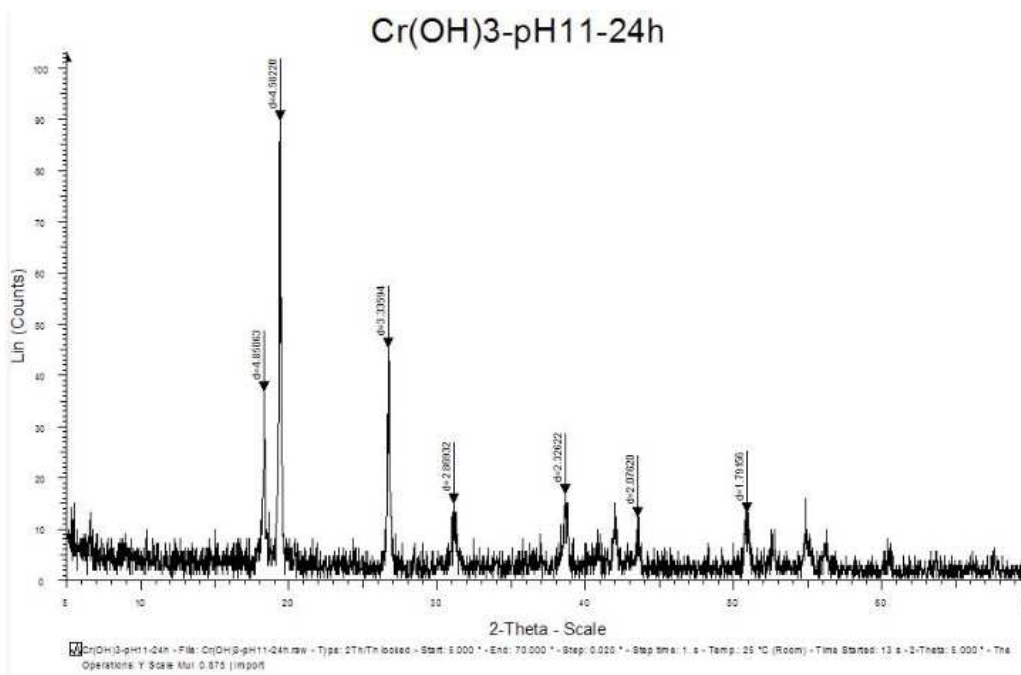
Σχήμα I.15β: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ για το ταυτοποιημένο δείγμα Cr(OH)₃ -pH8-15d



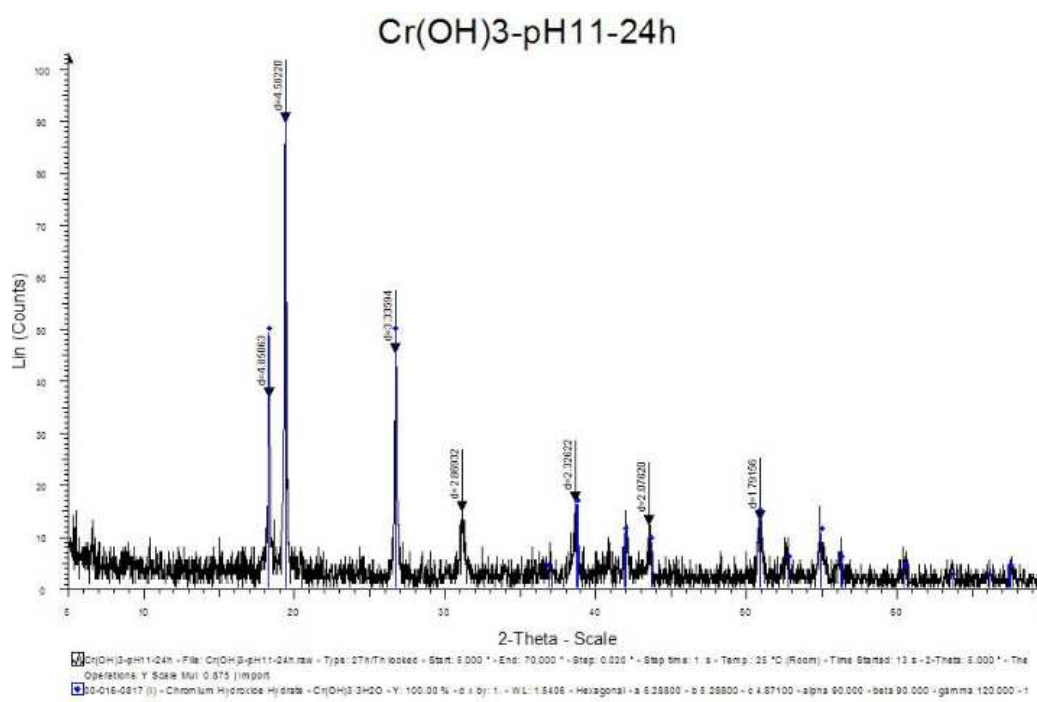
Σχήμα I.17: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ για το δείγμα Cr(OH)₃ –pH10



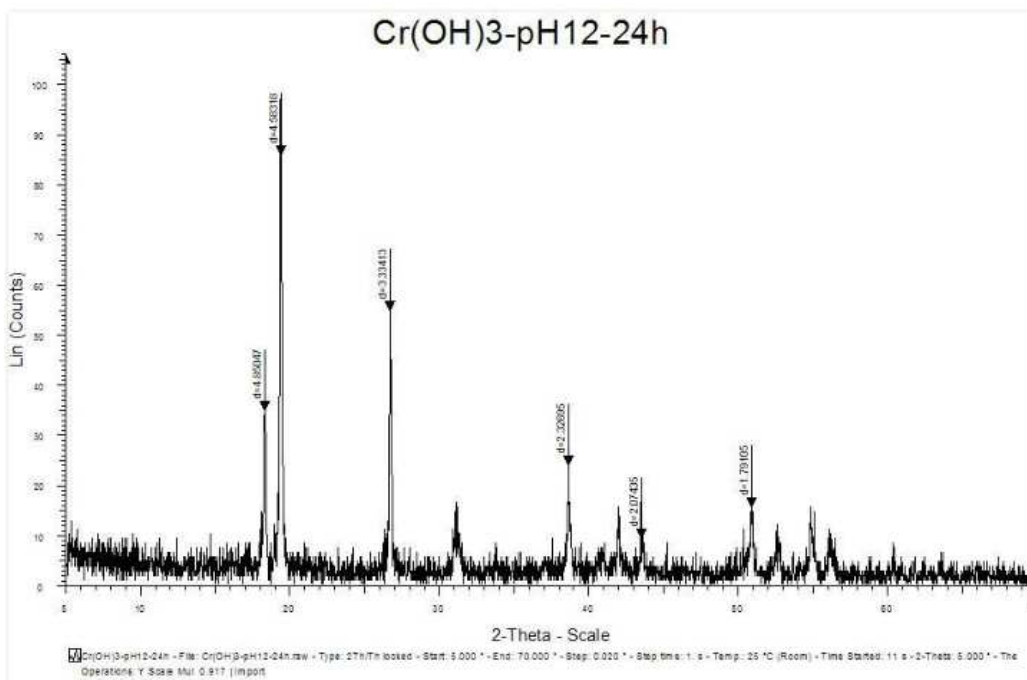
Σχήμα I.18: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ για το ταυτοποιημένο δείγμα Cr(OH)₃ –pH10



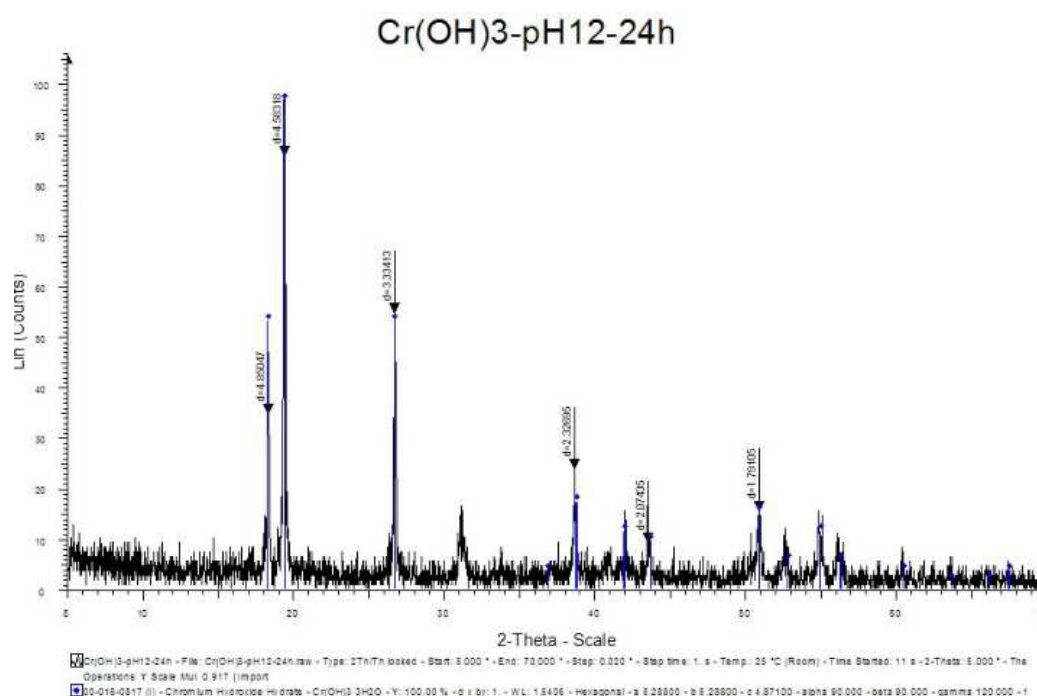
Σχήμα I.19α: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ για το δείγμα Cr(OH)₃ –pH11-24h



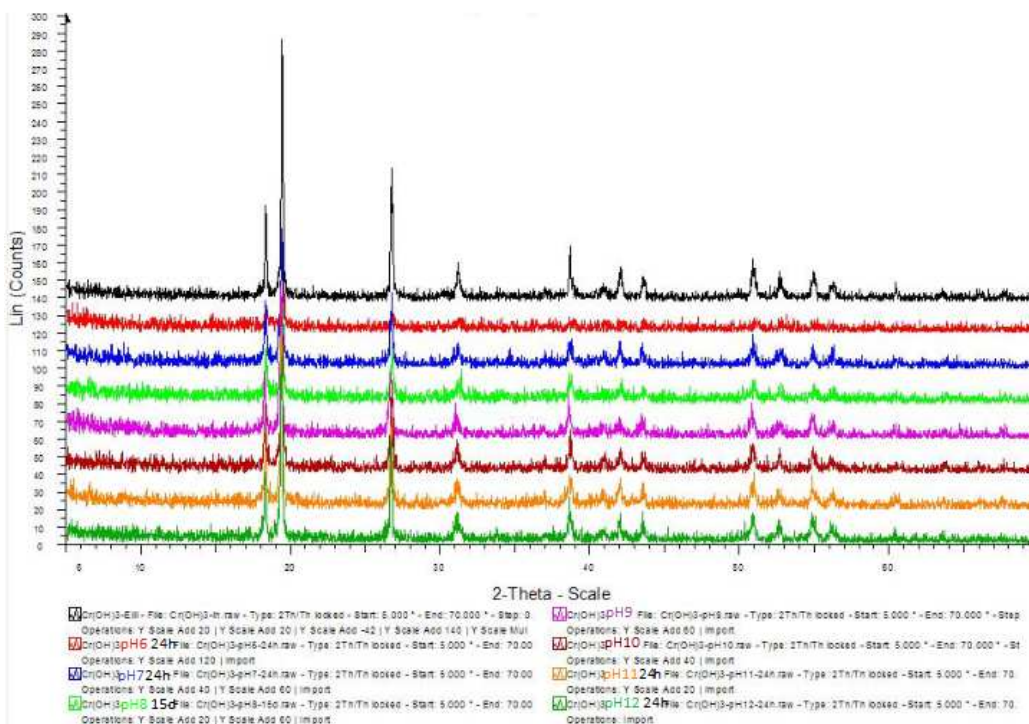
Σχήμα I.19β: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ για το ταυτοποιημένο δείγμα Cr(OH)₃ –pH11-24h



Σχήμα 1.20α: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ για το δείγμα $\text{Cr}(\text{OH})_3$ –pH12-24h



Σχήμα 1.20β: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ για το ταυτοποιημένο δείγμα $\text{Cr}(\text{OH})_3$ –pH12-24h



Σχήμα I.21: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X για το δείγμα Cr(OH)₃ για pH6 –pH12

