

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**



**ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΑ ΣΙΔΗΡΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ**  
**ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ**



**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΧΑΙΡΕΤΗΣ ΠΑΝΤΕΛΗΣ**

**Υπεύθυνη καθηγήτρια: Αικατερίνη Χαραλάμπους**

**ΑΘΗΝΑ 2012**

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας δεν θα μπορούσα να μην απευθύνω ευχαριστίες σε όσους βοήθησαν στην πραγματοποίησή της.

Πρώτα θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα Αικατερίνη Χαραλάμπους η οποία μου ανέθεσε το συγκεκριμένο θέμα εκπόνησης διπλωματικής εργασίας και όπου με την ψύχραιμη καθοδήγησή της με βοήθησε να την ολοκληρώσω με επιτυχία.

Ένα θερμό ευχαριστώ οφείλω και στον υποψήφιο διδάκτορα Αθανάσιο Θάνο χωρίς του οποίου την ουσιαστική συμβολή του δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί η παρούσα διπλωματική εργασία. Επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλο το προσωπικό και τα παιδιά του εργαστηρίου την Κατερίνα, την Τάνια, το Μάρκο, τον Άγγελο που με ανέχτηκαν και μοιραστήκανε το χώρο μαζί μου κατά τη διάρκεια πραγματοποίησης των πειραμάτων της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου που χωρίς την υλική και συναισθηματική τους υποστήριξη καθ' όλη τη πορεία της ζωής μου και των σπουδών μου δεν θα είχα φτάσει στο σημείο αυτό και δεν θα ήμουν σε θέση να εκπονήσω καμία διπλωματική εργασία.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα με τη χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, ατταπουλγίτη, μπεντονίτη). Η τροποποίηση των ορυκτών έγινε με κατιόντα σιδήρου με τη μέθοδο της προσρόφησης. Η διαδικασία αυτή της τροποποίησης γίνεται γιατί τα ορυκτά δεν έχουν τη δυνατότητα να προσροφούν χρωμικά ανιόντα λόγω του αρνητικού επιφανειακού φορτίου τους. Η τροποποίηση πραγματοποιείται σε δύο στάδια:

- στο πρώτο στάδιο έχουμε την τροποποίηση της επιφάνειας των ορυκτών με ιόντα δισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}^{2+}$ ), με τη μέθοδο της ιοντοεναλλαγής.
- στο δεύτερο στάδιο παρουσία υδροβρωμίου γίνεται η μετατροπή της επιφάνειας των ορυκτών με ιόντα σιδήρου μηδενικού σθένους ( $\text{Fe}^0$ ). Παρουσία σιδήρου επιτυγχάνεται αναγωγή του εξαθενούς χρωμίου σε τρισθενές και προσρόφησή του από την τροποποιημένη επιφάνεια των ορυκτών.

Για την εξαγωγή συμπερασμάτων μελετήθηκαν αρχικά διαφορετικές συγκεντρώσεις των τροποποιημένων ορυκτών, η επίδραση του pH στην απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων αλλά και η ταχύτητα με την οποία γίνεται η απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων μέσω του προσροφητή. Στο πρώτο πειραματικό κύκλο που μελετήθηκε η επίδραση του pH και βρέθηκε ότι το βέλτιστο pH σε σχέση με την τοις εκατό απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων είναι το 3. Παρόλο που βέλτιστο pH αποδείχθηκε πως ήταν το 3, στη πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε  $\text{pH}=4,5$ . Ο λόγος επιλογής αυτής της τιμής pH ήταν ότι με την προσθήκη του ορυκτού σε διάλυμα χρωμίου (σε  $\text{pH} 4,5$ ) υπάρχει αύξηση του pH σε τιμές από 6,5-7 ώστε να είναι δυνατή η καταβύθιση υδροξειδίων  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Fe(III)}$  και αναγωγή  $\text{Cr(VI)}$  σε  $\text{Cr(III)}$ . Στο δεύτερο πειραματικό κύκλο ερευνήθηκε η συγκέντρωση του ορυκτού σε σχέση με την απομάκρυνση όπου αποδείχθηκε ότι το καλύτερο υλικό είναι ο μπεντονίτης. Η υψηλή αποτελεσματικότητα του μπεντονίτη εξηγείται από τη μικρή κοκκομετρία του όπου του αυξάνει το κλάσμα της επιφάνειας ανά όγκο. Στο τρίτο πειραματικό κύκλο όπου μελετήθηκε η ταχύτητα με την οποία προσροφούνται τα χρωμικά ανιόντα πάλι καλύτερο υλικό αποδείχθηκε ο μπεντονίτης. Τα αποτελέσματα του στα πρώτα 20 λεπτά είναι εντυπωσιακά σε σχέση με τα άλλα ορυκτά. Καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι το καλύτερο ορυκτό για την απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων μετά από τροποποίηση του με κατιόντα σιδήρου είναι ο μπεντονίτης. Αρκετά καλή συμπεριφορά παρουσιάζει και ο βερμικουλίτης.

Λέξεις κλειδιά: χρωμικά ανιόντα, κατιόντα σιδήρου, ιοντοεναλλαγή, αναγωγή

## ABSTRACT

The aim of this project is the removal of chromate anions from aqueous solution using modified minerals (zeolite, vermicoulite, attapoulgite, betonite). The modification of the minerals was made by iron cations using the method adsorption. This process of amendment was made because of the inconvenience of minerals to adsorb chromate anions due to their negative charge. The amendment takes place in two stages:

- in the first stage takes place the modification of the surface of minerals by ferrous ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ) under the process of ion exchange.
- in the second stage under the presence of hydrogen bromide takes place the surface modification into zerovalent iron ( $\text{Fe}^0$ ). The presence of iron achieves the reduction of exathenous chromium to trivalent and its adsorption of the modified surface of our fossil.

In order to reach in a conclusion we studied different concentrations of the modified minerals, the effect of pH in the removal of chromate anions and the speed of adsorption of chromate anions by the absorber. In the first experimental cycle, the effect of pH demonstrated that the optimum pH is 3. Although the optimum pH proved to be 3, in our experiments we used pH=4.5. The reason of this pH value choice was that the addition of the mineral in that particular pH (4.5) automatically increases the pH in the solution of chromium to values around 6.5-7 in which there is the precipitation of hydroxides Cr(III), Fe(III) and the reduction of Cr(VI) to Cr(III). In the second experimental cycle studied the concentration of the mineral in relation to the removal which demonstrated that the best material is bentonite. The high efficiency of the bentonite is due to the small particle size which increases the fraction of surface area per volume. In third experimental cycle we studied the speed of adsorption in which the best material proved to be once more betonite. Its results the first 20 minutes in compare with other minerals are impressive. So we reached to the conclusion that the best mineral for modification is betonite. However pretty good results reach the vermiculite, also.

Keywords: chromate anions, iron cations, ion exchange, reduction

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	7
1. Τα βαρέα μέταλλα .....	8
1.1 ΧΡΩΜΙΟ (Cr) .....	8
1.1.1 Εισαγωγή.....	8
1.1.2 Ιδιότητες.....	9
1.1.3 Χημεία.....	10
1.2 Το Χρώμιο στο περιβάλλον.....	14
1.2.1 Χρώμιο στην ατμόσφαιρα .....	14
1.2.2 Χρώμιο στα εδαφικά συστήματα.....	15
1.2.3 Χρώμιο στα υδάτινα συστήματα.....	16
1.2.3.1 Χρώμιο στα υπόγεια ύδατα.....	17
1.2.4 Χρώμιο στον ανθρώπινο οργανισμό.....	20
1.3 Νομοθετικό πλαίσιο .....	22
1.4 ΣΙΔΗΡΟΣ (Fe).....	32
1.4.1 Εισαγωγή.....	32
1.4.2 Ιδιότητες.....	34
1.4.3 Χημεία.....	34
2. ΟΡΥΚΤΑ.....	36
2.1 Εισαγωγή.....	36
2.2 ΖΕΟΛΙΘΟΣ.....	37
2.2.1 Εισαγωγικά.....	37
2.2.2 Δομή.....	38
2.2.3 Ιδιότητες.....	38
2.2.4 Χρήσεις .....	39
2.2.5 Κλινοπτιλόλιθος .....	39
2.3 ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ .....	40
2.3.1 Εισαγωγικά.....	40
2.3.2 Δομή.....	41
2.3.3 Ιδιότητες.....	41
2.3.4 Χρήσεις .....	42
2.4 ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ.....	42
2.4.1 Εισαγωγικά.....	42

2.4.2	Δομή.....	43
2.4.3	Ιδιότητες.....	43
2.4.4	Χρήσεις .....	44
2.5	ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ.....	44
2.5.1	Εισαγωγικά.....	44
2.5.2	Δομή.....	45
2.5.3	Χρήσεις .....	46
3.	ΑΠΟΜΑΚΡΥΣΗ Cr <sup>6+</sup> ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ.....	47
3.1	Μέθοδοι απομάκρυνσης Cr <sup>6+</sup> .....	48
3.1.1	Εισαγωγή.....	48
3.1.2	Ιοντοεναλλαγή.....	49
3.2	Τροποποίηση Ορυκτών .....	51
3.2.1	Εισαγωγή.....	51
3.2.2	Ορυκτά τροποποιημένα με Fe(II) και Fe <sup>0</sup> .....	52
4.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΟ.....	58
4.1	Εισαγωγή.....	58
4.2	Υλικά και όργανα .....	59
4.3	Πειραματική διαδικασία.....	61
4.3.1	Προετοιμασία ορυκτών.....	61
4.3.2	Προετοιμασία διαλυμάτων .....	61
4.3.3	Ανάλυση πειραματικών κύκλων.....	62
4.3.3.1.	1 <sup>ος</sup> πειραματικός κύκλος.....	62
4.3.3.2.	2 <sup>ος</sup> πειραματικός κύκλος.....	62
4.3.3.3.	3 <sup>ος</sup> πειραματικός κύκλος.....	62
4.3.3.4.	4 <sup>ος</sup> πειραματικός κύκλος.....	62
4.4	Βασικοί υπολογισμοί-Θεωρητικό υπόβαθρο .....	63
4.4.1	Ποιοτική ανάλυση ορυκτών (XRD).....	63
4.4.2	Ποσοτική ανάλυση ορυκτών (XRF).....	65
4.4.3	Έλεγχος pH.....	69
5.	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	71
5.1	Διαγράμματα XRD .....	71
5.2	Πίνακες XRF.....	76
5.3	Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του ζεολίθου μορφής "F" στην απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων .....	81
5.4	Μελέτη της επίδρασης του pH στην απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων με τροποποιημένα ορυκτά στη μορφή "Z" .....	82

5.5 Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του προσροφητή στο διάλυμα δέσμευσης χρωμικών ανιόντων ( $HCrO_4^-$ ).....	88
5.6 Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων ( $HCrO_4^-$ ) από τα εξεταζόμενα ορυκτά .....	93
5.7 Συμπεράσματα-Προτάσεις.....	102
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	104
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	108

## **ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται εκτενώς τα βαρέα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία. Συγκεκριμένα γίνεται μια παρουσίαση της δομής, των ιδιοτήτων και των χρήσεων του χρωμίου και του σιδήρου. Ειδικότερα για το χρώμιο αναφέρονται οι επιπτώσεις του στο περιβάλλον και η νομοθεσία που το ακολουθεί.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται μια παρουσίαση των ορυκτών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία και είναι ο ζεόλιθος, ο βερμικουλίτης, ο μπετονίτης και ο ατταπουλγίτης και αναφέρθηκαν οι δομές τους, οι ιδιότητές τους και οι χρήσεις τους.

Στο τρίτο κεφάλαιο αναλύθηκαν οι μέθοδοι απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων κάνοντας ιδιαίτερη αναφορά στην μέθοδο της ιοντοεναλλαγής που χρησιμοποιήσαμε και οι μέθοδοι τροποποίησης των ορυκτών δίνοντας έμφαση στην τροποποίηση με κατιόντα σιδήρου.

Στο τέταρτο κεφάλαιο μπορεί κανείς να δει τους πειραματικούς κύκλους και το θεωρητικό υπόβαθρο της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για να πραγματοποιηθούν τα πειράματα.

Τέλος στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων και γίνεται σχολιασμός τους.



## 1. Τα βαρέα μέταλλα

Τα «βαρέα μέταλλα» αναφέρονται συνήθως σε εκείνα τα μέταλλα με ατομικό αριθμό ανάμεσα σε 21 (σκάνδιο) και 84 (πολώνιο). Τα «βαρέα μέταλλα» προκύπτουν είτε από φυσικές πηγές είτε από ανθρωπογενείς πηγές στα φυσικά ύδατα. Αυτά τα μέταλλα είναι κάποιες φορές τοξικά στους υδατικούς οργανισμούς εξαρτώμενα από τη συγκέντρωσή τους καθώς και το είδος της χημικής τους μορφής. Το αλουμίνιο (ατομικός αριθμός 13) και τα μεταλλοειδή αρσενικό και σελήνιο (ατομικοί αριθμοί 33 και 34) περιλαμβάνονται συχνά στη γενικευμένη τάξη των ρυπογόνων ουσιών. Άλλα μέταλλα που είναι ελαφρύτερα από το σκάνδιο (π.χ., Li, Be, Na, Mg, K, Ca) είναι επίσης σημαντικά στη χημεία των φυσικών υδάτων.

Τα βαρέα μέταλλα συχνά προέρχονται από φυσικές πηγές, από διάλυση των πετρωμάτων και των ορυκτών. Η μάζα του μετάλλου διατηρείται στο περιβάλλον, αν και η ρυπογόνος ουσία μπορεί να αλλάζει τη χημική της μορφή, η ολική ποσότητα παραμένει σταθερή. Η ρύπανση από βαρέα μέταλλα είναι ένα σοβαρό πρόβλημα ρύπανσης όταν η συγκέντρωσή τους υπερβαίνει τις προδιαγραφές της ποιότητας του ύδατος. Έτσι χρειάζεται να γίνει προσδιορισμός της εναπόθεσης του φορτίου του αποβλήτου ώστε να καθορίζονται οι επιτρεπτές εκφορτώσεις των βαρέων μετάλλων από τις βιομηχανίες και τους δήμους. Επιπρόσθετα, τα πτητικά μέταλλα (Cd, Zn, Hg, Pb) εκπέμπονται από αέρια καπνοδόχων, και οι ιπτάμενες τέφρες περιέχουν αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις από As, Se και Cr, τα οποία μπορούν να κατακρημνιστούν στο νερό και το χώμα με ξηρή απόθεση. Όλα τα μεταλλικά κατιόντα στο ύδωρ ενυδατώνονται, αυτό σημαίνει ότι σχηματίζουν σύμπλοκα με H<sub>2</sub>O. Ο αριθμός των μορίων του ύδατος που συναρμόζονται γύρω από ένα μέταλλο είναι συνήθως τέσσερα ή έξι. [16]

### 1.1 ΧΡΩΜΙΟ (Cr)

#### 1.1.1 Εισαγωγή

Το χρώμιο (Chromium) είναι χημικό στοιχείο με σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό 24. Είναι αργυρόλευκο γυαλιστερό και σκληρό μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης. Το όνομά του προέρχεται από την ελληνική λέξη «χρώμα», επειδή έχει πολλές έγχρωμες ενώσεις. Ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Το χρώμιο δεν απαντάται ελεύθερο στην φύση. Εξάγεται από τα ορυκτά του, κυριότερο από τα οποία είναι ο χρωμίτης (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Το χρώμιο είναι το 21ο πιο συνηθισμένο στοιχείο στην επιφάνεια της γης με μέση συγκέντρωση 100ppm. Ενώσεις του χρωμίου βρίσκονται στο περιβάλλον εξαιτίας του εμποτισμού πετρωμάτων με υδατικά διαλύματα αποβλήτων που περιέχουν χρώμιο. Η συγκέντρωση του στο χώμα είναι μεταξύ 1 και 3000 mg/kg, στο θαλασσινό νερό 5 με 800 μg/L και στα ποτάμια και τις λίμνες 26 μg/L με 5,2 mg/L. Η σχέση μεταξύ του Cr<sup>+3</sup> και του Cr<sup>+6</sup> εξαρτάται άμεσα από το pH και τα οξειδωτικά στοιχεία της περιοχής, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις το Cr<sup>+3</sup> υπερισχύει, παρόλο που σε μερικές περιοχές τα υπόγεια ύδατα μπορούν να περιέχουν έως και 39 μg χρωμίου συνολικά και τα 30 μg από αυτά να είναι Cr<sup>+6</sup>. [H1]

Το χρώμιο συναντάται για πρώτη φορά σε περιοχές τη Κίνας γύρω στον 3<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ. και σύμφωνα με αρχαιολόγους χρησιμοποιήθηκε από τους Κινέζους πολεμιστές ως επικάλυψη στα όπλα τους για να αυξήσουν την αντοχή τους. [H2]



Εικόνα 1.1 Κροκοίτης από την Ταζμανία [H2]

Στην Ευρώπη, οι πρώτες αναφορές στο χρώμιο εμφανίζονται τον 18ο αιώνα. Το 1761, ο Johann Gottlob Lehmann ανακάλυψε ένα πορτοκαλί-κόκκινο ορυκτό στα ορυχεία Beresof στα Ουράλια Όρη το οποίο το ονόμασε «κόκκινος μόλυβδος της Σιβηρίας». Αν και αναγνωρίστηκε λανθασμένα, ως ένωση μολύβδου με βασικά συστατικά το σελήνιο και τον σίδηρο, το μέταλλευμα ήταν κροκοίτης, δηλαδή χρωμικός μόλυβδος, με χημικό τύπο  $PbCrO_4$ . Το 1797, ο Louis Nicolas Vauquelin έλαβε δείγματα μεταλλεύματος κροκοίτη από τα οποία απομόνωσε ένα οξειδίο αγνώστου μετάλλου έπειτα από ανάμειξη κροκοίτη με υδροχλωρικό οξύ. Το 1798, ο Vauquelin κατάφερε να απομονώσει το μεταλλικό χρώμιο, με θέρμανση του οξειδίου ( $Cr_2O_3$ ) του χρωμίου με ξυλάνθρακα (χημική αναγωγή). Το νέο αυτό στοιχείο το ονόμασε chromium από την ελληνική λέξη «χρώμα» επειδή οι ενώσεις του έχουν λαμπερά και διαφορετικά χρώματα. Επίσης, ο Vauquelin συνέδεσε το χρώμα πολύτιμων λίθων με το χρώμιο και εντόπισε ίχνη χρωμίου σε πολύτιμους λίθους, όπως το ρουμπίνι και το σμαράγδι. Λίγα χρόνια αργότερα ο Γερμανός χημικός Tassaert ανακάλυψε ότι το χρώμιο υπάρχει και σε ένα άλλο μεταλλευμα, το οποίο σήμερα είναι γνωστό ως χρωμίτης,  $FeCr_2O_4$ . [1]

### 1.1.2 Ιδιότητες

Στα παρακάτω πίνακκια παρουσιάζονται συνοπτικά οι γενικές, φυσικές και ατομικές, ιδιότητες του χρωμίου όπως και οι αριθμοί οξειδωσής του.

#### Πίνακας 1.1 Γενικές ιδιότητες χρωμίου [H1]

Γενικές ιδιότητες	
Όνομα, Σύμβολο, Ατομικός αριθμός	Χρώμιο, Cr, 24
Κατηγορία στοιχείου	Στοιχείο μετάπτωσης
Ομάδα, Περίοδος, Τομέας	6,4,d
Ατομικό βάρος	55,9961(6) g/mol
Ηλεκτρονιακή Διαμόρφωση	$[Ar]3d^54s^1$
Ηλεκτρόνια ανά στοιβάδα	2,8,13,1

**Πίνακας 1.2 Φυσικές ιδιότητες χρωμίου [H1]**

Φυσικές ιδιότητες	
Φάση	Στερεή
Πυκνότητα	7,19 g/cm <sup>3</sup>
Πυκνότητα του υγρού (στο σημείο τήξης)	6.3 g/cm <sup>3</sup>
Σημείο τήξης	2180 K
Σημείο βρασμού	2944 K
Θερμότητα τήξης	21.0 kJ/mol
Θερμότητα εξάτμισης	339.5 kJ/mol
Ειδική θερμοχωρητικότητα	23.35 J/mol*K

**Πίνακας 1.3 Ατομικές ιδιότητες χρωμίου [H1]**

Ατομικές ιδιότητες	
Αριθμός οξείδωσης	6, 5, 4, 3, 2, 1, -1, -2
Ηλεκτραρνητικότητα	1,66 (κλίμακα Pauling)
Ενέργειες ιονισμού	1 <sup>ο</sup> : 652,9 kJ/mol 2 <sup>ο</sup> : 1590,6 kJ/mol 3 <sup>ο</sup> : 2987 kJ/mol
Ατομική ακτίνα	128 pm
Ακτίνα δεσμού	139 +ή- 5 pm

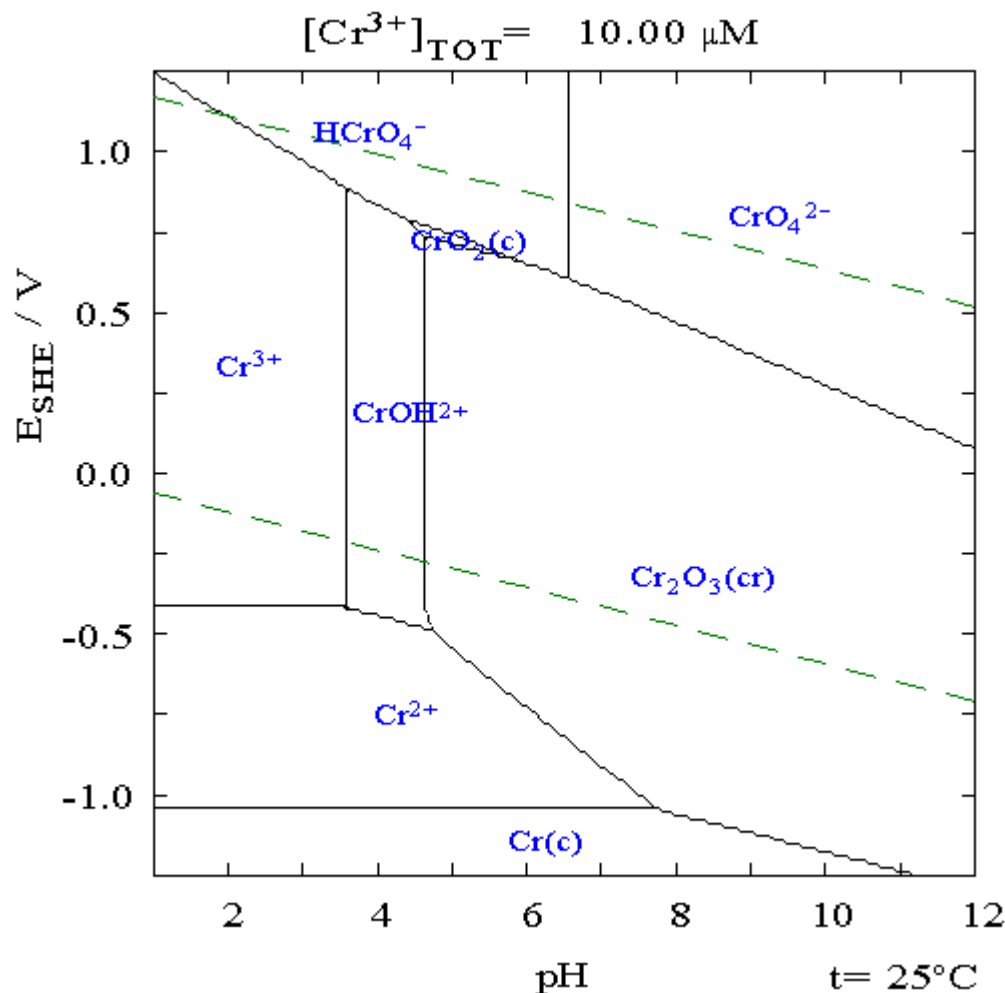
**Πίνακας 1.4 Αριθμοί οξείδωσης χρωμίου [H1]**

Αριθμοί οξείδωσης χρωμίου	
-2	Na <sub>2</sub> [Cr(CO) <sub>5</sub> ]
-1	Na <sub>2</sub> [Cr <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> ]
0	Cr(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>
+1	K <sub>3</sub> [Cr(CN) <sub>5</sub> NO]
+2	CrCl <sub>2</sub>
+3	CrCl <sub>3</sub>
+4	K <sub>2</sub> CrF <sub>6</sub>
+5	K <sub>3</sub> CrO <sub>8</sub>
+6	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>

### 1.1.3 Χημεία

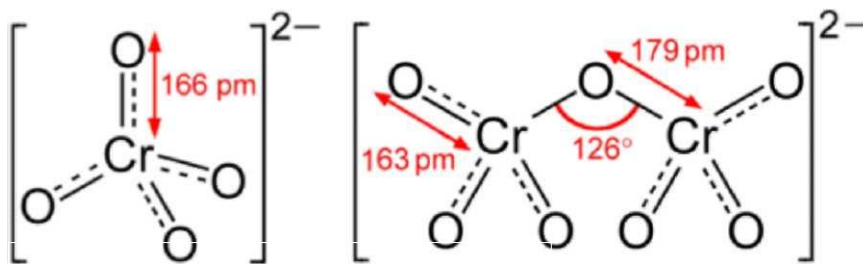
Το Χρώμιο είναι ένα μέλος της έκτης ομάδας των στοιχείων μετάπτωσης. Το Χρώμιο(0) έχει ηλεκτρονιακή δομή της μορφής 4s<sup>1</sup>3d<sup>5</sup>, λόγω της αρχής ελαχίστης ενέργειας στη διαμόρφωση του high spin.[H2] Το χρώμιο μπορεί να εμφανιστεί σε διαφορές χημικές ενώσεις, με βαθμό οξείδωσης από έως +6. Οι 3 κύριες οξειδωτικές του καταστάσεις είναι: το στοιχειακό χρώμιο (0), το τρισθενές χρώμιο (III) και το εξασθενές χρώμιο (VI). Ωστόσο στο περιβάλλον εμφανίζεται κυρίως ως τρισθενές χρώμιο Cr(III) και ως εξασθενές χρώμιο Cr(VI), που είναι πιο σταθερές. Το Cr(IV) και το Cr(V) είναι ασταθείς μορφές που μεσολαβούν στις αντιδράσεις και στις καταστάσεις οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου Cr(III). [2]

Το στοιχειακό χρώμιο, (0), είναι ένα ασημόχρωμο μέταλλο, που λιώνει δύσκολα (1857, είναι άοσμο, μη πτητικό και συναντάται εξαιρετικά σπάνια στη φύση. Το τρισθενές χρώμιο, είναι η πλέον πιο σταθερή μορφή του χρωμίου και συναντάται στη φύση ως ορυκτό (σιδηροχρωμίτης,  $\text{FeO}$ ). Το τρισθενές χρώμιο είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο στη διαίτα του ανθρώπου για την ενεργοποίηση της ινσουλίνης. Το εξασθενές χρώμιο, (VI) είναι η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου και στη φύση συναντάται στο σπάνιο ορυκτό κροκοΐτη ( $\text{PbCrO}$ ). Γενικότερα όμως όπου συναντάται είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας. [H3] Το ακόλουθο είναι το διάγραμμα Pourbaix για Χρώμιο σε καθαρό ύδωρ, υπερχλωρικό οξύ η υδροξείδιο του Νατρίου:



Εικόνα 1.2 Διάγραμμα Pourbaix [H2]

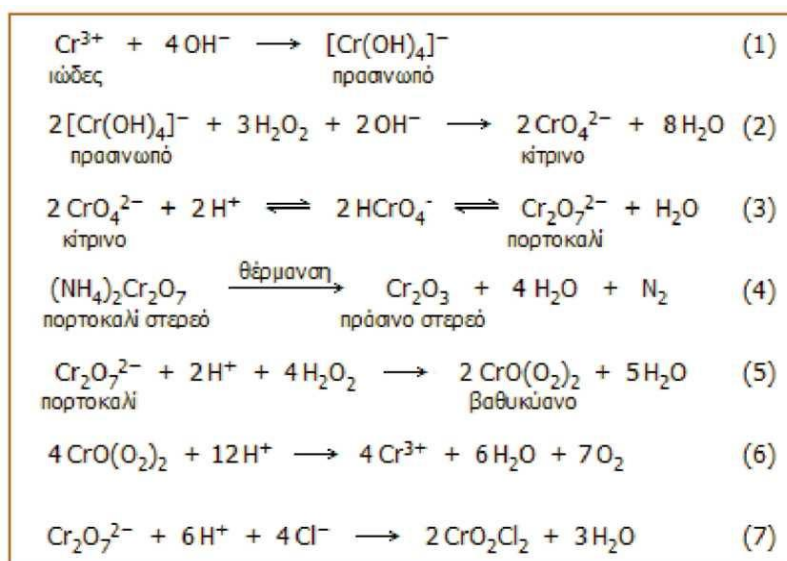
Τα χρωμικά άλατα είναι κρυσταλλικά στερεά με κίτρινο (π.χ.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) έως βαθύ ερυθρό χρώμα (π.χ.  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ). Τα διχρωμικά άλατα έχουν κατά κανόνα πορτοκαλί χρώμα. Διαφορετικό χρώμα μπορεί να έχουν χρωμικά και διχρωμικά άλατα εγχρωμών κατιόντων. Τα χρωμικά άλατα των μετάλλων είναι δυσδιάλυτα στο νερό με εξαίρεση τα χρωμικά άλατα των αλκαλίων, του αμμωνίου, όπως επίσης και του μαγνησίου και ασβεστίου.[H3]



Εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), (ενώσεις του)

Εικόνα 1.3 Σύμπλοκα εξασθενούς χρωμίου[H3]

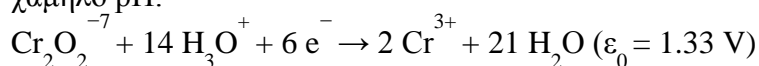
Τα χρώματα των ενώσεων του χρωμίου και των διαλυμάτων τους ουσιαστικά καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα: από το ιώδες (άλατα του Cr(III)) έως το βαθύ κόκκινο (ορισμένες ενώσεις του Cr(VI)). Είναι γνωστές ενώσεις του χρωμίου με αριθμούς οξειδωσης από -1 έως +6, ωστόσο οι πιο συνήθεις είναι οι ενώσεις του δισθενούς 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 χρώμιο βρίσκεται στη φύση κυρίως ως τρισθενές, με κυριότερο ορυκτό τον χρωμίτη  $Fe(Mg)Cr_2O_4$ , που αποτελεί το βασικό μέταλλευμα χρωμίου. Υπάρχουν και ορισμένα σπάνια ορυκτά όπου το χρώμιο είναι εξασθενές από τα οποία το γνωστότερο είναι ο κροκοίτης, με χημικό τύπο  $PbCrO_4$  (χρωμικός μόλυβδος). [H3]



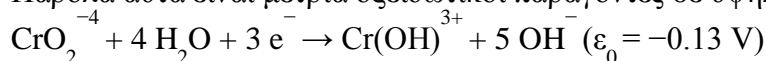
Εικόνα 1.4 Αντιδράσεις Χρωμίου [H3]

Τα άλατα του σχετικά ισχυρού χρωμικού οξέος του  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  ( $\text{pK1} = 1,0$ ,  $\text{pK2} = 6,5$ ), παρασκευάζονται εύκολα με οξείδωση του  $\text{Cr(III)}$  με ήπια οξειδωτικά μέσα σε αλκαλικό περιβάλλον. Έτσι π.χ. σε αλκαλικά διαλύματα το  $\text{Cr(III)}$  παρέχει διαλυτά υδροξυσύμπλοκα, τα οποία στη συνέχεια οξειδώνονται προς χρωμικά άλατα με υπεροξείδιο του υδρογόνου (αντιδράσεις 1 και 2 της εικόνας 1.4). Βιομηχανικά τα χρωμικά άλατα παρασκευάζονται με σύντηξη χρωμίτη με  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (υπεροξείδιο του νατρίου).

Τόσο τα χρωμικά όσο και τα διχρωμικά είναι ισχυροί οξειδωτικοί παράγοντες σε χαμηλό pH:



Παρόλα αυτά είναι μέτρια οξειδωτικοί παράγοντες σε υψηλό pH:



Τα κίτρινα χρωμικά ιόντα με οξύνιση μετατρέπονται αντιστρεπτά σε πορτοκαλόχρωμα διχρωμικά ιόντα (αντίδραση 3 της εικόνας 1.4). Η ισορροπία χρωμικών - διχρωμικών είναι μια από τις πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις του  $\text{Cr(VI)}$ . Συνεπώς η κυρίαρχη μορφή δίνεται από τον νόμο δράσης μάζας, και καθορίζεται από το pH του διαλύματος. Η αλλαγή στην ισορροπία είναι εμφανής από την αλλαγή του χρώματος από κίτρινο (χρωμικό) σε πορτοκαλί (διχρωμικό), όταν ένα οξύ προστεθεί σε ουδέτερο διάλυμα χρωμικού καλίου. Σε ακόμη χαμηλότερες τιμές pH, περαιτέρω συμπύκνωση σε πιο σύνθετα οξυανιόντα του χρωμίου είναι δυνατή. Το  $\text{Cr(VI)}$ , ως διχρωμικό ιόν, είναι σχετικώς ισχυρό οξειδωτικό σε όξινα διαλύματα και παρέχει αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με ανόργανες αναγωγικές ουσίες όπως π.χ.  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{SO}_2$ , όπως και με οργανικές ενώσεις (π.χ. οξείδωση της αιθανόλης προς ακεταλδεΐδη) κατά τις οποίες το  $\text{Cr(VI)}$  ανάγεται σε  $\text{Cr(III)}$ . Εντυπωσιακή είναι η αντίδραση οξειδοαναγωγής του διχρωμικού αμμωνίου (αντίδραση 4 της εικόνας 1.4), που χρησιμοποιείται συχνά σε επιδείξεις χημικών πειραμάτων και είναι γνωστή ως χημικό ηφαίστειο (chemical volcano). Χαρακτηριστική είναι η αντίδραση των διχρωμικών ιόντων με υπεροξείδιο του υδρογόνου σε όξινο διάλυμα. Κατά την αντίδραση αυτή παράγεται μια έντονα κυανή υπεροξειδική ένωση του χρωμίου με πιθανό τύπο  $\text{CrO(O}_2)_2$  (αντίδραση 5 της εικόνας 1.4). Το  $\text{CrO(O}_2)_2$  διασπάται ταχύτατα σε υδατικά διαλύματα (αντίδραση 6 της εικόνας 1.4), αλλά μπορεί να εκχυλισθεί με οξυγονούχους οργανικούς διαλύτες όπου είναι σταθερότερη. Η αντίδραση σχηματισμού  $\text{CrO(O}_2)_2$  χρησιμοποιείται για την ποιοτική ανίχνευση τόσο των διχρωμικών ιόντων, όσο και του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε πολύ αραιά υδατικά διαλύματα. Άλλη ένωση του  $\text{Cr(VI)}$  είναι το τριοξείδιο του χρωμίου (ανυδρίτης του χρωμικού οξέος,  $\text{CrO}_3$ ) το οποίο διαλύεται εύκολα στο νερό παρέχοντας χρωμικό οξύ. Το  $\text{CrO}_3$  είναι εξαιρετικά ισχυρή οξειδωτική ένωση και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη χρήση της γιατί σε επαφή με οργανικά υλικά προκαλεί ανάφλεξη τους. Ενδιαφέρουσα ένωση του  $\text{Cr(VI)}$  είναι το χλωριούχο χρωμύλιο ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ) λόγω της πτητικότητάς του. Είναι ένα έντονα κόκκινο υγρό με σημείο βρασμού  $117^\circ\text{C}$ , πυκνότητα  $1,91 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  και σε εμφάνιση θυμίζει το υγρό βρώμιο. Αντιδρά έντονα με το νερό παρέχοντας χρωμικό οξύ και αέριο  $\text{HCl}$ . Παρασκευάζεται με απ'ευθείας επίδραση πυκνού θεικού οξέος σε στερεό μίγμα χλωριούχου νατρίου ( $\text{NaCl}$ ) και διχρωμικού καλίου ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) (αντίδραση 7 της εικόνας 1.3). Η αντίδραση αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση χλωριούχων

αλάτων σε στερεή κατάσταση (από τους παραγόμενους κόκκινους ατμούς), ωστόσο απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή λόγω της πιθανότητας εισπνοής των ατμών του χλωριούχου χρωμίου, γεγονός το οποίο συνεπάγεται την απ'ευθείας μεταφορά του τοξικότερου Cr(VI) στους πνεύμονες, που αποτελεί και τον πιο επικίνδυνο για την υγεία τρόπο εισόδου Cr(VI) στον οργανισμό. [H3]

## 1.2 Το Χρώμιο στο περιβάλλον

Το χρώμιο είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση με φυσική αφθονία στο φλοιό της Γης 100ppm. Τα φυσιολογικά επίπεδά του στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται στην περιοχή 110 µg/L, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή 0,4- 8 µg/L. Στον αέρα βρίσκεται σε συγκεντρώσεις < 0,1 µg/m. Η περιεκτικότητα των περισσότερων πετρωμάτων σε χρώμιο κυμαίνεται από 5 έως 1800 mg/kg. Στα περισσότερα εδάφη υπάρχει σε χαμηλές περιεκτικότητες (2-60 mg/kg). Μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό είναι διαθέσιμο στα φυτά (μέχρι 0,19 mg/kg) και δεν έχει διευκρινιστεί επαρκώς το κατά πόσο το χρώμιο είναι γι' αυτά ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο.[3], [H3]

Σχεδόν όλο το χρώμιο στη φύση βρίσκεται ως τρισθενές χρώμιο, Cr(III). Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), που συναντάται στο περιβάλλον, προέρχεται από δραστηριότητες του ανθρώπου αλλά μπορεί να προέλθει και από φυσικές πηγές. Έρευνα που διεξήχθη σε πετρώδη στρώματα πλούσια σε ορυκτά που περιέχουν Cr(III), και πιο συγκεκριμένα χρωμίτη και μπορούν να βρεθούν παγκοσμίως σε περιοχές κοντά στα όρια των τεκτονικών πλακών κατέδειξε επιταχυνόμενη διάλυση του χρωμίτη και επακόλουθη οξειδωση του Cr(III) σε Cr(VI) υπό την παρουσία βιρνεσίτη, ενός κοινού ορυκτού του Mn, εξηγώντας την δημιουργία Cr(VI) από ένα ορυκτό που περιέχει Cr(III) και το οποίο θεωρείται γεωχημικά αδρανές. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι Cr(III) σε εδάφη/ιζήματα που προέρχονται από σερπεντίτη μπορούν να οξειδωθούν και να διαλυθούν μέσω φυσικών διεργασιών, οδηγώντας σε κρίσιμα επίπεδα υδατικού Cr(VI) στην επιφάνεια και στα υπόγεια ύδατα.[6] Διάφορες βιομηχανίες εκπέμπουν στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος πλήθος ενώσεων του Cr(VI). Το Cr(VI) είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς Cr(III), όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη στα ύδατα, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς. [4], [5]

### 1.2.1 Χρώμιο στην ατμόσφαιρα

Το χρώμιο στην ατμόσφαιρα προέρχεται κατά 60 με 70% από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και ένα εναπομείνων 30-40% από φυσικές δραστηριότητες. Οι κύριες ανθρώπινες δραστηριότητες που συμβάλλουν στην αύξηση του χρωμίου στην ατμόσφαιρα είναι: οι μεταλλουργικές βιομηχανίες, η παραγωγή πυρίμαχων τούβλων, η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, η καύση και η παραγωγή χρωμίου όπως και η παραγωγή χρωμικών και διχρωμικών αλάτων, χρωστικών ουσιών, τριοξειδίου του χρωμίου και αλάτων χρωμίου. Άλλες πιθανές πηγές του ατμοσφαιρικού χρωμίου οι οποίες έχουν όμως μικρότερη σημασία είναι οι βιομηχανίες: τσιμέντου, η παραγωγή του φωσφορικού οξέος με θερμικές διεργασίες και η καύση των απορριμμάτων και ιλύος. Οι κύριες φυσικές πηγές είναι οι ηφαιστειακές εκρήξεις και η διάβρωση του εδάφους και των πετρωμάτων. Η συγκέντρωση του χρωμίου σε κάποια χρονική στιγμή και περιοχή, εξαρτάται από την ένταση των βιομηχανικών διεργασιών, την

εγγύτητα της περιοχής στις πηγές την ποσότητα του χρωμίου που απελευθερώνεται και τις μετεωρολογικές συνθήκες. Το μέγεθος των σωματιδίων ελέγχει τη δυνατότητα μετακίνησης τους στην ατμόσφαιρα: τα μικρότερα σωματίδια που παράγονται από την καύση του άνθρακα ή από την παραγωγή χρωμικών αλάτων και πυρίμαχων (διάμετρος σωματιδίων < 1mm), μπορούν να μεταφερθούν σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Τα μεγαλύτερα σωματίδια αποτίθενται τοπικά και μετακινούνται στα διάφορα περιβαλλοντικά μέσα. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι σημαντικό όταν εξετάζονται οι τοξικές επιδράσεις του χρωμίου. Διαπιστώθηκε ότι μόνο τα σωματίδια με διάμετρο από 0.2 έως 10 μm είναι αναπνεύσιμα, και η κατακράτηση τους στον πνεύμονα αποτελεί κίνδυνο καρκινογένεσης. Το pH είναι πιο όξινο (pH~1) για τα χαρακτηριστικά ατμοσφαιρικά αερολύματα, ενώ είναι συγκρίσιμο (pH~5) για τα χαρακτηριστικά σύννεφα και τα σταγονίδια. Στις χαμηλότερες τιμές pH, οι κυρίαρχες μορφές του τρισθενούς χρωμίου είναι:  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ ,  $\text{CrOH}^{2+}$ , ενώ το εξασθενές χρώμιο εμφανίζεται κυρίως ως  $\text{HCrO}_4^-$  και  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (Σχήμα 1.3.5). Το  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  κυριαρχεί σε αερολύματα με αυξημένες συγκεντρώσεις Cr (VI). Το ποσό του ατμοσφαιρικού εξασθενούς χρωμίου στα σταγονίδια μπορεί να μειωθεί από το σχηματισμό δυσδιάλυτων χρωμικών αλάτων με ορισμένα ιόντα μετάλλων όπως  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Zn}^{2+}$ . [7]

### 1.2.2 Χρώμιο στα εδαφικά συστήματα

Στα εδαφικά συστήματα το χρώμιο συναντάται κυρίως λόγω της αποσάθρωσης των πρωτογενών ορυκτών του εδάφους. Όπου συναντάμε τιμές άνω του 58 μmol/g που είναι μια μέση τιμή συγκέντρωσης χρωμίου στα εδάφη προέρχονται είτε από αυξημένες τοπικές βιομηχανικές δραστηριότητες είτε από απόθεση ή έκπλυση σωματιδίων που έχουν προέλθει από την ατμόσφαιρα. Η κυρίαρχη μορφή χρωμίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH: σε όξινα εδάφη (pH<4) κυριαρχεί το  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$  ενώ σε εδάφη με pH<5,5 κυρίαρχη μορφή είναι τα προϊόντα της υδρόλυσης και κυρίως το  $\text{CrOH}^{2+}(\text{aq})$ . Και οι δυο αυτές μορφές προσροφώνται εύκολα σε μακρομοριακά αργιλικά ορυκτά. Η διαδικασία αυτή ενισχύεται από την αύξηση του pH, γεγονός που αποδίδεται είτε στην αύξηση του αρνητικού φορτίου του αργιλικού ορυκτού είτε στην αποπρωτονίωση των ομάδων υποκατάστασης των αργίλων. Οι ευκίνητοι υποκαταστάτες όπως το κιτρικό οξύ, το διαιθυλνοτριαμινοπενταοξικό οξύ (DTPA) και τα φουλβικά οξέα σχηματίζουν με το τρισθενές χρώμιο διαλυτα σύμπλοκα που διαμεσολαβούν στη μετεγκατάσταση και την οξειδωση του σε εξασθενές χρώμιο. Σε πιο αλκαλικά διαλύματα (pH=7 – 10), η ιζηματοποίηση του  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$  ανταγωνίζεται αποτελεσματικά με τις αντιδράσεις συμπλοκοποίησης.

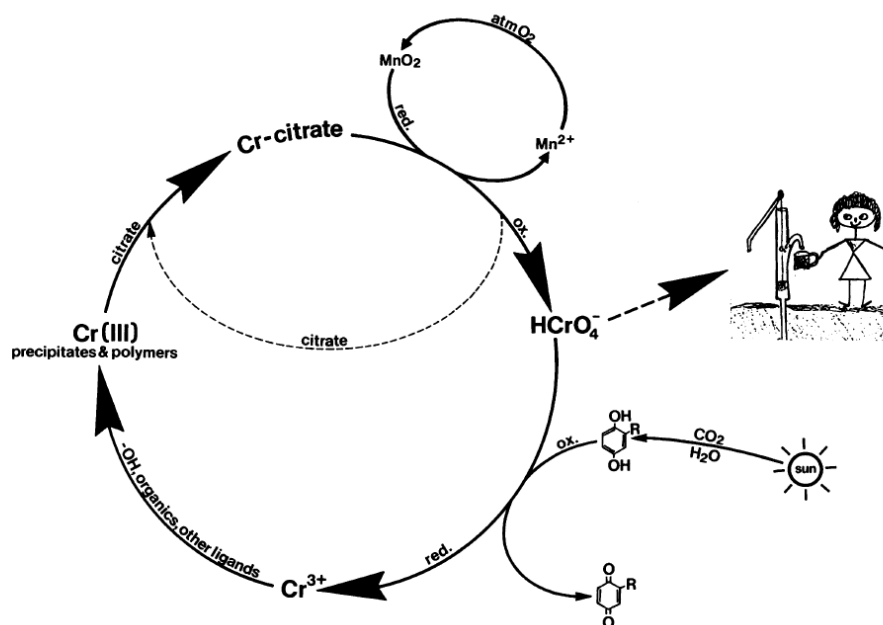
Σε ουδέτερα έως αλκαλικά εδάφη, το εξασθενές χρώμιο υπάρχει ως επί το πλείστον ως διαλυτές χρωμικές ενώσεις (πχ  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ), αλλά και ως δυσδιάλυτες χρωμικές ενώσεις (π.χ. ενώσεις όπως  $\text{CaCrO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ). Σε πιο όξινα εδάφη (pH<6) κυρίαρχη μορφή είναι το  $\text{HCrO}_4^-$ . Τα  $\text{CrO}_4^{2-}$  και  $\text{HCrO}_4^-$  ιόντα είναι οι μορφές του χρωμίου στο έδαφος με τη μεγαλύτερη κινητικότητα. Μπορούν εύκολα να προσλαμβάνονται από τα φυτά και να εκχυλίζονται εύκολα στα βαθύτερα εδαφολογικά στρώματα προκαλώντας έτσι ρύπανση των επιφανειακών και υπογείων υδάτων. [8]

Στον κύκλο του χρωμίου, η μεταφορά του τρισθενούς χρωμίου στην περιοχή της οξειδωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο με τη διαμεσολάβηση ενός



ευκίνητου υποκαταστάτη όπως τα φουλβικά ή τα κιτρικά άλατα. Η διαδικασία της οξειδωσης εμφανίζεται κυρίως σε περιοχές που αποτελούνται από υδροξείδια και οξείδια του Mn(III,IV). Η ανηγμένη μορφή του Mn(II) οξειδώνεται εύκολα από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο για να ξανά σχηματιστεί MnO<sub>2</sub> [7].

Ο συνδυασμός των διεργασιών οξειδωσης, αναγωγής και συμπλοκοποίησης στον κύκλο του χρωμίου στο έδαφος παρουσιάζεται στην εικόνα 1.5. Μια πιο λεπτομερής ανάλυση των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο κύκλος μπορεί επίσης να θεωρηθεί ως ο κύκλος της οξειδωσης των οργανικών ενώσεων από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο που καταλύεται από τα Cr(VI)/Cr(III). Δεδομένου ότι η οργανική ουσία που παράγεται άμεσα ή έμμεσα, μέσω της φωτοσύνθεσης, ο κύκλος του χρωμίου μπορεί να θεωρηθεί ως εργασία σε αντίθετη κατεύθυνση, δηλαδή ως μια από τις πιθανές πορείες της κατανάλωσης της ενέργειας που συσσωρεύεται από την φωτοσύνθεση [7]



Εικόνα 1.5 Ο οξειδοαναγωγικός κύκλος του χρωμίου [9]

### 1.2.3 Χρώμιο στα υδάτινα συστήματα

Το χρώμιο στα υδάτινα συστήματα προέρχεται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές. Από φυσικές πηγές όπως την αποσάθρωση πετρωμάτων, την υγρή και ξηρή απόθεση από την ατμόσφαιρα και την απόπλυση χερσαίων συστημάτων. Η ανθρωπογενής τοπική αύξηση του χρωμίου στα ύδατα προκαλείται από απόρριψη αποβλήτων από τις μεταλλουργικές βιομηχανίες, τη βυρσοδεψία, τις επιχρωμίσεις, από βαφεία -υφαντουργεία, από απόπλυση από χωματερές, από νερά ψύξης και από

άλλες χημικές βιομηχανίες. Η ποσότητα και το είδος των ενώσεων χρωμίου στα απόβλητα εξαρτώνται από τη φύση των βιομηχανικών διεργασιών που χρησιμοποιούν χρώμιο.

Τυπικές συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου σε διάφορα είδη υδάτων φαίνονται στο πίνακα που παρατίθεται.

**Πίνακας 1.5 Τυπικές συγκεντρώσεις χρωμίου σε διάφορα είδη υδάτων[3]**

Τύπος νερού	Συγκέντρωση χρωμίου	
	(nmol/L)	(µg/L)
Θαλασσινό νερό	0,1 – 16	0,005 – 0,83
Νερό πόρων σε θαλασσινό ίζημα	1,0 – 6,6	0,05 – 0,34
Νερό Ποταμού	0 – 2.200	0 – 114
Νερό Λίμνης	< 2,00 – 33,0	< 0,10 – 1,72
Ποτάμια-Λίμνες	0,50 – 100	0,03 – 5,20
Υπόγεια ύδατα	10 – 4.000	0,52 – 208
Ρυπασμένο νερό	960 – 27.000	50 – 1.404
Νερό βρύσης	0 – 700	0 – 36,4

### 1.2.3.1 Χρώμιο στα υπόγεια ύδατα

Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων από χρώμιο είναι σημαντικό πρόβλημα σε πολλές βιομηχανοποιημένες περιοχές. Επιβάρυνση προκαλείται ειδικά όπου υπάρχουν μονάδες επιμεταλλώσεων (επιχρωμιώσεων), βυρσοδεψεία, μονάδες επεξεργασίας ξύλου, καθώς και εξορύξεις χρωμίου. Τα απόβλητα που περιέχουν χρώμιο απορρίπτονται σε κοιλάτητες επιφανειακές και λόγω διαρροής από αυτές το χρώμιο εισέρχεται στα υπόγεια ύδατα. Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων από χρώμιο μπορεί να είναι εκτεταμένη σε υδροφορείς με άμμο, πετρώματα με ρήγματα ή πέτρες, γιατί οι ταχύτητες με τις οποίες μεταφέρεται σε αυτούς είναι 0.1-5 μέτρα την ημέρα. Αντίθετα, οι ταχύτητες μεταφοράς σε αργιλικά εδάφη είναι πολύ μικρή, της τάξης των μερικών εκατοστών το χρόνο. Η ευκινησία του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα επηρεάζεται επίσης από τη φύση των ενώσεών του, ευδιάλυτες ή δυσδιάλυτες, και από την τάση της προσρόφησής του στο έδαφος ή τα υλικά του υδροφορέα.[11]

Το χρώμιο, που είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον άνθρωπο, ανάμεσα σε άλλα και για το ρόλο του στη δράση της ινσουλίνης, είναι κατά κάποιον τρόπο φάρμακο, μπορεί όμως να μετατραπεί σε φαρμάκι όπως είδαμε πιο πάνω.

Είναι γνωστό πια ότι η επιβίωσή μας στον πλανήτη απειλείται λόγω της αλόγιστης επέμβασής μας στο περιβάλλον. Πρέπει οπωσδήποτε να ληφθούν μέτρα πριν είναι ανεπίτρεπτα αργά.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα μόλυνσης του υδροφόρου ορίζοντα είναι η περίπτωση του Ασωπού όπου βρέθηκαν πολύ υψηλές συγκεντρώσει  $Cr^{6+}$ , μεγαλύτερες από τα επιτρεπτά όρια σε γεωτρήσεις όπου τροφοδοτούνε με νερό τους δήμους Ωροπού,

Συκαμίνου, Δηλεσίου, Οινοφύτων και Θήβας.[H4] Χαρακτηριστικός είναι ο παρακάτω πίνακας:

**Πίνακας 1.6 Μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου στις περιοχές του Ασωπού [H4]**

Περιοχές	Χρώμιο σε μικρογραμμάρια ανά λίτρο (μg/l)
Θήβα	10-33
Αυλίδα	136
Οινόφυτα	51
Χαλκούτσι	42
Γεώτρηση Σαραντάρη	44
Γεώτρηση Χρυσοπηγής	76-82
Δεξαμενή από Μαυροσουβάλα	5

Να σημειωθεί ότι στη γεώτρηση Σαραντάρη ενώ το Γενικό Χημείο του κράτους έδινε ποσότητα εξασθενούς χρωμίου 36 μg/l και ολικού χρωμίου 39 μg/l το πανεπιστήμιο Αθηνών έδινε 44μg/l και 51μg/l αντίστοιχα



Εικόνα 1.6 Ρυπασμένο με Cr<sup>6+</sup> ρυάκι που εκβάλλει στον Ασωπό [H5]

**Πίνακας 1.7 Αριθμοί CAS και υδατικές διαλυτότητες επιλεγμένων συμπλόκων εξασθενούς χρωμίου [10]**

**Αριθμός CAS: Αριθμός Chemical Abstracts Service**

Σύμπλοκο	Αριθμός CAS	Υδατική διαλυτότητα
Χρωμικό αμμώνιο (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	7788-98-9	40.5 g/100 mL at 30°C
Χρωμικό ασβέστιο CaCrO <sub>4</sub>	13765-19-0	2.23 g/100 mL at 20 °C
Χρωμικό οξύ CrO <sub>3</sub>	1333-82-0	61.7 g/100 mL at 0 °C
Χρωμικό κάλιο K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	7789-50-6	62.9 g/100 mL at 20°C
Διχρωμικό κάλιο K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	7789-50-9	4.9 g/100 mL at 0 °C
Χρωμικό νάτριο Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	7775-11-3	87.3 g/100 mL at 30°C
Δις ενυδατωμένο Χρωμικό νάτριο	7789-12-0	230 g/100 mL at 0 °C

Άλλη μια περίπτωση μόλυνσης του υδροφόρου ορίζοντα από έντονη βιομηχανική δραστηριότητα και που βάσει της δημοσιότητας που πήρε ταρακούνησε τη παγκόσμια νομοθεσία για τα όρια του εξασθενούς χρωμίου είναι αυτή της Erin Brockovitch.

Τον Δεκέμβριο του 1987, η εταιρεία Pacific Gas Company (PG&E), η παγκοσμίως μεγαλύτερη εταιρεία παροχής ηλεκτρικού ρεύματος και φυσικού αερίου, ενημέρωσε τις αρχές της Καλιφόρνιας, ότι ανίχνευσαν εξασθενές χρώμιο σε επίπεδα 580 µg/L [το ανώτατο επιτρεπτό όριο για το ολικό χρώμιο που θέτει η πολιτεία είναι 50 µg/L] σε ένα σημείο ελέγχου των υπόγειων υδάτων. Το Cr(VI) χρησίμευε ως αντιδιαβρωτικό σε ψυκτικούς πύργους του σταθμού συμπίεσης του φυσικού αερίου της πόλης Hinkley στην έρημο Mojave.

Οι κάτοικοι του Hinkley παρουσίαζαν μια σειρά από προβλήματα υγείας: ηπατικά, καρδιακά, αναπνευστικά, αναπαραγωγικά, γυναικολογικούς καρκίνους, καρκίνους στον εγκέφαλο, στα νεφρά, στο γαστρεντερικό σύστημα, ασθένεια Hodgkins, αποβολές κ.ά. Η PG&E ισχυρίστηκε ότι τα προβλήματα αυτά δεν είχαν σχέση με τα λύματα του σταθμού. Ωστόσο, μέχρι το 1972 η PG&E εν γνώσει της είχε απορρίψει 370 εκατομμύρια γαλόνια λυμάτων που περιείχαν Cr(VI) σε μη στεγανοποιημένες δεξαμενές με αποτέλεσμα το τοξικό Cr(VI) να ρυπάνει τα υπόγεια ύδατα του Hinkley.

Το 1993 οι κάτοικοι του Hinkley κατέθεσαν μήνυση κατά της PG&E. Η μήνυση αυτή ήταν αποτέλεσμα μιας μαζικής επικοινωνιακής προσπάθειας της [Erin Brockovich](#), υπαλλήλου μιας δικηγορικής εταιρείας της περιοχής. Η Brockovich απεκάλυψε την παρανομία της PG&E και ξεκίνησε μια προσωπική έρευνα η οποία κατέληξε στο δαπανηρότερο δικαστικό διακανονισμό αστικής υπόθεσης. Η PG&E κατέβαλε στους 648 μηνυτές το ποσό των 333 εκατομμυρίων δολαρίων. Επιπλέον, η PG&E δέχτηκε να διακόψει τη χρήση Cr(VI) και να εκτελέσει εργασίες απορρύπανσης.

Η υπόθεση δίχασε τους ειδικούς σε θέματα τοξικότητας του χρωμίου, κυρίως επειδή η έκθεση στο Cr(VI) έγινε μέσω του πόσιμου ύδατος. Πολλοί ισχυρίστηκαν ότι ο

τρόπος αυτός έκθεσης είναι λιγότερο επικίνδυνος σε σχέση με την εισπνοή, επειδή στο στομάχι το Cr(VI) ανάγεται σε αδρανές Cr(III). Ακόμη ισχυρίστηκαν ότι οι εκθέσεις ήταν πολύ μικρές και ότι τα στοιχεία που τις συνδέουν με τις ασθένειες των κατοίκων του Hinkley ήταν ανεπαρκή. Ωστόσο, άλλοι υποστήριξαν ότι υπάρχουν πολλά κενά στο θέμα της τοξικότητας του χρωμίου και ότι η τοξική μορφή του χρωμίου μπορεί να διεισδύσει σε κάθε τύπο κυττάρου και επομένως να προκαλέσει βλάβες σε πολλά και διαφορετικά όργανα. Έως ότου γίνει γνωστό το πώς οι διαφορετικές δόσεις και οι τρόποι έκθεσης σε Cr(VI) επιδρούν σε διαφορετικούς πληθυσμούς, είναι πολύ νωρίς για να θεωρηθούν ακίνδυνες οι εκθέσεις μέσω του πόσιμου ύδατος. [H3]

#### 1.2.4 Χρώμιο στον ανθρώπινο οργανισμό

Το χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και της κατανάλωσης τροφής και ποτών που το περιέχουν.

Το τρισθενές χρώμιο βρίσκεται σε πολλά φρέσκα λαχανικά, φρούτα (π.χ. γκρέιπφρουτ), κρέας, σπόρους, ζύμη, κανέλα και λαμβάνεται μαζί με βιταμίνες και άλλα ιχνοστοιχεία σαν ένα διατροφικό συμπλήρωμα. Το χρώμιο υποστηρίζει τη δράση ενζύμων που είναι υπεύθυνα για τον μεταβολισμό της γλυκόζης για ενέργεια. Επηρεάζει τον μεταβολισμό των υδατανθράκων και των λιπιδίων και βοηθά στην ανάπτυξη. Είναι δηλαδή ένα απαραίτητο διατροφικό στοιχείο.[H6] Η ημερήσια λήψη χρωμίου κυμαίνεται από 80 έως 100 mg.

Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, είναι σημαντικό για τη δράση της ινσουλίνης, καθόσον ενισχύει τον παράγοντα ανοχής στη γλυκόζη (Glucose Tolerance Factor, GTF). Ο παράγοντας GTF μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Έλλειψη χρωμίου, όπως παρατηρήθηκε σε πειραματόζωα, προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα.[4] Ενδείκνυται η πρόσληψη 30 έως 50 μg Cr(III) ημερησίως, ενώ ποσότητες μέχρι 200 μg δεν έχει αναφερθεί ότι προκαλούν προβλήματα υγείας.[H8] Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο έχει χαρακτηριστεί ως αποδεδειγμένο καρκινογόνο.[12]

Επιδημιολογικές μελέτες σε εργάτες παραγωγής χρωμικών, πιγμέντων και μεταλλικών επιστρώσεων χρωμίου έδειξαν ότι εισπνοή σκόνης που περιέχει Cr(VI) προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα και της ρινικής κοιλότητας (sinonasal cavity). Τα αποτελέσματα των επιδημιολογικών μελετών έχουν επιβεβαιωθεί και σε εργαστηριακά πειράματα (σε ζώα). Υπάρχουν αρκετά πειραματικά δεδομένα ότι ενώσεις του Cr(VI) καταστρέφουν το DNA και προκαλούν μεταλλάξεις.

Επίσης, εισπνοή σωματιδίων που περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει έλκος, αιμορραγία, κνησμό και φτέρνισμα. Κατάποση υψηλών ποσοτήτων Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των νεφρών και του ήπατος, έλκος στομάχου και γαστρεντερικό ερεθισμό, ακόμα και θάνατο. Ακόμη, δερματική έκθεση σε ενώσεις του Cr(VI) προκαλεί δερματικά έλκη και δριμείες αλλεργικές αντιδράσεις, ιδιαίτερα από ενδύματα και υποδήματα από δέρμα που έχει κατεργαστεί με Cr(VI).[13,14] Το χρώμιο μπορεί να μετρηθεί στην τρίχα, τα ούρα, τον ορό, τα κόκκινα κύτταρα αίματος, και ολόκληρο το αίμα. Εντούτοις, δεδομένου ότι το χρώμιο (III) είναι μια ουσιαστική θρεπτική ουσία, τα χαμηλά επίπεδα χρωμίου βρίσκονται κανονικά στους ιστούς και τα ούρα σωματίων. Οι δοκιμές για την έκθεση χρωμίου είναι οι πιο χρήσιμοι για τους ανθρώπους που εκτίθενται στα υψηλά επίπεδα. Αυτές οι δοκιμές δεν μπορούν να καθορίσουν τα ακριβή επίπεδα χρωμίου που μπορεί να

έχουν εκτεθεί ή να προβλέψουν εάν οι επιπτώσεις στην υγεία θα εμφανιστούν ή όχι. Τα υψηλά επίπεδα χρωμίου στα ούρα και τα κόκκινα κύτταρα αίματος δείχνουν την έκθεση σε ενώσεις χρωμίου (VI) ή (III). Δεδομένου ότι το σώμα αλλάζει το χρώμιο (VI) στο χρώμιο (III), η μορφή χρωμίου ότι εκτεθήκατε δεν μπορεί να καθοριστεί από τα επίπεδα στα ούρα. Πολύ περισσότερο χρώμιο (VI) μπορεί να εισαχθεί στα κόκκινα κύτταρα αίματος από το χρώμιο (III), αλλά το χρώμιο (VI) μπορεί να μετατραπεί σε χρώμιο (III) μέσα σε αυτά τα κύτταρα. Επομένως, τα επίπεδα χρωμίου στα κόκκινα κύτταρα αίματος δείχνουν την έκθεση στο χρώμιο (VI). Επειδή τα κόκκινα κύτταρα αίματος διαρκούν περίπου 120 ημέρες προτού να αντικατασταθούν από τα αντίστοιχα νέα, η παρουσία χρωμίου στα κόκκινα κύτταρα αίματος μπορεί να παρουσιάσει εάν ένα πρόσωπο εκτέθηκε στο χρώμιο 120 ημέρες πριν από τη δοκιμή. Δεν δύναται όμως να εξακριβωθεί η προαναφερθείσα υπόθεση, εάν η έκθεση είχε πραγματοποιηθεί πριν από 120 ημέρες και περισσότερο. Ειδικές δοκιμές του δέρματος μπορούν να δείξουν εάν ένα πρόσωπο είναι αλλεργικό σε μερικά άλατα χρωμίου. Μελέτες σε πειραματόζωα έδειξαν ότι η πόση νερού επιβαρυνμένου με Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος. Ωστόσο, δεν είναι σαφές αν τα επίπεδα που προσδιορίζονται σε πόσιμα ύδατα είναι ικανά να προκαλέσουν καρκίνο. Σύμφωνα με την IARC (International Agency for Research on Cancer), το Cr(VI) που προσλαμβάνεται με το νερό μετατρέπεται σε μεγάλο ποσοστό σε Cr(III) στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, γεγονός που δεν επιτρέπει την περαιτέρω απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό, καθώς το Cr(III) δεν μπορεί να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη. Τον Μάιο του 2007 από το Εθνικό Ινστιτούτο Υγείας των ΗΠΑ (National Institute of Health, NIH) ανακοινώθηκε ότι κατόπιν αιτήματος μελών του κοινοβουλίου της Καλιφόρνιας και μετά από τις ανησυχίες που προκάλεσε η προβολή της κινηματογραφικής ταινίας "Erin Brockovitch", πραγματοποιήθηκαν πειράματα με ποντίκια και επίμυες στα οποία για δύο χρόνια δινόταν νερό με 14 έως 516 mg  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{L}$ . Φυσικά οι συγκεντρώσεις αυτές είναι πολύ μεγάλες. Η μικρότερη αντιστοιχεί σε συγκέντρωση Cr(VI) περίπου δέκα φορές μεγαλύτερη από εκείνη του πλέον ρυπασμένου με Cr(VI) νερού της Καλιφόρνιας, που θα μπορούσε να πει ο άνθρωπος. Τα πειράματα έδειξαν γαστρεντερική απορρόφηση του Cr(VI) και την ανάπτυξη καλοήθων και κακοήθων όγκων σε σημεία και όργανα των πειραματόζωων, όπου πολύ σπάνια εμφανίζονται όγκοι. [H7α-β]

Το Cr(VI), ως χρωμικά ιόντα, λόγω δομικής ομοιότητας με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, εισέρχεται σαν "Δούρειος Ίππος" στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων. Στο εσωτερικό των κυττάρων αντιδρά με τις αναγωγικές ουσίες που θα βρει εκεί και ανάγεται σε Cr(III) το οποίο φαίνεται ότι είναι και ο "πραγματικός κίνδυνος". [13] Αντίθετα, οι οκταεδρικής σύνταξης ενώσεις του Cr(III), λόγω του όγκου και της δυσδιαλυτότητας πολλών από αυτές, διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη αργά ή και καθόλου. [15] Γι' αυτό το λόγο το Cr(VI) είναι η επικίνδυνη μορφή του χρωμίου και όχι το Cr(III). Η πορεία αναγωγής Cr(VI) σε Cr(III) εντός του κυττάρου μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του DNA, όπως οξειδωτικές βλάβες, θραύση των κλώνων του, σχηματισμό ενώσεων προσθήκης Cr(III)-DNA, διακλωνικές συνδέσεις και συνδέσεις πρωτεϊνών-DNA.

### **1.3 Νομοθετικό πλαίσιο**

#### **ΟΔΗΓΙΑ 96/61/ΕΚ**

Η νομοθετική οδηγία 96/61/ΕΚ της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η οποία είναι γνωστή ως οδηγία IPPC (Integrated Pollution Prevention ) προβλέπει στην ολοκληρωμένη πρόληψη και στον έλεγχο της ρύπανσης που προκαλούν ορισμένες επικίνδυνες βιομηχανικές δραστηριότητες με βάση την πρόγνωση και την λήψη ορισμένων αναγκαίων μέτρων, προκειμένου να επιτευχθεί ένα υψηλό επίπεδο προστασίας και αποκατάστασης του περιβάλλοντος από τα επικίνδυνα χημικά τοξικά προϊόντα. Μέσα από την συγκεκριμένη Οδηγία, προβλέπεται ο συνδυασμός της οικονομικής ευημερίας των επιχειρήσεων με την μείωση της σπατάλης των φυσικών πόρων και ενέργειας καθώς και τον περιορισμό της έκθεσης σε επικίνδυνες ουσίες και εκπομπές χημικού και τοξικού τύπου. Τα βασικά στοιχεία της Οδηγίας, είναι τα εξής:

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

#### **ΑΠΟΦΑΣΗ 2000/479/ΕΚ (**

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

#### **ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 (**

Ο Κανονισμός REACH αποτελεί έναν νέο ευρωπαϊκό Κανονισμό για τα χημικά και την ασφαλή χρήση τους. Ασχολείται με την δήλωση, την αποτίμηση, την

αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών ουσιών. Ο νέος νόμος τέθηκε σε ισχύ την 1η Ιουνίου 2007. Σκοπός του παρόντος κανονισμού είναι να εξασφαλισθεί ένα υψηλό επίπεδο προστασίας της υγείας του ανθρώπου και του περιβάλλοντος, συμπεριλαμβανομένης της προαγωγής εναλλακτικών μεθόδων αξιολόγησης των κινδύνων ουσιών, καθώς και η ελεύθερη κυκλοφορία των ουσιών εντός της εσωτερικής αγοράς, με παράλληλη ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας και της καινοτομίας. Ο παρών κανονισμός βασίζεται στην αρχή ότι αποτελεί ευθύνη των παραγωγών, των εισαγωγέων και των μεταγενέστερων χρηστών να εξασφαλίζουν ότι οι ουσίες που παρασκευάζουν, διαθέτουν στην αγορά, ή χρησιμοποιούν δεν βλάπτουν την υγεία του ανθρώπου ούτε το περιβάλλον. Οι διατάξεις του στηρίζονται στην αρχή της προφύλαξης.

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

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

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

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

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



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

### **(OSHA) Occupational Safety and Health Administration**

Σύμφωνα με τον οργανισμό OSHA, ο οποίος εντάσσεται στο Υπουργείο Εργασίας των Ηνωμένων Πολιτειών, εκδόθηκε στις 28 Φλεβάρη του 2006 στην Αμερική επιτρεπόμενο όριο έκθεσης (PEL) για το εξασθενές χρώμιο. Ο οργανισμός μειώνει το ανώτατο όριο έκθεσης των εργαζομένων στο εξασθενές χρώμιο εντός εργασιακών χώρων, στα 5  $\mu\text{g}$  ανά κυβικό μέτρο ( $\text{m}^3$ ) αέρα κατά τη διάρκεια ενός 8ώρου. Αυτή η δραστική μείωση του ανώτατου ορίου επηρεάζει κάθε βιομηχανική διαδικασία που θα μπορούσε να προκαλέσει εκπομπή εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) στον αέρα, όπως επιχρωμίωση, προσθήκη χρωμικών ως αντιδιαβρωτικό σε πάσης φύσεως επικαλύψεις επιφανειών, επιμετάλλωση επιφανειών με απόθεση χρωμικών χρήση χρωμικού οξέος, απελευθέρωση σωματιδίων κατά τη διάρκεια της τήξης του μεταλλεύματος χρωμικού σιδήρου, συγκόλληση, καθώς και σε νέες κατεργασίες των υλικών που περιέχουν χρώμιο. Το όριο αυτό ισχύει για όλες τις μορφές του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI), συμπεριλαμβανομένων του τριοξειδίου του χρωμίου, του χρωμικού οξέος και των χρωμικών. Ο OSHA θέτει αυτό το νέο όριο για το εξασθενές χρώμιο, βασιζόμενος στο γεγονός ότι η εισπνοή του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) είναι αναμφισβήτητα καρκινογόνος για τον ανθρώπινο οργανισμό. Επίσης, απαιτεί προμήθεια κατάλληλου προσωπικού ρουχισμού και γενικότερα εξοπλισμού, σε περίπτωση επικείμενης δερματικής, αναπνευστικής ή οπτικής έκθεσης σε εξασθενές χρώμιο. Τέλος, ο οργανισμός παρέχει στους εργαζομένους ιατρικές εξετάσεις ανά τακτά χρονικά διαστήματα όπως και στο τέλος της καριέρας τους.

### **(EPA) Environmental Protection Agency**

Σύμφωνα με τους κανονισμούς του Υπουργείου προστασίας Περιβάλλοντος έχει θεσπιστεί:

- Για τις υδατοδιαλυτές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) , όπως ο  $\text{CrO}_3$ , το TLV είναι 50  $\mu\text{g}$ ·(ως Cr)
- Για αδιάλυτες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) το TLV είναι 10  $\mu\text{g}$ ·.
- Για τα εισπνεόμενα σωματίδια (particulates) εξασθενούς χρωμίου δίδεται το όριο  $\text{RfC}0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , βασισμένο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια.

- Για τα εισπνεόμενα σωματίδια ((VI) ) δίδεται το όριο (RfCReference Concentration) 0.008 μg/m, βασισμένο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ανθρώπους.
- Η αναφερόμενη δόση (RfDReference Dose) για το εξασθενές χρώμιο (VI) στο πόσιμο νερό είναι 0.003 mg/kg, βασισμένη ότι στην παρούσα συγκέντρωση δεν παρουσιάστηκε κάποια αρνητική συνέπεια σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια.

### **Οργανισμός NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health)**

Ο Οργανισμός NIOSH (Εθνικό Ίδρυμα για την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία), ο οποίος εντάσσεται στο Υπουργείο Υγείας των Ηνωμένων Πολιτειών, συνέστησε ένα χρονικώς σταθμισμένο μέσο όρο για ένα διάστημα 10 ωρών για όλες τις ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI), το 1 μg\*m.

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

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

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

Το επίπεδο δράσης PEL είναι το όριο που καθορίζει την συνεχή παρακολούθηση που είναι απαραίτητη, είναι το 50% του PEL ή 2,5 μg . Ωστόσο, εάν οι συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) αποδειχθεί ότι είναι μικρότερο από το όριο του 0,5 μg m<sup>3</sup> υπό όλες τις αναμενόμενες συνθήκες, τότε ο κανόνας OSHA δεν ισχύει καθόλου σε αυτήν την περίπτωση.

### **ΟΔΗΓΙΑ 2000/53/EK End of Life Vehicles**

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

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

## **ΟΔΗΓΙΑ 2002/95/EK RoHs Restriction of Hazardous substances = περιορισμοί των επικίνδυνων ουσιών)**

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

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

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

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

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

## **ΟΔΗΓΙΑ 98/83/EK**

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

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

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

### **ΚΥΑ 4859 726**

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

**Πίνακας 1.8 Οριακές τιμές επικίνδυνων αποβλήτων**

		Τύπος μέσης τιμής	Συγκέντρωση (mg/l)	Πρέπει να τηρούνται από την
Βιομηχανική εγκατάσταση	Λίμνες	Μήνας	0,6	01.01.2004
		Μέρα	1,2	01.01.2004
Βιομηχανική εγκατάσταση	Ποτάμια	Μήνας	1,0	01.01.2004
		Μέρα	2,0	01.01.2004
Βιομηχανική εγκατάσταση	Παράκτια ύδατα	Μήνας	1,5	01.01.2004
		Μέρα	3,0	01.01.2004

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

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

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

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

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

### **ΟΔΗΓΙΑ 76/464/ΕΚ**

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

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

### **Νομοθετημένα όρια**

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

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

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

Οι παραπάνω νομοθετικές ρυθμίσεις μπορούν να περιγραφούν για ακόμα καλύτερη κατανόηση σε ένα συνοπτικό πίνακα:

**Πίνακας 1.9 Συνοπτική παρουσίαση νομοθετικών ρυθμίσεων**

Όνομασία	Περιγραφή
Οδηγία 96/61/EK (IPPC)	Αφορά στην πρόληψη και τον έλεγχο της ρύπανσης από βιομηχανικές δραστηριότητες
Απόφαση 2000/479/EK (EPER)	Πρόβλεψη της δυνατότητας πρόσβασης του κοινού σε θέματα ρύπανσης του περιβάλλοντος, της βελτίωσης της περιβαλλοντικής επίδοσης των βιομηχανιών και της αξιολόγησης της προόδου αναφορικά με την τήρηση των περιβαλλοντικών στόχων που έχουν τεθεί μέσω εθνικών και διεθνών συμβάσεων
Κανονισμός (ΕΚ) αριθμ. 1907/2006/EK (Reach)	Βελτίωση της προστασίας της υγείας και του περιβάλλοντος μέσα από την καλύτερη και πιο έγκαιρη ταυτοποίηση των εγγενών ιδιοτήτων των χημικών ουσιών
Οργανισμός OSHA PEL (Occupational Safety and Health Administration)	Θέσπιση ορίου έκθεσης εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο σε εργασιακούς χώρους
Οργανισμός NIOSH (National Institute for Occupational Health)	Θέσπιση ορίου έκθεσης εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο σε εργασιακούς χώρους
Οδηγία 2000/53/EK (ELV)	Καθορισμός μεγίστου ορίου για το εξασθενές χρώμιο στο 0,1wt% για τα οχήματα
Οδηγία 200295/EK (RoHs)	Περιορισμός της χρήσης ουσιών όπως το εξασθενές χρώμιο
Οδηγία 98/83/EC	Θέσπιση του ανωτάτου επιτρεπτού ορίου για το ολικό χρώμιο στο ποσιμο νερό στα 50μg/l
ΚΥΑ 4859/726	Ρύθμιση του ορίου των εκπομπών του ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες
ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103 (ΦΕΚ 1866/Β/03)	Θέσπιση ορίων εκπομπών ολικού και εξασθενούς χρωμίου σε ποτάμια και κατάργηση άλλων διατάξεων που αντίκεινται σε αυτήν
Οδηγία 76/464	Περί απελευθέρωσης χρωμίου σε υδρόβια περιβάλλοντα



## 1.4 ΣΙΔΗΡΟΣ (Fe)

### 1.4.1 Εισαγωγή

Το χημικό στοιχείο Σίδηρος (αγγλ. *iron*, λατ. *ferrum*) είναι ένα μέταλλο της 1<sup>ης</sup> κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης με ατομικό αριθμό 26 και ατομικό βάρος 55,847. Έχει θερμοκρασία τήξης 1535 °C και θερμοκρασία βρασμού 2750 °C. Είναι το πιο άφθονο χημικό στοιχείο κατά μάζα του πλανήτη Γη και το τέταρτο πιο άφθονο στοιχείο στον στερεό φλοιό της, μετά το Οξυγόνο (O), το Πυρίτιο (Si) και το Αργίλιο (Al)<sup>[1]</sup>. Ακόμη, ο σίδηρος είναι πολύ συνηθισμένος στους πετρώδεις πλανήτες, νάνους πλανήτες, δορυφόρους και αστεροειδείς του ηλιακού συστήματος κι αυτό χάρη στην άφθονη παραγωγή τους ως τελικό προϊόν πυρηνικής σύντηξης σε άστρα υψηλής μάζας. Για την ακρίβεια παράγεται το ισότοπο <sup>56</sup>Ni του νικελίου, που είναι το τελευταίο νουκλίδιο για το οποίο η πυρηνική σύντηξη είναι εξώθερμη. Αυτό σημαίνει ότι αυτό το ραδιενεργό νουκλίδιο (<sup>56</sup>Ni) είναι το τελευταίο που παράγεται πριν καταρρεύσει ένας υπερκαινοφανής αστέρας (*supernova*), οπότε η έκρηξή του διαχύσει το περιεχόμενο του άστρου. Το ραδιενεργό <sup>56</sup>Ni διασπάται στη συνέχεια στο σταθερό <sup>56</sup>Fe, με αποτέλεσμα το τελευταίο να επικρατεί τελικά απόλυτα σε αναλογία παρουσίας.

Όπως και τα υπόλοιπα χημικά στοιχεία της ομάδας 8 (VIII σύμφωνα με την παλαιότερη ομαδοποίηση), ο σίδηρος βρίσκεται σε σχετικά μεγάλο εύρος αριθμών οξείδωσης από -2 ως και +6, αν και οι αριθμοί οξείδωσης +2 και +3 είναι οι συνηθισμένες του. Στοιχειακός σίδηρος βρίσκεται σε μετεωρίτες και άλλα χαμηλής συγκέντρωσης οξυγόνου και υγρασίας περιβάλλοντα. Είναι πολύ ευαίσθητο στην παρουσία οξυγόνου και νερού. Επιφάνειες νεοσχηματισμένου στοιχειακού σιδήρου φαίνονται ασημόγκριζα, αλλά οξειδώνονται στον κανονικό ατμοσφαιρικό αέρα, δίνοντας οξειδία του σιδήρου, γνωστά ως «σκουριά». Αντίθετα από πολλά άλλα μέταλλα, που σχηματίζουν μόνο ένα προστατευτικό στρώμα οξειδίου, το οξείδιο του σιδήρου καταλαμβάνει μεγαλύτερο όγκο σε σύγκριση με το κομμάτι μεταλλικού (δηλαδή στοιχειακού) σιδήρου από το οποίο προήλθε. Έτσι, κατά διαστήματα «σκάει», εκτίθοντας νέες επιφάνειες μεταλλικού σιδήρου για διάβρωση.

Ο σίδηρος ήταν γνωστός από την προϊστορική εποχή, συγκεκριμένα από την Εποχή του Σιδήρου. Όμως, επειδή κάποια κράματα χαλκού τήκονται σε χαμηλότερη θερμοκρασία, ήταν τα πρώτα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν στην ανθρώπινη ιστορία. Ο καθαρός μεταλλικός σίδηρος είναι μαλακός, μαλακότερος και από το αλουμίνιο, αλλά είναι αδύνατο να εξαχθεί κατά τη διεργασία της ερυθροπύρωσης. Το υλικό σκληραίνει σημαντικά κατά διάρκεια της διεργασίας, απορροφώντας διάφορες προσμίξεις, όπως ο άνθρακας. Με συγκέντρωση άνθρακα μεταξύ 0,2% και 2,1% παράγεται χάλυβας (*steel* ή «ατσάλι» εκ του λατινικού *acciaio*), που μπορεί να είναι μέχρι και 1.000 φορές σκληρότερος από τον καθαρό μεταλλικό σίδηρο. Ο «ακατέργαστος σίδηρος» (*crude iron*) παράγεται σε υψικαμίνους, όπου σιδηρομετάλλευμα, συνήθως αιματίτης (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ανάγεται από кок (C και παραγόμενο CO) σε «επεξεργασμένο σίδηρο» (*pig iron*), που συμπεριέχει σχετικά μεγάλη συγκέντρωση άνθρακα. Με παραπέρα «εξευγενισμό» (*refinement*) με οξυγόνο ανάγεται το ανθρακούχο περιεχόμενο, ελαττώνοντας τη συγκέντρωση του άνθρακα στο κράμα στις προδιαγραφές του χάλυβα. Χάλυβες και διάφορα κράματα σιδήρου με σχετικά μικρή περιεκτικότητα σε άνθρακα που περιέχουν και κάποια άλλα μέταλλα ή και στοιχεία («κράματα χάλυβα» *alloy steels*) είναι πλέον πολύ

ευρύτερα σε σύγχρονη βιομηχανική χρήση, εξαιτίας του μεγάλου εύρους επιθυμητών ιδιοτήτων, αλλά και της σχετικής αφθονίας του σιδήρου, που έχει να κάνει με τη σχετική οικονομία στο κόστος των παραγωγής.

Οι χημικές ενώσεις του σιδήρου, που περιλαμβάνουν τις «σιδηρο-» (ενώσεις του  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) και τις «σιδηρη-» (ενώσεις του  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) (κυρίως) ενώσεις, έχουν επίσης πολλές εφαρμογές. Μίγμα (σκόνης) οξειδίου του σιδήρου ( $\text{FeO}$ ) και σκόνης αλουμινίου μπορεί να αναφλεγεί, δημιουργώντας τη γνωστή αντίδραση θερμότη, που χρησιμοποιείται στη συγκόλληση και στον καθαρισμό μεταλλευμάτων. Δημιουργεί δυαδικές ενώσεις με τα αλογόνα και τα χαλκογόνα. Ανάμεσα στις οργανομεταλλικές ενώσεις του σιδήρου είναι η φερροκίνη, η πρώτη ένωση σάντουιτς που ανακαλύφθηκε.

Ο σίδηρος παίζει έναν σημαντικό ρόλο στη βιοχημεία, σχηματίζοντας σύμπλοκα με το μοριακό οξυγόνο ( $\text{O}_2$ ) στην αιμογλοβίνη και στη μυογλοβίνη, δυο συνηθισμένες μεταφορικές πρωτεΐνες οξυγόνου, που το μεταφέρουν στα σπονδυλωτά. Ο σίδηρος είναι ακόμη το μέταλλο που βρίσκεται στο ενεργό κέντρο πολλών σημαντικών οξειδοαναγωγικών ενζύμων που ασχολούνται με την κυτταρική αναπνοή και την οξειδοαναγωγή πολλών βιοχημικών ενώσεων σε φυτά και ζώα. [H9]



Εικόνα 1.7 Καθαρός Σίδηρος [H9]

## 1.4.2 Ιδιότητες

**Πίνακας 1.10 Ιδιότητες σιδήρου [H9]**

Ατομικές ιδιότητες	
<u>Ατομική ακτίνα</u>	126 pm
<u>Ηλεκτραρνητικότητα</u>	1.83
<u>Ενέργειες ιονισμού</u>	1st: 762.5 kJ·mol <sup>-1</sup> 2nd: 1561.9 kJ·mol <sup>-1</sup> 3rd: 2957 kJ·mol <sup>-1</sup>
Φυσικά χαρακτηριστικά	
<u>Σημείο τήξης</u>	1538 °C 1811 K,
<u>Σημείο βρασμού</u>	2862 °C 3134 K,
<u>Πυκνότητα</u>	7.874 g·cm <sup>-3</sup>
<u>Ενθαλπία τήξης</u>	13.81 kJ·mol <sup>-1</sup>
<u>Μαγνητική συμπεριφορά</u>	σιδηρομαγνητικό
<u>Σκληρότητα Mohs</u>	4
Σκληρότητα Vickers	608 MPa
Σκληρότητα Brinell	490 MPa
<u>Μέτρο ελαστικότητας</u> (Young's modulus)	211 GPa
<u>Ταχύτητα του ήχου</u>	5120 m·s <sup>-1</sup>

## 1.4.3 Χημεία

Ο καθαρός σίδηρος είναι ένα μέταλλο αλλά βρίσκεται σπάνια με αυτήν την μορφή στην επιφάνεια της γης, επειδή οξειδώνεται εύκολα με την παρουσία οξυγόνου και υγρασίας στην ατμόσφαιρα. Προκειμένου να παραλάβουμε μεταλλικό σίδηρο, το οξυγόνο πρέπει να απομακρυνθεί από τα φυσικά μεταλλεύματα – κυρίως από τον αιματίτη (μετάλλευμα σιδήρου με τύπο Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι ιδιότητες του σιδήρου μπορούν να τροποποιηθούν με την ανάμιξη του με τα διάφορα άλλα μέταλλα (και μερικά αμέταλλα, κυρίως άνθρακα και πυρίτιο) για να σχηματίσει ατσάλι.

Οι πυρήνες των ατόμων σιδήρου έχουν μερικές από τις υψηλότερες συνδετικές ενέργειες ανά πυρήνα, οι οποίες ξεπερνώνται μόνο από το ισότοπο νικελίου  $^{62}\text{Ni}$ . Παγκοσμίως το αφθονότερο των πιο σταθερών ισωτόπων είναι, παρόλα αυτά, το  $^{56}\text{Fe}$ . Αυτό σχηματίζεται από την πυρηνική σύντηξη στα αστέρια. Αν και ένα περαιτέρω μικρό ενεργειακό κέρδος θα μπορούσε να εξαχθεί από τη σύνθεση  $^{62}\text{Ni}$ , οι συνθήκες στα αστέρια είναι ακατάλληλες ώστε να ευνοηθεί αυτή η διαδικασία. Η διανομή των στοιχείων στη γη ευνοεί πολύ περισσότερο το σίδηρο παρά το νικέλιο, καθώς επίσης και πιθανώς στα στοιχεία-προϊόντα ενός υπερκαινοφανούς άστρου.

Ο σίδηρος (ως  $\text{Fe}^{2+}$ , κατιόν σιδήρου (II)) είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο που χρησιμοποιείται από σχεδόν όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Οι μόνες εξαιρέσεις είναι μερικοί οργανισμοί που ζουν σε περιβάλλον φτωχό σε σίδηρο και έχουν εξελιχθεί ώστε να χρησιμοποιούν διαφορετικά στοιχεία στις μεταβολικές τους διαδικασίες, όπως μαγγάνιο αντί για σίδηρο για την κατάλυση, ή την αιμοκυανίνη αντί για την αιμογλοβίνη. Ένζυμα που περιέχουν σίδηρο συμμετέχουν στην κατάλυση οξειδωτικών αντιδράσεων στη βιοχημεία, και στις μεταφορές διάφορων ευδιάλυτων αερίων. [H9]

## 2. ΟΡΥΚΤΑ

### 2.1 Εισαγωγή

Ορυκτό ονομάζεται κάθε χημικό στοιχείο ή ανόργανη ένωση φυσικής προέλευσης, που βρίσκεται στο έδαφος ή στο υπέδαφος ή, υπό μορφή διαλύματος, στο νερό, αποτελώντας συστατικό των πετρωμάτων, από τα οποία αποτελείται ο στερεός φλοιός της Γης. Ορισμένα ορυκτά, όπως για παράδειγμα το διαμάντι, το θείο και ο χρυσός είναι καθαρά χημικά στοιχεία. Τα περισσότερα, όμως, αποτελούνται από κάποια ανόργανη ένωση. Ο Βωξίτης, για παράδειγμα, είναι πέτρωμα που αποτελείται από τα ορυκτά βαιμίτη, γιββσίτη και διάσπορο, των οποίων το κύριο (αλλά όχι το μοναδικό) συστατικό είναι το οξείδιο του αργιλίου ( $Al_2O_3$ ), ενώ ο γαληνίτης είναι θειούχος μόλυβδος ( $PbS$ ). Τέτοιου είδους ορυκτά βρίσκονται στα πετρώματα, αποτελώντας τα συστατικά τους ενώ άλλα, όπως το χλωριούχο νάτριο (αλάτι) αφθονούν τόσο στη θάλασσα όσο και σε ποταμούς ή λίμνες. Ωστόσο, σπάνια ένα ορυκτό βρίσκεται αυτούσιο στην Φύση. Τα περισσότερα ορυκτά περιέχουν και προσμίξεις άλλων ορυκτών. Το ορυκτό που αξιοποιείται ως πρώτη ύλη για την εξαγωγή κάποιου στοιχείου ονομάζεται μέταλλευμα. [H10]



Εικόνα 2.1 Ορυκτό αλάτι (αλίτης) [H10]

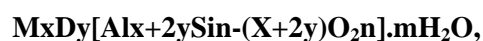
Η υψηλή ικανότητα ιοντοεναλλαγής των πυριτικών ορυκτών (*silicates*), τα καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμα στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται στα υγρά απόβλητα (κυρίως βιομηχανικά), αποτελούν επικίνδυνο ρυπαντικό φορτίο και συνεπώς, η απομάκρυνσή τους κρίνεται αναγκαία πριν την τελική διάθεση των αποβλήτων στους φυσικούς αποδέκτες ή τη χρησιμοποίησή τους σε άλλες εφαρμογές. Η ιοντοεναλλαγή και η προσρόφηση είναι φυσικές διεργασίες οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως για την δέσμευση βαρέων μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.[17] Τα πυριτικά ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι ο ζεόλιθος,

ο ατταπουλγίτης, ο βερμικουλίτης και ο μπετονίτης. Στα επόμενα κεφάλαια γίνεται μια πιο εκτενής τους παρουσίαση.

## 2.2 ΖΕΟΛΙΘΟΣ

### 2.2.1 Εισαγωγικά

Ο όρος ζεόλιθος προέρχεται από τις λέξεις ζέω και λίθος και αποδόθηκε για ορυκτά τα οποία κατά την θέρμανση τους αποβάλλουν το νερό που περιέχουν και μοιάζουν να βράζουν.[18] Με τον όρο «φυσικός ζεόλιθος» χαρακτηρίζεται το πέτρωμα που περιέχει ορυκτά της ομάδας των ζεόλιθων. Είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά του Na και του Ca . Σε κενά του πλέγματος των ζεόλιθων φιλοξενούνται διάφορα ποσά μορίων HO. οι ζεόλιθοι είναι τεκτοπυριτικά ορυκτά, επομένως αναπτύσσονται τρισδιάστατα στο χώρο, στα οποία η αναλογία  $:(+Si)$  είναι ίση με 2.[17] Ο ζεόλιθος έχει την ικανότητα να δεσμεύει άλλα στοιχεία ακόμα και ολόκληρες ενώσεις. Η δυνατότητα δέσμευσης ουσιών ανέρχεται έως τριάντα 30 τις εκατό του βάρους του. Στην πραγματικότητα αυτό συμβαίνει επειδή , είναι ένα από τα λίγα αρνητικά φορτισμένα ορυκτά στη φύση. Ακόμη είναι αρκετά σταθερό θερμικά έως τους 600ο C. [H11]. Ο γενικός χημικός τύπος των ζεολίθων είναι:



όπου:

M= Na, K ή άλλα μονοσθενή κατιόντα,

D=Mg, Ca, Ba ή άλλα δισθενή κατιόντα.

Τέλος κοιτάσματα φυσικών ζεολίθων υπάρχουν κυρίως στις ΗΠΑ στις περιοχές της Νεβάδα και της Αριζόνα ενώ στην Ελλάδα οι περιοχή με κοιτάσματα φυσικών ζεόλιθων υψηλής οικονομικής σημασίας είναι αυτή της Θράκης έχοντας μάλιστα και πολύ υψηλό βαθμό ποιότητας στην παγκόσμια κλίμακα. [22]



Εικόνα 2.2 Μορφή ζεολίθου [H10]

### 2.2.2 Δομή

Ο ζεόλιθος είναι ιζηματογενούς προέλευσης αλλά απαντώνται και σε μεταμορφωσιγενή πετρώματα, με ποικίλους χρωματισμούς, από ελαφρώς κόκκινοι έως λευκοί ή εντελώς άχρωμοι και διαφανείς.[19] Εμφανίζουν τρισδιάστατη δομή η οποία αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με κοινά οξυγόνα σχηματίζοντας τρισδιάστατους σχηματισμούς (130 διαφορετικοί σχηματισμοί δομών είναι μέχρι τώρα γνωστοί). Είναι αρνητικά φορτισμένοι με αποτέλεσμα να έλκουν κατιόντα τα οποία και δεσμεύουν στο εσωτερικό τους.[20] Σε αντίθεση με άλλα τεκτοπυριτικά ορυκτά οι ζεόλιθοι στη δομή τους φέρουν κενούς χώρους (κοιλότητες ή κανάλια) τα οποία έχουν μέγεθος από 0,3 έως 0,8 nm . Οι μεγάλοι κενοί χώροι στη δομή των ζεόλιθων επιτρέπουν την είσοδο (αλλά και την εύκολη έξοδο και ανταλλαγή) κατιόντων μεγάλων διαστάσεων όπως νατρίου, καλίου, βαρίου, ασβεστίου καθώς και μορίων όπως νερού, αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων. Λόγω της δομής τους έχουν σχετικά μικρό ειδικό βάρος. Ο όγκος των πόρων στην κρυσταλλική δομή των ζεόλιθων φτάνει έως και το 50% του αφυδατωμένου ορυκτού.[21] Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να απορροφούν και να αποβάλουν νερό χωρίς να καταστρέφεται η κρυσταλλική δομή τους. Διαφέρουν από τα ορυκτά της αργίλου, παρόλο που η σύνθεση τους είναι παρόμοια αφού τόσο οι ζεόλιθοι όσο και τα ορυκτά της αργίλου είναι αργιλοπυριτικές ενώσεις. Η διαφορά τους έγκειται στην κρυσταλλική τους δομή. Τα περισσότερα ορυκτά της αργίλου έχουν φυλλώδη κρυσταλλική δομή και κάποια από αυτά υπόκεινται σε συρρίκνωση και διόγκωση όταν υγραίνονται. Αντίθετα, οι ζεόλιθοι έχουν σταθερή τρισδιάστατη, κρυσταλλική δομή (κυψελοειδή) η οποία αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου καθώς και από πόρους και κανάλια που συνδέονται μεταξύ τους. Το νερό διέρχεται ελεύθερα σε αυτά τα κανάλια χωρίς όμως να αλλάζει η δομή και ο σχηματισμός του ζεόλιθου.[3]

### 2.2.3 Ιδιότητες

Οι ζεόλιθοι έχουν κάποιες ιδιότητες, οι οποίες θα αναφερθούν παρακάτω όπου τους κάνουν ιδιαίτερα χρήσιμους και σημαντικούς για την έρευνά μας. Κάποιες από αυτές είναι:

- 1) Μέσα στους πόρους τους εγκλωβίζονται ιόντα ανάλογα με το μέγεθός τους παρουσιάζοντας το φαινόμενο της εκλεκτικής απορρόφησης
- 2) έχουν μεγάλη Εναλλακτική Ικανότητα Κατιόντων (C.E.C.)
- 3) έχουν μικρό ειδικό βάρος, λόγω καναλιών
- 4) λειτουργούν ως καλοί καταλύτες
- 5) είναι θερμικά πολύ σταθεροί, κάποια είδη αντέχουν σε αρκετά αλκαλικό και κάποια άλλα σε αρκετά όξινο περιβάλλον, ενώ κάποια άλλα είδη είναι ανθεκτικά στη ραδιενέργεια
- 6) παρουσιάζουν ικανότητα προσρόφησης
- 7) έχουν ομοιομορφία διαύλων, μοριακού μεγέθους [20]

## 2.2.4 Χρήσεις

Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται συνήθως:

- 1) Στην οικοδομική, τόσο ως δομικοί λίθοι όσο και στην παραγωγή τσιμέντων, ως υποκαταστάτες του περλίτη και της κίσηρης
- 2) Σαν υποκατάστατο των φωσφάτων
- 3) Στην αποσκλήρυνση του νερού, όπου επέρχεται αντικατάσταση των ιόντων ασβεστίου-μαγνησίου από ιόντα νατρίου
- 4) Ως προσθετικό στην τροφή ζώων
- 5) Στις αγροτοκαλλιέργειες για τη βελτίωση της απόδοσης του εδάφους
- 6) Στην ταφή ραδιενεργών αποβλήτων
- 7) Στις ιχθυοκαλλιέργειες και τις μυδοκαλλιέργειες
- 8) Στην χαρτοβιομηχανία ως πληρωτικό υλικό σε αντικατάσταση των αργίλων
- 9) Στην αποθήκευση ηλιακής ενέργειας
- 10) Στον εμπλουτισμό της ατμόσφαιρας σε οξυγόνο λόγω της εκλεκτικής ικανότητας των ζεόλιθων να απορροφούν το άζωτο από την ατμόσφαιρα
- 11) Στον καθαρισμό διαφόρων τύπων λυμάτων (αστικά, βιομηχανικά, γεωργικά, ραδιενεργά απόβλητα)
- 12) Στην απορρύπανση εδαφών [16]

## 2.2.5 Κλινοπτιλόλιθος

Ο κλινοπτιλόλιθος συναντάται στη φύση σε ιζηματογενή αποθέματα και μαζί με τον ευλανδίτη αποτελούν το πιο συχνά ευρισκόμενο ζεολιθικό είδος και είναι και το είδος ζεολίθου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία. Η πρώτη αναφορά στον κλινοπτιλόλιθο γίνεται το 1890 από τον Pirson, ο οποίος τον αναγνώρισε άστοχα ως μορδενίτη, καθώς ο κλινοπτιλόλιθος ανήκει στην ομάδα του ευλανδίτη. Είναι πορώδες ορυκτό με τεράστια ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Η συνολική θεωρητική ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου κυμαίνεται μεταξύ 1.6 και 2.8 meq/g, έχει υψηλή θερμική σταθερότητα πάνω από τους 800ο C, μεγάλη ικανότητα ρόφησης και εκρόφησης νερού και διοξειδίου του άνθρακα, με μεταβολή της θερμοκρασίας και σχεδόν ανεξάρτητα από την υγρασία του περιβάλλοντα αέρα, διαδικασία που του δίνει την δυνατότητα να συμπεριφερθεί ως αποθήκη θερμότητας. Η δομή του κλινοπτιλόλιθου χαρακτηρίζεται από τη διαμόρφωση ενός τετραέδρου. Κάθε ένα τετράεδρο του κλινοπτιλόλιθου ανήκει από κοινού σε ένα τετραμελή και ένα πενταμελή δακτύλιο από Si και Al, ενώ οι μονάδες (Si, Al, O) είναι διατεταγμένες σε στοιβάδες. Η προτίμηση του κλινοπτιλόλιθου και χαβαζίτη για προσρόφηση μεγαλύτερων ιόντων όπως NH<sub>4</sub><sup>+</sup> έχει πολλές πρακτικές εφαρμογές. Στις περισσότερες περιπτώσεις κατεργασίας υδάτινων λυμάτων ο ζεόλιθος μπορεί να αναγεννηθεί και επαναχρησιμοποιηθεί. Επίσης, ως μοριακά κόσκινα μπορούν να κατακρατήσουν ποικίλες ουσίες μόλυνσης όπως βαρέα μέταλλα (Pb, Cd, Cr, Zn κ.ά.) και ιόντα NH<sub>4</sub>. Τέλος, μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως μέσα διήθησης για την κατεργασία ακάθαρτων υδάτων. Το πλαίσιο Al-Si έχει τρία σύνολα



τεμνόμενων καναλιών. Τα κατιόντα και τα μόρια νερού τα οποία έχουν την ιδιαίτερη ελεύθερη κυκλοφορία που επιτρέπει την ανταλλαγή ιόντων και την αντιστρέψιμη αφυδάτωση, καταλαμβάνουν τα κανάλια. Επιπλέον το σύστημα καναλιών μπορεί να ενεργήσει ως ιονικό ή μοριακό κόσκινο.[23]

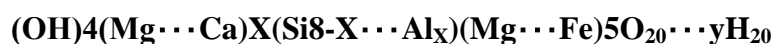


Εικόνα 2.3: Κλινοπτιλόλιθος [(Na,K)<sub>6</sub>(Al<sub>6</sub>Si<sub>30</sub>O<sub>72</sub>)-20 H<sub>2</sub>O]

## 2.3 ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ

### 2.3.1 Εισαγωγικά

Ο βερμικουλίτης (Vermiculite) εντάσσεται στα πυριτικά ορυκτά και συγκεκριμένα στην υποομάδα των φυλλοπυριτικών ορυκτών (phyllosilicates). Καθώς τα φυλλοπυριτικά ορυκτά κατηγοριοποιούνται, ο βερμικουλίτης κατατάσσεται στην ομάδα των αργίλων (clay minerals) με γενικότερο χημικό τύπο:

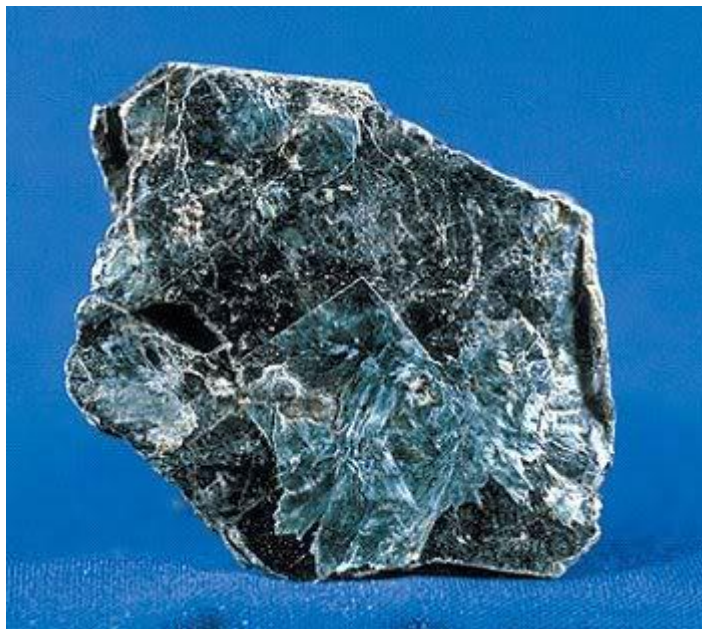


όπου  $x = 1 - 1.4$  και  $y =$  περίπου 8.

Σε μια πιο δομική κατάταξη των αργίλων, ο βερμικουλίτης ανήκει στους κρυσταλλικούς αργίλους με φυλλοειδή δομή, η οποία αποτελείται από δύο στρώματα τετραέδρων πυριτίου και ένα κεντρικό διοκταεδρικό ή τριοκταεδρικό στρώμα (τύπος τριών στρωμάτων) με τη διαστολή του κρυσταλλικού πλέγματος του βερμικουλίτη να συμβαίνει ισοδιάστατα. Ο βερμικουλίτης συναντάται παντού στον κόσμο αλλά τα σημαντικότερα σημεία εξόρυξης του σήμερα βρίσκονται στη Νότιο Αφρική, Κίνα, Ζιμπάμπουε, Βραζιλία και Η.Π.Α. Η δομή του μελετήθηκε αρχικά από τον Gruner και αργότερα από τους Hendricks και Jefferson.

### 2.3.2 Δομή

Στη δομή του έχει δύο τετράεδρα Si με ένα ενδιάμεσο φύλλο οκταέδρου Al. Στα οκτάεδρα Al υπάρχει ισόμορφη αντικατάσταση του  $Mg^{2+}$  από Al ή  $Fe^{2+}$ . Χαρακτηριστικό του βερμικουλίτη είναι ότι δεσμεύει ενδοστοιβαδικό  $K^+$  και το καθιστά μη διαθέσιμο για τη θρέψη των φυτών. Ο βερμικουλίτης αποτελείται από φύλλα τριοκταεδρικής μίκας (ή τάλκη) διαχωριζόμενα από στρώματα μορίων νερού, τα οποία καταλαμβάνουν ένα συγκεκριμένο χώρο της τάξης των 4,98Å, που είναι περίπου το πάχος δύο μορίων νερού. Στη φυσική του μορφή, το ορυκτό αποτελείται από μια αλλοιωμένη μορφή μίκας και διπλά στρώματα νερού (Gruner).



Εικόνα 2.4 Βερμικουλίτης [H12]

Με τη θέρμανση του βερμικουλίτη σε θερμοκρασία 500°C, το νερό ανάμεσα στα στρώματα μίκας απομακρύνεται, αλλά το ορυκτό ενυδατώνεται πολύ σύντομα με την έκθεση του σε υγρασία σε θερμοκρασία δωματίου. Το νερό υπάρχει σε δύο μορφές, “δεσμευμένο” και “αδέσμευτο”. Το δεσμευμένο νερό υπάρχει γύρω από το μαγνήσιο ως ένας φάκελος ενυδάτωσης από έξι μόρια νερού ανά  $Mg^{++}$ , και το πιθανότερο παίρνει τη μορφή μιας οκταεδρικής ομάδας. Το αδέσμευτο νερό γεμίζει τα κενά μεταξύ των οκταεδρικών μονάδων νερού.[16]

### 2.3.3 Ιδιότητες

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

Άλλες ιδιότητες του βερμικουλίτη είναι οι ακόλουθες:

- 1) Ειδικό βάρος 0.9-1.4 g/cm<sup>3</sup>, πορώδες 96%, pH 7-7.2
- 2) ΙΑΚ (ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων) αρκετά υψηλή (65-140meq/100g), που σημαίνει ότι μπορεί να αποθηκεύσει θρεπτικά στοιχεία

### 2.3.4 Χρήσεις

Ο μη επεξεργασμένος βερμικουλίτης χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του νερού π.χ. για την προσρόφηση τοξικών μετάλλων από αυτό, όπως Pb, Zn, Cd. Ο θερμικά επεξεργασμένος βερμικουλίτης χρησιμοποιείται σε ορισμένους τομείς της βιομηχανίας, στις οικοδομικές εργασίες, στη γεωργία και στο περιβάλλον. Παρασκευάζεται με έντονη θέρμανση στους 800°C, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται μια πολλαπλή διαστολή του όγκου του υλικού. Οι χρήσεις του θερμικά επεξεργασμένου βερμικουλίτη εξαρτώνται απ' το μέγεθος των κόκκων του υλικού και κατά συνέπεια από το βαθμό μηχανικής άλεσης που έχει υποστεί αυτό.[16]

## 2.4 ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ

### 2.4.1 Εισαγωγικά

Μπεντονίτες καλούνται οι άργιλοι που περιέχουν το ορυκτό μοντμοριλλονίτη σε αναλογία άνω των 80 %. Η δομή τους μελετήθηκε το 1933 από τους Hoffman, Endell και Wilm και στη συνέχεια από τους Maegdefrau και Hoffman, Marshall και Hendricks. Οι μπεντονίτες είναι πλαστικές και κολλοειδείς, τόσο που μπορούν να προσροφούν μεγάλη ποσότητα νερού και φέρουν τη χαρακτηριστική ιδιότητα της αύξησης του αρχικού τους όγκου (διόγκωσης). Εξάλλου χαρακτηρίζονται πλουσιότερες σε MgO, όπως και σε αναλογία κολλοειδών (πάνω από 80 %) ήτοι στον ορυκτό μοντμοριλλονίτη. Όταν η αναλογία του μοντμοριλλονίτη είναι κάτω του 80 % (συνήθως 60-80 %), τότε μιλάμε για μπεντονική άργιλο. Οι μπεντονίτες διακρίνονται κυρίως σε δύο κατηγορίες:

-Μπεντονίτες διογκούμενους, δηλαδή τέτοιους οι οποίοι προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνονται μέχρι του 20πλάσιου του αρχικού ξηρού όγκου τους ή σε περίσσιο νερό παραμένουν εν αιώρηση και  
- Μπεντονίτες μη διογκούμενους, δηλαδή τέτοιους οι οποίοι προσροφούν μεν κατά τι περισσότερο νερό σε σχέση προς άλλες πλαστικές αργίλους, δεν διογκώνονται όμως σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν εντός του νερού ταχέως. Μεταξύ αυτών των δύο κατηγοριών έχουμε στη φύση πολλές ενδιάμεσες μεταβατικές μορφές από τη μια κατηγορία στην άλλη. Η διαφορά τους έγκειται κυρίως στη σχέση των περιεχομένων οξειδίων του αργιλίου προς τα αλκάλια. Παρατηρήθηκε δηλαδή ότι η σχέση των αλκαλίων ( $K_2O+Na_2O$ ) προς τα οξείδια του αργιλίου ( $Al_2O_3$ ) αυξάνεται ή μειώνεται την ιδιότητα διόγκωσης των μπεντονιτών. Η διαδικασία παραγωγής εμπορεύσιμων προϊόντων μπεντονίτη είναι η εξής:

**Εξόρυξη -> Φυσική ξήρανση -> Ανάμειξη με  $Na_2CO_3$  για να μειωθεί το  $CaO$  και να αυξηθεί ο λόγος  $αλκαλοξειδία/Al_2O_3$  -> Ξήρανση -> Αποθήκευση**

Οι μπεντονίτες σχηματίζονται από εξαλλοίωση πλούσιων σε πυρίτιο ηφαιστειακών πετρωμάτων ή φεμικών ορυκτών όπως βιοτίτη, πιθανόν μετά την απόθεση τους σε

θάλασσες ή λίμνες, καθώς και από αποσάθρωση τοφιδίων. Οι περισσότερες αποθέσεις είναι νεότερες από 140 εκατ. χρόνια και έχουν δημιουργηθεί σε σχετικά μικρό βάθος. Τεράστιες αποθέσεις που έχουν προέλθει από τοφίτες πλούσιους σε ηφαιστειακό γυαλί, σχηματίζουν εκτεταμένους και συνεχείς στρωματογραφικούς ορίζοντες ή στρώματα πάχους αρκετών μέτρων.[23]



Εικόνα 2.5 Μορφή μπετονίτη [H13]

#### 2.4.2 Δομή

Ο μπετονίτης συντίθεται από μονάδες αποτελούμενες από δύο φύλλα τετραέδρων πυριτίου με ένα κεντρικό φύλλο οκταέδρων αργιλίου. Οι κορυφές όλων των τετραέδρων έχουν την ίδια διεύθυνση, προς το κέντρο της μονάδας. Τα φύλλα των τετραέδρων και οκταέδρων συνδυάζονται έτσι ώστε οι κορυφές των τετραέδρων κάθε φύλλου  $\text{SiO}_4$  και ένα από τα στρώματα υδροξυλίων του φύλλου οκταέδρων να δημιουργούν ένα κοινό στρώμα. Τα άτομα που είναι κοινά στο στρώμα τετραέδρων και οκταέδρων μετατρέπονται σε O αντί OH. Τα στρώματα είναι συνεχόμενα προς τις  $-a$  και  $b$  κατευθύνσεις, ενώ είναι προσκολλημένα το ένα πάνω στο άλλο προς την  $c$  κατεύθυνση. Το νερό και άλλα πολικά μόρια έχουν τη δυνατότητα να διεισδύσουν μεταξύ των στρωμάτων των μονάδων προκαλώντας τη διόγκωση του πλέγματος του μοντμοριλλονίτη προς τη  $-c$  κατεύθυνση. Μεταξύ των μονάδων πυριτικών τετραέδρων εμφανίζονται εναλλάξιμα κατιόντα με αποτέλεσμα η διάσταση του  $-c$  άξονα του αφυδατωμένου μοντμοριλλονίτη να εξαρτάται από το μέγεθος του ενδιάμεσου στρώματος κατιόντων αυξανόμενη όσο αυξάνεται και το μέγεθος του κατιόντος.

#### 2.4.3 Ιδιότητες

Στα βαθύτερα στρώματα, ο μπετονίτης είναι κυανοπράσινος, στην επιφάνεια παρουσιάζεται κιτρινοπράσινος ή τεφρός και μετά από ξήρανση αποκτά ανοικτόχρωμα χρώματα. Οι διογκούμενοι μπετονίτες είναι πορώδεις, ενώ οι μη διογκούμενοι μοιάζουν με το δέρμα κροκόδειλου. Ο μπετονίτης, όταν βυθίζεται σε νερό ή άλλα υγρά, διασκορπίζεται σε κολλοειδή τεμαχίδια μεγέθους 1-100  $\mu\text{m}$  και διογκώνεται από 15 έως 30 φορές του αρχικού ξηρού βάρους του αυξάνοντας το ιξώδες και τη θιξοτροπία του υγρού. Έχει μεγάλη προσροφητική ικανότητα και η διόγκωση του είναι αναστρέψιμη. Αυτές οι ιδιότητες χρησιμοποιούνται στους πολφούς γεωτρήσεων για να προκαλέσουν αιώρηση των θρυμμάτων γεώτρησης και να δημιουργήσουν αδιαπέραστο επικάλυμμα στα τοιχώματα των γεωτρήσεων, εμποδίζοντας έτσι τη μετανάστευση υγρών ή αέριων. Ο μπετονίτης μπορεί να

αποτελεί το 2-5% κ.β. ενός υδάτινου πολφού γεώτρησης που χρησιμοποιείται σε γεωτρήσεις μικρού έως μέσου βάθους. Όμως, για γεωτρήσεις μεγάλου βάθους (υψηλότερες θερμοκρασίες) και μεγάλης κλίσης, χρησιμοποιείται φυσικός ή συνθετικός μπετονίτης σε αναλογία 1-2% κ.β. για την παρασκευή ελαιοπολφού γεώτρησης. Ο μπετονίτης είναι το φθηνότερο όλων των υλικών ξήρανσης και είναι πολύ αποτελεσματικός σε θερμοκρασίες μικρότερες από 50°C προσροφώντας υδρατμούς μέχρι 40% του βάρους του σε υγρασία 100%.

#### 2.4.4 Χρήσεις

Ακολουθώς παρουσιάζονται κάποιες από τις χρήσεις που έχει ο μπετονίτης:

- Προσοφητικό υλικό για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών σε διάφορες διεργασίες και σαν προσοφητικό πρόσθετο σε προϊόντα
- Συνδετικό υλικό
- Καταλύτης
- Σταθεροποιητικό εδάφους και πηγή αποθήκευσης θρεπτικών συστατικών και υγρασίας
- Στεγανοποίηση των χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων όσο και για την ταφή ραδιενεργών αποβλήτων
- Κατεργασία υδάτων και βιομηχανικών αποβλήτων για απορρόφηση βαρέων μετάλλων και/η οργανικών ρυπαντών

Επίσης, ο μπετονίτης χρησιμοποιείται για πολφούς γεωτρήσεων στην έρευνα και παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου, στην παρασκευή αντιόξινων δισκίων ή εκδόχων φαρμακευτικών προϊόντων, αποξεστικών καθαριστικών, υλικών ξήρανσης ή πήκτωσης και προϊόντων σωματικής περιποίησης.

Είναι το φθηνότερο όλων των υλικών ξήρανσης και είναι πολύ αποτελεσματικός σε θερμοκρασίες μικρότερες από 50°C, προσροφώντας υδρατμούς μέχρι 40% του βάρους του σε υγρασία 100%. [16]

## 2.5 ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ

### 2.5.1 Εισαγωγικά

Ο ατταπουλγίτης είναι ένα μαγνησιούχο πυριτικό ορυκτό. Χαρακτηρίζεται από μια σύνθετη σύσταση πλούσια σε πυριτικά άλατα μαγνησίου και αργιλίου με ιδιαίτερα ανοικτή δομή και επιμήκεις κρυστάλλους και εμφανίζεται συνήθως με ινώδη επιμήκη μορφή. Ο ατταπουλγίτης είναι ένα ένυδρο αργιλοπυριτικό υλικό με θεωρητικό χημικό τύπο:  $Mg_{1.50}Si_{10}(H) \cdot 4(H)$ , όπου το μαγνήσιο έχει μερικώς αντικατασταθεί από μαγνήσιο ή και από σίδηρο. Εμφανίζεται στη φύση μαζί με τον σεπιόλιθος και ανήκει στην ομάδα των χορμιτών. Πολλές φορές για τον ατταπουλγίτη χρησιμοποιείται και ο όρος παλυγκοσκίτης.



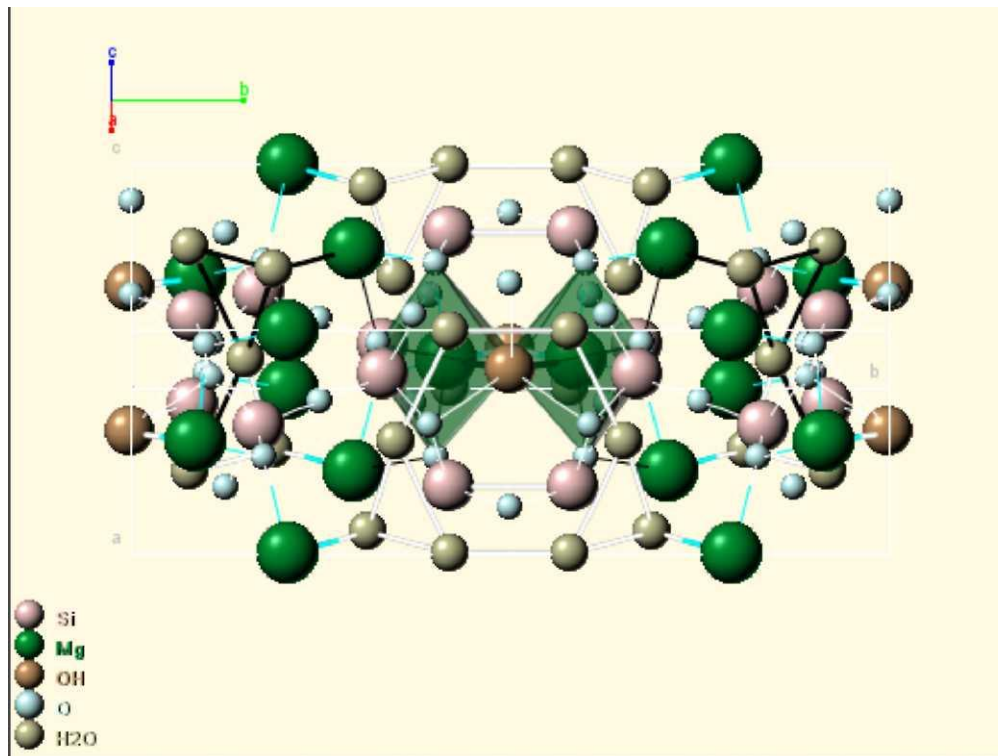
Εικόνα 2.6 Ατταπουλγίτης

Το όνομα *attapulgite* (ατταπουλγίτης) προήλθε από την πόλη Attapulcus, στην πολιτεία Georgia των ΗΠΑ, η οποία βρίσκεται στο νοτιοδυτικό άκρο της πολιτείας, όπου το συγκεκριμένο ορυκτό είναι σε αφθονία. Εξορύσσεται επιφανειακά στην περιοχή, ξηραίνεται και διαχωρίζεται με αέρα σε ακριβή σωματιδιακά μεγέθη, και μεταφέρεται σε καλυμμένα βαγόνια τροφοδοσίας μέσω σιδηροδρόμου, ενώ μεταφέρεται και δια θαλάσσης σε χάρτινες σακούλες 23 κιλών και σε σάκους μεγάλου όγκου με φορτηγά. Το όνομα *palygorskite* δόθηκε από την τοπιοθεσία στα Ουράλια όρη όπου ανακαλύφθηκε.[24], [H14]

### 2.5.2 Δομή

Οι συνήθεις άργιλοι ατταπουλγίτη είναι συσσωματωμένες δέσμες σωματιδίων άργιλου με μήκος ανάμεσα σε 20 και 100 μικρόμετρα και κάτω 1 μικρομέτρου σε διάμετρο. Οι περισσότερες βαθμίδες περιέχουν έως και 25% μη-ατταπουλγιτικού υλικού με τη μορφή ανθρακικών αλάτων και άλλων εγκλεισμάτων. Παρόλα αυτά, είναι ένα ωφέλιμο συστατικό των προσθέτων τσιμεντοειδούς πλακιδίου ανταγωνιστικά με τα πολυακρυλικά και τους αμυλούχους αιθέρες. Το πλεονέκτημα των ατταπουλγιτών είναι ότι η επίδοση τους δεν είναι ευαίσθητη σε μεταβολές της θερμοκρασίας και έχουν χαμηλότερη απαίτηση σε νερό. Πρέπει να έχουν ελεύθερα ιόντα σε ένα υδατικό σύστημα για να λειτουργήσουν. Το Actigel 208 είναι ένας πατενταρισμένος αποφολιδωμένος ατταπουλγίτης όπου η άργιλος έχει χημικά και μηχανικά καθαριστεί σε διακριτά σωματίδια διαμέτρου 2 νανομέτρων. Αυτό το υλικό έχει ιδιαίτερες ιδιότητες ρύθμισης ιξώδους με πολύ στερεά υδατικά συστήματα που δεν μπορούν να επιτευχθούν με άλλα συστατικά.





Εικόνα 2.7 Δομή Ατταπουλγίτη [3]

### 2.5.3 Χρήσεις

Ο Ατταπουλγίτης είναι γνωστός ως κύριο συστατικό της χρωστικής ουσίας που ονομάζεται "Maya Blue", η οποία χρησιμοποιούνταν καταφανώς από τον προκολομβιανό πολιτισμό των Μάγια στην Κεντρική Αμερική πάνω σε κεραμικά, γλυπτά, τοιχογραφίες και (κατά πάσα πιθανότητα) στα υφαντά των Μάγια. Το αργιλικό ορυκτό χρησιμοποιήθηκε από τους Μάγια ως θεραπευτικό για την καταπολέμηση συγκεκριμένων ασθενειών, υπάρχουν επίσης στοιχεία που δείχνουν ότι προστίθονταν στον πηλό αγγειοπλαστικής. Μια πηγή Ατταπουλγίτη στα εδάφη των Μάγια ήταν άγνωστη έως τα 1960, όταν ανακαλύφθηκε μια σε σινόντε (μια βαθειά λεκάνη που δημιουργήθηκε από την κατάρρευση των στρωμάτων υπερκείμενων διαλυμάτων ασβεστόλιθου σε κοιλότητες) της χερσονήσου Γιουκατάν κοντά στην σύγχρονη πόλη του Sacalum, στο Yucatan. Ένα δεύτερο πιθανό μέρος ανακαλύφθηκε πρόσφατα (2005), κοντά στο Ticul, στο Yucatan.[25] Η συνθετική χρωστική ουσία Maya Blue επίσης παρασκευάστηκε σε άλλες περιοχές της κεντρικής Αμερικής και χρησιμοποιήθηκε από άλλους πολιτισμούς της κεντρικής Αμερικής, όπως οι Αζτέκοι του κεντρικού Μεξικό. Ο μπλε χρωματισμός που φαίνεται στα αρχαία χειρόγραφα των Μάγια και των Αζτέκων, και πρώιμα χειρόγραφα και χάρτες της αποικιοκρατικής περιόδου, ήταν σε μεγάλο βαθμό παρασκευασμένα από οργανικό και ανόργανο μίγμα από φύλλα *anił* και ατταπουλγίτη, με μικρότερα ποσοστά από άλλα ορυκτά πρόσθετα.[26] Ανθρώπινα θύματα θυσιών στην μετα-κλασική κεντρική Αμερική συχνά επικαλύπτονταν με αυτή τη μπλε χρωστική.[27] Τρεις εταιρείες ασχολούνται με την βιομηχανική συλλογή και επεξεργασία αργίλου ατταπουλγίτη βαθμίδας gellant μέσα στην ίδια δεξαμενή Ατταπουλγίτη: Η Active Minerals International, LLC, η Engelhard/BASF, και Η Zemex Corp. Για ιατρική

χρήση προσδένεται φυσικά σε οξέα και τοξικές ουσίες στο στομάχι και στο πεπτικό σύστημα γενικότερα. Γι' αυτό τον λόγο, έχει χρησιμοποιηθεί ως συστατικό σε αρκετά αντιδιαρροιακά φάρμακα, συμπεριλαμβανομένων των Diasorb, Donnagel, Kaopectate, και Parepectolin. Εντούτοις, η Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων των ΗΠΑ διέκοψε την χρήση του το 2003 όταν αναδρομικά απέρριψε ιατρικές μελέτες που απεδείκνυαν την αποτελεσματικότητά του, αποκαλώντας τες ανεπαρκείς αποδείξεις παρά τις δεκαετίες χρήσης του. Η φόρμουλα του Kaopectate άλλαξε σε υποσαλυκυλικό Βισμούθιο(ροζ βισμούθιο) λίγο αργότερα, όμως διατίθεται ακόμη στον Καναδά και αλλού με ατταπουλγίτη. Μέχρι τις αρχές τις δεκαετίας του 1990 το Kaopectate χρησιμοποιούσε τον Καολινίτη (επίσης αργίλικό προϊόν) με πηκτίνη (από όπου προέκυψε και το όνομα).[3]



### 3. ΑΠΟΜΑΚΡΥΣΗ Cr<sup>6+</sup> ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

#### 3.1 Μέθοδοι απομάκρυνσης Cr<sup>6+</sup>

##### 3.1.1 Εισαγωγή

Για να απομακρυνθεί το εξασθενές χρώμιο υπάρχουν διάφορες τεχνικές οι οποίες θα αναλυθούν συνοπτικά σε αυτό το κεφάλαιο και αναλυτικότερα η μέθοδος της ιοντοεναλλαγής την οποία χρησιμοποιήσαμε για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Η ικανότητα έλεγχου των επιπέδων του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) στα πόσιμα ύδατα μπορεί να ακολουθήσει αρκετές πιθανές «διαδρομές». Υπάρχουν πολλές μέθοδοι τόσο για την άμεση απομάκρυνση Cr(VI) (προσρόφηση, ανιοντική εναλλαγή, χρήση μεμβρανών διήθησης, ηλεκροσυσσωμάτωσης) καθώς και για την μετατροπή και απομάκρυνση της ανηγμένης μορφής του, το Cr(III) (καταβύθιση με μεμβράνες ή συσσωμάτωση και καταβύθιση με συμβατικές μεθόδους φίλτρων ή φίλτρα μεμβρανών).

Στη περίπτωση της **συμβατικής κροκιδώσης-συσσωμάτωσης** και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η απομάκρυνση του Cr(III) ακολουθείται από ένα στάδιο διήθησης και ποικίλει σε μεγάλο βαθμό ανάλογα με τη φύση της πηγής του ύδατος και του κροκιδωτικού παράγοντα που χρησιμοποιείται. Αποτελεσματική απομάκρυνση με καταβύθιση υδροξειδίου προϋποθέτει αρχικά την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) με τη χρήση αναγωγικού μέσου όπως ο θειικός σίδηρος(II), το δισουλφιδικό νάτριο ή το δισθενές γλωρίδιο του κασσίτερου.[28]

Με παρόμοιο τρόπο όπως κατά την συμβατική συσσωμάτωση, η **αποσκλήρυνση υδατικών διαλυμάτων με άσβεστο** (Ca(OH)<sub>2</sub>) μπορεί να απομακρύνει αποτελεσματικά το Cr(III) αλλά οι απομακρύνσεις του Cr(VI) είναι πολύ χαμηλές. Η προσθήκη αναγωγικών μέσων είναι απαραίτητη για την αναγωγή του Cr(VI). Όμως ο ρυθμός και η αποτελεσματικότητα αναγωγής του Cr(VI) ευνοούνται σε συνθήκες χαμηλού ή ουδέτερου pH.

Μια ακόμα μέθοδος που έχει αναφερθεί είναι ο **ενεργός άνθρακας** ο οποίος μπορεί να απομακρύνει υψηλές συγκεντρώσεις (mg ανά L) χρωμίου. Όμως, παρά το γεγονός αυτό, σε καμία βιβλιογραφία έως σήμερα δεν αναφέρεται η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης χαμηλών συγκεντρώσεων χρωμίου από πόσιμο ύδωρ. Εργαστηριακές και βοηθητικές μελέτες που διεξήχθησαν από τους Hung and Wu (1977) με τη χρήση σκόνης ενεργού άνθρακα (PAC) και κοκκώδους ενεργού άνθρακα (GAC) έδειξαν ότι απομάκρυνση Cr(VI) παρατηρήθηκε σε pH 2 και ότι η αποτελεσματικότητα αύξανε με την αύξηση του pH (από pH 2 έως pH 5-6)

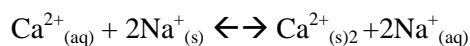
Ακόμη δύο ακόμη μέθοδοι όπου έχει εξαιρετικά αποτελέσματα στην απομάκρυνση του Cr(III) και Cr(VI) είναι η **αντίστροφη ώσμωση** και η **ηλεκτροδιάλυση**. Η Ηλεκτροδιάλυση είναι συγκρίσιμη με την αντίστροφη ώσμωση και γι αυτό θα πρέπει να υπάρχει επίσης η κατάλληλη τεχνική για την συρρίκνωση και των δύο μορφών του χρωμίου στο πόσιμο νερό. Ο Mixon (1973) έκανε μελέτη (bench-scale RO) για τη απομάκρυνση του Cr(VI) από διάφορα δείγματα πόσιμου ύδατος, αποβλήτων και υφάλμυρου ύδατος που περιείχαν συγκεντρώσεις χρωμίου από 0.9- 10mg · L<sup>-1</sup>. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όταν οι συγκεντρώσεις χρωμίου ήταν μικρότερες από 5mg · L<sup>-1</sup>, η απομάκρυνση χρωμίου έφτασε το 90%, ανεξάρτητα από τον τύπο ύδατος ή τους τύπους των μεμβρανών.[28]

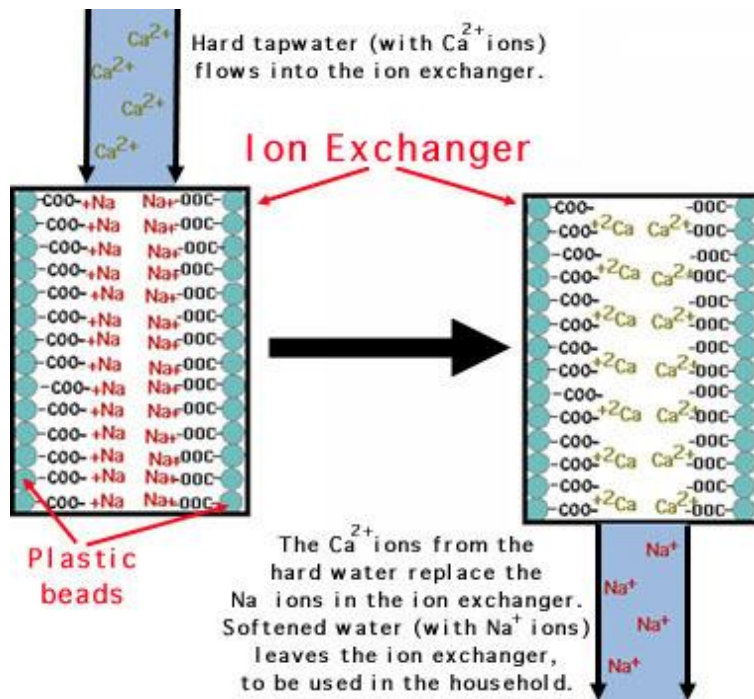
Τέλος η **χημική καταβύθιση** υπήρξε ανέκαθεν η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. Είναι μια φυσικοχημική αλληλεπίδραση που χρησιμοποιείται στις διαδικασίες επεξεργασίας χρωμίου. Συνήθως επιτυγχάνεται η καταβύθιση του Cr(III) ως Cr(OH)<sub>3</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4(s)</sub>, Fe<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub>(OH)<sub>3(s)</sub>, ή Fe(OH)<sub>3</sub> ή και ως θειούχου, ανθρακικού και φωσφορικού άλατος του χρωμίου. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι η παραγωγή ιλύος, ενός στερεού λήμματος που περιέχει μεγάλο ποσοστό εξασθενούς χρωμίου.[29], [30]

Μια ακόμα μέθοδος η οποία θεωρείται ίσως και η σημαντικότερη (λόγω των μεγάλων ποσοστών απομάκρυνσης) για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου είναι η **προσρόφηση**. Ο όρος προσρόφηση περιλαμβάνει τη συγκράτηση αερίων ή υγρών συστατικών μιγμάτων από την επιφάνεια ή/και την εσωτερική επιφάνεια στερεών με πόρους. Στην Χημική Μηχανική η προσρόφηση ως διεργασία είναι εκείνη η μέθοδος διαχωρισμού κατά την οποία συγκεκριμένα συστατικά μίας φάσης ρευστού μεταφέρονται στην επιφάνεια ενός στερεού προσροφητικού μέσου.[31] Το φαινόμενο της ρόφησης ουσιών σε στερεά (προσρόφηση) έχει ως αίτιο την αυξημένη ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια των στερεών, λόγω της μεγάλης τους επιφάνειας. Η μέθοδος της προσρόφησης, για την απομάκρυνση του Cr (VI), περιλαμβάνει τη συσσώρευση Cr (VI) σε μία επιφάνεια η οποία βρίσκεται σε επαφή με το μολυσμένο νερό. Η μέθοδος αυτή μπορεί να χωριστεί σε τρεις κατηγορίες: τη φυσική προσρόφηση, τη χημειορόφηση και η ηλεκτροστατική ρόφηση (ιοντοεναλλαγή).[32]

### 3.1.2 Ιοντοεναλλαγή

Μια άλλη φυσικοχημική μέθοδος, η οποία έχει μελετηθεί τα τελευταία χρόνια για την απομάκρυνση του χρωμίου από λύματα, είναι η ιοντοεναλλαγή. Οι διεργασίες ιοντοεναλλαγής είναι κατά βάση μεταθετικές χημικές αντιδράσεις μεταξύ ενός ηλεκτρολύτη διαλυμένου στη ρευστή φάση και ενός αδιάλυτου ηλεκτρολύτη (στερεά φάση) με τον οποίο το διάλυμα έρχεται σε επαφή [33]. Οι μηχανισμοί αυτών των αντιδράσεων και οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται μοιάζουν με τις διεργασίες της ρόφησης, που για τις πιο πολλές εφαρμογές της χημικής μηχανικής η ιοντοεναλλαγή μπορεί απλά να θεωρηθεί ως ειδική περίπτωση της ρόφησης. Έτσι όλες οι τεχνικές που συνήθως χρησιμοποιούνται στην προσρόφηση χρησιμοποιούνται και στην ιοντοεναλλαγή, όπως ανάλογες εκφράσεις για την ισορροπία ή την κινητική των δράσεων. Στην ιοντοεναλλαγή χρησιμοποιείται μια στερεά φάση η οποία περιέχει δεσμικές ομάδες (bound groups) που φέρουν ιοντικό φορτίο (ή +) συνοδευόμενο από ανταλλάξιμα ιόντα αντίθετου φορτίου [34]. Η στερεά φάση μπορεί να είναι συνθετική ρητίνη ή φυσικό προϊόν όπως π.χ. ζεόλιθος. Έτσι υπάρχει η δυνατότητα να ανταλλάξει τα ιόντα που περιέχει η στερεά φάση με κάποια διαφορετικά ιόντα που περιέχονται στην υγρή φάση. Συνεπώς η ιοντοεναλλαγή παρουσιάζει μια σημαντική διαφορά, αφού μπορεί να θεωρηθεί ως αμφίδρομη ιοντική αντίδραση π.χ.:





Εικόνα 3.1 Ιοντοεναλλάκτης [H15]

Η ιοντοεναλλαγή δεν είναι μια διαδικασία μεταφοράς μιας ουσίας από τη μια φάση στην άλλη, όπως είναι η φυσική ρόφηση και αποκατάσταση κάποιας ισορροπίας, αλλά περιλαμβάνει εναλλαγή ιόντων και την αποκατάσταση μιας ιοντικής ισορροπίας. Έτσι υπάρχουν περιπτώσεις ιοντοεναλλαγής, όπου η αντίδραση είναι το ελέγχον στάδιο και χρειάζεται να γίνει μια πιο ειδική εξέταση του φαινομένου [33]. Η ιοντοεναλλαγή είναι στοιχειομετρική, αντιστρέψιμη και επιλεκτική στην απομάκρυνση διαλυμένων ιοντικών ειδών. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την διεξαγωγή της διεργασίας αυτής είναι επί τω πλείστον ζεόλιθοι, ρητίνες, πολυστυρένιο και άλλα συνθετικά πολυμερή. Σημαντικοί παράγοντες που παίζουν βασικό ρόλο στην σωστή εκτέλεση της μεθόδου της ιοντοεναλλαγής είναι η αναγέννηση της στήλης της ιοντοεναλλαγής, η συγκέντρωση των διαλυμάτων, ο ρυθμός παροχής των αποβλήτων, ο χρόνος παραμονής μέσα στην στήλη ιοντοεναλλαγής και η σύστασή τους. Η καταλληλότητα ενός υλικού ιοντοεναλλαγής εκτιμάται πειραματικά με την μέθοδο της προσρόφησης των αποβλήτων

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

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

ρητινών αυτή η προσέγγιση μπορεί να μην είναι πρακτική για την απομάκρυνση χρωμίου από αποθέματα πόσιμων υδάτων.

## 3.2 Τροποποίηση Ορυκτών

### 3.2.1 Εισαγωγή

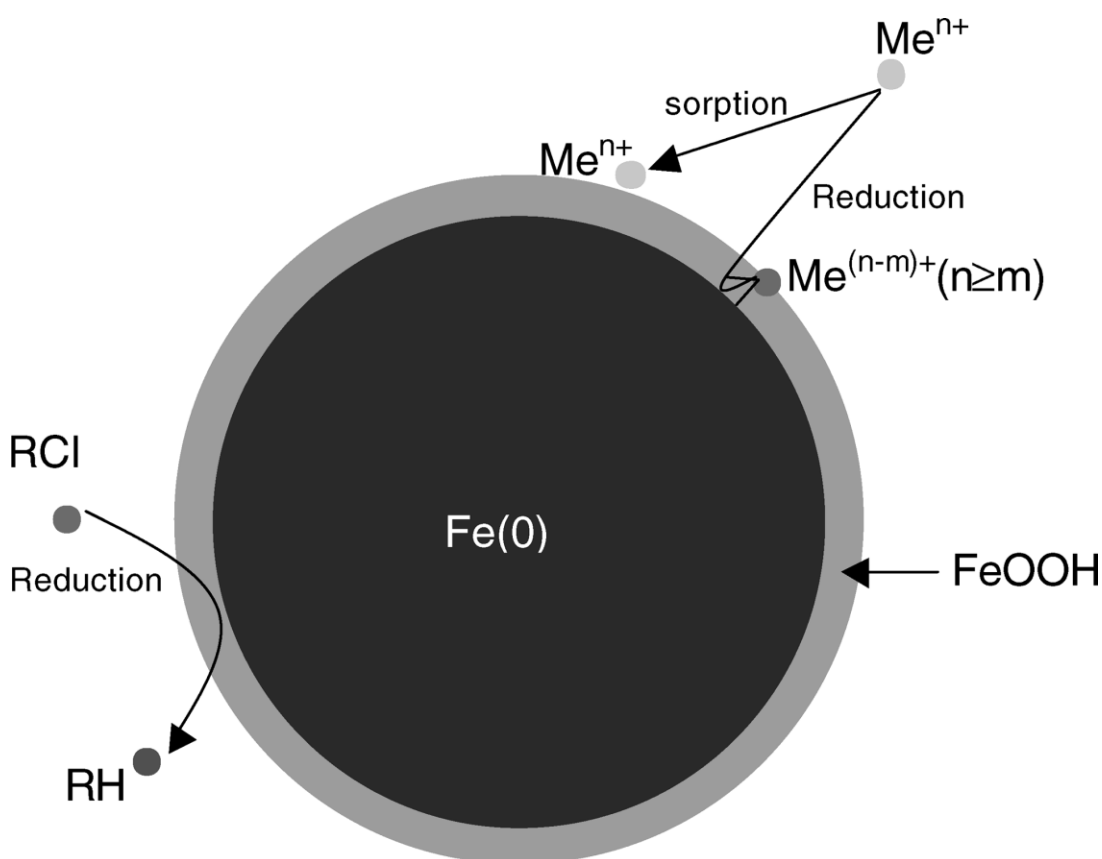
Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλυθεί η τροποποίηση των ορυκτών που έχουμε πραγματοποιήσει για να αποκτήσουν καλύτερες προσροφητικές ικανότητες. Η μέθοδος που χρησιμοποιήσαμε και θα αναλυθεί εκτενέστερα παρακάτω είναι η τροποποίηση των ορυκτών (ζεόλιθος, βερμικουλίτη, μπετονίτης, ατταπουλγίτης) με  $\text{Fe(II)}$  και  $\text{Fe}^0$ . Πριν προχωρήσουμε όμως σε αυτό το κεφάλαιο θα αναφερθούν κάποιες άλλες μέθοδοι τροποποίησης οι οποίες μελετήθηκαν εκτενώς στο εργαστήριο. Αυτές οι τροποποιήσεις γίνονται γιατί τα φυσικά (μη τροποποιημένα) ορυκτά δεν έχουν τη δυνατότητα να απομακρύνουν χρωμικά ανιόντα αφού το επιφανειακό τους φορτίο είναι αρνητικό.

Μια από αυτές τις μεθόδους είναι η τροποποίηση των ορυκτών μας με μόλυβδο. Η **τροποποίηση με  $\text{Pb(II)}$**  διαπιστώθηκε ότι ενισχύει την δεσμευτική ικανότητα του ορυκτού για χρωμικά ανιόντα πολύ περισσότερο σε σχέση με την τροποποίηση του με άλλα μεταλλικά κατιόντα. Η τεχνική στήριξης των ορυκτών από διάφορα ανόργανα σύμπλοκα είναι αρκετά γνωστή. Η διεργασία στήριξης παρουσιάζεται γενικά ως μια μέθοδος αύξησης της προσβασιμότητας των στρωμάτων ενός ορυκτού. Μια εναλλακτική άποψη όμως είναι ότι σταθεροποιεί τα σωματίδια οξειδίων, διαστάσεων nm που παρεμποδίζουν τη συσσώρευση από την αλληλεπίδραση με τα στρώματα του ορυκτού. Οι επιφανειακές ομάδες που εκτίθενται σε αυτά τα υπερδισπαρμένα οξείδια πιθανώς έχουν κύριο ρόλο στον καθορισμό των πολλά υποσχόμενων απορροφητικών και καταλυτικών ιδιοτήτων των τροποποιημένων με αυτή την τεχνική ορυκτών.[3]

Η **τροποποίηση** του επιφανειακού φορτίου, των φυσικών ορυκτών, μπορεί να γίνει με την βοήθεια κάποιας **οργανικής ουσίας** όπως το HDTMA δεκαέξυλοτριμέθυλοαμμωνιοβρωμίδιο. Η τροποποίηση του επιφανειακού τους φορτίου γίνεται με την προσρόφηση ανόργανων ενώσεων όπως το  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , οργανικών τασιενεργών ενώσεων, όπως αμίνες για παράδειγμα η ολεϋλαμίνη, και τα άλατα των τεταρτοταγών αμινών με αλογόνα, όπως για παράδειγμα το HDTMA-Cl, το HDTMA- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , και κυρίως το HDTMA-Br . Το HDTMA-Br έχει βρεθεί πως μπορεί να τροποποιήσει το σύνολο του αρνητικού επιφανειακού φορτίου του ζεόλιθου σε σχέση με το HDTMA- $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Επίσης, ο ζεόλιθος παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα για αυτό σε σχέση με τα HDTMA-Cl και HDTMA- $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Συγκεκριμένα, όταν το οργανικό μόριο έλθει σε επαφή με το ζεόλιθο, σε ποσότητα ισοδύναμη ή μικρότερη με την εξωτερική εναλλακτική ικανότητα κατιόντων (E.C.E.C.) του, τα κατιόντα της εξωτερικής επιφάνειας του ζεόλιθου ανταλλάσσονται με το υδρόφιλο θετικά φορτισμένο άκρο του, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μονομοριακού στρώματος οργανικών μορίων στην επιφάνεια του ζεόλιθου και το φορτίο του ζεόλιθου από αρνητικό μετατρέπεται σε ουδέτερο.[35]

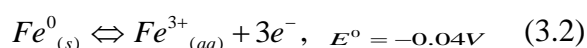
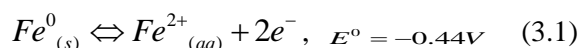
### 3.2.2 Ορυκτά τροποποιημένα με Fe(II) και Fe<sup>0</sup>

Σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες ο σίδηρος μηδενικού σθένους (zero valent iron-ZVI) δύναται να αποτελέσει μία αποτελεσματική μέθοδο αντιμετώπισης του προβλήματος της ρύπανσης των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων από μίας ευρείας κλίμακας ρυπαντές, όπως οργανικές ενώσεις και ιόντα μετάλλων. Αναλυτικότερα, η παρούσα τεχνολογία έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς στην αναγωγή χλωριωμένου μεθανίου (chlorinated methane), αιθανίου (ethane), βενζενίου (benzene), χλωριωμένου διφαινυλίου (chlorinated biphenyl) [40], νιτροβενζενίου<sup>1</sup> (nitrobenzene) [41] και σε πληθώρα άλλων οργανικών ρυπαντών. Χάρη στο υποκολλοειδές τους μέγεθος και στις μοναδικές μοριακές και/ή ατομικές τους δομές, πολλά νανοϋλικά έχει αποδειχθεί ότι κατέχουν εξαιρετικές μηχανικές, μαγνητικές, οπτικές, ηλεκτρονικές, καταλυτικές και χημικές ιδιότητες. Το εξαιρετικά υψηλό κλάσμα επιφάνεια προς όγκο που κατέχουν προσδίδει στην επιφάνειά τους εκπληκτική αποτελεσματικότητα.



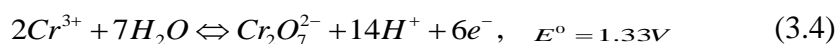
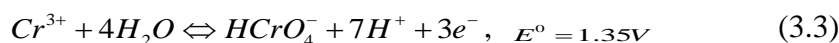
Εικόνα 3.2. Απεικόνιση του μοντέλου κελύφους-πυρήνα των νανοσωματιδίων του σιδήρου (zero-valent iron nanoparticles). Ο πυρήνας αποτελείται κυρίως από σίδηρο μηδενικού σθένους (zero-valent iron) και παρέχει την αναγωγική ικανότητα σε αντιδράσεις με περιβαλλοντικούς μολυντές. Το κέλυφος αποτελείται κατά κύριο λόγο από προϊόντα οξείδωσης του σιδήρου (π.χ. οξείδια/υδροξείδια του σιδήρου) και παρέχει θέσεις για σχηματισμό χημικών συμπλόκων (π.χ. χημική ρόφηση) [42].

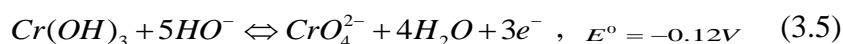
Τα μέταλλα στη μηδενική βαθμίδα σθένους τους (zero-valence-state), όπως ο μεταλλικός σίδηρος ( $Fe^0$ ), δύνανται να χρησιμοποιηθούν ως δότες ηλεκτρονίων έτσι ώστε να ανάγουν άλλα μέταλλα, με την διαδικασία της οξειδοαναγωγής, σε καταστάσεις σθένους οι οποίες παρουσιάζουν μικρότερη διαλυτότητα στο νερό (58). Ο μεταλλικός σίδηρος αποτελεί ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο, σύμφωνα με τα αρνητικά πρότυπα δυναμικά των ζευγών  $Fe^{2+}/Fe^0$  και  $Fe^{3+}/Fe^0$  (59):



Εκτός από το χαμηλό δυναμικό του ζεύγους  $Fe^{2+}/Fe^0$ , η καταλληλότητα των κραμάτων με βάση τον μεταλλικό σίδηρο ως προς την αναγωγή του Cr(VI), καθορίζεται και από την ιδιότητα που χαρακτηρίζει κάποια προϊόντα της διάβρωσης του σιδήρου, όπως η πράσινη σκουριά (green rust), ο μαγνητίτης (magnetite), ο σιδερίτης (siderite) ή ακόμα και σουλφίδια του σιδήρου (ferrous sulphides), να είναι μη-κολλώδη και πορώδη. Αυτά τα προϊόντα της διάβρωσης του σιδήρου είναι επίσης υπεύθυνα και για την ολοκλήρωση της οξείδωσης του σιδήρου από  $Fe^0$  σε  $Fe^{2+}$  και κατά συνέπεια συμβάλλουν στην αναγωγή του Cr(VI). Όταν λοιπόν ο μεταλλικός σίδηρος εμβαπτίζεται σε υδατικά διαλύματα εξελίσσεται μία ηλεκτροχημική διάβρωση, σύμφωνα με την οποία δίδονται ηλεκτρόνια από τον σίδηρο και τα οποία λαμβάνονται από τα οξειδωτικά μέσα (π.χ. Cr(VI)). Συγκεκριμένα, κατά την οξείδωση του σιδήρου, με διαδικασίες διάβρωσης, απ'τη μορφή  $Fe^0$  στις μορφές  $Fe^{2+}$  και  $Fe^{3+}$ , δύο ή τρία αντιστοίχως ηλεκτρόνια ελευθερώνονται από τον σίδηρο (60). Άμεσο αποτέλεσμα παράλληλο με την οξείδωση του σιδήρου, κατά την οποία προκύπτει σχηματισμός  $Fe^{2+}$  και  $Fe^{3+}$  διαλυτών κατιόντων, είναι η αναγωγή των οξειδωτικών μέσων (π.χ.  $Cr^{6+}$  σε  $Cr^{3+}$ ) (60).

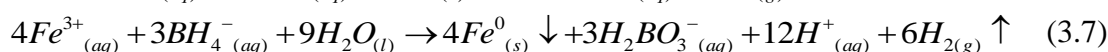
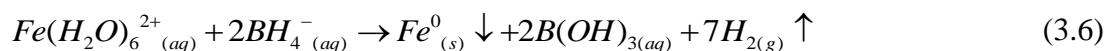
Οι μορφές  $HCrO_4^-$  και  $Cr_2O_7^{2-}$  του εξασθενούς χρωμίου, οι οποίες επικρατούν σε υδατικά διαλύματα με  $pH < 6 \square 6.5$ , συμπεριφέρονται ως ισχυρά οξειδωτικά μέσα (61). Αντιθέτως, η μορφή  $CrO_4^{2-}$  εμφανίζεται σε  $pH > 6 \square 6.5$  και συμπεριφέρεται ως ήπιο οξειδωτικό μέσο (62). Κατά συνέπεια, σε υψηλές τιμές pH η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές καθίσταται δύσκολη έως ελάχιστη. Τα άνωθι συμπεράσματα προκύπτουν από τα πρότυπα δυναμικά των αντίστοιχων οξειδοαναγωγικών συστημάτων (61):



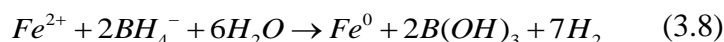


Η επίτευξη της αναγωγής του χρωμίου από εξασθενές Cr(VI) σε τρισθενές Cr(III) μπορεί να χαρακτηριστεί ως μία διαδικασία ευεργετική για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, από την άποψη ότι ένα πιο κινητικό και τοξικό είδος χρωμίου με μεγαλύτερη διαλυτότητα, μετατρέπεται σε μία άλλη μορφή λιγότερο ευκίνητη και τοξική με παράλληλη μικρότερη διαλυτότητα στο νερό. Η κινητικότητα (mobility) του εξασθενούς χρωμίου δεν περιορίζεται στο υδατικό περιβάλλον όπου τα ανιονικά του είδη παρουσιάζουν υψηλή διαλυτότητα αλλά σημειώνεται επίσης και στα εδάφη, κυρίως λόγω της ασθενής ρόφησής του από την ανόργανη ύλη (61).

Πολυάριθμες εργασίες σχετικές με την αναγωγή του Cr(VI) έχουν έρθει εις πέρας χρησιμοποιώντας ZVI **εργαστηριακά** κατασκευασμένο αντί για εμπορικής παραγωγής. Η εργαστηριακή προετοιμασία του ZVI πραγματοποιείται κυρίως με τη μέθοδο αναγωγής του borohydride (**BRM**), η οποία συντελεί στην αναγωγή του δισθενούς ( $\text{Fe}^{2+}$ -ferrous) (Qian et al. 2008) ή τρισθενούς ( $\text{Fe}^{3+}$ -ferric) (Sun et al. 2006) σιδήρου σε  $\text{Fe}^0$  σύμφωνα με τις ακόλουθες εξισώσεις:



Οι Lee et al. 2006, αναφέρουν την εξίσωση της αναγωγής του  $\text{Fe}^{2+}$  ελάχιστα διαφοροποιημένη:



Ο σίδηρος  $\text{Fe}^0$  που παράγεται από την προαναφερθείσα μέθοδο, έχει συνήθως διαστάσεις διαμέτρου κόκκων της τάξεως των μικρόμετρων ( $\mu\text{ZVI}$ ) ή των νανόμετρων ( $\text{nZVI}$ ). Οι διαστάσεις της επιφάνειά του κυμαίνονται σε 20-40  $\text{m}^2/\text{g}$  γεγονός που τον καθιστά 10-1000 φορές περισσότερο αποδοτικό και ενεργοποιημένο συγκριτικά με τον κοκκώδη ZVI (63).

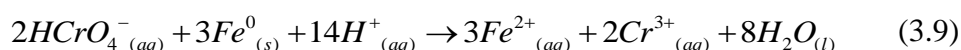
Παρ'όλη όμως την υψηλή ενεργοποίηση που προσφέρει η παρούσα μέθοδος BRM ειδικά στην προετοιμασία του  $\text{nZVI}$ , η ευρεία εφαρμογή της (π.χ. σε PRBs) είναι περιορισμένης κλίμακας για δύο κύριους λόγους. Πρώτον, λόγω των μεγάλων ποσοτήτων παραγωγής αερίου υδρογόνου κατά την αντίδραση και δεύτερον λόγω του υψηλού κόστους των αντιδραστηρίων. Στην περίπτωση όμως όπου ο ZVI έχει προετοιμαστεί παρουσία κάποιου μέσου-επιστρώματος (template), όπως κάποιου αργιλοπυριτικού ορυκτού (π.χ. ζεόλιθος), προβλέπεται ότι το κόστος της παραγωγής του υλικού ( $\text{Fe}^0$ -loaded zeolite) θα αντισταθμιστεί στο σύνολο της εφαρμογής του (π.χ. PRB). Οι λόγοι που τεκμηριώνουν την άποψη αυτή είναι η μείωση του συνολικού κόστους κατασκευής και της πολυπλοκότητας της διαδικασίας λόγω της

ομογενοποίησης του υλικού και της δυνατότητας της συνδυαστικής δράσης του σε ανιόντα (π.χ. Cr(VI)) και κατιόντα (π.χ.  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) βαρέων μετάλλων που αυτό παρέχει (Lee et al. 2004, 2006). Ειδικότερα, η ομογενοποίηση του υλικού που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε μία εγκατάσταση PRB, εξασφαλίζει τον μη διαχωρισμό των επιμέρους υλικών του μείγματος (π.χ. ZVI και ζεολίθου), γεγονός που υπό άλλες συνθήκες θα ήταν αναμφίβολο λόγω της μεγάλης διαφοράς πυκνότητας που έχουν μεταξύ τους. Η εν λόγω ομογενοποίηση μπορεί να επιτευχθεί με προετοιμασία  $Fe^0$ -loaded zeolite (62) ή με σχηματισμό πελλέτας (pellet) η οποία εκτός των άλλων βοηθά στη συντήρηση των επιθυμητών υδραυλικών ιδιοτήτων του υλικού.

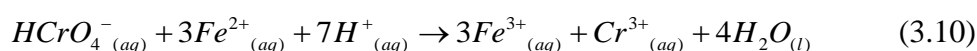
Ο γενικός προτεινόμενος μηχανισμός για την απομάκρυνση των χρωμικών περιλαμβάνει δύο γενικά στάδια: 1<sup>ov</sup>) την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε τρισθενές Cr(III) και 2<sup>ov</sup>) την επακόλουθη ιζηματοποίηση του Cr(III) και του Fe(III) με τη μορφή υδροξειδίων του καθενός ή μείγμα υδροξειδίων Cr(III)/Fe(III) αυτών (61,62). Η ισχύς του προαναφερόμενου μηχανισμού έχει επικυρωθεί με φασματοσκοπικές αναλύσεις, όπως XRD, SEM, XPS, XANES, EXAFS. Ως επί των πλείστων, ο ρυθμός της αναγωγής των χρωμικών είναι αρκετά γρήγορος και ανάλογος με τη συγκέντρωση του  $Fe^0$  ενώ παρουσιάζεται πιο αργός σε μεγαλύτερες τιμές του pH αλλά και πιο ταχύς σε μικρότερες τιμές pH. Το γεγονός αυτό όμως δεν συνεπάγεται και υψηλότερο ποσοστό δέσμευσης των χρωμικών σε όξινες συνθήκες. Τουναντίον, στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών ελαττώνεται σε ισχυρά όξινα συνθήκες (pH= 2) σε σχέση με λιγότερο όξινα (pH= 4.7) (62). Στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγουν και οι Yoon et al. 2011, οι οποίοι αναφέρουν ότι σε pH 5 η κινητική της αναγωγής των χρωμικών με  $Fe^0$  είχε μεγαλύτερη απόδοση σε σύγκριση με αντίστοιχη που πραγματοποιήθηκε στις ίδιες συνθήκες αλλά με μείωση του pH στην τιμή 4. Η αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης σε όξινα pH εξηγείται ως εξής: η αύξηση της διαθεσιμότητας των πρωτονίων, τα οποία λειτουργούν ως αποδέκτες ηλεκτρονίων, συνεπάγεται την αύξηση της μεταφοράς των ηλεκτρονίων εντός του μετάλλου. Το γεγονός αυτό με τη σειρά του έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού οξειδωσης του σιδήρου από  $Fe^0$  σε  $Fe^{2+}$  και  $Fe^{3+}$  αντίστοιχα και κατά συνέπεια και της αναγωγής του χρωμίου από  $Cr^{6+}$  σε  $Cr^{3+}$  (60). Επίσης, το φαινόμενο της ελαττωμένης απομάκρυνσης χρωμικών, ή ακριβέστερα της μειωμένης αναγωγής του από εξασθενές σε τρισθενές, εξηγείται από τους Gheju et al. (2008) και από τους Djoudi et al. (2007), οι οποίοι αναφέρουν ότι ενώ σε pH>2.5 τα χρωμικά ανιόντα αποτελούν τους κυρίαρχους αποδέκτες ηλεκτρονίων, σε pH<2.5 ο ρόλος αυτός καταλαμβάνεται από τα κατιόντα υδρογόνου  $H^+$ , τα οποία πλέον ευθύνονται για την διάβρωση του σιδήρου  $Fe^0$ . Κατά συνέπεια, σε αυτήν την περίπτωση το εξασθενές χρώμιο δεν ανάγεται επαρκώς σε τρισθενές. Μία επίσης σημαντική παρατήρηση που αναφέρεται σε συνθήκες pH<2.5 έπειτα από πείραμα εκρόφησης με KCl σε ZVI-zeolite, είναι η ενδεχόμενη ιοντοεναλλαγή του τρισθενούς χρωμίου, το οποίο και προέκυψε από την όποια πραγματοποιηθείσα αναγωγή του εξασθενούς, με το ορυκτό. Η διαδικασία αυτή ενδέχεται να εξελίσσεται παράλληλα με την καταβύθιση των υδροξειδίων του Cr(III) (62).

Σχετικά με την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με ZVI έχουν προταθεί αρκετοί επιμέρους **μηχανισμοί-μονοπάτια**. Ο **πρώτος** μηχανισμός (ετερογενής ή άμεση αναγωγή του  $Cr^{6+}$ ) περιλαμβάνει την άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του ZVI στα χρωμικά, σύμφωνα με την εξίσωση (59):



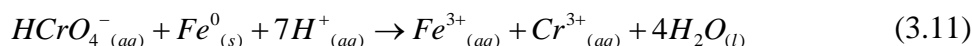


Ειδικότερα, τα βήματα που προτείνονται για αυτόν τον μηχανισμό είναι τα εξής: (1) διάχυση του Cr(VI) από το υπόλοιπο διάλυμα στην επιφάνεια του ZVI διαμέσω του οριακού στρώματος του Nernst, (2) προσρόφηση του Cr(VI) πάνω στην επιφάνεια του ZVI η οποία ακόμη δεν έχει αντιδράσει, (3) αναγωγή του Cr(VI) στην επιφάνεια του ZVI με επακόλουθο σχηματισμό και καθίζηση απλών ή μεικτών υδροξειδίων Fe(III)-Cr(III), (4) εν μέρει εκρόφηση κάποιων προϊόντων αναγωγής από την επιφάνεια και (5) μεταφορά των εν λόγω εκροφημένων προϊόντων αναγωγής στο κύριο σώμα του διαλύματος. Ο δεύτερος προτεινόμενος μηχανισμός (ομογενής ή έμμεσος αναγωγή του Cr<sup>6+</sup>) περιλαμβάνει την αναγωγή του Cr<sup>6+</sup>, από τα κατιόντα σιδήρου Fe<sup>2+</sup> τα οποία σχηματίστηκαν μέσω της άνωθι εξίσωσης, μέσω της ακόλουθης σχέσης:



Ο μηχανισμός αυτός έχει ισχύ και στην περίπτωση όπου τα κατιόντα δισθενούς σιδήρου Fe<sup>2+</sup> προέκυψαν από διάλυση του άλατος FeCl<sub>2</sub> σε νερό και όχι από τον ετερογενή μηχανισμό.

Η συνολική αντίδραση της άμεσης και έμμεσης αναγωγής του Cr(VI) από τον ZVI είναι η ακόλουθη (59):



Οι Blowes et al. (1997) αναφέρουν και το ενδεχόμενο της αναγωγής ορισμένων κατιόντων του τρισθενούς σιδήρου που ελευθερώνονται από την προηγούμενη εξίσωση κατά τη διάρκεια της αναγωγής των χρωμικών ανιόντων. Επίσης, η παρούσα διαδικασία δύναται να είναι και θερμοδυναμικά ευνοϊκή όπως προκύπτει από την πρότυπη ενέργεια :



Αρκετοί ερευνητές αναφέρουν και άλλον έναν **τρίτο** μηχανισμό-μονοπάτι έμμεσης αναγωγής του Cr(VI) με μοριακό (63) ή ατομικό ενεργό υδρογόνο το οποίο εμφανίζεται ως προϊόν της διάβρωσης του σιδήρου:





Η τεχνολογία της αναγωγής οξειδωτικών μέσων όπως τα χρωμικά μέσω του ισχυρού αναγωγικού μέσου  $Fe^0$ , πραγματοποιείται ευρύτατα στη βιβλιογραφία και δίχως την παρουσία κάποιου πρόσθετου στερεού υλικού. Παρόλα αυτά υπάρχει και η δυνατότητα της ενσωμάτωσης στην εφαρμογή της παρούσας τεχνολογίας κάποιου κατάλληλου στερεού **μέσου-επιστρώματος (template)**, όπως ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας (granular activated carbon), και διάφορα φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά όπως ο ζεόλιθος (62), ο παλυγορσκίτης-ατταπουλγίτης και ο μπεντονίτης. Ο σκοπός της ενδεχόμενης αυτής ενσωμάτωσης είναι η επίτευξη ταυτόχρονης αναγωγής του οξειδωτικού μέσου και προσρόφησης του στην επιφάνεια του πρόσθετου στερεού μέσου (62). Στην περίπτωση όπου το μέσο είναι κάποιο ορυκτό, όπως ζεόλιθος, τα οφέλη από την εφαρμογή αυτής της συνδυαστικής τεχνολογίας είναι ποικίλα. Καταρχάς, ο υπολογισμός της ικανότητας εναλλαγής κατιόντων (CEC)<sup>2</sup> αλλά και η μέτρηση της επιφάνειας του ζεολίθου με τη μέθοδο BET<sup>3</sup>, πριν (φυσικός) και μετά τη μετατροπή του (Fe-loaded zeolite), κατέληξαν ότι υπάρχουν ελάχιστες διαφορές. Άμεση ένδειξη αυτής της παρατήρησης είναι το ότι η μορφή σιδήρου ( $Fe^0$ ) που εμφανίστηκε κατά κύριο λόγο στην επιφάνεια του ζεολίθου, δεν προκάλεσε σημαντική έμφραξη (block) ή καταστροφή της διόδου προς τα κανάλια και τους πόρους του ορυκτού (pore channel) ούτως ώστε να περιοριστεί η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων η οποία αποτελεί επίσης φυσική και θεμελιώδη ιδιότητα της οικογένειας των ζεολίθων. Η σπουδαιότητα και το μεγάλο πλεονέκτημα αυτής της συνδυαστικής τεχνολογίας είναι η ταυτόχρονη δράση των ZVI-zeolites σε ύδατα τα οποία περιέχουν εκτός από χρωμικά ανιόντα και οποιοδήποτε άλλο βαρύ μέταλλο<sup>4</sup> το οποίο απαντάται στη φύση με τη μορφή κατιόντος. Ως καινοτόμος ιδέα έχει προταθεί η εφαρμογή αυτού του τύπου τεχνολογίας και σε ενεργά υδροπερατά φράγματα (permeable reactive barriers-PRBs), εμφανίζοντας εμφανή και αξιολογικά προταίρηματα τα οποία περιγράφονται αναλυτικά στην προηγούμενη παράγραφο (62). Ένα ακόμη ιδιαίτερο προτέρημα των αργιλοπυριτικών ορυκτών κατά τη συμμετοχή τους στην παρούσα τεχνολογία, είναι η δράση τους ως προμηθευτές πρωτονίων έπειτα από διαλυτοποίησή τους σε υδάτινους αποδέκτες. Τα πρωτόνια που παράγονται λειτουργούν ως αποδέκτες ηλεκτρονίων με άμεσο επακόλουθο την αύξηση της μεταφοράς των ηλεκτρονίων εντός του μετάλλου. Το γεγονός αυτό συντελεί στην αύξηση του ρυθμού οξείδωσης του σιδήρου από  $Fe^0$  σε  $Fe^{2+}$  και  $Fe^{3+}$  αντίστοιχα και κατά συνέπεια και της αναγωγής του χρωμίου από  $Cr^{6+}$  σε  $Cr^{3+}$ . Η εφαρμογή της διαδικασίας αυτής αξιολογείται ιδανική και στα ενεργά υδροπερατά φράγματα (PRBs) σε συγκεκριμένη βέβαια αναλογία ορυκτού/ $Fe^0$  (w/w) ώστε να αποφευχθεί η έμφραξη (60).

## 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΟ

### 4.1 Εισαγωγή

Το παρόν πειραματικό μέρος ξεκίνησε το Νοέμβριο του 2011 και ολοκληρώθηκε τον Απρίλιο του 2012 και πραγματοποιήθηκε σε τέσσερις πειραματικούς κύκλους στο εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Εθνικού Μετσόβου Πολυτεχνείου.

**Στον πρώτο πειραματικό κύκλο,** πραγματοποιήθηκε η διαδικασία προεπεξεργασίας των φυσικών ορυκτών (ζεολίθος, βερμικουλίτης, μπεντονίτης και ατταπουλίτης) με διάλυμα  $FeCl_2$ , ώστε να πάρουμε την Fe(II) μορφή τους (Fe(II)-loaded mineral), την οποία εις το εξής θα τη συμβολίζουμε με "F". Ειδικά για την περίπτωση του ζεολίθου μελετήθηκε η επί τοις εκατό επίτευξη προσρόφησης χρωμικών και η ικανότητα προσρόφησης  $q$ (mg/g) των χρωμικών στη στερεά φάση (ορυκτό) σε συνθήκες ισορροπίας συναρτήσει της παραμέτρου της συγκέντρωσης του Fe(II)-ορυκτού στο διάλυμα προσρόφησης. Οι συγκεντρώσεις του κάθε ορυκτού που μελετήθηκαν είναι 10, 20 και 50 g/L. Τα υπόλοιπα τρία ορυκτά υποβλήθηκαν σε άμεση περαιτέρω επεξεργασία η οποία περιγράφεται στο δεύτερο πειραματικό κύκλο.

**Στο δεύτερο πειραματικό κύκλο,** πραγματοποιήθηκε η κυρίως επεξεργασία των φυσικών ορυκτών, έπειτα από την προεπεξεργασία τους που περιγράφηκε στον πρώτο πειραματικό κύκλο, ώστε να τα λάβουμε στην τελική τους μορφή πριν από τη χρήση τους για τη δέσμευση των χρωμικών ανιόντων. Για το σκοπό αυτό, στα προεπεξεργασμένα ορυκτά προστέθηκε διάλυμα τετραϋδροβορικού νατρίου (sodium borohydride)  $NaBH_4$ . Η τελική μορφή των ορυκτών θα είναι η Fe(0) (Fe(0)-loaded mineral), την οποία εις το εξής θα τη συμβολίζουμε με "Z". Επίσης, μελετήθηκε η δέσμευση των χρωμικών ανιόντων με την τελική μορφή "Z" των ορυκτών συναρτήσει του pH, έτσι ώστε τα επόμενα πειράματα να διεξαχθούν εξ' αρχής στη βέλτιστη τιμή που θα προκύψει.

**Στον τρίτο πειραματικό κύκλο,** έχοντας τροποποιήσει κατάλληλα τα τέσσερα διαφορετικά εξεταζόμενα ορυκτά, μελετήθηκε η επί τοις εκατό επίτευξη προσρόφησης χρωμικών και η ικανότητα προσρόφησης  $q$ (mg/g) των χρωμικών στη στερεά φάση (ορυκτό) σε συνθήκες ισορροπίας συναρτήσει της παραμέτρου της συγκέντρωσης του κάθε τροποποιημένου ορυκτού στο διάλυμα προσρόφησης. Οι συγκεντρώσεις του κάθε ορυκτού που μελετήθηκαν είναι 10, 20 και 50 g/L.

**Στον τέταρτο πειραματικό κύκλο,** διεξήχθη μελέτη κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων του εξασθενούς χρωμίου, Cr(VI), από τα τροποποιημένα ορυκτά, σε συγκέντρωση αυτών ίση με 50 mg/L (ppm). Η δόση του ορυκτού ήταν σταθερή (10g/L) για τις κινητικές του ζεολίθου, του βερμικουλίτη και του ατταπουλίτη, διότι σε αυτή τη δόση η ικανότητα προσρόφησης των χρωμικών στην ισορροπία  $q$ (mg/g) γινόταν μέγιστη. Στην περίπτωση του μπεντονίτη η κινητική πραγματοποιήθηκε σε συγκέντρωση ορυκτού 1 g/L λόγω της μεγάλης διαφοράς συμπεριφοράς του με τα υπόλοιπα ορυκτά. Τέλος, έγινε εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις υφιστάμενες από τη διεθνή βιβλιογραφία εξισώσεις-μοντέλα κινητικής πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich.

## 4.2 Υλικά και όργανα

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

- **Υλικά**

Για την πλήρη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα υλικά που ακολουθούν.

### Ορυκτά

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

### Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής:

- $K_2Cr_2O_7$  της Merck
- $HNO_3$  46% της Sigma
- $NaOH$  της Sigma
- kit φωτομετρικής ανάλυσης χρωμικών της Merck

Επίσης χρησιμοποιήθηκαν διηθητικές μεμβράνες και διηθητικοί ηθμοί.

- **Όργανα**

### Αναλώσιμα

Τα όργανα εργαστηρίου που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν:

- Ποτήρια ζέσεως (50 και 500 ml)
- Αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch) 100 και 500 ml
- Ογκομετρικές φιάλες (1000ml)
- κωνικές φιάλες
- Σιφώνια (20, 50 και 100ml)
- Πιπέτες

- Χωνιά
- Δοκιμαστικοί σωλήνες
- Μαγνητικοί αναδευτήρες
- Βάσεις ανάδευσης
- Ξηραντήρες

### Ηλεκτρικές Συσκευές και Όργανα Μέτρησης

#### Χρησιμοποιήθηκαν:

- Κόσκινο μοντέλου Retsch προς επίτευξη της επιθυμητής κοκκομετρίας των ορυκτών
- Φούρνος Carbolite της Hellamco για την απομάκρυνση της υγρασίας από τα ορυκτά
- Συσκευή διήθησης υπό κενό για τον διαχωρισμό της υγρής με τη στερεά φάση
- pH-μέτρο Mettler Toledo MPC227 της Hellamco για την συνεχή παρακολούθηση των τιμών του pH των διαλυμάτων της πειραματικής διαδικασίας
- Εργαστηριακός ζυγός Kern Als 120-4 τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων για την ακριβή ζύγιση των ορυκτών και των αντιδραστηρίων
- Φασματοφωτόμετρο μοντέλου Spectroquant NOVA 60 της Merck για τη μέτρηση των χρωμικών ανιόντων Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα
- Περιθλασίμετρο ακτίνων X (XRD) τύπου Siemens, μοντέλου D-5000, για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων των υλικών και για τον χαρακτηρισμό των δομικών χαρακτηριστικών τους
- Όργανο ανάλυσης φθορισμού ακτίνων X (XRF), μοντέλου ARL ADVANT XP, για την ποσοτική στοιχειακή ανάλυση των ορυκτών και για την ποσοτική ανάλυση των οξειδίων τους

## 4.3 Πειραματική διαδικασία

### 4.3.1 Προετοιμασία ορυκτών

Τα χονδρόκοκκα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν απαραίτητο να κοσκινιστούν με τη βοήθεια της συσκευής κοσκίνισης για τη λήψη της απαιτούμενης ποσότητας του κατάλληλου κλάσματος κοκκομετρίας (<180μm). Επίσης, πραγματοποιήθηκε έκπλυση των ορυκτών πριν από τη χρήση τους με απιονισμένο νερό, με σκοπό την απομάκρυνση της σκόνης και των τυχόν ακαθαρσιών από την επιφάνειά τους, ενώ δεν υπέστησαν καμία χημική επεξεργασία κυρίως για μείωση του περιττού κόστους. Στη συνέχεια, τα υλικά τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 105 °C προς αεροξήρανση και στη συνέχεια σε ξηραντήρα με silica gel μέχρι την τελική χρήση τους κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

### 4.3.2 Προετοιμασία διαλυμάτων

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα χλωρικού σιδήρου (II) ( $FeCl_2$ ) συγκέντρωσης 350mM, τετραϋδροβορικού νατρίου ( $NaBH_4$ ) συγκέντρωσης 23mM και τέλος διχρωμικού καλίου ( $K_2Cr_2O_7$ ) με αντίστοιχη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) 50ppm. Τα διαλύματα χλωρικού σιδήρου και τετραϋδροβορικού νατρίου έλαβαν μέρος στη διαδικασία της επεξεργασίας των υλικών ενώ τα διαλύματα διχρωμικού καλίου συνεισφέρανε στη διεξαγωγή των σχετικών πειραμάτων με τη δέσμευση των χρωμικών ανιόντων, δηλαδή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI).

Γνωρίζοντας ότι το μοριακό βάρος (MB) του χλωρικού σιδήρου είναι ίσο με 126,7504, τα αντίστοιχα διαλύματα του άλατος προετοιμάστηκαν με διάλυση 44,3626g  $FeCl_2$  σε ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 1000ml πληρωμένη με απιονισμένο ύδωρ ως τη χαραγή, έτσι ώστε η συγκέντρωσή τους να αντιστοιχεί σε 350mM.

Αντιστοίχως, δεδομένου ότι το μοριακό βάρος του τετραϋδροβορικού νατρίου είναι 37,83253, για να πετύχουμε διάλυμα συγκέντρωσης 23mM πρέπει να διαλύσουμε σε απιονισμένο νερό 1L 0,8701g αντιδραστηρίου.

Τέλος, γνωρίζοντας το μοριακό βάρος (MB) του διχρωμικού καλίου (MB=294), για τη δημιουργία διαλύματος εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) 50ppm, διαλύουμε ποσότητα αντιδραστηρίου  $K_2Cr_2O_7$  ίση με 141,4mg= 0.1414g.

### 4.3.3 Ανάλυση πειραματικών κύκλων

#### 4.3.3.1. 1<sup>ος</sup> πειραματικός κύκλος

Στον πρώτο πειραματικό κύκλο παρασκευάσθηκαν 4L δ/τος  $FeCl_2$  με τα οποία πληρώθηκαν τέσσερις αντιδραστήρες διαλείποντος έργου χωρητικότητας 1L ο καθένας και προστέθηκαν σε αυτούς από 100g κάθε ορυκτού. Το αρχικό pH των συστημάτων (batch) με το ορυκτό, κυμάνθηκε γύρω στην τιμή 3. Έπειτα, οι αντιδραστήρες τοποθετήθηκαν στην ανάδευση (~600rpm) για 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Εντούτοις, αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι 8 ώρες επαρκούν ώστε στη διεργασία ιοντοεναλλαγής του ορυκτού με τα κατιόντα σιδήρου να επέλθει ισορροπία [43]. Μετά το πέρας της ανάδευσης-τροποποίησης, ακολούθησε έκπλυση των ορυκτών, προς απομάκρυνση περιττού διαλύματος χλωριούχου σιδήρου από τους πόρους και την επιφάνεια των ορυκτών [43],[44]. Στη συνέχεια, τα υλικά τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 105 °C προς αεροξήρανση και στη συνέχεια σε ξηραντήρα με silica gel μέχρι την περαιτέρω τροποποίησή τους στον δεύτερο πειραματικό κύκλο.

#### 4.3.3.2. 2<sup>ος</sup> πειραματικός κύκλος

Σε αυτόν τον πειραματικό κύκλο παρασκευάσθηκαν 4L δ/τος τετραϋδροβορικού νατρίου συγκέντρωσης 23mM όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.3.2., με τα οποία πληρώθηκαν τέσσερις αντιδραστήρες διαλείποντος έργου χωρητικότητας 1L ο καθένας και προστέθηκαν σε αυτούς από 100g κάθε προ-επεξεργασμένου ορυκτού. Έπειτα, οι αντιδραστήρες τοποθετήθηκαν στην ανάδευση (~600rpm) για 20 λεπτά στον αέρα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ώστε να μεταβούν τα ορυκτά από τη μορφή "F" στη μορφή "Z" [43].

Σχετικά με τη μελέτη της δέσμευσης των χρωμικών ανιόντων με την τελική μορφή "Z" των ορυκτών συναρτήσει του pH, 0.5 g από κάθε ορυκτό τοποθετήθηκαν σε batch των 50ml πληρωμένα ως τη χαραγή με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου 50 ppm (10 g/L). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στην ανάδευση (~600rpm) για 2 ώρες (120min) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά το πέρας της ανάδευσης, τα δείγματα διηθήθηκαν υπό κενό διαμέσου μεμβρανών Whatman 0.45 μm και μετρήθηκε η συγκέντρωση των χρωμικών στο φασματοφωτόμετρο, έπειτα από τις κατάλληλες αραιώσεις, με τα κατάλληλα kit χρωμίου.

#### 4.3.3.3. 3<sup>ος</sup> πειραματικός κύκλος

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αυτού του πειραματικού κύκλου, 0.5, 1.25 και 2.5 g, ήτοι 10, 25 και 50 g/L, από κάθε τροποποιημένο ορυκτό τοποθετήθηκαν σε batch των 50ml πληρωμένα ως τη χαραγή με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου 50 ppm. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στην ανάδευση (~600rpm) για 2 ώρες (120min) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά το πέρας της ανάδευσης, τα δείγματα διηθήθηκαν υπό κενό διαμέσου μεμβρανών Whatman 0.45 μm και μετρήθηκε η συγκέντρωση των χρωμικών στο φασματοφωτόμετρο, έπειτα από τις κατάλληλες αραιώσεις, με τα κατάλληλα kit χρωμίου.

#### 4.3.3.4. 4<sup>ος</sup> πειραματικός κύκλος

Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις αντιδραστήρες διαλείποντος έργου των 1000 ml, οι οποίοι πληρώθηκαν ως τη χαραγή με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 50 ppm. Σε καθέναν από αυτούς προστέθηκε ποσότητα ίση με 10 g από κάθε ορυκτό (10 g/L) και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στην ανάδευση (~600rpm), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ήτοι 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12,

14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80, 90, 100 και 120 min, με τη χρήση ειδικής πιπέτας αφαιρείται μικρή ποσότητα δείγματος (5ml), η οποία διηθείται άμεσα υπό κενό με τη βοήθεια διηθητικών μεμβρανών Whatman μεγέθους πόρων 0.45 μm. Η γρήγορη διήθηση του δείγματος διακόπτει την περαιτέρω δράση του τροποποιημένου ορυκτού έως ότου πραγματοποιηθεί η μέτρηση. Το δείγμα που λαμβάνεται σε χρόνο μηδέν, πριν την προσθήκη του τροποποιημένου ορυκτού, αντιστοιχεί στην αρχική συγκέντρωση του διαλύματος χρωμικών (τυφλό). Τέλος, στα πειραματικά δεδομένα έγινε εφαρμογή των μοντέλων κινητικής πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich με το Origin 8.

#### 4.4 Βασικοί υπολογισμοί-Θεωρητικό υπόβαθρο

##### 4.4.1 Ποιοτική ανάλυση ορυκτών (XRD)

Η ανάλυση με περίθλαση ακτινών X δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό, όπως τα ορυκτά που εξετάσαμε. Από την XRD προκύπτει η κρυσταλλική δομή των υλικών, η οποία συμπληρώνει τη στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μιας ουσίας. Η κρυσταλλική διάταξη που προκύπτει από μετρήσεις XRD, προσδιορίζει τις ιδιότητες του υλικού. Η ανάλυση XRD χρησιμοποιείται ευρέως σε ερευνητικούς και βιομηχανικούς τομείς για τη διαπίστωση των διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων ενός υλικού, όπως και για τη μετατροπή τους σε διάφορες θερμοκρασίες κατά την παραγωγική διαδικασία, για την διευκρίνιση της δομής πολύπλοκων φυσικών προϊόντων και γενικά για τον σχεδιασμό και χαρακτηρισμό διαφόρων υλικών.

Η ανάλυση XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης ( 1912-von Laue) μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών X, γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων  $d$  των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας  $\theta$  της ακτινοβολίας X, σύμφωνα με τον νόμο του Bragg(1912).

$$n\lambda = 2d \cdot \beta \eta \theta$$

Με τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών επιπέδων  $d$  που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση, γίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από τη μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μια επιλεγμένη γωνία  $\theta$  γίνεται η ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης.

Υπάρχουν 2 τεχνικές ανάλυσης XRD:

1. Η τεχνική της περίθλασης σε σκόνη δείγματος ή πολυκρυσταλλίτες (Powder diffraction or Polycrystalline Diffraction).
2. Η τεχνική της περίθλασης σε μεμονωμένους κρυστάλλους (Single crystal diffraction)

Στην πρώτη περίπτωση, που χρησιμοποιείται και ευρέως στην πράξη, το δείγμα βρίσκεται σε μορφή σκόνης μικροκρυσταλλικής δομής, με κρυσταλλίτες μεγέθους  $0,5 \cdot 10^{-7} - 0,5 \cdot 10^{-5}$  mm και το ακτινοδιάγραμμα που προκύπτει (ένταση προς γωνία περίθλασης) χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση ουσιών, τον προσδιορισμό φυσικών ιδιοτήτων, τη μέτρηση κρυσταλλικών μεγεθών και για τη διασάφηση κρυσταλλικής δομής, ιδιαίτερα μετά την εισαγωγή της μεθόδου αξιολόγησης κατά



Rietveld. Για τη δεύτερη μέθοδο απαιτούνται μεμονωμένοι μονοκρυσταλλοί μεγέθους 0,1 - 0,6mm και η αξιολόγηση γίνεται συνήθως με φωτογραφική καταγραφή. Τα μοντέρνα όργανα περίθλασης ακτινών X είναι συνήθως όργανα περίθλασης από σκόνη δείγματος

Σ' ένα ακτινογράφημα περίθλασης ακτινών X η τεταγμένη αντιπροσωπεύει την ένταση των κορυφών σε παλμούς ανά δευτερόλεπτο (Cps) και η τεταγμένη τη γωνία  $2\theta$  του γωνιομέτρου, ενώ σε κάθε κορυφή αναγράφεται αυτόματα η κρυσταλλική απόσταση  $d$ . Η ένταση των κορυφών κανονικοποιείται ως προς την ένταση της μεγαλύτερης κορυφής στο φάσμα.

Η ποιοτική ανάλυση του δείγματος γίνεται με τη βοήθεια ειδικών λογισμικών του οργάνου, όπου συγκρίνονται οι πειραματικές κορυφές με αποθηκευμένα φάσματα κόνεων PDF (Powder Diffraction Files) της Επιτροπής για Πρότυπα Περίθλασης Ακτινών X, JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Για την ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιείται η μέθοδος προσθήκης του αναλυτή στο δείγμα. Σε μια καθορισμένη γωνία  $2\theta$ , που αντιπροσωπεύει ως επί το πλείστον τη μεγαλύτερη σε ένταση κορυφή της κρυσταλλικής ένωσης, σταθεροποιείται το γωνιόμετρο και μετρώνται οι παλμοί πριν και μετά την προσθήκη. Οι συγκεντρώσεις που μπορούν να προσδιορισθούν με τη μέθοδο XRD πρέπει να είναι πάνω από 1%, αν και με τους μοντέρνους ανιχνευτές στερεάς κατάστασης. Λόγω του μικρού τους θορύβου, ανιχνεύονται συγκεντρώσεις της τάξης 0,1% ανάλογα με το δείγμα.

Η ανάλυση με περίθλαση ακτινών X (XRD) είναι μια μη καταστροφική μέθοδος ανάλυσης με πολλές δυνατότητες εφαρμογής τόσο στον ερευνητικό όσο και στο βιομηχανικό χώρο, δίνοντας λεπτομερείς πληροφορίες για τη δομική και χημική σύσταση των ενώσεων. Ειδικότερα επιτυγχάνεται:

- Ταυτοποίηση (ποιοτική ανάλυση) μεμονωμένων ή πολλαπλών κρυσταλλικών φάσεων σ' ένα άγνωστο δείγμα.
- Ποσοτική ανάλυση γνωστών κρυσταλλικών φάσεων σ' ένα μίγμα.
- Κρυσταλλογραφία - εύρεση κρυσταλλικής δομής.
- Ανάλυση σε μη κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, όπως μεταβολές των κρυσταλλικών φάσεων με τη θερμοκρασία, πίεση ή στην αέρια φάση.
- Ανάλυση επιφανειών και λεπτών υμενίων.

Ένα ευρύ φάσμα φυσικών ή βιομηχανικών υλικών ανόργανης ή οργανικής φύσεως μπορεί να χαρακτηριστεί με τη XRD, όπως:

- > Χημικά αντιδραστήρια
- > Σωματίδια της ατμόσφαιρας
- > Αμίαντος
- > Πετρώματα
- > Αργιλοπυριτικά ορυκτά
- > Ζεόλιθοι
- > Πολυμερή
- > Μέταλλα
- > Τσιμέντο και δομικά υλικά
- > Εγκληματολογικά ευρήματα
- > Πιγμέντα.

#### 4.4.2 Ποσοτική ανάλυση ορυκτών (XRF)

Το φάσμα εκπομπής ενός καθαρού στοιχείου που παράγεται από μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας X αποτελείται, όπως συμβαίνει στις πηγές υπερϊώδους και ορατής ακτινοβολία, από ένα συνεχές φάσμα και από ένα υπερτιθέμενο χαρακτηριστικό για το στοιχείο γραμμικό φάσμα με σχετικά λίγες φασματικές γραμμές. Το συνεχές φάσμα ακτινών X σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της απότομης επιβράδυνσης επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων από τα άτομα του μετάλλου της πηγής, όποτε ένα μέρος της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων αυτών μετατρέπεται σε ακτινοβολία X. Καθώς το δυναμικό επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων που βομβαρδίζουν το μεταλλικό στόχο αυξάνει πάνω από μια κρίσιμη τιμή, που είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο, εμφανίζονται στο φάσμα εκπομπής υπερτιθέμενες έντονες φασματικές γραμμές, που οφείλονται στη διέγερση των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στιβάδων (K, L, M) των ατόμων του μετάλλου στόχου της πηγής. Η ακτινοβολία συνεχούς φάσματος ονομάζεται λευκή ακτινοβολία ή Bremsstrahlung, που σημαίνει ακτινοβολία παραγόμενη από επιβράδυνση σωματιδίων. Το συνεχές φάσμα χαρακτηρίζεται από ένα ελάχιστο μήκος κύματος  $\lambda_0$ , το οποίο μετατοπίζεται σε μικρότερα μήκη κύματος με αυξανόμενη την επιβαλλόμενη επιταχύνουσα τα ηλεκτρόνια τάση, αλλά παραμένει το ίδιο για κάθε άλλο στοιχείο στόχος. Το  $\lambda_0$ , το οποίο είναι το όριο του μικρότερου μήκους κύματος της ακτινοβολίας που μπορεί να παραχθεί με ένα δυναμικό επιτάχυνσης V, μπορεί να υπολογισθεί σε A από την ακόλουθη εξίσωση.

$$\lambda_0 = 12,398/V$$

Η σχέση αυτή προκύπτει από το νόμο των Duane-Hunt, όπου η ενέργεια του φωτονίου ακτινών X που παράγεται με ακαριαία επιβράδυνση, ισούται με την κινητική ενέργεια όλων των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης.

$$h \nu_0 = (h \cdot c / \lambda_0) = V \cdot e$$

όπου  $\nu_0$  = μέγιστη συχνότητα ακτινοβολίας, η οποία μπορεί να παραχθεί με δυναμικό επιτάχυνσης V

$$\lambda_0 = \text{όριο μικρότερου μήκους κύματος ακτινοβολίας}$$

$V \cdot e$  = γινόμενο επιταχύνουσας τάσης V και του φορτίου του ηλεκτρονίου e

$$C = \text{ταχύτητα του φωτός}$$

$$h = \text{σταθερά Planck}$$

Η ένταση της εκπεμπόμενης συνεχούς ακτινοβολίας σε μορφή ολοκληρώματος  $I_{\text{int}}$  είναι ανάλογη του ατομικού αριθμού Z του μετάλλου στόχου, του τετραγώνου της επιταχύνουσας τάσης V και του ρεύματος I του νήματος της λυχνίας παραγωγής ακτινών X.

$$I_{\text{int}} \sim (I \cdot Z \cdot V^2)$$

Το ελάχιστο δυναμικό επιτάχυνσης  $V_{\text{min}}$ , που απαιτείται για την εμφάνιση του γραμμικού φάσματος ενός στοιχείου, αυξάνει με τον ατομικό αριθμό. Τα φάσματα φθορισμού ακτινών X, επειδή παράγονται από ακτίνες X υψηλής ενέργειας (πρωτογενής ακτινοβολία), αποτελούνται μόνον από το γραμμικό φάσμα των στοιχείων χωρίς το υπόστρωμα (συνεχές φάσμα), έτσι ώστε να εμφανίζουν

μεγαλύτερο σήμα ως προς το ύψος του υποστρώματος και να προτιμούνται για αναλυτική εργασία.

Ο μηχανισμός διέγερσης του ατόμου στην ανάλυση με φθορισμό ακτινών X και η εκπομπή του χαρακτηριστικού για κάθε στοιχείο φάσματος φθορισμού μπορεί να περιγραφεί από τα εξής δυο στάδια:

Στο πρώτο στάδιο ένα φωτόνιο ακτινών X της πρωτογενούς ακτινοβολίας (Iv) προσκρούει πάνω σε ένα ηλεκτρόνιο μιας εσωτερικής στάθμης του ατόμου και το μετατοπίζει σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες του ατόμου.

Στη συνέχεια, σε χρόνο 10-12 - 10-15s, πραγματοποιείται το δεύτερο στάδιο, όπου έχουμε την πλήρωση της κενής θέσης του μετατοπισθέντος ηλεκτρονίου από ένα άλλο ηλεκτρόνιο εξωτερικής ενεργειακής στάθμης με ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίου ακτινών X, του οποίου η ενέργεια (Iv') είναι η διαφορά  $\Delta E$  της ενέργειας που είχε το ηλεκτρόνιο στην ενεργειακή στάθμη που βρισκόταν και αυτή που έχει τώρα δηλαδή στην ενεργειακή στάθμη που μεταπήδησε.

Το αντίστροφο του μήκους κύματος της παρατηρούμενης φασματικής γραμμής είναι ανάλογο του τετραγώνου του ατομικού αριθμού Z του αντίστοιχου στοιχείου ή αυξανόμενου του ατομικού αριθμού ενός στοιχείου μειώνεται το μήκος κύματος (τετραγωνική ρίζα) της παρατηρούμενης εκπεμπόμενης ακτινοβολίας. Αυτή η βασική σχέση στην οποία στηρίζεται η φασματομετρία ακτινών X είναι ο νόμος του Moseley και επαληθεύει συγχρόνως το περιοδικό σύστημα των στοιχείων στη σημερινή του μορφή.

Τα γραμμικά φάσματα εκπομπής των ακτινών X σχετίζονται με τις ενεργειακές στάθμες των εσωτερικών τροχιακών και είναι ανεξάρτητα από τη φυσική κατάσταση και τους χημικούς δεσμούς που βρίσκονται τα άτομα. Έτσι το γραμμικό φάσμα είναι μια θετική ταυτοποίηση του στοιχείου.

### Φάσματα απορρόφησης ακτινών X

Εκτός από τα φάσματα εκπομπής των ακτινών X που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση με φθορισμό ακτινών X για τον χαρακτηρισμό των διαφόρων στοιχείων το περιοδικό σύστημα χρησιμοποιούνται επίσης τα φάσματα απορρόφησης ακτινών X, που παρατηρούνται κατά τη διέλευση μιας δέσμης ακτινών X μέσω ενός λεπτού στρώματος υλικού. Από τα φάσματα αυτά εξαρτάται η αποτελεσματικότητα των πηγών διέγερσης στην ανάλυση XRF και ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων με XRF επηρεάζεται σημαντικά από την απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από το δείγμα.

Κατά τη διαδικασία απορρόφησης ενός φωτονίου ακτινών X από ένα άτομο, μέρος της ενέργειας του φωτονίου καταναλώνεται για να υπερπηδήσει την ενέργεια δέσμευσης του ηλεκτρονίου στην εσωτερική στοιβάδα του ατόμου και το υπόλοιπο της ενέργειας του φωτονίου μεταφέρεται στον ηλεκτρόνιο υπό τη μορφή κινητικής ενέργειας. Μετά τη σύγκρουση του φωτονίου και του ηλεκτρονίου μιας εσωτερικής στοιβάδας, το άτομο (στην πραγματικότητα ιόν) παραμένει σε μια διεγερμένη κατάσταση και σχηματίζεται ένα κενό στην εσωτερική στοιβάδα. Για να επανέρθει το άτομο άμεσα σε μια πιο σταθερή ηλεκτρονιακή κατάσταση, εκπέμπει ένα χαρακτηριστικό φωτόνιο ακτινών X. Απορρόφηση ενός φωτοηλεκτρονίου μπορεί να

συμβεί μόνον όταν η ενέργεια του φωτονίου ακτινών X είναι ίση ή μεγαλύτερη από την ενέργεια δέσμευσης του ηλεκτρονίου σε μια εσωτερική στοιβάδα.

Οι απότομες ασυνέχειες στα φάσματα απορρόφησης ακτινών X ονομάζονται αιχμές απορρόφησης (absorption edges) και εμφανίζονται σε μήκη κύματος αμέσως μετά τα μέγιστα απορρόφησης.

Στην ανάλυση με ακτίνες X μπορεί να μετρηθεί ένα στοιχείο με μεγάλη ευαισθησία, όταν η ακτινοβολία για τη διέγερση του έχει τη μέγιστη έντασή της σε μια ενέργεια λίγο μεγαλύτερη από την αιχμή απορρόφησης K του στοιχείου. Όπως αναφέρεται ισχύει για τις ακτίνες X που απορροφούνται ο νόμος του Lambert Beer στην εξής μορφή:

$$\ln(I_0 / I) = \mu_M \cdot \rho \cdot d$$

όπου  $I_0$ ,  $I$  = εντάσεις προσπίπτουσας και διερχόμενης δέσμης ακτινών X

$\rho$  = πυκνότητα του δείγματος που διαπερνά η ακτινοβολία X (  $g \cdot cm^{-3}$  )  $d$  = πάχος του δείγματος (cm)

$\mu_M$  = μαζικός συντελεστής απορρόφησης ή μαζικός συντελεστής εξασθένησης

$$\mu_M = \mu_{21}$$

(mass attenuation coefficient)(  $cm^2 \cdot g^{-1}$  )

Ο μαζικός συντελεστής απορρόφησης είναι μια ασυνεχής συνάρτηση και εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απορροφάται ( $\lambda_{\text{απορρ.}}$ ), από τον ατομικό αριθμό του στοιχείου  $Z$  και έναν συντελεστή  $k$ , που μπορεί να πάρει διάφορες τιμές.

$$\mu_M \sim k \cdot Z^2 \cdot \lambda_{\text{απορρ.}}$$

Γενικά ισχύει ότι στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό εξασθενίζουν δηλαδή απορροφούν τις ακτίνες X λιγότερο απ' ό,τι στοιχεία με μεγάλο ατομικό αριθμό. Επίσης ακτίνες X μεγάλης ενέργειας (hard X-rays) εξασθενίζουν λιγότερο απ' ό,τι ακτίνες X μικρής ενέργειας ( soft X-rays)

Ο μαζικός συντελεστής εξασθένησης ( $\mu_M$ ) ενός σύνθετου δείγματος μπορεί να υπολογισθεί προσθετικά από τους συντελεστές ( $\mu_i$ ) του κάθε στοιχείου του δείγματος  $i$ , σύμφωνα με την εξίσωση:  $\mu_M = \sum (\mu_i w_i)$

όπου  $w_i$  = σταθμισμένα κλάσματα βάρους διαφόρων στοιχείων του δείγματος.

Ο μαζικός συντελεστής εξασθένησης παίζει σημαντικό ρόλο στην ποσοτική ανάλυση των στοιχείων με XRF και πρέπει να λαμβάνεται οπωσδήποτε υπόψη. Λόγω του ότι αυξάνει σημαντικά με την αύξηση του μήκους κύματος, είναι δύσκολος με XRF των ελαφρών στοιχείων, τα οποία έχουν τις χαρακτηριστικές φασματικές γραμμές τους σε μεγάλα μήκη κύματος ακτινών X. Τα όργανα ακτινών X διακρίνονται σε όργανα «διασποράς μήκους κύματος» (WD-XRF, Wavelength-Dispersive XRF) τα οποία βασίζονται στην εξίσωση Bragg και διαθέτουν διάταξη (κρύσταλλο) για την ανάλυση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας X που γίνεται με βάση το διαφορετικό μήκος κύματος των εκπεμπόμενων από τα στοιχεία φασματικών γραμμών και σε όργανα διασποράς ενέργειας (ED-XRF, Energy Dispersive-XRF), όπου οι εκπεμπόμενες από το δείγμα ακτίνες X διακρίνονται με βάση τη διαφορετική ενέργεια που έχουν κατά τη μέτρηση τους σε διαφορετικά κανάλια ενέργειας και όχι το μήκος κύματος. Στις ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις ακριβείας χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον τα όργανα διασποράς μήκους κύματος. Η πρωτογενής ακτινοβολία ακτινών X, που παράγεται από την πηγή, εξερχόμενη προσπίπτει πάνω στο δείγμα και δημιουργεί τη χαρακτηριστική δευτερογενή ακτινοβολία ακτινών X των στοιχείων

του δείγματος. Κατόπιν διέρχεται η ακτινοβολία αυτή μέσω ενός ευθυγραμμιστή όπου γίνεται παράλληλη και πέφτει επάνω στον κρύσταλλο αναλυτή, όπου περιθλάται και αναλύεται σε επιμέρους μήκη κύματος. Η περιθλώμενη ακτινοβολία οδηγείται κατόπιν μέσω ενός δεύτερου ευθυγραμμιστή στον ανιχνευτή, ο οποίος περιστρέφεται σε σχέση, με τον κρύσταλλο με τη διπλή γωνιακή ταχύτητα  $2\theta$ , έτσι ώστε να μπορεί να ανιχνεύει τα επιμέρους μήκη κύματος που έχουν διαφορετική γωνιακή διασπορά. Κατόπιν ενισχύεται η ακτινοβολία αυτή και καταγράφεται. Το σύστημα κρυστάλλου αναλυτή και ανιχνευτή αποτελεί το γωνιόμετρο, το οποίο στα σύγχρονα όργανα είναι χωρίς γρανάζια.

Για την **ποσοτική ανάλυση** των στοιχείων μετρίεται η ένταση μιας ή περισσοτέρων γραμμών ενός στοιχείου, προσδιορίζοντας τη συχνότητα παλμών  $\nu$ , με  $\nu = N/t$ , όπου  $N$  ο αριθμός των παλμών και  $t$  ο χρόνος μέτρησης. Κατ' αυτόν τον τρόπο μετρώνται για κάθε στοιχείο σε μια ορισμένη γωνία  $2\theta$  ή οι παλμοί για ένα ορισμένο χρονικό διάστημα ή ο χρόνος για να επιτύχουμε έναν ορισμένο αριθμό παλμών. Από τη συχνότητα παλμών του δείγματος πρέπει να αφαιρεθεί η συχνότητα παλμών του υποστρώματος.

Επειδή οι εντάσεις των γραμμών επηρεάζονται πολύ από τα κύρια στοιχεία του δείγματος ( Matrix effects ) θα πρέπει οπωσδήποτε στην ποσοτική ανάλυση να συγκρίνεται το δείγμα με ένα πρότυπο δείγμα δυνατόν ίδιας σύστασης. Σε πρώτη προσέγγιση η συγκέντρωση  $C_x$  ενός στοιχείου μιας συγκεκριμένης γραμμής είναι ανάλογη με τον αριθμό των παλμών  $N_x$ , και αντιστρόφως ανάλογη με το μαζικό συντελεστή απορρόφησης  $\mu_M$  των στοιχείων της μήτρας του δείγματος στη συγκεκριμένη γραμμή.  $C_x \sim N_x/\mu_M$

Ο συνδυασμός της απορρόφησης της ακτινοβολίας από τη μήτρα και της ενισχυτικής επίδρασης της μήτρας ( enhancement effect ) που προκύπτει από δευτερογενή διέγερση της αναλυτικής γραμμής από άλλα στοιχεία του δείγματος, έχει ως συνέπεια, οι καμπύλες αναφοράς που λαμβάνουμε με την XRF να μην είναι πάντα γραμμικές.

Όταν η συγκέντρωση του δείγματος  $C_x$  δεν διαφέρει περισσότερο από δέκα περίπου φορές από τη συγκέντρωση του προτύπου  $C_{std}$  ισχύει:  $C_x / C_{std} = N_x / N_{std}$

Όπου ο αριθμός παλμών του δείγματος ή του προτύπου για μια ορισμένη φασματική γραμμή.

Σε περίπτωση πολύ διαφορετικών συγκεντρώσεων προστίθεται στο δείγμα ένα εσωτερικό πρότυπο.

Για την ποσοτική ανάλυση δευτερευόντων στοιχείων και ιχνοστοιχείων του δείγματος συγκεντρώσεων από 10<sup>-1</sup> έως 10<sup>-4</sup>% ισχύει ότι η ένταση φθορισμού ενός στοιχείου έχει γραμμική αναλογία ως προς τη συγκέντρωσή του.

Για τις αναλύσεις ιχνοστοιχείων ενδείκνυται η XRF στις περιοχές υψηλής έντασης φθορισμού που αντιστοιχεί στους ατομικούς αριθμούς  $Z = 20-55$  και  $70-90$ . Μερικές από τις **εφαρμογές της XRF** στη βιομηχανική παραγωγή, όπου χρησιμοποιείται σε αυτοματοποιημένη μορφή είναι οι εξής:

- Χαλβουργία: Προσδιορισμός της σύστασης των τηγμάτων και των προσθέτων.
- Τσιμεντοβιομηχανία: Ανάλυση της φαρίνας και των προσθέτων.
- Βιομηχανίες παραγωγής και επεξεργασίας κραμάτων: έλεγχος παραγωγής και διαλογής.
- Βιομηχανίες λιπασμάτων και ζωικών τροφών: Προσδιορισμός των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων
- Μεταλλουργία και δουλίστηρια: Αναλύσεις πρώτων υλών και τελικών προϊόντων

#### 4.4.3 Έλεγχος pH

Ο έλεγχος του pH πραγματοποιήθηκε σε δυο στάδια της πειραματικής διαδικασίας για να διαπιστωθεί αν υπάρχει καταβύθιση. Κατά την διάρκεια της φόρτισης των ορυκτών με Fe και κατά τη διάρκεια της απομάκρυνσης των χρωμικών ανιόντων από τα φυσικά και τα τροποποιημένα ορυκτά στα υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 50ppm.

Η γενική εξίσωση:  $M_mX_x$   
—  $mM^{a+} + xX^{b-}$

Περιγράφει τον ιονισμό της ουσίας  $M_mX_x$  σε κορεσμένο διάλυμα της και χαρακτηρίζεται από μια σταθερά ισορροπίας την:

$$K = \frac{[M^{a+}]^m [X^{b-}]^x}{[M_mX_x]}$$

Η επειδή η συγκέντρωση της  $M_mX_x$  είναι σταθερή,  
 $K[M_mX_x] = K_{sp} = [M^{a+}]^m [X^{b-}]^x$

Η σταθερά  $K_{sp}$  ονομάζεται σταθερά γινομένου διαλυτότητας ή απλά γινόμενο διαλυτότητας.

Αν  $S$  ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) είναι η μοριακή διαλυτότητα της ουσίας  $M_mX_x$ , έχουμε

$$[M^{a+}] = mS \quad \text{και} \quad [X^{b-}] = xS$$

Αντικαθιστώντας τις τιμές αυτές στην προηγούμενη εξίσωση έχουμε

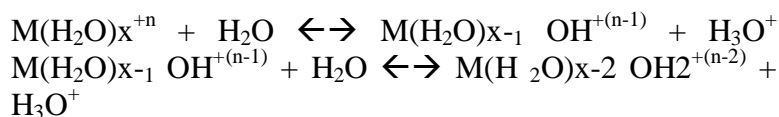
$$K_{sp} = (mS)^m (xS)^x = m^m x^x S^{m+x}$$

Από το γινόμενο διαλυτότητας μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για το πόσο δυσδιάλυτη είναι μια ένωση σε σχέση με μια άλλη. Συνήθως, όχι όμως πάντα, όσο μεγαλύτερο είναι το  $K_{sp}$ , τόσο πιο ευδιάλυτος είναι ο ηλεκτρολύτης. Από το  $K_{sp}$  προκύπτει και το  $pK_{sp}$ , ως:  $pK_{sp} = -\log K_{sp}$ .

Τα βαρέα μέταλλα (όπως ο σίδηρος και το χρώμιο) συνήθως καταβυθίζονται από τα απόβλητα ως υδροξείδια, σουλφίδια ή μερικές φορές ως θειικά άλατα και ανθρακικά άλατα.

Σε υδατικά διαλύματα, μόνο τα πολυσθενή κατιόντα έχουν αρκετές πιθανότητες να έλξουν υδατικά μόρια, όσο απαιτείται για να δράσουν ως οξέα, προκαλώντας την απελευθέρωση των H<sup>+</sup> από τα υδατικά μόρια στη σφαίρα ενυδάτωσης (hydration sphere). Τα μονοσθενή κατιόντα δεν δρουν καθόλου ως οξέα.

Οι αλληλεπιδράσεις των μεταλλικών κατιόντων με το νερό περιγράφονται στις παρακάτω εξισώσεις:



Σε κάθε βήμα το ενυδατωμένο μέταλλο, σταδιακά αποπρωτονιώνεται, σχηματίζοντας πολύ-υδροξείδια και γίνεται προοδευτικά δυσδιάλυτο. Την ίδια στιγμή, το διάλυμα γίνεται σταδιακά πιο όξινο λόγω του σχηματισμού περισσότερων H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Τελικά το μέταλλο καταβυθίζεται ως ένα υδροξείδιο χαμηλής διαλυτότητας. Οι αλληλεπιδράσεις των μεταλλικών κατιόντων με το νερό, έχουν ως συνέπεια την εξάρτηση της διαλυτότητας των μεταλλικών ενώσεων από το pH.

-Χαμηλό pH (υψηλή συγκέντρωση H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> και υψηλή οξύτητα) αυξάνει την διαλυτότητα του μετάλλου οδηγώντας τις ισορροπίες των αντιδράσεων που προαναφέρθηκαν στα αριστερά, μειώνοντας τον σχηματισμό των λιγότερο διαλυτών μεταλλικών υδροξειδίων.

-Υψηλό pH (χαμηλή συγκέντρωση H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> και χαμηλή οξύτητα) μειώνει την διαλυτότητα των μετάλλων οδηγώντας τις ισορροπίες των αντιδράσεων που προαναφέρθηκαν στα δεξιά, αυξάνοντας τον σχηματισμό των λιγότερο διαλυτών μεταλλικών υδροξειδίων.

## 5. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 5.1 Διαγράμματα XRD

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των μη τροποποιημένων φυσικών ορυκτών τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Από τα διαγράμματα XRD λαμβάνουμε μια ποιοτική ανάλυση των ορυκτών με βάση τις κορυφές που επισημαίνονται στις απεικονίσεις.

Από την επισήμανση των κορυφών στο διάγραμμα XRD 5.1 για φυσικό ατταπουλγίτη προκύπτει ότι το δείγμα μας περιέχει:

-Ατταπουλγίτη με χημικό τύπο:  $\text{MgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})$

-Παλυγορσκήτη με χημικό τύπο:  $(\text{Mg,Al})_5(\text{SiAl})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_28(\text{H}_2\text{O})$

Αντίστοιχα από τις κορυφές του διαγράμματος XRD 5.2 για φυσικό βερμικουλίτη προκύπτει ότι το δείγμα μας περιέχει:

-Βερμικουλίτη με χημικό τύπο:  $(\text{MgFe,Al})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_24\text{H}_2\text{O}$

-Βερμικουλίτη με χημικό τύπο:  $(\text{MgFe}^{+2},\text{Al})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_24\text{H}_2\text{O}$

-Βερμικουλίτη με χημικό τύπο:  $\text{Mg}_{11}\text{Al}_5\text{FeSi}_{11}\text{O}_{42}\text{H}_2\text{O}$

-Βερμικουλίτη με χημικό τύπο:  $22\text{MgO}5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}$

Από την επισήμανση των κορυφών στο διάγραμμα XRD 5.3 για φυσικό μπεντονίτη προκύπτει ότι το δείγμα μας περιέχει:

-Μπεντονίτη με χημικό τύπο:  $\text{Na-Al-Si-O-OH-H}_2\text{O}$

-Μοντμοριλλονίτη με χημικό τύπο:  $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2x\text{H}_2\text{O}$

-Μοντμοριλλονίτη με χημικό τύπο:  $(\text{Al}(\text{OH})_2)_{0,33}\text{Al}_2(\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

-Μοντμοριλλονίτη με χημικό τύπο:  $\text{Na-Mg-Al-Si}_4\text{O}_{11}$

-Μοντμοριλλονίτη με χημικό τύπο:  $\text{AlSi}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$

-Νεφελίτη με χημικό τύπο:  $\text{Na}(\text{AlSiO}_4)$

Τέλος από τις κορυφές του διαγράμματος XRD 5.4 για φυσικό ζεόλιθο προκύπτει ότι το δείγμα μας περιέχει:

-Κλινοπτιλόλιθο Na με χημικό τύπο:  $(\text{Na,K,Ca})_5\text{Al}_5\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 18(\text{H}_2\text{O})$ .

-Άστριος (Feldspar) με χημικό τύπο:  $(\text{Rb},\text{K},\text{Al})_{0,062}(\text{Al},\text{Si})_{3,003}\text{O}_8$

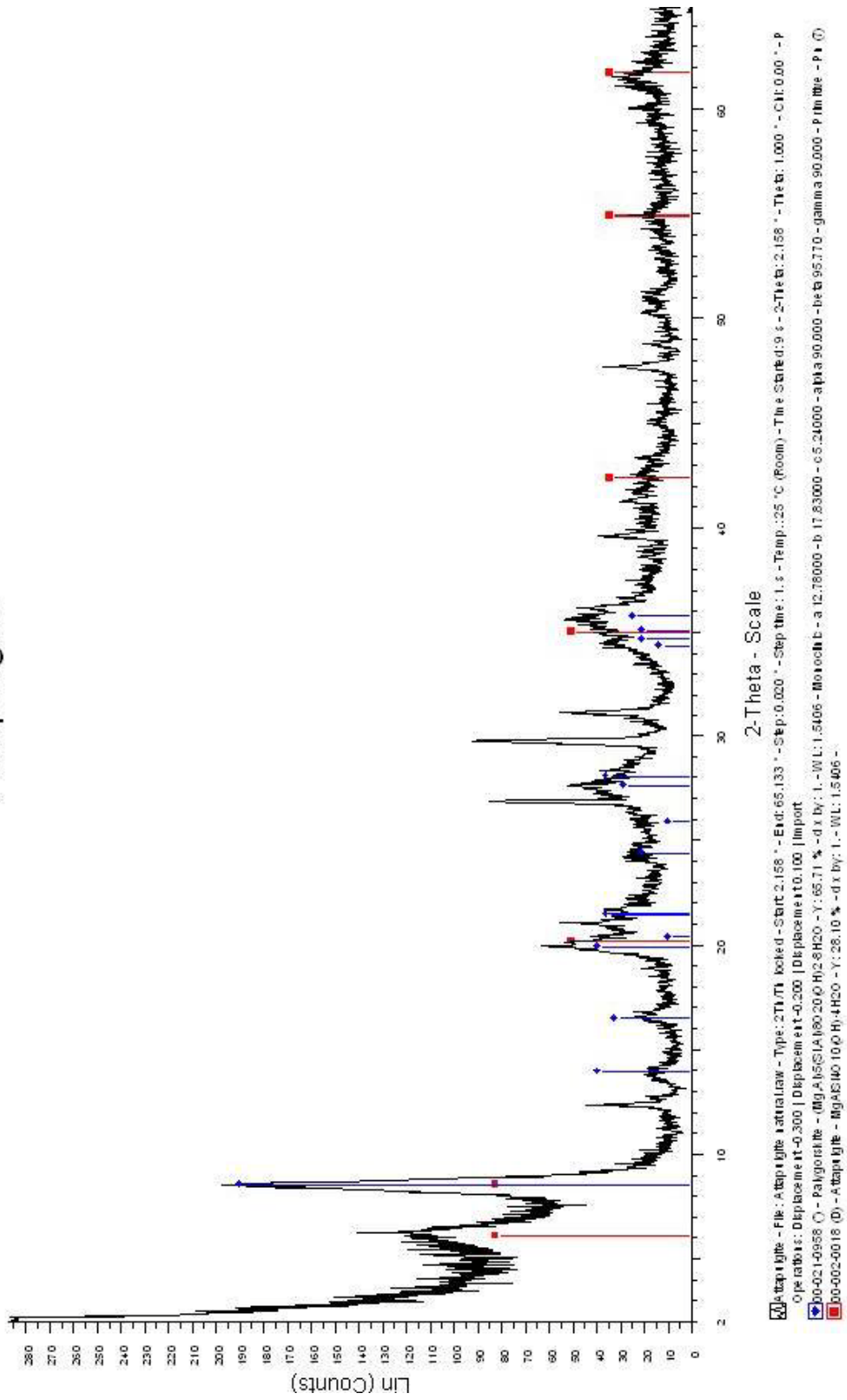
-Διοξείδιο του πυριτίου με χημικό τύπο:  $\text{SiO}_2$

-Ιλλίτη με χημικό τύπο:  $\text{K}(\text{AlFe})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$

-Χαβαζίτη με χημικό τύπο:  $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}12\text{H}_2\text{O}$

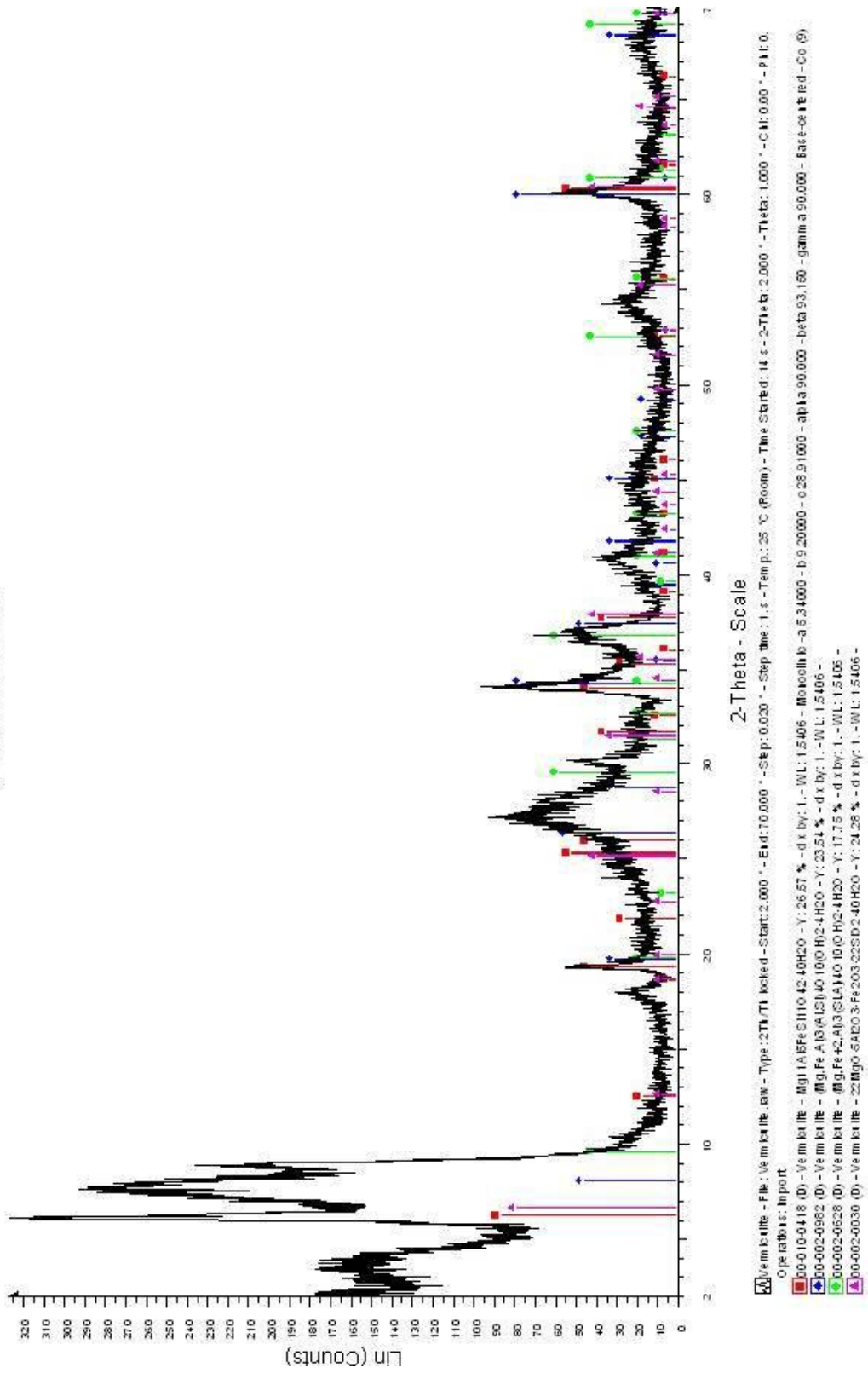


# Attapulgite



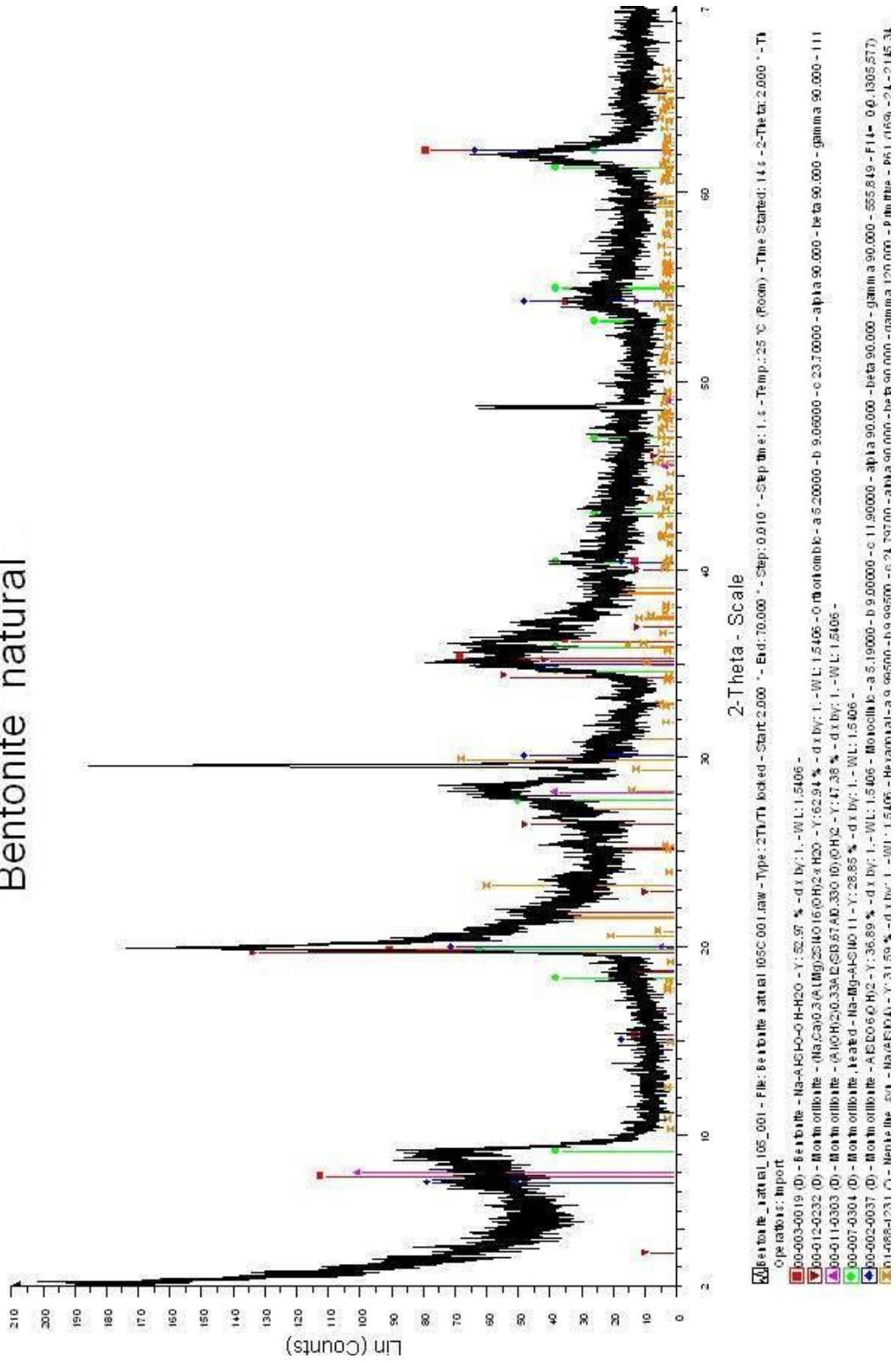
Διάγραμμα 5.1 Φυσικός Ατταπουλίτης

# Vermiculite



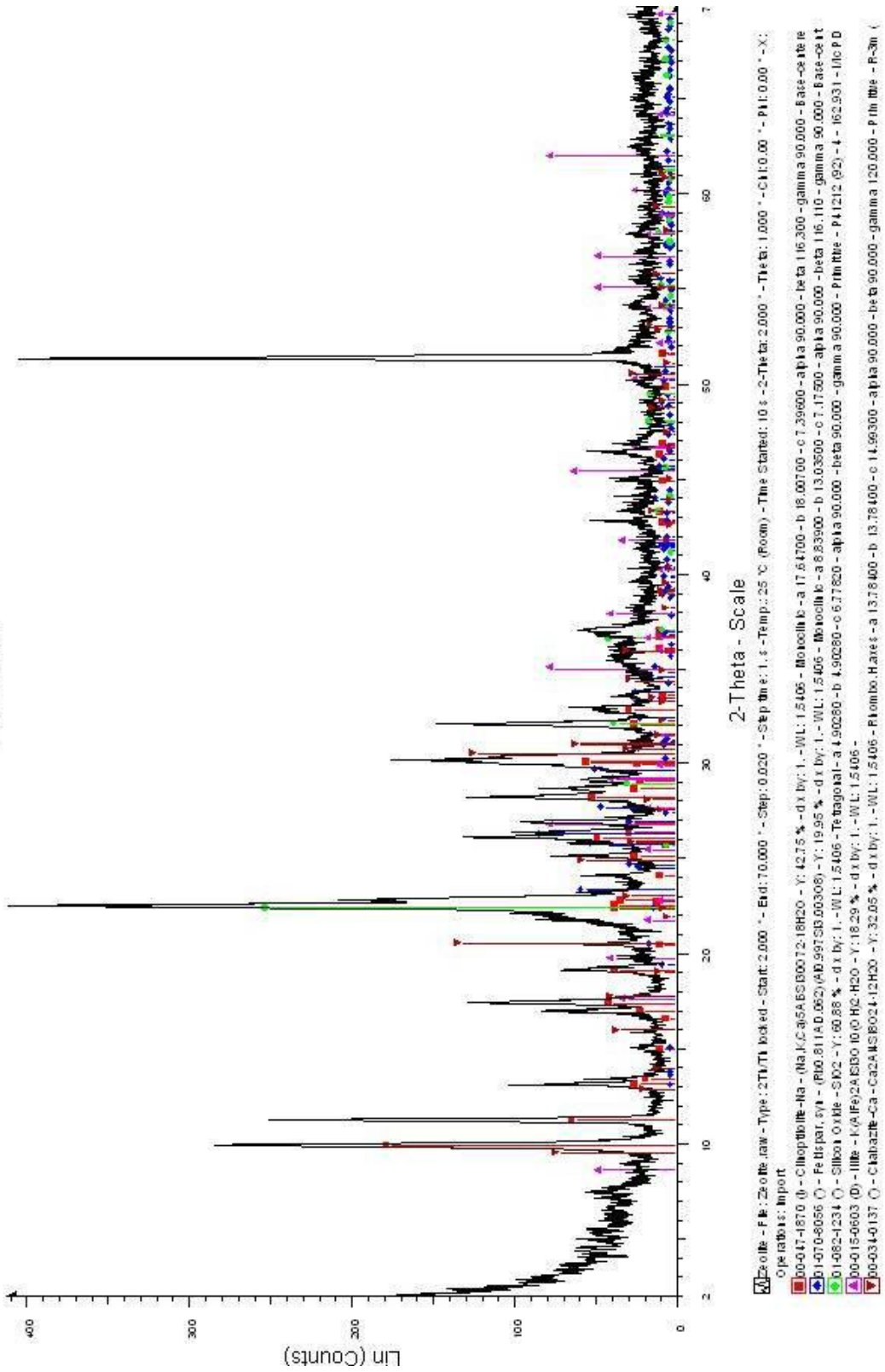
Διάγραμμα 5.2 Φυσικός Βερμικουλίτη

# Bentonite natural



Διάγραμμα 5.3 Φυσικός Μπετονίτης

# Zeolite



Διάγραμμα 5.4 Ζεολίθος

## 5.2 Πίνακες XRF

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ποσοτικών μετρήσεων των ορυκτών με τη μέθοδο XRF στη μορφή F.

Σ αυτές τις μετρήσεις λόγω μορφολογίας του υλικού δεν κατέστη δυνατό να μετρηθεί ο μπετονίτης στη μορφή F

**Πίνακας 5.1 Ατταπουλγίτης στη μορφή F**

Elements	Net Intensity (Kcps)	Concentration (%)	Normalised Concentration (%)
Fe	527,459	20,6	36,09
Cl	92,906	0,8	1,40
Si	66,765	12,8	22,42
Mg	60,327	7,22	12,64
F	1,385	5,17	9,05
Al	13,521	3,02	5,29
K	19,683	2,92	5,11
Ca	22,269	2,78	4,87
Ti	6,638	0,675	1,18
Cr	4,392	0,283	0,49
Na	0,428	0,267	0,46
Ba	0,544	0,227	0,39
Ni	1,750	0,144	0,25
Mn	2,074	0,095	0,16
Rb	1,205	0,034	0,059
Si	0,114	0,012	0,021
Sr	0,384	0,01	0,017
Co	0,141	0,01	0,017
P	0,030	0,0053	0,0092
Zn	0,063	0,0042	0,0073
V	0,027	0,0023	0,0040

**Πίνακας 5.2 Βερμικουλίτης στη μορφή F**

Elements	Net Intensity (Kcps)	Concentration (%)	Normalised Concentration (%)
Si	88,922	18,3	28,30
Fe	471,144	17,5	27,06
Mg	112,486	12,1	18,71
Cl	48,388	0,9	1,39
Al	26,830	6,04	9,34
K	32,569	4,66	7,20
F	0,686	2,45	3,78
Ca	8,096	1,01	1,56
Ti	8,963	0,876	1,35
Ba	0,893	0,359	0,55
Cr	4,535	0,282	0,43
Ni	0,845	0,064	0,098
Mn	0,767	0,034	0,052
Rb	0,994	0,026	0,040
Sr	0,448	0,011	0,017
S	0,081	0,0097	0,015
Co	0,133	0,0091	0,014
Cu	0,137	0,0089	0,013
Zn	0,119	0,0073	0,011
V	0,023	0,0019	0,0029

**Πίνακας 5.3 Ζεόλιθος στη μορφή F**

Elements	Net Intensity (Kcps)	Concentration (%)	Normalised Concentration (%)
Si	190,489	29,9	56,30
Fe	236,181	8,91	16,77
Cl	32,521	1,2	2,25
Al	32,804	4,89	9,20
K	23,316	3,36	6,32
Ca	19,807	2,47	4,65
F	0,570	1,81	3,40
Mg	3,034	0,257	0,48
Ti	1,000	0,104	0,19
Sr	2,306	0,059	0,11
Mn	1,088	0,049	0,092
Rb	1,564	0,042	0,079
S	0,159	0,02	0,037
Pb	0,109	0,011	0,020
P	0,044	0,0091	0,017
Zn	0,152	0,0081	0,015
Zr	0,082	0,0021	0,0039

Στους επόμενους πίνακες θα παρατεθούν τα αποτελέσματα των ποσοτικών μετρήσεων των ορυκτών με τη μέθοδο XRF για τη μορφή Z αυτή τη φορά.

**Πίνακας 5.4 Ατταπουλγίτης στη μορφή Z**

Elements	Net Intensity (Kcps)	Concentration (%)	Normalised Concentration (%)
Fe	562,907	21,1	32,98
Si	102,874	20,3	31,73
Cl	66,302	1,1	1,72
Mg	72,557	8,53	13,33
Al	17,012	3,85	6,019
Fe	0,882	3,22	5,034
Ca	19,883	2,43	3,799
K	12,983	1,93	3,017
Ti	5,008	0,492	0,769
Cr	5,453	0,335	0,523
Ni	3,295	0,265	0,414
Na	0,247	0,151	0,236
Ba	0,308	0,123	0,192
Mn	1,683	0,074	0,115
S	0,150	0,018	0,028
V	0,201	0,017	0,026
Rb	0,468	0,013	0,020
Zn	0,187	0,012	0,018

**Πίνακας 5.5 Μπετονίτης στη μορφή Ζ**

Elements	Net Intensity (Kcps)	Concentration (%)	Normalised Concentration (%)
Si	102,622	19,4	32,88
Fe	504,174	19,1	32,37
Cl	102,500	1,3	2,20
Al	31,103	6,29	10,66
Na	6,872	4,03	6,83
Fe	0,759	2,87	4,86
Ca	21,576	2,79	4,73
Mg	10,540	1,27	2,15
S	6,495	0,742	1,25
K	2,866	0,467	0,79
Ti	4,481	0,465	0,78
Pb	0,626	0,055	0,093
Mn	1,080	0,049	0,083
P	0,223	0,043	0,072
Ba	0,101	0,042	0,071
Zn	0,278	0,018	0,030
Zr	0,765	0,017	0,0288
Sr	0,682	0,017	0,0288
V	0,163	0,014	0,024
Cr	0,129	0,0082	0,014
Ni	0,096	0,0075	0,0127
Cu	0,035	0,0023	0,0039



**Πίνακας 5.6 Βερμικουλίτης στη μορφή Ζ**

Elements	Net Intensity (Kcps)	Concentration (%)	Normalised Concentration (%)
Fe	484,609	17,9	27,34
Si	85,505	17,7	27,04
Mg	105,000	11,6	17,72
Cl	49,668	0,9	1,375
Al	26,611	6,05	9,242
K	32,761	4,65	7,104
F	0,819	2,92	4,461
Ca	8,961	1,11	1,695
Na	1,844	1,03	1,573
Ti	8,893	0,864	1,312
Ba	0,722	0,287	0,438
Cr	4,504	0,278	0,424
Ni	0,920	0,07	0,107
Mn	0,751	0,033	0,0504
Rb	0,932	0,024	0,0366
Si	0,167	0,02	0,0305
Sr	0,402	0,0098	0,0149
Cu	0,088	0,0057	0,0087
P	0,022	0,0043	0,0065
Mo	0,009	0,0002	0,0003

**Πίνακας 5.7 Ζεόλιθος στη μορφή Ζ**

Elements	Net Intensity (Kcps)	Concentration (%)	Normalised Concentration (%)
Si	181,130	29	54,64
Fe	269,398	10,2	19,21
Cl	37,461	0,6	1,13
Al	31,850	4,92	9,27
K	21,408	3,11	5,86
Ca	20,368	2,54	4,78
F	0,621	2	3,76
Mg	3,370	0,297	0,56
Ti	1,108	0,115	0,21
Mn	1,562	0,071	0,13
Sr	1,716	0,044	0,083
W	0,258	0,041	0,077
Rb	1,479	0,04	0,075
Na	0,071	0,031	0,058
Ba	0,056	0,025	0,047
S	0,162	0,02	0,037
P	0,054	0,011	0,021
Zn	0,175	0,0096	0,018

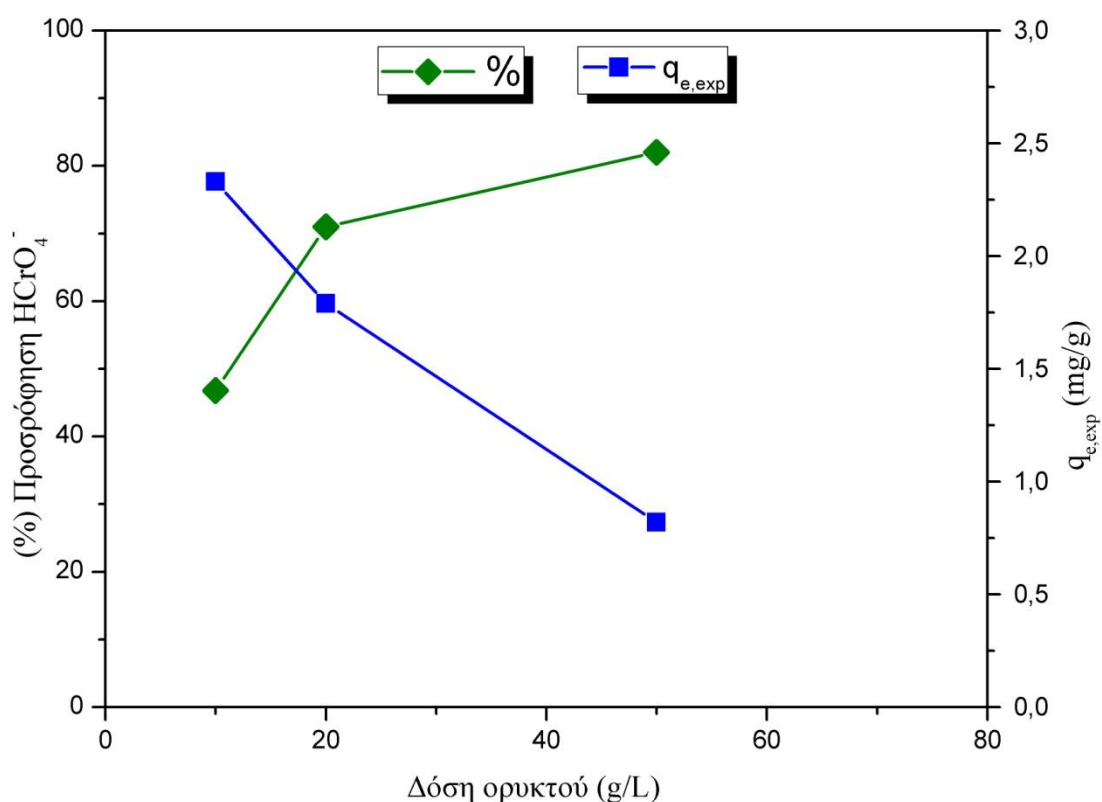
### 5.3 Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του ζεολίθου μορφής "F" στην απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις χρωμικών ανιόντων μέσω του φωτομέτρου, παρατίθενται στον πίνακα 5.8. Οι αραιώσεις των δειγμάτων που απαιτήθηκαν ώστε οι μετρήσεις να είναι εντός ορίων του οργάνου ήταν 1 προς 20. Στη δεύτερη στήλη φαίνεται το ποσοστό δέσμευσης των χρωμικών στις αντίστοιχες τιμές του pH. Επίσης, στο διάγραμμα 5.5. παρουσιάζονται σε ταυτόχρονη διπλή απεικόνιση τα στοιχεία του πίνακα 5.8.

#### Πίνακας 5.8.

Ποσοστό και ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων  $HCrO_4^-$  σε συνάρτηση με τη δόση του "F"-ζεολίθου

Συγκέντρωση ορυκτού (g/L)	Προσρόφηση $HCrO_4^-$ (%)	q(mg/g)
10	46,78	2,33
20	71	1,79
50	82	0,82



**Διάγραμμα 5.5.** Διαγραμματική απεικόνιση της ποσοστιαίας (%) μεταβολής της προσρόφησης και της ανά μονάδας μάζας προσροφητικής ικανότητας ( $q_{e,exp}$ ) του ζεολίθου για τα χρωμικά ανιόντα  $HCrO_4^-$  σε συνθήκες ισορροπίας συναρτήσει της συγκέντρωσής (δόσης) του στην υγρή φάση σε (g/L), σε χρόνο 2 h.

Από τα πειραματικά δεδομένα και το αντίστοιχο διάγραμμα 5.5. που παρατέθηκε, παρατηρούμε ότι η ποσοστιαία δέσμευση των κατιόντων σιδήρου-φόρτισης ορυκτών αυξάνεται με την αύξηση της δόσης του ορυκτού. Αυτό οφείλεται στο ότι η αύξηση των στερεών σωματιδίων του ορυκτού οδηγεί σε περισσότερες διαθέσιμες θέσεις για την προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων. Άμεση συνέπεια αυτού είναι η μείωση της ανταγωνιστικότητας των προσροφούμενων μορίων. [54].

Ωστόσο, παρατηρείται αντίθετη τάση για την συμπεριφορά της ανά μονάδα μάζας προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών σε συνθήκες ισορροπίας ( $q_{e,exp}$ ) συναρτήσει της αύξησης της δόσης τους. Επομένως, συμπεραίνεται ότι μεγαλύτερο ( $q_{e,exp}$ ) επιτυγχάνεται σε μικρότερες δόσεις ορυκτού.. Άμεσο επακόλουθο είναι η αδυναμία εκμετάλλευσης της συνολικής προσφερόμενης προσροφητικής χωρητικότητας των ορυκτών [55].

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

Συνοψίζοντας, δύο λόγοι δύνανται να εξηγήσουν τη μείωση της προσροφητικής ικανότητας ( $q_{e,exp}$ ) του ορυκτού, η οποία συντελείται με την αύξηση της συγκέντρωσής του στην υγρή φάση [56],[57]:

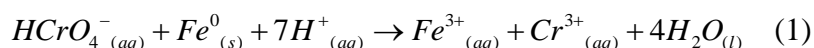
1<sup>ov</sup>) η ανεπάρκεια κορεσμού των θέσεων προσρόφησης από τη δεδομένη συγκέντρωση μετάλλου και συνεπακόλουθα η μείωση του αριθμού των θέσεων ανά μονάδα μάζας οδηγεί συγκριτικά σε μικρότερη προσρόφηση στις υψηλότερες συγκεντρώσεις προσροφητή, και 2<sup>ov</sup>) η υψηλή συγκέντρωση του προσροφητή οδηγεί σε συσσωμάτωση των σωματιδίων με αποτέλεσμα τη μείωση της συνολικής επιφάνειας του στερεού και την αύξηση της αντίστασης στη διάχυση των ιόντων.

#### **5.4 Μελέτη της επίδρασης του pH στην απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων με τροποποιημένα ορυκτά στη μορφή "Z"**

Η επί τοις εκατό προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου σε διάλυμα χρωμικών ανιόντων ως συνάρτηση του pH, παρουσιάζεται στους πίνακες και στα διαγράμματα από 5.5. έως 5.8., για τον ζεόλιθο, τον βερμικουλίτη, τον μπεντονίτη και τον ατταπουλγίτη αντίστοιχα τροποποιημένα στη μορφή "Z". Οι τιμές της κλίμακας του pH που μελετήθηκαν σε αυτόν τον πειραματικό κύκλο ήταν από 3 έως 9. Παρατηρούμε ότι η προσρόφηση Cr(VI) σε όλα τα ορυκτά είναι μέγιστη στην τιμή του pH=3, ενώ φθίνει με την άνοδο του pH έως ότου πάρει την ελάχιστη τιμή της όταν αυτό γίνει ίσο με 9. Ειδικά στο pH=3, παρατηρούμε ότι τα μέγιστα ποσοστά απομακρύνσεων Cr(VI) για τα τροποποιημένα ορυκτά είναι 73.89% για το ζεόλιθο, 97.05% για τον βερμικουλίτη, 58.82% για τον μπεντονίτη και 88,89% για τον

ατταπουλγίτη αντίστοιχα. Τέλος, τα κατώτερα ποσοστά προσροφήσεων που σημειώνονται για όλα τα ορυκτά στο pH=3, είναι 9.24% για το ζεόλιθο, 10.97% για τον βερμικουλίτη, 16.81% για τον μπεντονίτη και 9.78% για τον ατταπουλγίτη αντίστοιχα. Τα μικρότερα ποσοστά απομάκρυνσης Cr(VI), ειδικά για την περίπτωση του μπεντονίτη, δεν είναι συγκρίσιμα με τα υπόλοιπα ορυκτά καθώς η δόση του συγκεκριμένου στο διάλυμα τροποποίησης είναι 1g/L και όχι 10g/L όπως στα υπόλοιπα. Η χρήση μικρότερης ποσότητας μπεντονίτη τόσο στο παρόν πείραμα όσο και στις διεργασίες κινητικής (βλ. 5.5.), οφείλεται στην κατά πολύ υψηλότερη αποτελεσματικότητά του σε σχέση με τα υπόλοιπα εξεταζόμενα ορυκτά. Ένας ίσως λόγος αυτής της συμπεριφοράς, είναι η κοκκομετρία του μπεντονίτη (<90μm), η οποία είναι είναι πιο κοντά στα επίπεδα των νανόμετρων από τα υπόλοιπα ορυκτά που η κοκκομετρία τους έφτανε έως τα 180μm.

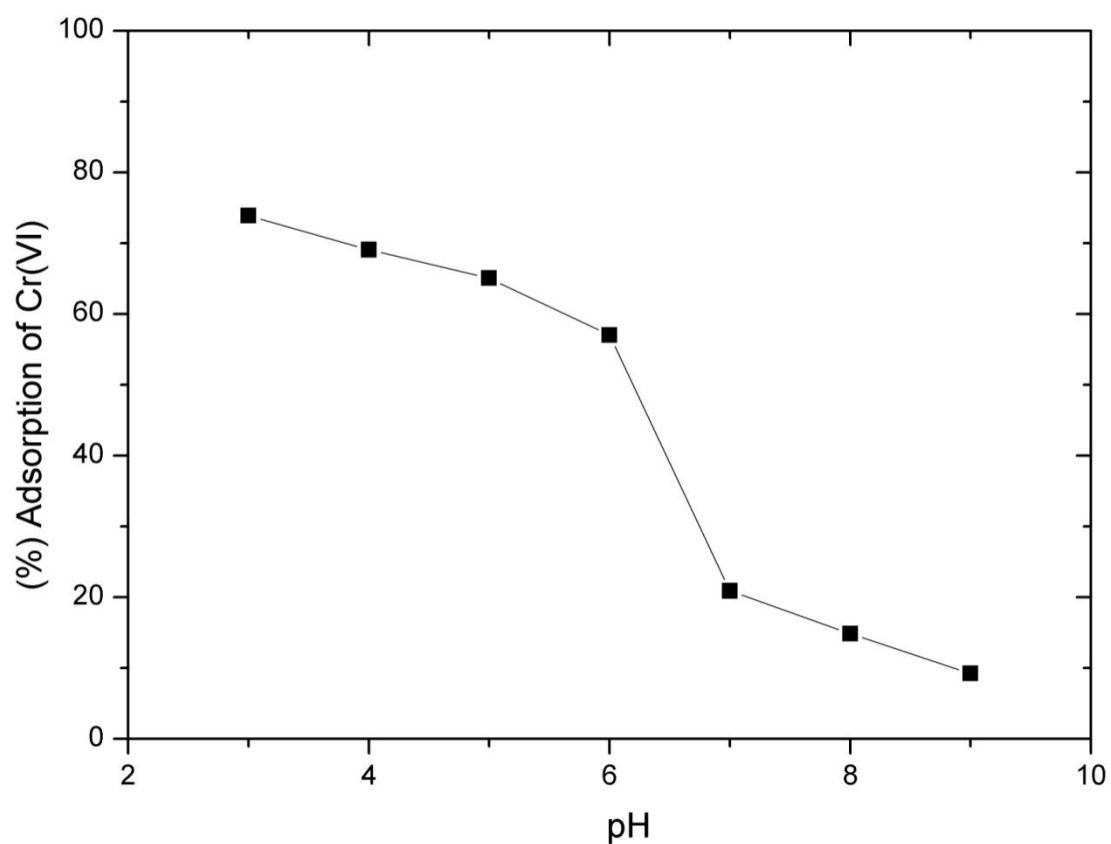
Οι μετρήσεις του εξασθενούς χρωμίου σχετίζονται με τη διεργασία αναγωγής του σε Cr(III). Δηλαδή, η μείωση της ανίχνευσης Cr(VI) στο διάλυμα προσρόφησης σημειώνεται λόγω της αναγωγής του σε τρισθενές και καταβύθιση αυτού με τη μορφή υδροξειδίων όπως αναφέρεται λεπτομερώς στο κεφάλαιο 3.1.1. Η καθοδική πορεία προσρόφησης Cr(VI) που προέκυψε από το πείραμα αυτό για όλα τα τροποποιημένα ορυκτά, συνεπάγεται υψηλότερη ανίχνευση χρωμικών στο διάλυμα. Η συμπεριφορά αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με άλλες βιβλιογραφικές αναφορές, στις οποίες αναφέρεται ότι η αναγωγή του Cr(VI) λόγω της παρουσίας σωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους ( $Fe^0$  ή zero-valent iron (ZVI)), εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH του διαλύματος διεργασίας, όπως αναφέρεται από πλήθος ερευνητικών εργασιών, και μάλιστα ρυθμός αναγωγής αυξάνει καθώς το pH μειώνεται [45]. Ο ισχυρισμός αυτός βρίσκεται σε συμφωνία με τη στοιχειομετρία της παρούσας αντίδρασης (Εξ. 1), από την οποία προκύπτει ότι απαιτούνται 7 mol κατιόντων υδρογόνου  $H^+$  για κάθε mol εξασθενούς χρωμίου που παράγεται. Επιπλέον, η προσρόφηση των αρνητικά φορτισμένων χρωμικών ανιόντων ευνοείται σε χαμηλά pH, λόγω του ότι η επιφάνεια των σωματιδίων του μηδενικού σιδήρου είναι θετικά φορτισμένη [46]. Στην περίπτωση όπου το pH του διαλύματος φθάσει σε ουδέτερες τιμές, αναφέρεται ότι η αναγωγή του Cr(VI) γίνεται πολύ αργή, σχεδόν αδύνατη [47].



### Πίνακας 5.9.

Ποσοστό και ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων  $HCrO_4^-$  σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος χρωμικών ανιόντων, για την περίπτωση του ζεολίθου στη μορφή "Z" (Συγκέντρωση ορυκτού 10g/L)

pH	Προσρόφηση $HCrO_4^-$ (%)	q(mg/g)
3	73.89	3.68
4	69.08	3.44
5	65.06	3.24
6	57.03	2.84
7	20.88	1.04
8	14.86	0.74
9	9.24	0.46

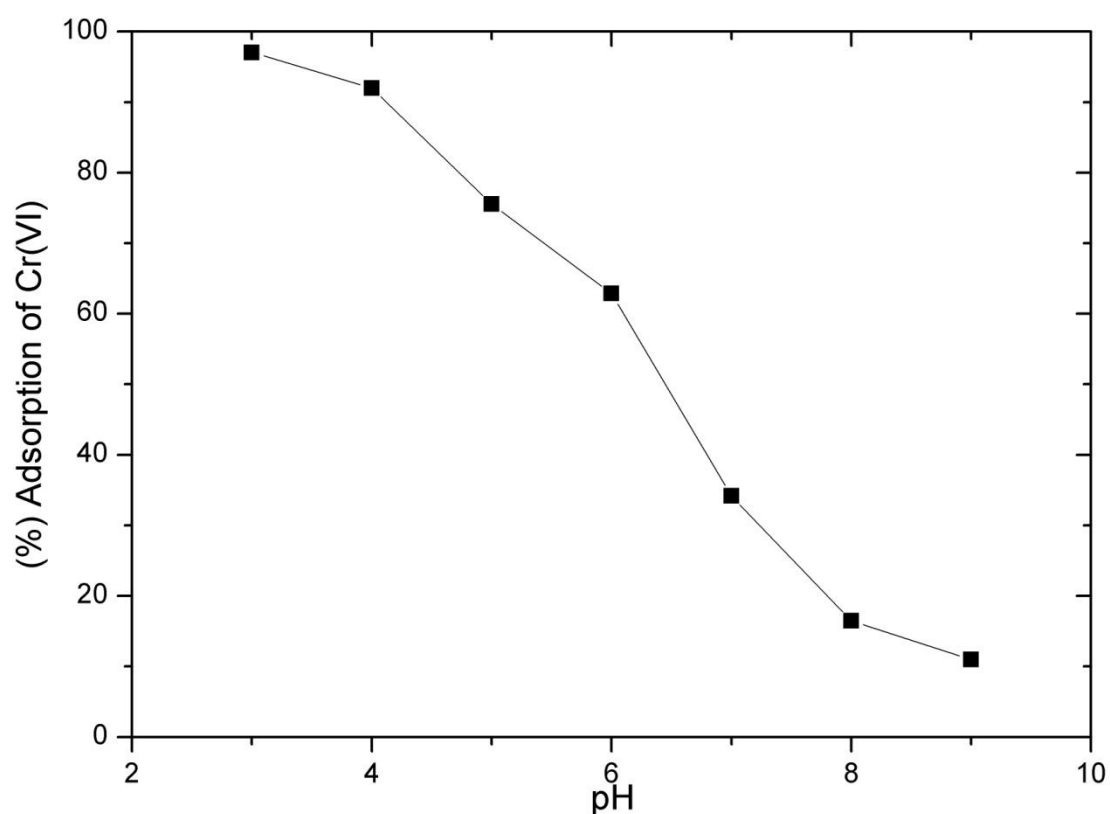


**Διάγραμμα 5.6.** Συσχέτιση της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων σε δ/μα  $K_2Cr_2O_7$  50ppm, με τις τιμές του pH στην περιοχή 3-9, για την περίπτωση του ζεολίθου στη μορφή "Z" (Συγκέντρωση ορυκτού 10g/L)

### Πίνακας 5.10.

Ποσοστό και ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων  $HCrO_4^-$  σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος χρωμικών ανιόντων, για την περίπτωση του βερμικουλίτη στη μορφή "Z" (Συγκέντρωση ορυκτού 10g/L)

pH	Προσρόφηση $HCrO_4^-$ (%)	q(mg/g)
3	97,05	4,6
4	91,98	4,36
5	75,53	3,58
6	62,87	2,98
7	34,18	1,62
8	16,45	0,78
9	10,97	0,52

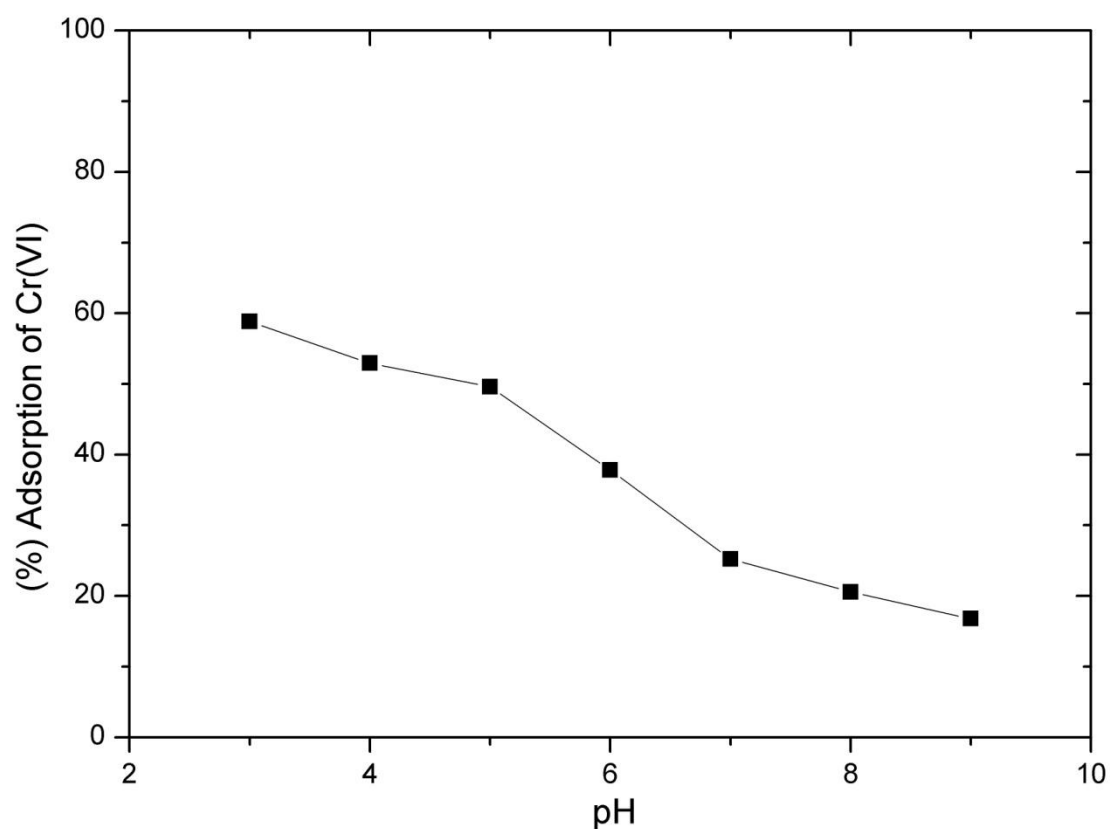


**Διάγραμμα 5.7.** Συσχέτιση της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων σε δ/μα  $K_2Cr_2O_7$  50ppm, με τις τιμές του pH στην περιοχή 3-9, για την περίπτωση του βερμικουλίτη στη μορφή "Z" (Συγκέντρωση ορυκτού 10g/L)

### Πίνακας 5.11.

Ποσοστό και ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων  $HCrO_4^-$  σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος χρωμικών ανιόντων, για την περίπτωση του μπεντονίτη στη μορφή "Z" (Συγκέντρωση ορυκτού 1g/L)

pH	Προσρόφηση $HCrO_4^-$ (%)	q(mg/g)
3	58,82	28
4	52,94	25,2
5	49,58	23,6
6	37,81	18
7	25,21	12
8	20,59	9,8
9	16,81	8

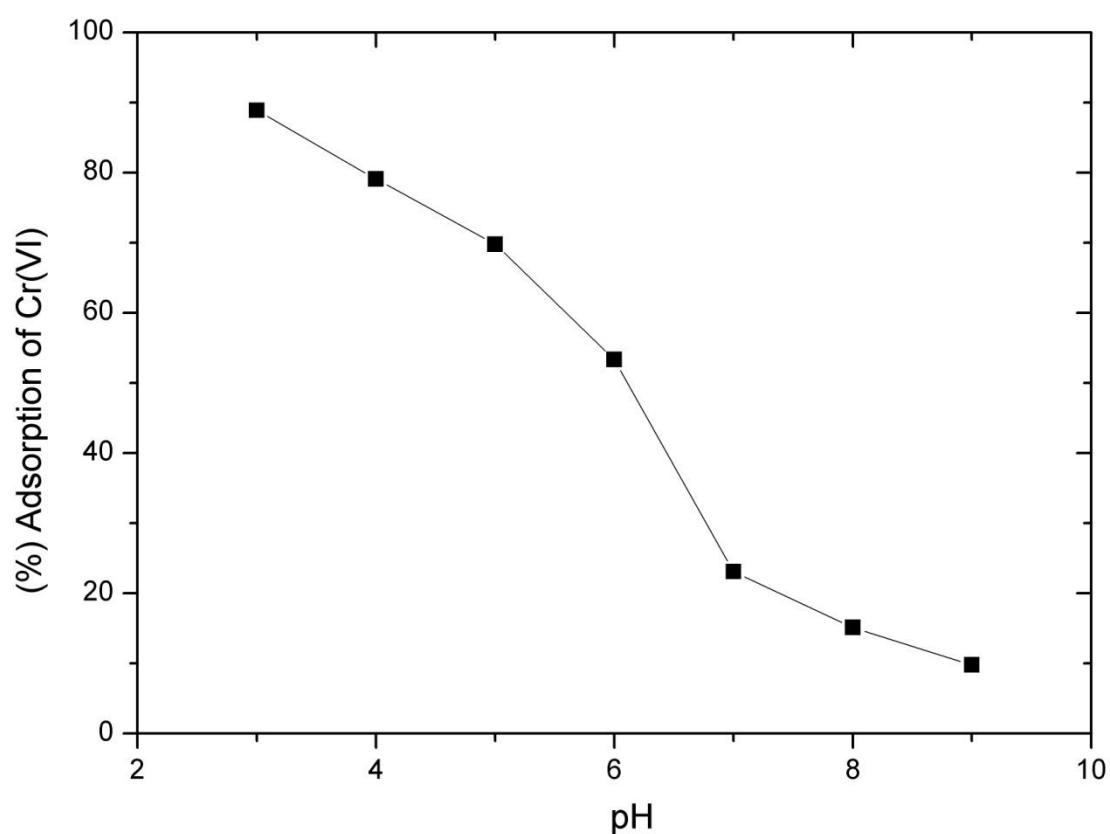


**Διάγραμμα 5.8.** Συσχέτιση της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων σε δ/μα  $K_2Cr_2O_7$  50ppm, με τις τιμές του pH στην περιοχή 3-9, για την περίπτωση του μπεντονίτη στη μορφή "Z" (Συγκέντρωση ορυκτού 1g/L)

### Πίνακας 5.12.

Ποσοστό και ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων  $HCrO_4^-$  σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος χρωμικών ανιόντων, για την περίπτωση του ατταπουλγίτη στη μορφή "Z" (Συγκέντρωση ορυκτού 10g/L)

pH	Προσρόφηση $HCrO_4^-$ (%)	q(mg/g)
3	88,89	4
4	79,11	3,56
5	69,78	3,14
6	53,33	2,4
7	23,11	1,04
8	15,11	0,68
9	9,78	0,44



**Διάγραμμα 5.9.** Συσχέτιση της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων σε δ/μα  $K_2Cr_2O_7$  50ppm, με τις τιμές του pH στην περιοχή 3-9, για την περίπτωση του ατταπουλγίτη στη μορφή "Z" (Συγκέντρωση ορυκτού 10g/L)



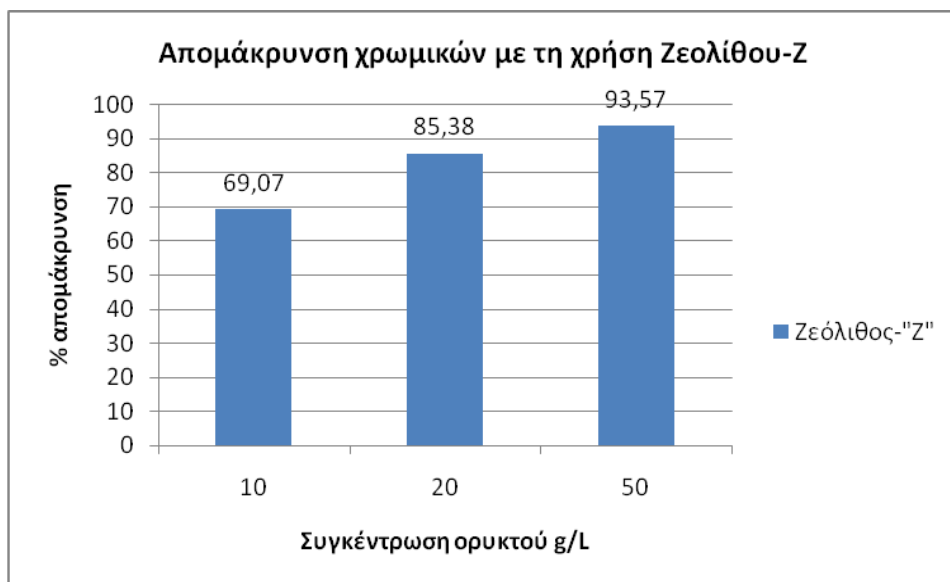
## 5.5 Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του προσροφητή στο διάλυμα δέσμευσης χρωμικών ανιόντων ( $HCrO_4^-$ )

Η επί τοις εκατό επίτευξη απομάκρυνσης και η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας σε κατάσταση ισορροπίας  $q$ (mg/g) των χρωμικών ανιόντων ( $HCrO_4^-$ ) στη στερεά φάση (ορυκτό), μελετήθηκε συναρτήσει της συγκέντρωσης του κάθε ορυκτού στο διάλυμα απορρόφησης  $K_2Cr_2O_7$ . Οι μετρήσεις των χρωμικών μέσω του φωτομέτρου που προέκυψαν από τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία για κάθε ορυκτό σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις, αναγράφονται στους πίνακες 5.13. έως 5,16. Οι αραιώσεις που επιδέχτηκαν τα δείγματα ώστε να μετρηθούν στην ατομική απορρόφηση ήταν 1 προς 20. Η αρχική τιμή του pH στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα σχετικά πειράματα ήταν ίση με 4, σύμφωνα με τα αποτελέσματα και τον σχολιασμό του δεύτερου πειραματικού κύκλου. Όπως μπορούμε να διακρίνουμε και από τα διαγράμματα η μορφή Z στα τέσσερα ορυκτά μας (ζεόλιθο, ατταπουλίτη, μπετονίτη και βερμικουλίτη) παρουσιάζει αυξανόμενη ποσοστιαία απομάκρυνση ανάλογη με την αύξηση της δόσης του ορυκτού. Μάλιστα στην περίπτωση του μπετονίτη φτάνουμε και σε ποσοστά 100% απομάκρυνσης χρωμικών. Η περίπτωση όμως του μπετονίτη εμφανίζει υψηλό  $q$  στη μέγιστη απομάκρυνσή του οπότε δεν την καθιστά την πλέον αξιόπιστη. Η περίπτωση όμως του βερμικουλίτη εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον αφού παρατηρούμε ότι όταν τον προσθέσουμε σε ένα υδατικό διάλυμα σε ποσότητα 50g/L τότε παρατηρούμε απομάκρυνση της τάξης του 99,58% και μάλιστα με πολύ χαμηλό  $q$ .

### Πίνακας 5.13.

Ποσοστό και ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων  $HCrO_4^-$  σε συνάρτηση με τη δόση του "Z"-ζεολίθου (pH=4)

Συγκέντρωση ορυκτού (g/L)	Προσρόφηση $HCrO_4^-$ (%)	$q$ (mg/g)
10	69,07	3,44
20	85,38	1,70
50	93,57	0,93

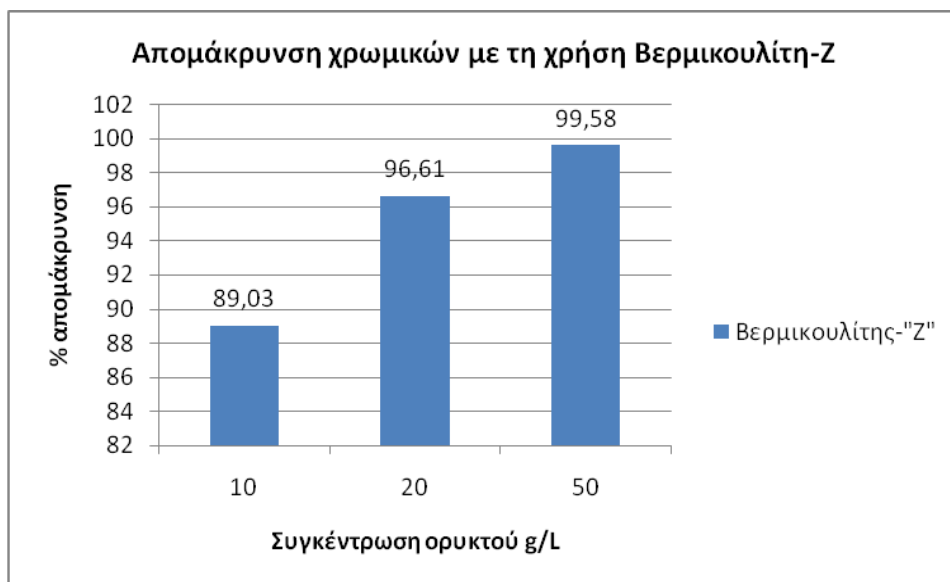


Διάγραμμα 5.10 Απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων με τη χρήση ζεολίθου στη μορφή Z

#### Πίνακας 5.14.

Ποσοστό και ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων  $HCrO_4^-$  σε συνάρτηση με τη δόση του "Z"-βερμικουλίτη (pH=4)

Συγκέντρωση ορυκτού (g/L)	Προσρόφηση $HCrO_4^-$ (%)	Q(mg/g)
10	89,03	4,22
20	96,61	0,18
50	99,58	0,028

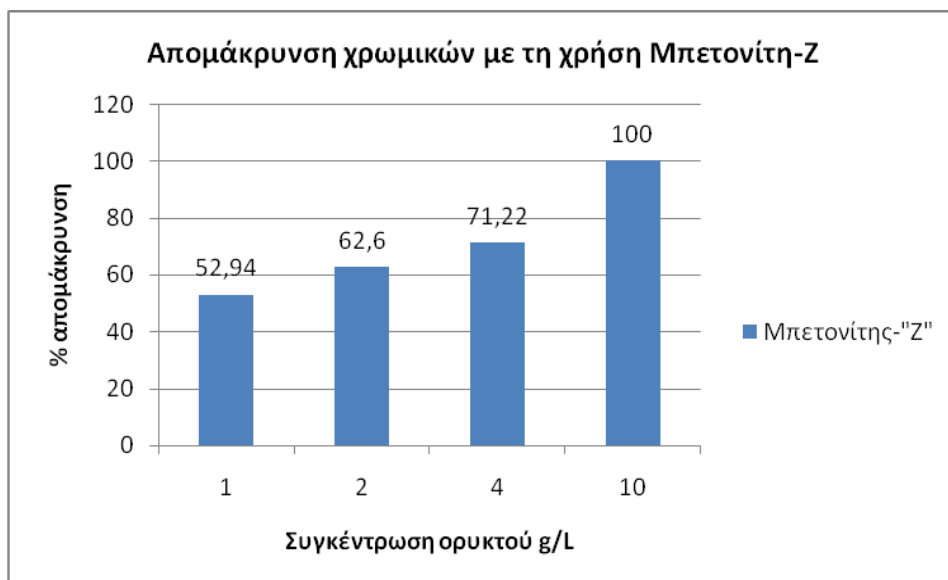


Διάγραμμα 5.11. Απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων με τη χρήση βερμικουλίτη στη μορφή Z

### Πίνακας 5.15

Ποσοστό και ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων  $HCrO_4^-$  σε συνάρτηση με τη δόση του "Z"-μπεντονίτη (pH=4)

Συγκέντρωση ορυκτού (g/L)	Προσρόφηση $HCrO_4^-$ (%)	Q(mg/g)
1	52,94	25,2
2	62,60	14,9
4	71,22	8,48
10	100	4,76

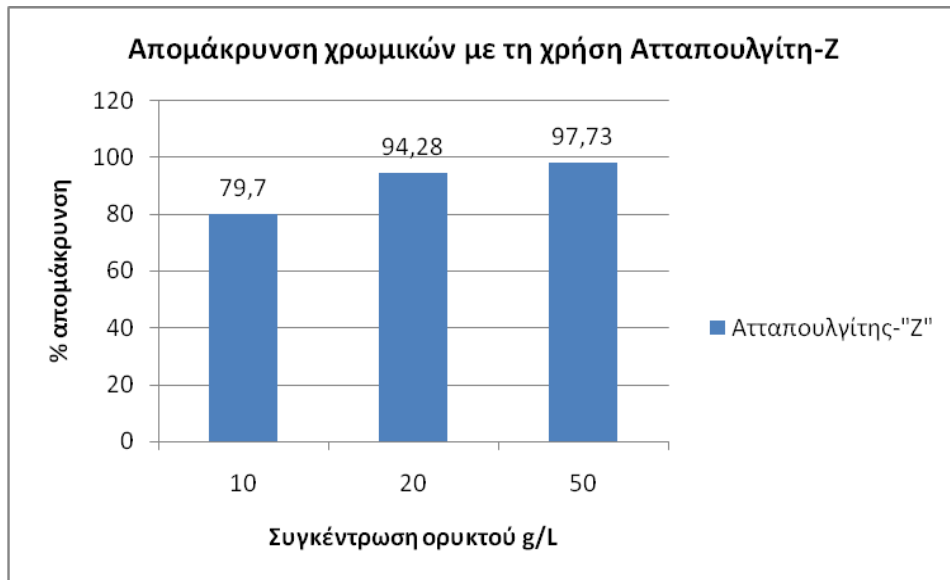


Διάγραμμα 5.11 Απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων με τη χρήση μπετονίτη στη μορφή Z

### Πίνακας 5.16

Ποσοστό και ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων  $HCrO_4^-$  σε συνάρτηση με τη δόση του "Z"-ατταπουλγίτη (pH=4)

Συγκέντρωση ορυκτού (g/L)	Προσρόφηση $HCrO_4^-$ (%)	Q(mg/g)
10	79,70	3,59
20	94,28	2,12
50	97,73	0,88



Διάγραμμα 5.12 Απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων με τη χρήση ατταπουλγίτη στη μορφή Z

## 5.6 Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων ( $\text{HCrO}_4^-$ ) από τα εξεταζόμενα ορυκτά

Η κινητική της διεργασίας προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων διεξήχθη για το ζεόλιθο, τον βερμικουλίτη, το μπεντονίτη και τον ατταπουλγίτη σε συγκέντρωση διαλύματος εξασθενούς χρωμίου 100 ppm. Η ποσότητα του κάθε ορυκτού που χρησιμοποιήθηκε ήταν 10 g/L λόγω του μέγιστου  $q$  (mg/g) που εμφανιζόταν (βλ. 5.5.). Από τα δεδομένα των μετρήσεων του φωτομέτρου, έπειτα από τις κατάλληλες αραιώσεις και την κατάλληλη επεξεργασία, προέκυψαν τα αντίστοιχα  $q_t$  τα οποία παρουσιάζονται στον πίνακα 5.17.

Η κινητική της προσρόφησης περιγράφει το ποσοστό της απομάκρυνσης των χρωμικών ανιόντων από τα εξεταζόμενα ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη και ατταπουλγίτη).

Παρατηρώντας το διάγραμμα 5.13., προκύπτει ότι η απομάκρυνση του Cr(VI) αυξάνεται σε συνάρτηση με τον χρόνο επαφής.

Αρχικά, για  $t=0-20$  min, παρατηρείται ραγδαία προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων και στα τρία ορυκτά, λόγω της υψηλής διαθεσιμότητας των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην αρνητική επιφάνεια των ορυκτών. Το στάδιο αυτό ακολουθείται από μία πιο σταδιακή προσρόφηση έως ότου επέλθει ισορροπία στο σύστημα. Ο συνολικός χρόνος ( $t_{eq}$ ) που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία δίνεται στον Πίνακα 5.17. και είναι 150 min (2,5 h).

Η αξιολόγηση της κινητικής του συστήματος πραγματοποιείται με την εξέταση των τριών ακόλουθων γνωστών μοντέλων από τη βιβλιογραφία:

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

Η εξίσωση Lagergren ψευδο-πρώτης τάξης, δίνεται από τις ακόλουθες τρεις σχέσεις, ανάλογα με τη μορφή της [50],[51]:

$$\circ \text{ Διαφορική μορφή: } \frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5.6.1)$$

$$\circ \text{ Μη-γραμμική μορφή: } q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5.6.2)$$

$$\circ \text{ Γραμμική μορφή: } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5.6.3)$$

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

Η σταθερά  $k_1$  είναι ενδεικτική της ταχύτητας που το σύστημα προσρόφησης προσεγγίζει την ισορροπία και μάλιστα υψηλότερες τιμές του  $k_1$  συνδέονται με την ταχύτερη επίτευξη ισορροπίας. Αρκετοί ερευνητές έχουν βρει πολύ υψηλή συσχέτιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της εξίσωσης πρώτης τάξης μόνο κατά τα

πρώτα στάδια της διεργασίας κατά τα οποία έχει ολοκληρωθεί μόλις το 20 με 40% της προσρόφησης [52],[53].

Η εξίσωση κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης, δίνεται από τις ακόλουθες τρεις σχέσεις, ανάλογα με τη μορφή της:

ο Διαφορική μορφή: 
$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5.6.4)$$

ο Μη-γραμμική μορφή: 
$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (5.6.5)$$

ο Γραμμική μορφή: 
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.6.6)$$

όπου  $k_2(\text{gm g}^{-1} \text{min}^{-1})$  είναι η σταθερά του ρυθμού της προσρόφησης της εξίσωσης δεύτερης τάξης. Ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης της διεργασίας ( $h_0$ ) μπορεί να υπολογιστεί βάσει του  $k_2$  και του  $q_e$  που προκύπτει σύμφωνα με τη σχέση [48]:

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (5.6.7)$$

Γενικά, η εξίσωση δεύτερης τάξης περιγράφει τη χημική ρόφηση και επομένως θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα κάποιας μορφής χημική αντίδραση η οποία περιλαμβάνει δυνάμεις σθένους με την ανταλλαγή ιόντων και τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών. Όμως σημειώνεται ότι η πολύ καλή προσαρμογή του της μοντέλου δεύτερης τάξης με τα πειραματικά δεδομένα δεν αποκαλύπτει απαραίτητα την πραγματική φύση της διεργασίας που λαμβάνει χώρα. Σύμφωνα με διάφορες ερευνητικές εργασίες, η παράμετρος  $k_2$  εξαρτάται από τις λειτουργικές συνθήκες του συστήματος, όπως είναι η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, το pH, η θερμοκρασία του διαλύματος και η ταχύτητα ανάδευσης [48].

Η εξίσωση Elovich χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη χημική ρόφηση. Μπορεί να εφαρμοστεί για ένα ευρύ φάσμα προσροφητών και προσροφούμενων ουσιών. Η εξίσωση εφαρμόζεται συνήθως σε ετερογενή συστήματα προσρόφησης τα οποία χαρακτηρίζονται από διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης για χημική ρόφηση [49]. Η διαφορική μορφή της εξίσωσης είναι η ακόλουθη:

ο Διαφορική μορφή: 
$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta' q_t) \quad (5.6.8)$$

ο Μη-γραμμική μορφή: 
$$q_t = \frac{1}{\beta'} \ln(1 + \alpha \beta' t) \quad (5.6.9)$$

ο Γραμμική μορφή: 
$$q_t = \frac{1}{\beta'} \ln(\alpha \beta') + \frac{1}{\beta'} \ln t \quad (5.6.10)$$

όπου  $\alpha$  και  $\beta'$  σταθερές. Η σταθερά  $\alpha$  εκφράζει το ρυθμό προσρόφησης, ενώ η σταθερά  $\beta'$  το ρυθμό εκρόφησης.

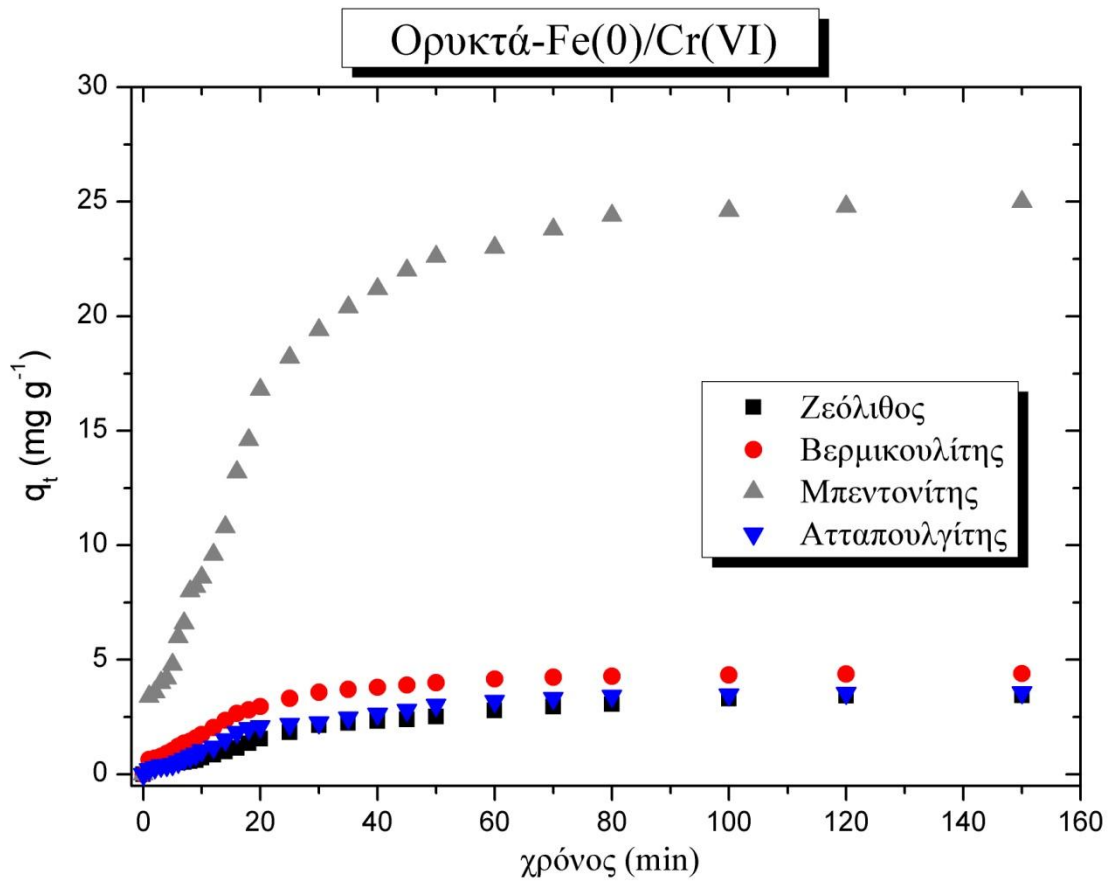
Στον πίνακα 5.17. παρουσιάζονται συνοπτικά οι σταθερές και οι συντελεστές του  $R^2$  που προέκυψαν από την εξέταση των τριών μοντέλων (του μοντέλου της ψευδο-πρώτης τάξης, του μοντέλου της ψευδο-δεύτερης τάξης και του μοντέλου Elovich) κινητικής. Από τη σύγκριση των συντελεστών  $R^2$  του κάθε μοντέλου για δεδομένο ορυκτό κάθε φορά, προκύπτει το μοντέλο της κινητικής που ακολουθεί το σύστημα. Καλύτερη ταύτιση με τα πειραματικά δεδομένα έχει εκείνο το μοντέλο για το οποίο το  $R^2$  τείνει στη μονάδα. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η προσρόφηση των χρωμικών και στα τρία ορυκτά ακολουθεί το μοντέλο Lagergren ψευδο-πρώτης τάξης (Διάγραμμα

5.14.), καθώς το αντίστοιχο  $R^2$  είναι πολύ πιο υψηλό σε σχέση με τα άλλα δύο μοντέλα.

**Πίνακας 5.17.** Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης χρωμικών ανιόντων από το ζεόλιθο, τον βερμικουλίτη, τον μπεντονίτη και τον ατταπουλγίτη ( $pH_{\text{αρχ}}=4$ , δόση ορυκτού= 10g/L εκτός του μπεντονίτη (1g/L),  $C_0=50\text{ppm}$ )

$t_{\text{eq}}$ (min)	Ζεόλιθος $q_t(\text{mg/g})$	Βερμικουλίτης $q_t(\text{mg/g})$	Μπεντονίτης $q_t(\text{mg/g})$	Ατταπουλγίτης $q_t(\text{mg/g})$
0 (τυφλό)	0	0	0	0
1	0,29	0,64	3,4	0,22
2	0,34	0,7	3,6	0,3
3	0,36	0,78	4	0,38
4	0,43	0,92	4,2	0,4
5	0,48	1,04	4,8	0,44
6	0,50	1,22	6	0,54
7	0,52	1,36	6,6	0,66
8	0,57	1,44	8	0,78
9	0,61	1,58	8,2	0,88
10	0,73	1,74	8,6	1,04
12	0,84	2,04	9,6	1,2
14	0,98	2,36	10,8	1,52
16	1,14	2,66	13,2	1,84
18	1,34	2,82	14,6	2
20	1,55	2,96	16,8	2,08
24	1,84	3,32	18,2	2,18
30	2,14	3,58	19,4	2,26
35	2,23	3,7	20,4	2,46
40	2,32	3,81	21,2	2,64
45	2,39	3,9	22	2,8
50	2,51	4,1	22,6	3,02
60	2,78	4,16	23	3,2
70	2,95	4,24	23,8	3,32
80	3,06	4,28	24,4	3,42
100	3,3	4,34	24,6	3,48
120	3,42	4,38	24,8	3,54
150	3,44	4,4	25	3,57



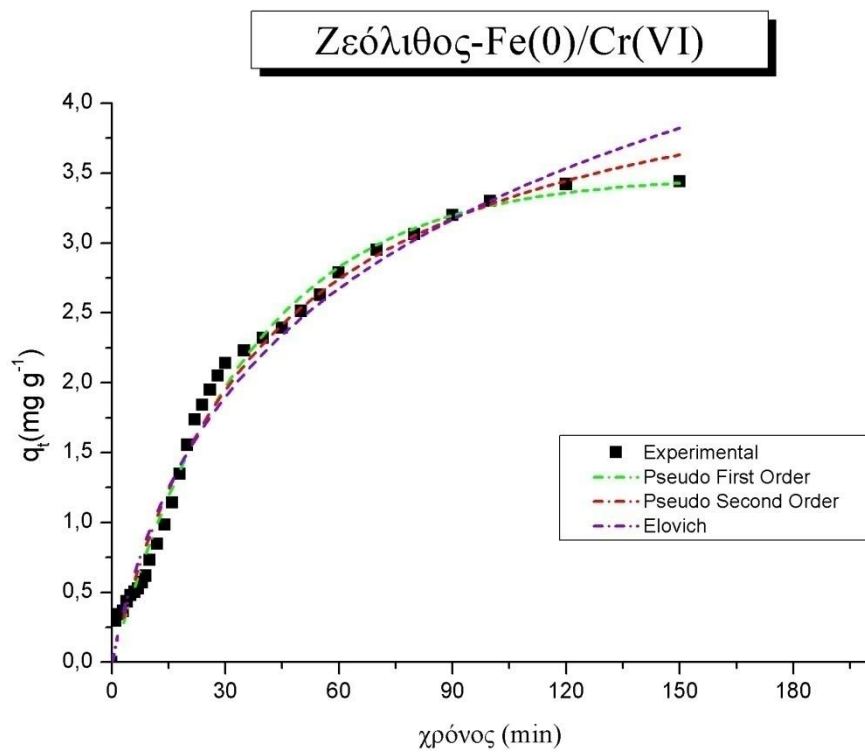


**Διάγραμμα 5.13.** Συγκέντρωση Cr(VI) που προσροφάται στα ορυκτά ζεόλιθο, βερμικουλίτη και ατταπουλγίτη συναρτήσει του χρόνου σε υδατικό διάλυμα ( $C_0=50$  mg/L, pH=4, δόση ορυκτού=10g/L εκτός του μπεντονίτη (1g/L))

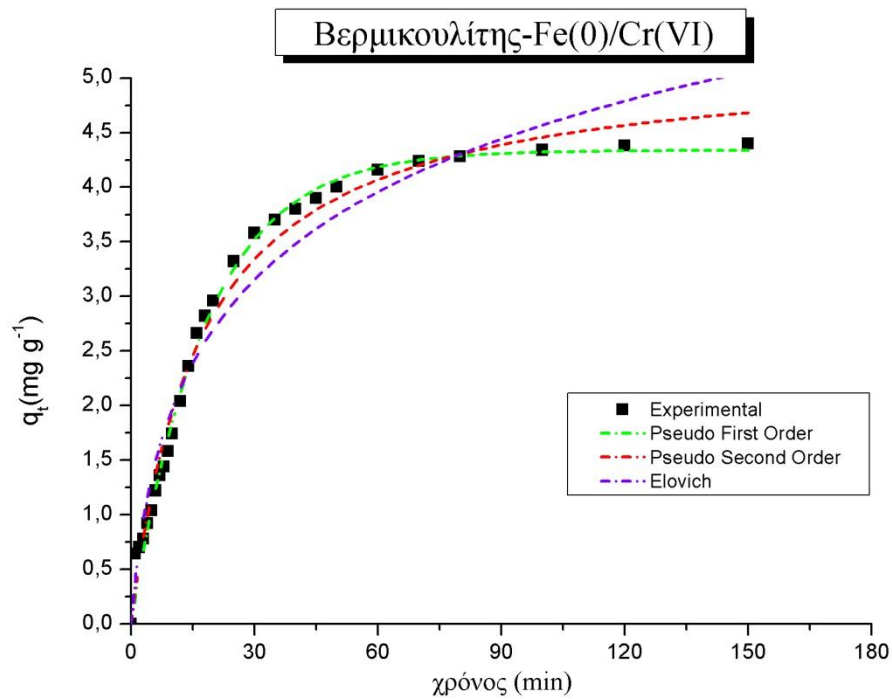
**Πίνακας 5.18.**

Παράμετροι μη γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφιση Cr(VI) στα τροποποιημένα με κατιόντα σιδήρου ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη και περλίτη), σε διάλυμα χρωμικών ( $C_0=100$  mg/L, pH=4, δόση ορυκτού= 10g/L)

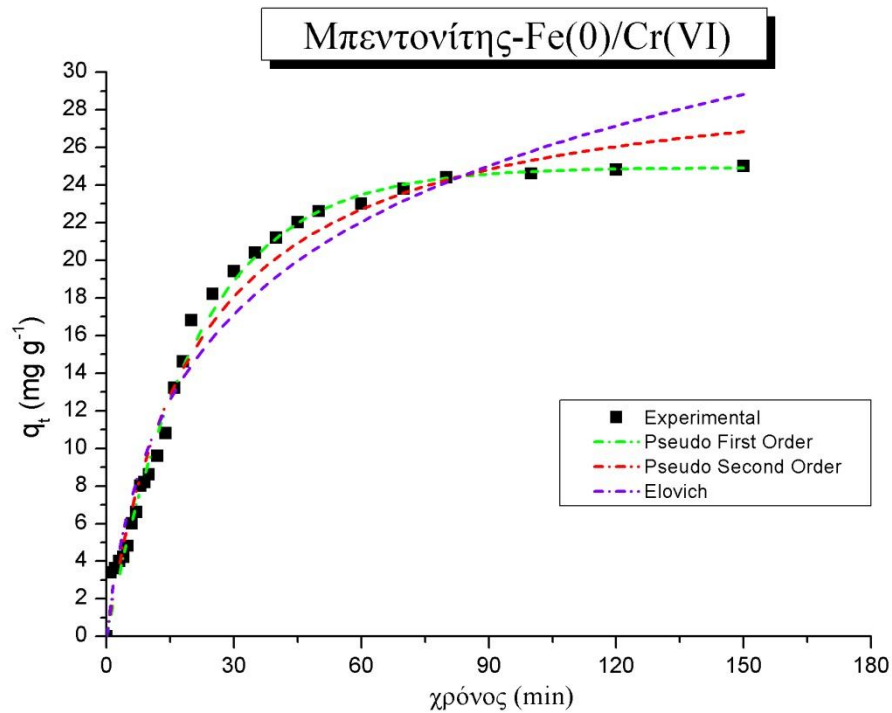
Ορυκτό	Πειραματικό		Πρώτης τάξης			Δεύτερης τάξης				Elovich		
	$q_{e,exp}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$t_{eq}$ (min)	$k_1$ ( $min^{-1}$ )	$q_{e,mod}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$R^2$	$q_{e,mod}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$h_0$ ( $mg\ g^{-1}min^{-1}$ )	$k_2$ ( $g\ mg^{-1}min^{-1}$ )	$R^2$	$\alpha$ ( $mg\ g^{-1}min^{-1}$ )	$\beta'$ ( $g\ mg^{-1}$ )	$R^2$
Ζεόλιθος	3.44	150	0.0278	3.4809	0,9901	4.6298	-	0,0052	0.9869	0.1354	0.7188	0.9776
Βερμικουλίτης	4.4	150	0.0556	4.3381	0.9936	5.206	-	0.0114	0.9857	0.4862	0.8091	0.9579
Μπεντονίτης	25	150	0.0473	24.9341	0.9913	30.5475	-	0,0015	0.9807	2.1208	0.1299	0.9553
Ατταπουλγίτης	3.57	150	0.0364	3.5805	0.9899	4.5542		0.0075	0.9839	0.1989	0.7879	0.9670



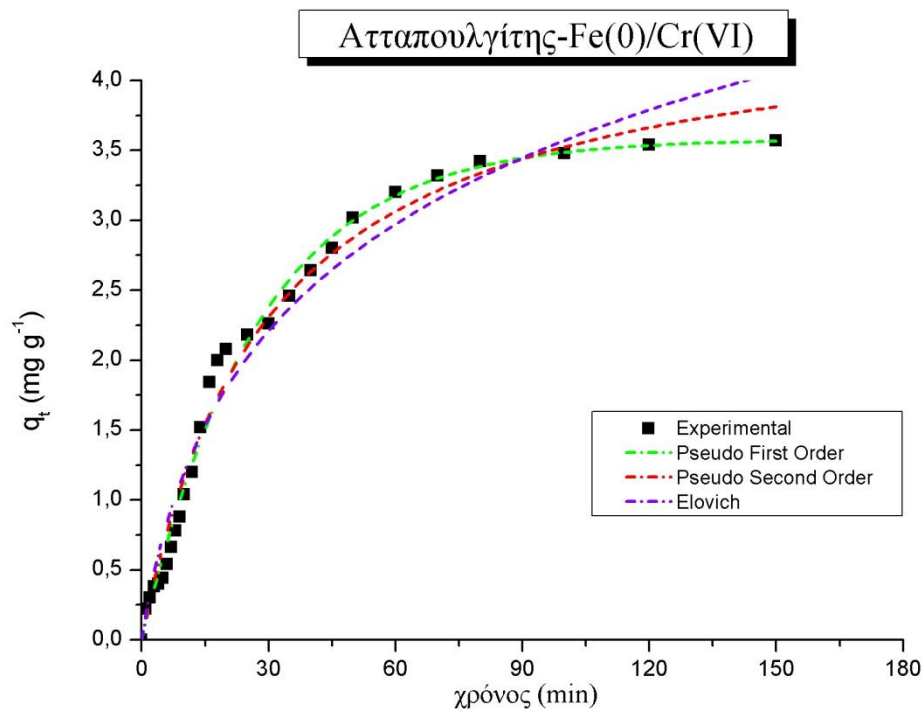
(α) Ζεόλιθος



(β) Βερμικουλίτης



(γ) Μπεντονίτης



(δ) Ατταπουλίτης

**Διάγραμμα 5.14.** Συγκριτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της κινητικής προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων  $HCrO_4^-$ , τα οποία προσροφώνται στα τροποποιημένα με κατιόντα σιδήρου ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και περλίτη), σε υδατικό διάλυμα χρωμικών ( $C_0=100$  mg/L, pH=4, δόση ορυκτού=10g/L) με τα μοντέλα της πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich

## 5.7 Συμπεράσματα-Προτάσεις

Σ αυτό το κεφάλαιο θα προσπαθήσουμε να εξάγουμε κάποια συμπεράσματα για την πορεία των πειραμάτων αυτής της διπλωματικής και την αξιολόγηση των γενικών αποτελεσμάτων.

Σύμφωνα και με τα αποτελέσματα οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η τροποποίηση των ορυκτών με κατιόντα σιδήρου μπορεί να βοηθήσει αποτελεσματικά στην απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων και ιδιαίτερα εξασθενές χρώμιο από υδατικά διαλύματα. Επιπλέον πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι το πολύ χαμηλό της κόστος και τα υψηλά επίπεδα διαθεσιμότητάς των ορυκτών τα οποία σε συνδυασμό με τα επίπεδα απομάκρυνσης που πετυχαίνει το κάνει πολύ ελκυστικό οικονομικά για να χρησιμοποιηθεί ευρέως και από βιομηχανίες που κατά κανόνα παρουσιάζουν ρυπογόνες δραστηριότητες εξασθενούς χρωμίου.

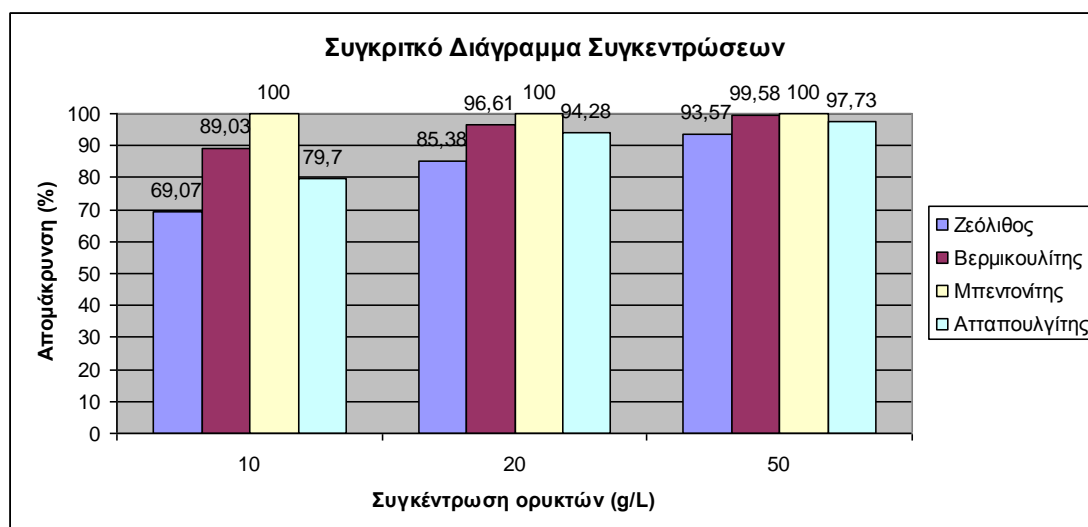
Ειδικότερα για την επίδραση του pH στην απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων παρατηρούμε τα εξής:

- σε υψηλές τιμές pH (6-9) μειώνεται σημαντικά η προσροφητική ικανότητα των τροποποιημένων ορυκτών, ενώ αντίθετα σε χαμηλότερες τιμές έχουμε καλύτερα επίπεδα απομάκρυνσης.
- το καλύτερο pH για να λειτουργήσουν τα ορυκτά είναι το pH=3 όπως φαίνεται από τους πίνακες (5.9 – 5.12)
- στο pH=3 τη καλύτερη απομάκρυνση την εμφανίζει ο βερμικουλίτης (πίνακας 5.10)
- η τιμή του pH είναι αντιστρόφως ανάλογη με τις τιμές της απομάκρυνσης

Το επόμενο κομμάτι που μελετήθηκε ήταν η επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων των ορυκτών στην απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων:

- η απομάκρυνση αυξάνεται όσο μεγαλύτερη είναι η δόση του ορυκτού που προσθέτουμε
- τα επίπεδα απομάκρυνσης για δόση υλικού 50g/L φτάνουν μέχρι και 99%
- ο μπεντονίτης μελετήθηκε σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις ορυκτού της τάξης των 1-5g/L γιατί σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οι μετρήσεις έδειχναν ότι απορροφούσε πλήρως τα χρωμικά ανιόντα
- τα q εμφανίζουν καλύτερες τιμές σε πιο μικρές συγκεντρώσεις ορυκτών

Για πληρέστερη εξαγωγή συμπερασμάτων στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται συγκριτικά οι απομακρύνσεις των χρωμικών ανιόντων των ορυκτών στις διαφορετικές συγκεντρώσεις στις οποίες μελετήθηκαν.



**Διάγραμμα 5.15** Συγκριτικό διάγραμμα συγκεντρώσεων για όλα τα τροποποιημένα υλικά.

Τέλος μελετήθηκε η ταχύτητα με την οποία γίνεται η προσρόφιση των χρωμικών ανιόντων από τα εξεταζόμενα ορυκτά και καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι μακράν του δεύτερου το ορυκτό το οποίο απορροφάει πολύ πιο γρήγορα τα χρωμικά ανιόντα είναι ο μπεντονίτης σύμφωνα και με το διάγραμμα 5.13.

Σύμφωνα και με τα παραπάνω συμπεράσματα προκύπτει ότι το καλύτερο υλικό για την τροποποίηση του με κατιόντα σιδήρου είναι ο μπεντονίτης. Ο μπεντονίτης παρουσιάζει σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις του σε σχέση με τα άλλα ορυκτά πολύ καλύτερες τιμές απομάκρυνσης αλλά και στην περίπτωση της ταχύτητας της απομάκρυνσης των χρωμικών ανιόντων η απόκλιση του σε σχέση με τα άλλα ορυκτά είναι πολύ μεγάλη, αφού σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα φτάνει σε πολύ υψηλές τιμές απομάκρυνσης.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Jacobs, J.A. and Testa, S.M. Overview of Chromium (VI) in the Environment. Background and History, In Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian, C.P., eds (2005) Chromium (VI) Handbook. CRC Press. Ch.1.
2. J. Kotas, Z. Stasicka, "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation", Environmental Pollution 107 (2000), article
3. Π. Πασχαλάκης «Χρήση Φυσικών και Τροποποιημένων Ορυκτών για την Απομάκρυνση Χρωμικών Ανιόντων από Υδατικά Διαλύματα», Διπλωματική Εργασία Ε.Μ.Π.
4. INCHEM, International Programme on Chemical Safety: "ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 61: CHROMIUM" (Geneva 1988).
5. IPCS, WHO, 1988, E. Merian (1991): "Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance", VCH, Weinheim, Germany
6. Christopher Oze, Dennis K. Bird, and Scott Fendorf, Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater, PNAS April 17, 2007 vol. 104 no. 16 6544-6549
7. Kotas J., Stasicka Z, Chromium Occurrence in the Environment and methods of its speciation , Environmental Pollution (2000).
8. Richard C.F., and Bourg A.C.M. (1991), "Aqueous Geochemistry of Chromium: A review", Wat. Res. 25 (7), p. 807 – 816
9. Bartlett R.J. "Chromium Cycling in Soils and Water: Links, Gaps and Methods" Environmental Health Perspectives Vol.92, 17 – 24 (1991)
10. Arnold, Dean E. (2005). "Maya Blue and Palygorskite: A second possible pre-Columbian source". *Ancient Mesoamerica* 16: 51-62. doi:10.1017/S0956536105050078
11. Stasinakis SA, Thomaidis NS, Lekkas TD: "Speciation of chromium in wastewater and sludge by extraction with liquid anion exchanger Amberlite LA-2 and electrothermal atomic absorption spectrometry", AMI Chim Acta, 478:119-127, 2003 ([Abstract](#))
12. Krejpcio Z: "Essentiality of chromium for human nutrition and health", Polish J. of Environ. Studies, 10(6):399-404, 2001 ([αρχείο PDF, 228 KB](#))
13. Environmental Health Perspectives (2000): "Focus: Reflections on Hexavalent Chromium" ([αρχείο PDF 129 KB](#))
14. WHO, International Agency for Research on Cancer (1997): "Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 49: chromium, nickel and welding" ([αρχείο PDF, 81 KB](#))
15. Costa M: "Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans", Crit Rev Toxicol, 27:431-442, 1997 ([Abstract](#))
16. Καλαιτζάκη Αργυρώ «Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών» Μεταπτυχιακή εργασία Ε.Μ.Π
17. Μαργαρίτα Μπεάζη Κατσιώτη, «Ειδικά Κεφάλαια Ανόργανης Χημείας», Ε.Μ.Π. Αθήνα 2007, σελ. 53 -73
18. Μαρίνος Στυλιανού «Απομάκρυνση Βαρέων Μετάλλων από υδατικά διαλύματα με τη χρήση Φυσικών Ορυκτών» Διδακτορική διατριβή Ε.Μ.Π. 2012
19. Gottardi, G. and E. Galli, 1985. Natural Zeolites. SpringerVerlag (ed), Berlin
20. Marcus, B. K. and W. E. Cornier, 1999. Going green with zeolites. Chemical Engineering Progress, June 1999. <http://www.aiche.org>

21. Meier, W.M. and D.H. Olson, 1987. Atlas of zeolite structure types. Butterworths (ed). London
22. Virta, R. L., 1998. Zeolites. *Zeolites*1998: 13.
23. Bish & Boak, 2001; Deer et al, 1992
24. Lagaly G., 1995. Surface and interlayer reactions: bentonites as adsorbents. P 137144
25. TOXICOLOGICAL REVIEW OF HEXAVALENT CHROMIUM» (CAS No. 18540-29-9) - (IRIS), August 1998, U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC
26. Arnold, Dean E. (2005). "Maya Blue and Palygorskite:A second possible pre-Columbian source". *Ancient Mesoamerica* 16: 51-62.[doi:10.1017/S0956536105050078](https://doi.org/10.1017/S0956536105050078)
27. Haude, Mary Elizabeth (1997). "Identification and Classification of Colorants Used During Mexico's Early Colonial Period". *The Book and Paper Group Annual* 16. ISSN 0887-8978
28. Brandhuber P, Frey M., McGuire M.J., Chao PengFei, Seidel C., Amy G., Yoon J., McNeill L., Banerjee K., Low-Level Hexavalent Chromium Treatment Options: Bench Scale Evaluation, IWA Publishing (2005), ISBN: 1 84339 924 5
29. P. Avakian, "(VI) Handbook", Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG), 2005 CRC PRESS
30. Dinesh Mohan, Charles U. Pittman Jr., "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of and hexavalent chromium from water", *Journal of Hazardous Materials B137* (2006), A Review, p. 762811
31. Z.Guangsheng, L.Xingzheng, L.Guangiu, Z.Quanchang, In: Occurrence, Properties and Utilisation of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S.Sherry (editors), Akademiai Kiado, Budapest, pag.529 (1988)
32. Brandhuber P, Frey M., McGuire M.J., Chao PengFei, Seidel C., Amy G., Yoon J., McNeill L., erjee K., "LowLevel Hexavalent Chromium Treatment Options: Bench Scale Evaluation", IWA Publishing (2005), ISBN: 184339 9245.
33. E.R.Allen, D.W.Ming, "In: Natural Zeolites' 93", D.W.Ming, F.A.Mumpton (editors), Brockport, New York, pag.477 (1995)
34. F.A.Mumpton, P.H.Fishman, "The Application of Natural Zeolites in Animal Science and Agriculture", Brockport, New York, Vol 45, No. 5 (1977)
35. Ψαρράς Κωνσταντίνος «Απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα με τη χρήση τροποποιημένων με οργανικές ουσίες φυσικών ορυκτών» Διπλωματική εργασία Ε.Μ.Π. 2012
36. H. Lien, Nanoscale bimetallic particles for dehalogenation of halogenated aliphatic compounds, Unpublished Dissertation, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, 2000
37. H. Lien, W. Zhang, Reactions of chlorinated methanes with nanoscale metal particles in aqueous solutions, *J. Environ. Eng.* 125(11) (1999) 1042–1047
38. H. Lien, W. Zhang, Complete dechlorination of chlorinated ethenes with nanoparticles, *Colloids Surfaces A* 191 (2001) 97–105.
39. W.C. Zhang, Wang, H. Lien, Catalytic reduction of chlorinated hydrocarbons by bimetallic particles, *Catal. Today* 40(4) (1998) 387–395
40. W.-X. Zhang, Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview, *J. Nanopart. Res.* 5 (2003) 323-332.



41. C. Gu, H. Jia, H. Li, B.J. Teppen, S.A. Boyd, Synthesis of highly reactive subnano-sized zero-valent iron using smectite clay templates, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 4258-4263.
42. X.Q. Li, D.W. Elliott, W.X. Zhang, Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 31 (2006) 111–122
43. S. Lee, K. Lee, J. Park, Simultaneous removal of Cd and Cr(VI) using Fe-loaded zeolite, *J. Environ. Eng.-ASCE* 132 (2006) 445–450.
44. G. Du, Z. Li, L. Liaoa, R. Hansonb, S. Leickb, N. Hoepnerb, W.-T. Jianga, Cr(VI) retention and transport through Fe(III)-coated natural zeolite, *J. Hazard. Mater.* 221-222 (2012) 118-123
45. Alidokht et al. 2011; Bowers et al. 1986; Chen et al. 2007, 2008; Dutta et al. 2010; Geng et al. 2009b; Gould 1982; Ozer et al. 1997; Powell and Puls 1997; Qian et al. 2008; Weng et al. 2007; Wu et al. 2009, Gheju 2011(review)
46. Li et al. 2008, Gheju 2011(review)
47. Dos Santos Coelho et al. 2008; Dutta et al. 2010; Gheju and Iovi 2006; Wang et al. 2010
48. Ε. Κάτσου, Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων με τη Χρήση Μεμβρανών, Διδακτορική Διατριβή Ε.Μ.Π., Αθήνα 2011
49. C.W. Cheung, J.F. Porter, G. McKay, Elovich equation and modified second-order equation for adsorption of cadmium ions onto bone char, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75 (2000) 963–970.
50. S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungl. Sv. Vetenskapsakad. Handlingar.* 24 (1898) 1-39.
51. Y.-S. Ho, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reaction, *Scientometrics* 59 (2004) 171-177.
52. E. Katsou, S. Malamis, K. Haralambous, Examination of zinc uptake in a combined system using sludge, minerals and ultrafiltration membranes, *J. Hazard. Mater.* 182 (2010) 27-38
53. C. Gerente, V.K.C. Lee, P.L. Cloirec, G. McKay, Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption - Mechanisms and models review, *Critical Reviews Environ. Sci. Technol.* 37 (2007) 41-127.
54. R.F. El-Bishtawi, A. A.-H. Ali, Sorption kinetics of lead ions by zeolite tuff, *J. Environ. Sci. Health, A* 36(6) (2001) 1055–1072.
55. S.Q. Zhang, W.G. Hou, Adsorption behavior of Pb(II) on montmorillonite, *Colloids Surf. A* 320 (2008) 92-97.
56. M. Rasouli, N. Yaghobi, M. Hafezi, M. Rasouli, Adsorption of divalent lead ions from aqueous solution using low silica nano-zeolite X, *J. Ind. Eng. Chem.* (Article in Press).
57. A. Thanos, E. Katsou, S. Malamis, K. Psarras, E. A. Pavlatou, K.J. Haralambous, Evaluation of modified mineral performance for chromate sorption from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* (Accepted).

58. H. Hong, W.-T. Jiang, X. Zhang, L. Tie, Z. Li, Adsorption of Cr(VI) on STAC-modified rectorite, *Appl. Clay Sci.* 42 (2008) 292-299.
59. P. Zhang, D.M. Avudzeaga, R.S. Bowman, Removal of perchlorate from contaminated waters using surfactant-modified zeolite, *J. Environ. Qual.* 36:1069–1075 (2007).
60. Robert M. Powell, Cynthia J. Paul, Robert W. Puls, The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater, Environmental Research Center (1997)
61. M. Gheju, I. Balcu, Removal of chromium from Cr(VI) wastewaters by reduction with scrap iron and subsequent precipitation of resulted cations, University of Timisoara (2011)
62. J.-F. Lee, J.R. Crum, S.A. Boyd, Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations, *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989) 1365–1372.
63. M. Ghiaci, R. Kia, A. Abbaspur, F. Seyedejn-Azad, Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve, *Sep. Purif. Technol.* 40 (2004) 285–295

## ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A7%CF%81%CF%8E%CE%BC%CE%B9%CE%BF>
2. <http://en.wikipedia.org/wiki/Chromium>
3. [http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm)
4. [http://kapodistriako.uoa.gr/stories/124\\_th\\_01/index.php?m=2](http://kapodistriako.uoa.gr/stories/124_th_01/index.php?m=2)
5. <http://oikosyn.wordpress.com/2009/03/19/o%CE%B9-%CF%80%CE%BF%CE%BB%CE%AF%CF%84%CE%B5%CF%82-%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CF%84%CE%BF%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CE%AE%CF%82-%CE%B1%CF%84%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE%CF%82-%CE%B2%CE%BF%CE%B9%CF%89%CF%84%CE%AF%CE%B1/>
6. Food-Info Net: "Χρώμιο".
7. (α) National Institute of Health: "Hexavalent chromium in drinking water causes cancer in lab animals (NIH News, May 2007). (β) National Toxicology Program: "TOX 72: NTP Report on sodium dichromate dihydrate (CAS No. 7789-120) administered in drinking water to male and female F344/N rats and B6C3F1 mice and male BALB/c and am3-C57BL/6 mice" (NTP Studies Report, Jan. 2007).
8. Wikipedia-Palugorskite
9. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A3%CE%AF%CE%B4%CE%B7%CF%81%CE%BF%CF%82>
10. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9F%CF%81%CF%85%CE%BA%CF%84%CF%8C>
11. [http://thesecretrealtruth.blogspot.com/2012/05/blog-post\\_3014.html](http://thesecretrealtruth.blogspot.com/2012/05/blog-post_3014.html)
12. <http://www.econik.gr/zeolit.php>
13. <http://anakyklwsh.wordpress.com/2011/03/27/%CE%B1%CE%BD%CF%84%CE%B9%CE%BC%CE%B5%CF%84%CF%8E%CF%80%CE%B9%CF%83%CE%B7-%CE%B6%CE%B9%CE%B6%CE%B1%CE%BD%CE%AF%CF%89%CE%BD-%CF%83%CF%84%CE%B7%CE%BD-%CE%B2%CE%B9%CE%BF%CE%BB%CE%BF%CE%B3%CE%B9%CE%BA/>
14. <http://www.supmat.com/download/BASF/Attapulgate%20Final%2011.15.2007.pdf>
15. <http://www.chemistry.wustl.edu/~edudev/LabTutorials/Water/FreshWater/hardness.html>