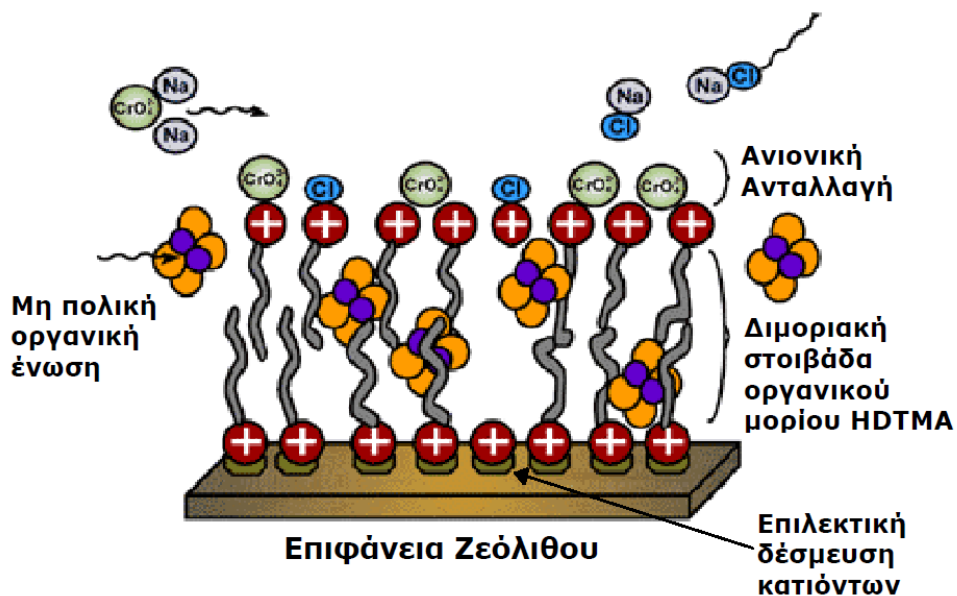




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ 1: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ/

ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



Τίτλος διπλωματικής εργασίας: “Μελέτη της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα και λύματα, με χρήση οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων”

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Αικατερίνη Χαραλάμπους

Ονοματεπώνυμο φοιτητή: Μπακρυνιώτη Ζωίτσα

ΑΘΗΝΑ 2012

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία διεξήχθη στο εργαστήριο Γενικής Χημείας του Τομέα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω τις πιο θερμές μου ευχαριστίες στην Καθηγήτρια κα Αικατερίνη Χαραλάμπους, για την ανάθεση της παρούσας εργασίας, το εμπειριστατωμένο ενδιαφέρον της και τις γνώσεις που μου παρείχε , κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Αναγνωρίζοντας την πολύτιμη βοήθεια και τις ουσιαστικές συμβουλές του υποψήφιου διδάκτορα κ. Αθανάσιο Θάνο, τον ευχαριστώ από καρδιάς για την προθυμία, την ηθική υποστήριξη αλλά και την ουσιαστική του καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής της εργασίας μου. Θερμά ευχαριστώ επίσης το διδάκτορα Συμεών Μαλαμή για την επιστημονική συνδρομή και τη βοήθεια που μου παρείχε.

Επίσης, οφείλω να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Τομέα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος για τη φιλική και δημιουργική ατμόσφαιρα που διαμόρφωσαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μου στο εργαστήριο, καθώς και για τη συνεργασία και συμπαράστασή τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την οικογένειά μου και τους φίλους μου για τη συμπαράσταση, την αγάπη και την ηθική υποστήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το εξασθενές χρώμιο θεωρείται ένα από τα πιο τοξικά μέταλλα στους αποταμιευτές νερού και στα υγρά απόβλητα. Έχει σοβαρές επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον, όσο και σε ζωντανούς οργανισμούς. Μελέτες έχουν αποδείξει πως η έκθεση σε μεγάλες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου μπορεί να προκαλέσει ακόμα και καρκίνο. Συνεπώς, είναι επιτακτική ανάγκη η ανάπτυξη διεργασιών με σκοπό την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου και την εξυγίανση των υγρών αποβλήτων. Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, μελετάται η συμπεριφορά απομάκρυνσης των ανιόντων εξασθενούς χρωμίου, με χρήση φυσικών, οργανικά με HDTMA-Br τροποποιημένων ορυκτών, σε υδατικά διαλύματα, παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων σε αυξανόμενες συγκεντρώσεις. Τα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν είναι ο ζεόλιθος, ο μπεντονίτης, ο ατταπουλιγίτης και ο βερμικουλίτης, και τροποποιήθηκαν με την κατιονική επιφανειοδραστική οργανική ουσία HDTMA-Br. Η μελέτη της απομάκρυνσης πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες pH 4, όπου ευνοείται η προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων, και σε θερμοκρασία 25 °C. Στις συνθήκες αυτές, το εξασθενές χρώμιο εμφανίζεται ως οξυανιόν, με τη μονοσθενή μορφή HCrO_4^- . Τα ανταγωνιστικά ανιόντα που μελετήθηκαν είναι τα φωσφορικά, τα θειικά, τα κυανουούχα, τα ανθρακικά, τα νιτρικά και τα χλωριόντα.

Κάθε διάλυμα προς μέτρηση περιείχε 25ml Cr(VI) 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 0,5 g του εκάστοτε τροποποιημένου ορυκτού και 25ml διαλύματος ανταγωνιστικού ιόντος, με την κατάλληλη αραιώση, ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή συγκέντρωση. Τα φωσφορικά ιόντα στις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων έχουν τη μονοσθενή μορφή H_2PO_4^- , μετρήθηκαν σε 6 αυξανόμενες συγκεντρώσεις έως τα 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ και δεν κρίθηκαν ανταγωνιστικά ως προς την προσρόφηση χρωμικών σε κανένα τροποποιημένο ορυκτό. Τα θειικά ανιόντα εμφανίζονται με τη δισθενή μορφή SO_4^{2-} , παρευρέθηκαν στο διάλυμα σε αυξανόμενες συγκεντρώσεις έως 2000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, και δεν παρουσίασαν ανταγωνιστικότητα σε μεγάλο βαθμό, εκτός της περίπτωσης του τροποποιημένου βερμικουλίτη, όπου υπήρξε αύξηση της απομάκρυνσης των χρωμικών. Τα κυανουούχα ανιόντα έχουν τη μορφή CN^- και η παρουσία τους σε εύρος συγκεντρώσεων 0-20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ δεν επηρέασε αρνητικά την προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων. Τα ανθρακικά ιόντα μελετήθηκαν σε συνθήκες pH 5, όπου τα χρωμικά διατηρούν τη μονοσθενή ανιοντική μορφή τους και τα ανθρακικά βρίσκονται επίσης σε μονοσθενή μορφή HCO_3^- . Σε κλίμακα συγκεντρώσεων 0-800 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, τα ανθρακικά ανιόντα δρουν έντονα ανταγωνιστικά, μειώνοντας το ποσοστό του προσροφημένου χρωμίου στα ορυκτά. Η ανταγωνιστικότητα των νιτρικών ανιόντων NO_3^- , ελέγχθηκε σε 4 αυξανόμενες συγκεντρώσεις, έως τα 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ και η παρουσία τους στο κοινό διάλυμα μείωσε αισθητά την απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων, εκτός της περίπτωσης του τροποποιημένου ζεολίθου. Τέλος, τα χλωριόντα Cl^- , σε εύρος συγκεντρώσεων 0-1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, κρίθηκαν ανταγωνιστικά στον τροποποιημένο ζεόλιθο, μπεντονίτη και ατταπουλιγίτη, εκτός της περίπτωσης του βερμικουλίτη.

Η εργασία αυτή έδειξε πως οργανικώς τροποποιημένα ορυκτα δύνανται να χρησιμοποιηθούν για το καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων, που έχουν μολυνθεί με εξασθενές χρώμιο, αλλά και με άλλες μορφές ανιόντων. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου περιλαμβάνουν το χαμηλό κόστος, τη διαθεσιμότητα των ορυκτών και την απλότητα της λειτουργίας. Ωστόσο περαιτέρω έρευνα πρέπει να πραγματοποιηθεί σχετικά με την αναγέννηση του φορτωμένου ορυκτού με μέταλλο και την τροποποιημένη απόδοση ορυκτών σε πραγματικές ροές αποβλήτων.

ABSTRACT

Hexavalent chromium is considered to be one of the most toxic metals in water recipients and wastewater. Its occurrence have serious consequences for both the environment and in living organisms. Related studies have shown that exposure to high concentrations of hexavalent chromium, can even cause cancer. Therefore, it is imperative to develop processes for the removal of hexavalent chromium and sanitation of wastewater. The purpose of this thesis is the investigation of thw removal of hexavalent chromium by using natural, organic with HDTMA-Br modified minerals in aqueous solutions, in the presence of competing anions in increasing concentrations. The minerals used are zeolite, bentonite, attapulgite and vermiculite, and they were modified using the cationic surfactant HDTMA-Br. The study was conducted in pH conditions 4, where the adsorption of chromate anions is most favored, and at 25 °C. In these conditions, hexavalent chromium occurs as oxyanion in the monovalent form HCrO_4^- . The competing anions studied are phosphates, sulphates, cyanides, carbonates, nitrates and chlorides. Each solution contained 25ml of Cr (VI) solution 50 mg.L^{-1} , 0,5 g of each modified mineral and 25ml solution of the competitive ion, with appropriate dilution to obtain the desired concentration. The phosphate ions in the conditions of our experiments occur in the monovalent form H_2PO_4^- , they competed at 6 increasing concentrations up to 100 mg.L^{-1} and finally, did not compete against the adsorption of chromate, in any modified mineral. The sulfate anions exist in our solution in the form of divalent SO_4^{2-} , attended the solution in increasing concentrations up to 2000 mg.L^{-1} , and proved to be highly competing the adsorption of chromium, except for the case of modified vermiculite, where there was an increase in the chromate removal. The cyanide ions have the form CN^- , and their presence in the solution, in the concentration range $0\text{-}20 \text{ mg.L}^{-1}$, did not adversely affect the adsorption of chromate anions. The competing carbonate ions were studied in pH 5, where the chromates retain their monovalent anionic form and carbonates occur also in the monovalent form HCO_3^- . The range of bicarbonate concentration in the solution was $0\text{-}800 \text{ mg.L}^{-1}$, and they act strongly competitively, reducing the percentage of the adsorbed chromium, in the modified minerals. The competitiveness of the nitrate anions, in the form of NO_3^- , was tested in increasing concentrations, up to 100 mg.L^{-1} and their presence in the solution with the chromate anions, significantly reduced the removal of the latter, except in the case of modified zeolite. Finally, the presence of chloride ions Cl^- , in concentration range $0\text{-}1000 \text{ mg.L}^{-1}$, was considered competing in the cases of modified zeolite, bentonite and attapulgite, except in the case of vermiculite.

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

-ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ-

	σελ.
Ευχαριστίες	i
Περίληψη	ii
Abstract	iv
Περιεχόμενα	v-viii

Α' ΜΕΡΟΣ : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΧΡΩΜΙΟ

1. 1. Ιστορικό	1
1. 2. Εισαγωγή	2
1. 3. Το χρώμιο και η χημεία του	3
1.3.1 Το τρισθενές χρώμιο	7
1.3.2 Το εξασθενές χρώμιο	9
1. 4. Το χρώμιο στο περιβάλλον	11
1.4.1 Το χρώμιο σε ατμοσφαιρικά συστήματα	11
1.4.2 Το χρώμιο σε υδατικά συστήματα	12
1.4.3 Το χρώμιο σε εδαφικά συστήματα	14
1. 5. Οι χρήσεις του χρωμίου	16
1. 6. Οι επιπτώσεις του χρωμίου	16
1. 7. Τεχνολογίες επεξεργασίας του εξασθενούς χρωμίου	21
1. 9. Νομοθετικό πλαίσιο	26
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 1 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	35

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

2. 1. Εισαγωγή	37
2. 2. Ζεόλιθος	39
2.2.1 Κλινοπιλόλιθος	41
2. 3. Βερμικουλίτης	43
2. 4. Ατταπουλγίτης	45
2. 5. Μπεντονίτης	47
2. 6. Τεχνική τροποποίησης των προσροφητικών ορυκτών	50
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 2 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	53

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΑ ΙΟΝΤΑ

3. 1. Φωσφορικά ιόντα	55
3. 2. Θειικά ιόντα	60
3. 3. Κυανουούχα ιόντα	61
3. 4. Ανθρακικά ιόντα	64
3. 5. Νιτρικά ιόντα	68
3. 6. Χλωρικά ιόντα	72
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 3 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	74

Β' ΜΕΡΟΣ : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΟ

4. 1. Υλικά και όργανα	75
4. 2. Προετοιμασία και τροποποίηση ορυκτών	76
4. 3. Προετοιμασία διαλυμάτων	77
4. 4. Πειραματικοί κύκλοι	80

4.4.1 1 ^{ος} πειραματικός κύκλος (μελέτη της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου στα 4 τροποποιημένα ορυκτά, παρουσία φωσφορικών ιόντων) ...	81
4.4.2 2 ^{ος} πειραματικός κύκλος (μελέτη της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου στα 4 τροποποιημένα ορυκτά, παρουσία θειικών ιόντων)	82
4.4.3 3 ^{ος} πειραματικός κύκλος (μελέτη της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου στα 4 τροποποιημένα ορυκτά, παρουσία κυανουόχων ιόντων) ...	82
4.4.4 4 ^{ος} πειραματικός κύκλος (μελέτη της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου στα 4 τροποποιημένα ορυκτά, παρουσία ανθρακικών ιόντων) ...	83
4.4.5 5 ^{ος} πειραματικός κύκλος (μελέτη της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου στα 4 τροποποιημένα ορυκτά, παρουσία νιτρικών ιόντων)	84
4.4.6 6 ^{ος} πειραματικός κύκλος (μελέτη της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου στα 4 τροποποιημένα ορυκτά, παρουσία χλωρικών ιόντων)	84
4.4.7 7 ^{ος} πειραματικός κύκλος (μελέτη της κινητικής προσρόφησης των χρωμικών ιόντων στα 4 τροποποιημένα ορυκτά)	85
4. 5. Παρατηρήσεις	85
4. 6. Χαρακτηρισμός υλικών	86
4.6.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) ...	87
4.6.2 Ζήτα δυναμικό (zeta-potential)	87
4. 7. Ταυτοποιήσεις λυμάτων	88
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 4 ^{ΟΥ} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	90

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^Ο : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5. 1. Μελέτη της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου στα τροποποιημένα ορυκτά, παρουσία φωσφορικών ιόντων	91
5. 2. Μελέτη της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου στα τροποποιημένα ορυκτά, παρουσία θειικών ιόντων	101
5. 3. Μελέτη της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου στα τροποποιημένα ορυκτά, παρουσία κυανουόχων ιόντων	111
5. 4. Μελέτη της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου στα τροποποιημένα ορυκτά, παρουσία ανθρακικών ιόντων	120

5. 5. Μελέτη της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου στα τροποποιημένα ορυκτά, παρουσία νιτρικών ιόντων	127
5. 6. Μελέτη της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου στα τροποποιημένα ορυκτά, παρουσία χλωρικών ιόντων	137
5. 7. Μελέτη κινητικής της προσρόφησης χρωμικών ιόντων, παρουσία λύματος πρωτοβάθμιας βαθμίδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων	144
5. 8. Χαρακτηρισμός υλικών	148
5.8.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) ...	148
5.8.2 Ζήτα δυναμικό (zeta-potential)	149
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 5 ^{ΟΥ} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	151

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^Ο : ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6. 1. Συμπεράσματα	154
6. 2. Βιομηχανική εφαρμογή	155
6. 3. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	156

ΜΕΡΟΣ Α΄ : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ

Στο πρώτο κεφάλαιο, αναπτύσσεται και εξετάζεται η χημεία του χρωμίου, οι χρήσεις του και οι επιπτώσεις εμφάνισης του σε συστήματα του περιβάλλοντος, καθώς και η ισχύουσα νομοθεσία.

1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΟ

Το 1761, ένα πορτοκαλί-κόκκινο ορυκτό ανακαλύφθηκε στα ορυχεία Beresof στα Ουράλια Όρη, από τον Johann Gottlob Lehmann, το οποίο ονομάστηκε «κόκκινος μόλυβδος της Σιβηρίας». Αρχικά αναγνωρίστηκε ως ένωση μολύβδου με βασικά συστατικά το σελήνιο και τον σίδηρο, όμως στην πορεία επανεξετάστηκε και το μέταλλο τελικά ήταν κροκοΐτης (χρωμικός μόλυβδος) με χημικό τύπο $PbCrO_4$. Το 1770, ο Peter Simon Pallas σε συνεργασία με τον Lehmann ανακάλυψαν πως από το ορυκτό αυτό μπορούσαν να παρασκευάσουν με κονιορτοποίηση μια φωτεινή κίτρινη χρωστική ουσία. Έτσι, η χρήση του κόκκινου μολύβδου της Σιβηρίας χρησιμοποιήθηκε ευρέως ως χρωστική ουσία.

Έπειτα από κάποια χρόνια, το 1797 ο γάλλος χημικός Louis-Nicolas Vauquelin, λαμβάνοντας δείγματα μεταλλεύματος κροκοΐτη, παρήγαγε οξείδιο του χρωμίου (CrO_3), αναμειγνύοντας κροκοΐτη με υδροχλωρικό οξύ. Έτσι παρήχθη για πρώτη φορά ένα νέο στοιχείο, το οποίο το ονόμασε chromium από την ελληνική λέξη «χρώμα», επειδή όλες οι ενώσεις του έχουν έντονα, διαφορετικά και μοναδικά χρώματα.^{[1][2]}

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

Κατά τη διάρκεια του 1800, λόγω της χρωστικής ικανότητας του χρωμίου, το χρώμιο χρησιμοποιήθηκε κυρίως ως συστατικό χρωμάτων, με κύρια πηγή αρχικά αποθέματα από τη Ρωσία. Το 1827, ένα μεγαλύτερο απόθεμα χρωμίτη ανακαλύφθηκε στην πολιτεία του Μέριλαντ, στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, καθιστώντας τις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής τον μεγαλύτερο παραγωγό προϊόντων χρωμίου. Στην πορεία σημαντικά αποθέματα χρωμίου βρέθηκαν κοντά στην Προύσα της Τουρκίας, ενώ το 1906 άρχισε η εξόρυξη $FeCrO_4$ στην Ινδία και στη Νότιο Αφρική. Το χρώμιο βρήκε

εφαρμογή στην βυρσοδεψία και στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών, πέρα από την εφαρμογή του ως χρωστική ουσία. Από το 1920, όπου και αναπτύχθηκαν οι επιμεταλλώσεις και η διεργασία της ηλεκτραπόθεσης το χρώμιο έχει βρει ευρεία εφαρμογή στις διεργασίες αυτές.^[2]

1.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το χρώμιο ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων, μάλιστα σε αυτά που ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις θεωρούνται τοξικά και άκρως επιβλαβή για τον ανθρώπινο οργανισμό και το περιβάλλον. Συναντάται φυσικά σε ορυκτά καταμελημένα στο φλοιό της γης, σε πετρώματα, στο έδαφος αλλά ακόμα και σε ζώα και ανθρώπους, καθώς το βιολογικά ενεργό χρώμιο είναι απαραίτητο για το μεταβολισμό της γλυκόζης.

Οι δύο κυριότερες μορφές που συναντώνται είναι το τρισθενές χρώμιο Cr(III) και το εξασθενές χρώμιο Cr(VI), οι δύο σταθερότερες καταστάσεις οξειδωσης του, οι οποίες θα αναλυθούν εκτενέστερα προσεχώς. Όμως υπάρχει και σε άλλες μορφές όπως το δισθενές και το στοιχειακό χρώμιο, που συναντώνται στο φυσικό περιβάλλον σπάνια, λόγω της ασταθούς κατάστασής τους. Το Cr(VI) είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς Cr(III) όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη, στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς. Είναι κυρίως αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας και βιομηχανικής ρύπανσης, (καύση ανθράκων ή πετρελαίου, παραγωγή χάλυβα, ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, βυρσοδεψία, επεξεργασία ξυλείας, παραγωγή τσιμέντου κ.ά.) και αποτελεί σημαντική απειλή για το περιβάλλον.

Εκτός όμως από τις βιομηχανικές πηγές ρύπανσης υπάρχουν και φυσικές πηγές εξασθενούς χρωμίου όπως είναι τα σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα και οι οφιόλιθοι.

Καθίσταται επιτακτική ανάγκη μελέτης της χημείας και συμπεριφοράς του χρωμίου, καθώς οι τοξικές μορφές του χρησιμοποιούνται σε πολυάριθμους κλάδους της σημερινής βιομηχανίας. Λόγω κακής διαχείρισης των βιομηχανικών αποβλήτων και μη ορθών επιλογών και συνείδησης όσον αφορά τις συνέπειες της παρουσίας χρωμίου, και ειδικότερα του εξασθενούς χρωμίου, υπάρχει σε μεγάλο βαθμό ρύπανση του εδάφους, των υπογείων και επιφανειακών νερών. Η παρουσία του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον μπορεί να οφείλεται σε γεωλογικούς σχηματισμούς, αλλά η επιβάρυνση του περιβάλλοντος με χρώμιο οφείλεται κυρίως σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, έχοντας αποτελέσει αντικείμενο ερευνητικών μελετών και μεγάλων νομικών διαμαχών.^{[2][3]}

Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) επίσης ασκεί τοξική δράση στα βιολογικά συστήματα και έχει χαρακτηριστεί ως πιθανό καρκινογόνο. Η επαφή ενός οργανισμού με ορισμένη ποσότητα εξασθενούς χρωμίου μπορεί να προκαλέσει δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία αν και υπάρχουν αδυναμίες και ασάφειες στις υπάρχουσες επιδημιολογικές

μελέτες και δεν είναι πλήρως τεκμηριωμένο ότι τα επίπεδα χρωμίου που έχουν προσδιοριστεί στα νερά μπορούν να προκαλέσουν την εμφάνιση καρκίνου.

Στο παρόν κεφάλαιο αναφέρεται η χημεία του χρωμίου, οι χρήσεις του, οι συνέπειες στο περιβάλλον καθώς και η αντίστοιχη νομοθεσία.

1.3 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΚΑΙ Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ

Το χημικό στοιχείο χρώμιο συμβολίζεται με Cr , έχει ατομικό αριθμό 24 και ανήκει στην έκτη ομάδα των στοιχείων μετάπτωσης (ομάδα 6B του περιοδικού πίνακα). Έχει ηλεκτρονιακή δομή της μορφής $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$, λόγω της αρχής ελαχίστης ενέργειας στη διαμόρφωση του high spin. Το χρώμιο εμφανίζει μια ευρεία ποικιλία πιθανών καταστάσεων οξειδωσης. Οι πιο κοινές από αυτές είναι +2, +3 και +6, με την +3 να είναι η πλέον σταθερή, δηλαδή με μορφή:

- δισθενούς χρωμίου , το οποίο είναι ισχυρό αναγωγικό και ασταθές παρουσία οξυγόνου
- τρισθενούς χρωμίου , οι πλέον σταθερές ενώσεις του χρωμίου
- εξασθενούς χρωμίου , σε χρωμικά και διχρωμικά άλατα, τα οποία είναι σταθερές ενώσεις αλλά και σχετικώς ισχυρά οξειδωτικά.

Οι +1, +4 και +5 καταστάσεις είναι σπάνιες, όπου το Cr(IV) και το Cr(V) είναι ασταθείς μορφές που μεσολαβούν στις αντιδράσεις και στις καταστάσεις οξειδωσης του τρισθενούς χρωμίου Cr(III).^[2]

Οι ιδιότητές του, φυσικές και χημικές, αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1.1: φυσικές και χημικές ιδιότητες του χρωμίου

Ατομικός αριθμός	24
Μαζικός αριθμός	52
Ατομικό βάρος	51,996 g·mol ⁻¹
Ομάδα, περίοδος, τομέας	6, 4, d
Φάση	Στερεή
Πυκνότητα (στους 20 °C)	7,19 g·cm ⁻³
Πυκνότητα υγρού (στο σημείο τήξης)	6,3 g·cm ⁻³
Σημείο τήξης	2180 K, 1907 °C, 3465 °F
Ατομική Ακτίνα	0,185 nm
Ομοιοπολική ακτίνα	0,118 nm
Ακτίνα Vanderwaals	0,127 nm
Ακτίνα ιονισμού	0,0623 nm
Ατομικός όγκος	7,23 cm ³ ·mol ⁻¹

Το χρώμιο είναι ένα στοιχειακό μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης στους 1857 °C και θερμοκρασία βρασμού 2672 °C. Σε κανονικές συνθήκες (20 – 25°C) είναι άοσμο, λαμπερό, ανθεκτικό στη διάβρωση και σκληρό με ασημί χρώμα που, όταν γυαλίζεται,

δίνει μια όμορφη μεταλλική λάμψη. Γι' αυτό η βιομηχανία το χρησιμοποιεί για την παρασκευή εντυπωσιακών μεταλλικών αντικειμένων. Οι ενώσεις του είναι συνήθως τοξικές. Επίσης, είναι αξιοσημείωτο για τις μαγνητικές του ιδιότητες: είναι το μόνο στερεό στοιχείο που μπορεί, όταν βρίσκεται στη φύση σαν στοιχείο και όχι σε ενώσεις, να μην έλκεται μαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου (ή χαμηλότερη). Πάνω από τους 38°C έρχεται σε παραμαγνητική κατάσταση.^{[1][3][6]}

Οι ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες του χρωμίου παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1.2: ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες του χρωμίου^[1]

Αριθμοί οξειδωσης	6,5,4,3,2,1,-1,-2
Ισότοπα	6 *
Ηλεκτραρνητικότητα (κλίμακα Pauling)	1,66
Απόλυτη Ηλεκτραρνητικότητα (eV)	3,72
Δυναμικό	- 0,71 V (Cr ³⁺ /Cr)
Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση	[Ar]3d ⁵ 4s ¹
Ηλεκτρόνια ανά στοιβάδα	2,8,13,1
Ενέργειες Ιονισμού	1 ^{ου} : 652.9 kJ·mol ⁻¹
	2 ^{ου} : 1590.6 kJ·mol ⁻¹
	3 ^{ου} : 2987 kJ·mol ⁻¹
Σημείο βρασμού	2944 K, 2671 °C, 4840 °F
Θερμότητα τήξης	21,0 kJ·mol ⁻¹
Θερμότητα εξάτμισης	339,5 kJ·mol ⁻¹
Ειδική Θερμοχωρητικότητα(στους 25°C)	23,35 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹

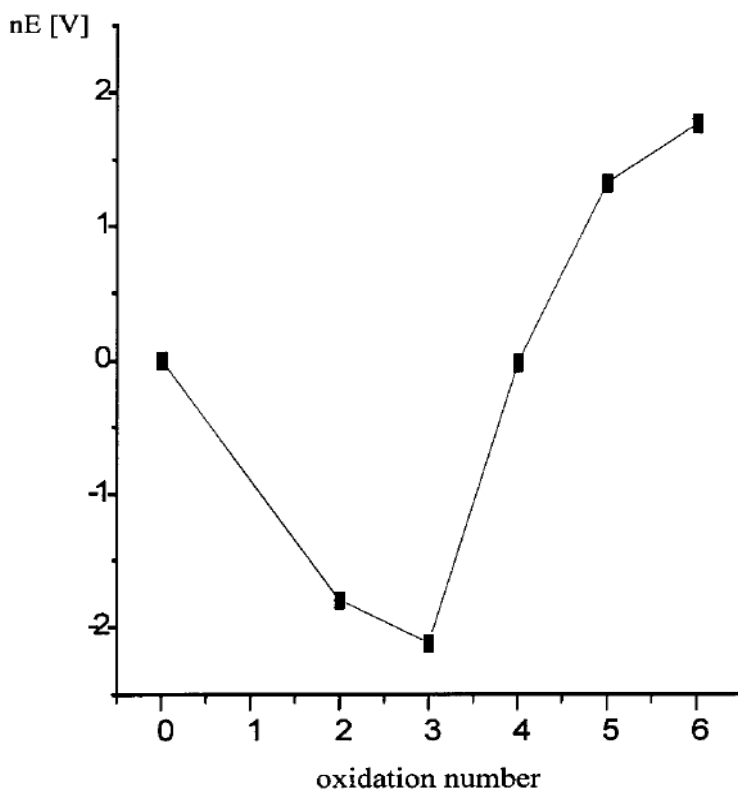
Έως σήμερα υπάρχουν 26 γνωστά ισότοπα χρωμίου (σταθερά και ραδιενεργά). Το χρώμιο που προκύπτει φυσιολογικά αποτελείται από 3 σταθερά ισότοπα: το ⁵²Cr, το ⁵³Cr και το ⁵⁴Cr με το πρώτο από τα τρία να υπερισχύει σε ποσοστό ισοτοπικής αναλογίας από τα άλλα δύο (83,789%). Από τα ραδιενεργά, το ⁵⁰Cr έχει διάρκεια ημιζωής παραπάνω από 1,8·10¹⁷ χρόνια και μπορεί να θεωρηθεί σχεδόν σταθερό και το ⁵¹Cr με διάρκεια ημιζωής 27,7 μέρες. Όλα τα υπόλοιπα ισότοπα έχουν διάρκεια ημιζωής μικρότερη από 24 ώρες και η πλειοψηφία αυτών έχει διάρκεια ημιζωής μικρότερη του ενός λεπτού.^{[3][6]}



Εικόνα 1.3.1: κρύσταλλοι χρωμίου ^[1]

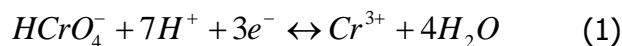
Από τις διάφορες μορφές οξείδωσης του χρωμίου, το Cr(III) είναι το σταθερότερο (Εικόνα 1.3.2) και για την μετατροπή του σε χαμηλότερες ή υψηλότερες καταστάσεις οξείδωσης απαιτείται σημαντική ενέργεια. ^[2]

Το αρνητικό πρότυπο δυναμικό (E^0) του μέταλλο-ιονικού ζεύγους Cr(III)/Cr(II) δηλώνει ότι Cr(II) οξειδώνεται εύκολα σε Cr (III), και ότι τα είδη Cr (II) είναι σταθερά μόνο σε περίπτωση απουσίας οποιουδήποτε οξειδωτικού (αναερόβιες συνθήκες).



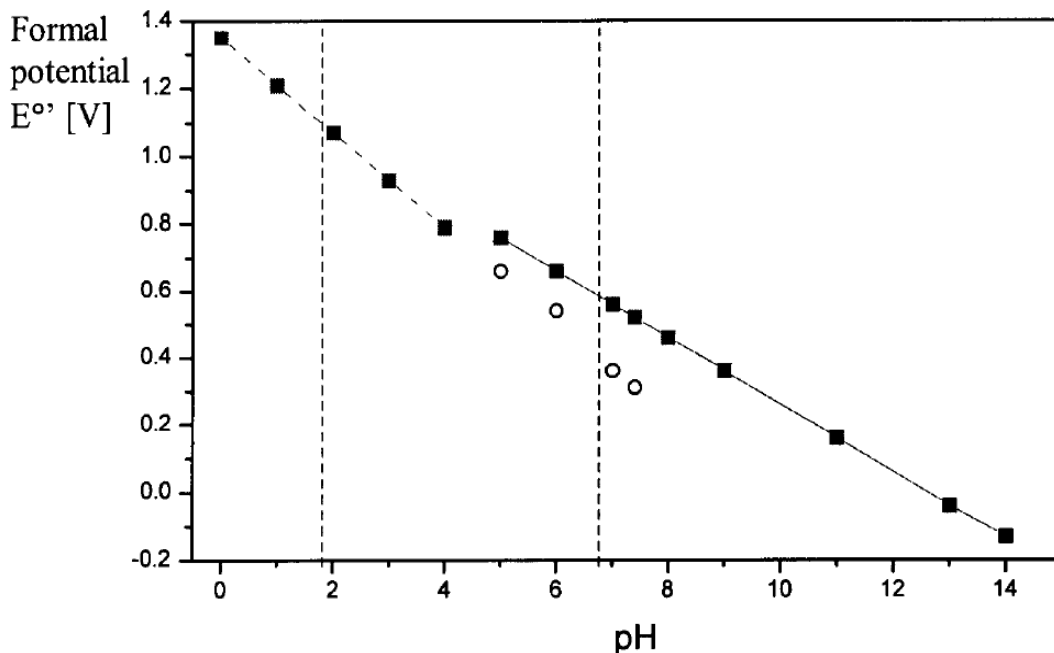
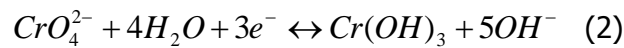
Εικόνα 1.3.2: Διάγραμμα Frost για τα είδη χρωμίου (Cr) σε όξινο διάλυμα

Το Cr(VI) σε όξινα διαλύματα παρουσιάζει ένα πολύ υψηλό θετικό οξειδοαναγωγικό δυναμικό, γεγονός το οποίο δείχνει ότι είναι ισχυρό οξειδωτικό και ασταθές παρουσία των δοτών ηλεκτρονίων. Η αναγωγή του $HCrO_4^-$ συνοδεύεται με κατανάλωση H^+ , σύμφωνα με την αντίδραση 1.



Με τη μείωση της οξύτητας μειώνεται και το κανονικό δυναμικό όπως απεικονίζεται στην εικόνα 1.3.3.

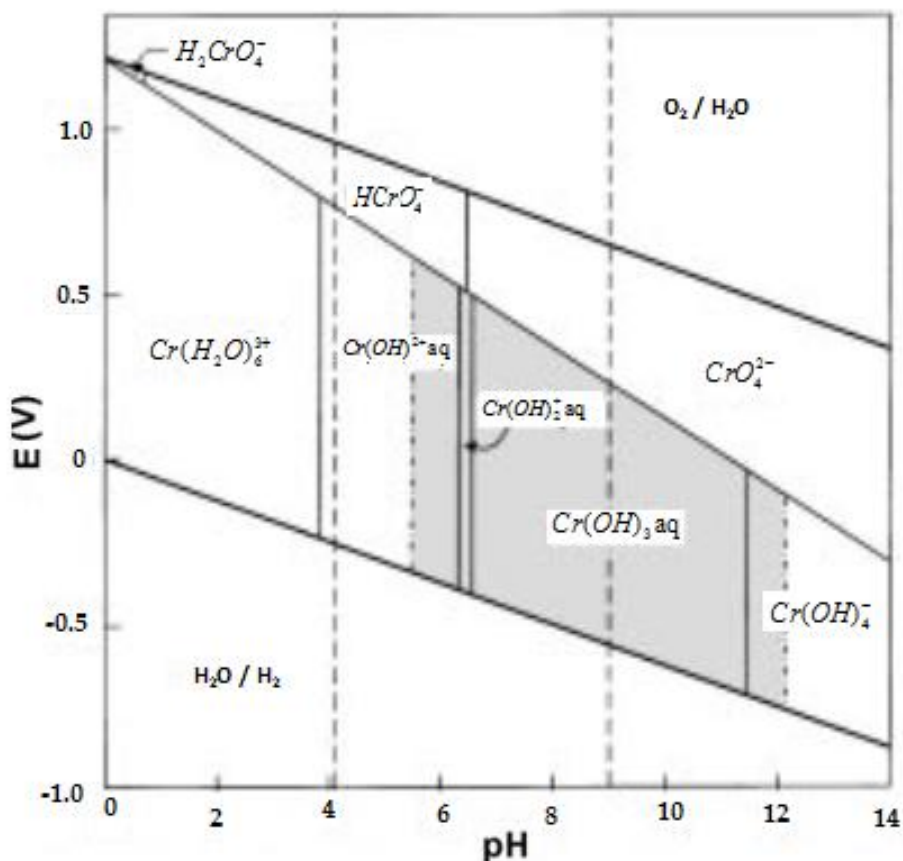
Σε πιο αλκαλικά διαλύματα η αναγωγή των CrO_4^{2-} δημιουργεί OH^- σύμφωνα με την αντίδραση



Εικόνα 1.3.3: Εξάρτηση του οξειδωτικού δυναμικού του Cr(VI) από το pH όπως υπολογίζεται από τη σχέση 1 (διακεκομμένη γραμμή) και από τη σχέση 2 (συνεχόμενη γραμμή). Οι ανοικτοί κύκλοι επεξηγούν την επίδραση της υδρόλυσης του $\text{Cr}(\text{OH})_3$ που παράγει το $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ (aq) και το $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (aq). Οι κάθετες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα όρια pH στα φυσικά νερά.

Αυτό καθιστά ασταθές το Cr(III) σε σχέση με την οξειδωτική κατάσταση του Cr(VI) και οδηγεί στη μείωση του δυναμικού με αύξηση της βασικότητας (περιοχή $\text{pH} > 4$, εικόνα 1.3.3). Στην πραγματικότητα η κλίση της ευθείας του E συναρτήσει του pH, στις ελαφρώς όξινες και ελαφρώς αλκαλικές περιοχές, είναι εντονότερη από ότι προκύπτει από την εξίσωση λόγω της παραγωγής των δι- και μόνο- υδροξο συμπλόκων, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ (aq) και $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (aq), αντί του σχηματισμού $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (aq) (Ανοιχτοί κύκλοι στην εικόνα 1.3.3)

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



Εικόνα 1.3.4: Διάγραμμα Pourbaix για το Cr^[2]

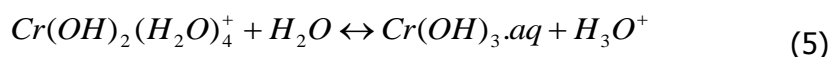
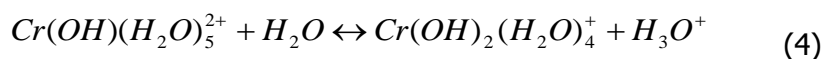
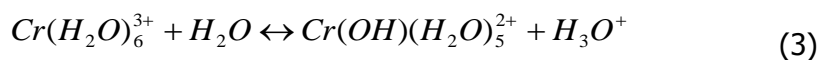
Η παρουσίαση των συνθηκών του pH και του δυναμικού οξειδωσης, σύμφωνα με τις οποίες κάθε χημικό είδος είναι θερμοδυναμικά σταθερό, γίνεται με τη βοήθεια του διαγράμματος Pourbaix (εικόνα 1.3.4). Ένα τέτοιο διάγραμμα για το Cr σε αραιά υδατικά διαλύματα, παρουσία αέρα και απουσία οποιουδήποτε συμπλοκοποιητικού μέσου, εκτός από το H₂O ή το OH⁻, φαίνεται στην εικόνα 1.3.4. Αυτή η προσέγγιση, ωστόσο, δεν λαμβάνει υπόψη τους κινητικούς περιορισμούς και έτσι όταν το Cr εισάγεται ή υπάρχει στο φυσικό περιβάλλον η πραγματική του χημική μορφή, μπορεί να εμφανίζεται διαφορετική από αυτή που παρουσιάζεται στο διάγραμμα.^[3]

1.3.1 ΤΡΙΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ

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

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

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



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

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



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

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

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

Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους Cr (VI) / Cr (III) είναι αρκετά υψηλό, έτσι ώστε δεν υπάρχουν πολλά οξειδωτικά στα φυσικά συστήματα, που μπορούν να οξειδώσουν το Cr (III) σε Cr (VI). Η οξειδωση του Cr (III) από το διαλυμένο οξυγόνο, χωρίς τη μεσολάβηση οποιονδήποτε ενδιάμεσων ειδών, έχει αναφερθεί ως αμελητέα, ενώ η διαμεσολάβηση οξειδίων του μαγγανίου, βρέθηκε να είναι αποτελεσματικός τρόπος οξειδωσης σε περιβαλλοντικά συστήματα. ^[2]

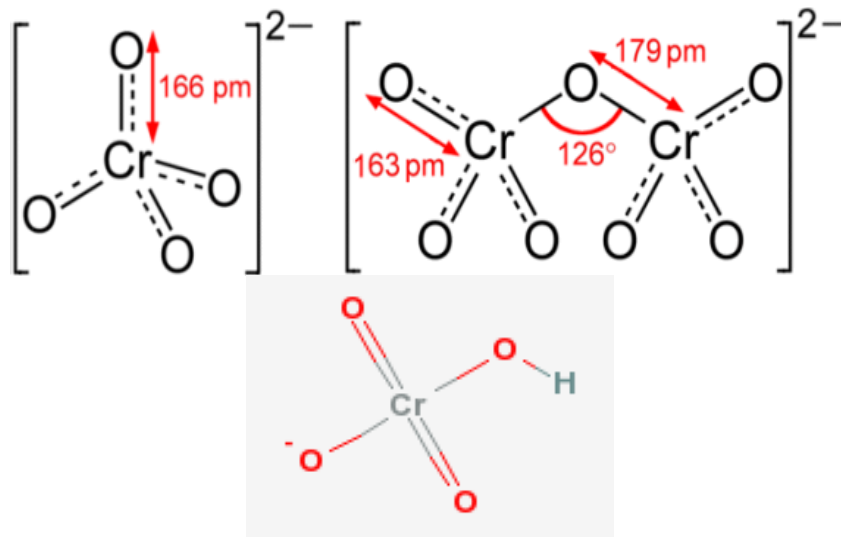
1.3.2 ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ

Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI) είναι η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου και στη φύση συναντάται στο σπάνιο ορυκτό κροκοϊτή (PbCrO_4). Γενικότερα όμως όπου συναντάται είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας.



Εικόνα 1.3.5 : κροκοϊτης (PbCrO_4).

Το Cr(VI) απαντάται ως χρωμικό ανιόν $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$ ή ως διχρωμικό ανιόν $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, όπως φαίνεται στην εικόνα:



Εικόνα 1.3.6: (από αριστερά προς τα δεξιά) χρωμικό CrO_4^{2-} , διχρωμικό $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ και υδροχρωμικό HCrO_4^- (κάτω εικόνα)^{[6][9]}

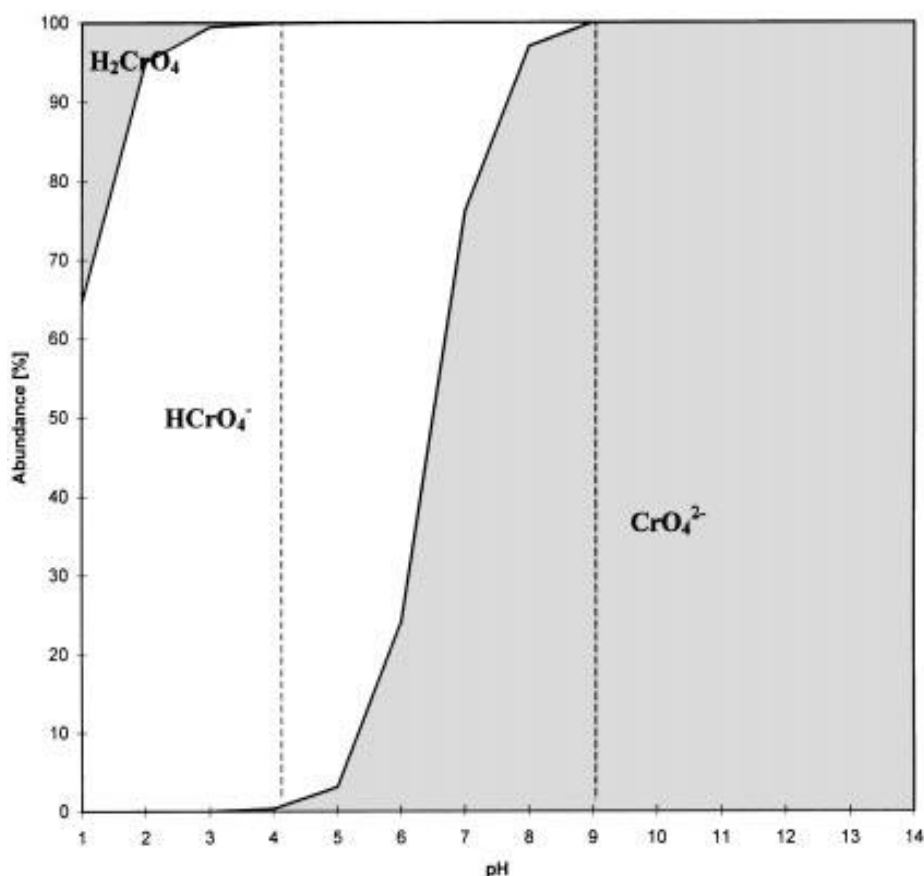
Οι μορφές αυτές είναι διαλυτές στο νερό και ο σχηματισμός κάθε μιας εξαρτάται από το pH και από συνολική συγκέντρωση του Cr (VI). Η εξάρτηση από το pH φαίνεται στην Εικόνα 1.3.7.

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



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

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



Εικόνα 1.3.7: Διάγραμμα κατανομής των ειδών του Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης $10^{-6} M$ σε Cr (VI) και σε τιμές pH 1 - 14. Οι διακεκομμένες, κάθετες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα όρια του pH των φυσικών υδάτων. [3]

Εντός των φυσιολογικών ορίων του pH σε φυσικά ύδατα τα ιόντα CrO_4^{2-} , $HCrO_4^-$ και $Cr_2O_7^{2-}$ είναι οι μορφές που αναμένονται. Αυτές οι μορφές αποτελούν πολλές ενώσεις του Cr(VI), οι οποίες είναι αρκετά διαλυτές και, επομένως, εμφανίζουν κινητικότητα στο περιβάλλον. Ωστόσο, τα οξυανιόντα του Cr(VI) μπορεί εύκολα να μειωθούν καθώς μπορούν να μετατραπούν στις τρισθενείς μορφές από δότες ηλεκτρονίων, όπως η οργανική ύλη ή άλλα ανηγμένα ανόργανα είδη, τα οποία υπάρχουν στο έδαφος, το νερό και την ατμόσφαιρα. [3]

1.4 ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ Cr ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Το χρώμιο είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση με φυσική αφθονία στο φλοιό της Γης. Σχεδόν όλο το χρώμιο στη φύση βρίσκεται ως τρισθενές χρώμιο, Cr(III). Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), που συναντάται στο περιβάλλον, είναι σχεδόν αποκλειστικά ανθρωπογενές (προέρχεται από δραστηριότητες του ανθρώπου). Διάφορες βιομηχανίες εκπέμπουν στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος πλήθος ενώσεων του Cr(VI). Το Cr(VI) είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς Cr(III), όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς.^{[4][6]}

1.4.1 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Στον αέρα το Cr βρίσκεται σε συγκεντρώσεις $< 0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές, οι οποίες αντιπροσωπεύουν το 60 - 70%, καθώς και από φυσικές πηγές, που αντιπροσωπεύουν το 30 - 40%.

Οι κύριες ανθρωπίνες δραστηριότητες που συμβάλλουν στην αύξηση του χρωμίου στην ατμόσφαιρα είναι:

- ✓ οι μεταλλουργικές βιομηχανίες,
- ✓ η παραγωγή πυρίμαχων τούβλων,
- ✓ ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση,
- ✓ η καύση των καυσίμων,
- ✓ η παραγωγή των χημικών ουσιών χρωμίου, κυρίως χρωμικών και διχρωμικών αλάτων,
- ✓ η παραγωγή χρωστικών ουσιών,
- ✓ οι βιομηχανίες τσιμέντου,
- ✓ η καύση των απορριμμάτων και ιλύος,

Οι κύριες φυσικές πηγές είναι οι ηφαιστειακές εκρήξεις και η διάβρωση του εδάφους και των πετρωμάτων. Άλλες φυσικές πηγές όπως τα αιωρούμενα σωματίδια θαλάσσιων αλάτων και ο καπνός από τις πυρκαγιές δασών δεν φαίνεται να είναι και τόσο σημαντικές πηγές του χρωμίου.

Οι μέσες τιμές των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων αυτού του μετάλλου κυμαίνονται από $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ στις αγροτικές περιοχές, έως $10 \text{ ng}/\text{m}^3$ σε ρυπασμένες αστικές περιοχές. Το χρώμιο σχηματίζει συνήθως ιοντικές ενώσεις, των οποίων οι πιέσεις των ατμών τους θα μπορούσαν να αγνοηθούν και να θεωρηθεί ότι τα αεριώδη είδη χρωμίου δεν υπάρχουν στις περιβαλλοντικές ατμοσφαιρικές θερμοκρασίες και το χρώμιο είναι παρόν στην ατμόσφαιρα υπό μορφή μορίων και σταγονιδίων αέρα.

Τα σωματίδια χρωμίου που εκπέμπονται από διάφορες πηγές διαφέρουν σημαντικά ως προς το μέγεθος (διάμετρος των σωματιδίων: 0.2 - 50 nm). Το μέγεθος των σωματιδίων ελέγχει τη δυνατότητα μετακίνησης τους στην ατμόσφαιρα: τα μικρότερα μόρια, που παράγονται από την καύση του άνθρακα ή από την παραγωγή χρωμικών αλάτων και πυρίμαχων (διάμετρος σωματιδίων $< 1 \text{ nm}$), μπορούν να

μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις, τα μεγαλύτερα σωματίδια αποτίθενται τοπικά και μετακινούνται στα διάφορα περιβαλλοντικά μέσα. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι σημαντικό όταν εξετάζονται οι τοξικές επιδράσεις του χρωμίου. Διαπιστώθηκε ότι μόνο τα σωματίδια με διαμέτρους από 0.2 έως 10mm είναι αναπνεύσιμα, και ότι η κατακράτηση τους στον πνεύμονα αποτελεί κίνδυνο καρκινογένεσης.

Η χημεία του Cr στην ατμόσφαιρα μοιάζει με αυτή στα υδάτινα συστήματα και οι αντιδράσεις καταβύθισης (ιζηματοποίησης), συμπλοκοποίησης και οξειδωσης επηρεάζουν την αφθονία και την αναλογία των μορφών Cr.

Το pH της ατμόσφαιρας είναι πιο όξινο (pH~1) για τα χαρακτηριστικά ατμοσφαιρικά αερολύματα, ενώ κυμαίνεται σε τιμές pH~5 για τα χαρακτηριστικά σύννεφα και τα σταγονίδια. Στις χαμηλότερες τιμές pH, οι κυρίαρχες μορφές του Cr(III) είναι: $Cr(H_2O)_6^{+3}$ και $CrOH^{2+}$, ενώ το Cr(VI) εμφανίζεται κυρίως ως $HCrO_4^-$ και $Cr_2O_7^{2-}$.

Το $Cr_2O_7^{2-}$ κυριαρχεί σε αερολύματα με αυξημένες συγκεντρώσεις Cr(VI). Το ποσό του ατμοσφαιρικού εξασθενούς χρωμίου στα σταγονίδια μπορεί να μειωθεί από το σχηματισμό ελαφρώς δυσδιάλυτων χρωμικών αλάτων με ορισμένα ιόντα μετάλλων, όπως Pb^{2+} , Cu^{2+} , και Zn^{2+} .

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

1.4.2 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Στα υδατικά συστήματα, τα φυσιολογικά επίπεδά του στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται στην περιοχή 1-10 μg/L, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή 0,4 – 8 μg/L.^[2] Η συγκέντρωση του Cr στα ποτάμια και τις λίμνες είναι συνήθως περιορισμένη στα 0.5 - 100 nM, ενώ στα θαλάσσια ύδατα ποικίλει από 0.1 - 16 nM.

Το Cr στο νερό προέρχεται από φυσικές πηγές, όπως η αποσάθρωση των πετρωμάτων, η ατμοσφαιρική συμπύκνωση και η ξηρή απόθεση της ατμόσφαιρας καθώς και η απορροή από τα επίγεια συστήματα (έδαφος). Η τοπική αύξηση του Cr στα νερά, κυρίως των ποταμών, προκαλείται από τη ρίψη υγρών αποβλήτων της μεταλλουργικής βιομηχανίας, τις διαδικασίες ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, τα βυρσοδεψεία τις διεργασίες παραγωγής υφάνσιμων υλών, τους πύργους ψύξης νερού τα στραγγίσματα χώρων υγειονομικής ταφής και άλλες χημικές βιομηχανίες.

Στα φυσικά νερά το Cr εμφανίζεται και στις δυο σταθερές καταστάσεις οξειδωσης του, ως Cr(III) και ως Cr(VI). Η παρουσία και η αναλογία αυτών των δυο μορφών εξαρτάται από διάφορες διεργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν τη χημική και φωτοχημική οξειδοαναγωγική μετατροπή και τις αντιδράσεις καταβύθισης/διαλυτοποίησης και προσρόφησης / εκρόφησης.

Οι παράγοντες που συμβάλλουν στην τελική μορφή Cr στα φυσικά υδατικά συστήματα είναι:

- Το pH. Στα οξυγονομένα υδατικά διαλύματα κυρίαρχο είδος είναι το Cr(III) σε $\text{pH} \leq 6$, ενώ όταν το $\text{pH} \geq 7$ κυριαρχούν τα $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ιόντα. Στις ενδιάμεσες τιμές του pH, η αναλογία Cr(III) / Cr(VI) εξαρτάται από τη συγκέντρωση του O_2 .
- η φύση και η συγκέντρωση των αναγωγικών ενώσεων, των μεσολαβητών οξειδωσης και των συμπλοκοποιητικών παραγόντων. Στα φυσικά ύδατα, παρόλο που το Cr(III) παρουσιάζει την τάση να σχηματίζει πολλά διαφορετικά σύμπλοκα με φυσικές οργανικές ύλες, όπως τα αμινοξέα, φουλβικά, τα χουμικά και άλλα οξέα, τα ύδατα / και ύδροξυ-σύμπλοκα είναι τα κυρίαρχα στις συνθήκες που επικρατούν, καθώς επίσης και το Cr(III) οξειδώνεται εύκολα σε Cr(VI) παρουσία οξειδίων μαγγανίου.
- η συγκέντρωση του O_2 . Κάτω από ανοξικές ή υποοξικές συνθήκες το τρισθενές χρώμιο αναμένεται να είναι η μόνη μορφή και σε ενδιάμεσες τιμές του pH, η αναλογία Cr(III) / Cr(VI) εξαρτάται από τη συγκέντρωση του O_2 .



Εικόνα 1.4.1: το χρώμιο μπορεί να διαλυθεί και να διαχυθεί μέσω του εδάφους, και εντέλει να παρατηρηθεί πολύ μακριά από τον αρχικό χώρο ρύπανσης. Απεικονίζεται ένας χώρος στάθμευσης, όπου το χρώμιο του εδάφους έχει διαλυθεί στα στάσιμα νερά.^[2]

Η παρουσία και η συγκέντρωση των μορφών χρωμίου σε απορρίπτομενα υγρά απόβλητα εξαρτώνται κυρίως από τις ενώσεις του Cr που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογική διεργασία, στο pH και στα οργανικά ή ανόργανα απόβλητα που προέρχονται από την επεξεργασία του υλικού.

Η φύση και η συμπεριφορά των διαφόρων μορφών Cr που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα μπορεί να είναι αρκετά διαφορετική από αυτή που παρουσιάζεται στα

φυσικά νερά, εξαιτίας της μεταβολής των φυσικοχημικών συνθηκών στα απόβλητα οι οποίες προέρχονται από τις διάφορες βιομηχανικές πηγές.

Έτσι, το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) απαντάται κυρίως σε απόβλητα μεταλλουργικών βιομηχανιών, βιομηχανιών επεξεργασίας μεταλλικών επιφανειών (επιμετάλλωση Cr με σκληρό περίβλημα), βιομηχανιών παραγωγής πυρίμαχων και βιομηχανιών παραγωγής χρωστικών ουσιών, ενώ το τρισθενές χρώμιο Cr(III) απαντάται κυρίως σε απόβλητα από βυρσοδεψεία, κλωστούφαντουργίες και βιομηχανίες παραγωγής ή εφαρμογής χρωστικών (χρωμικές χρωστικές και παραμποδιστές διάβρωσης).

1.4.3 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΑ ΕΔΑΦΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

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.^[4]

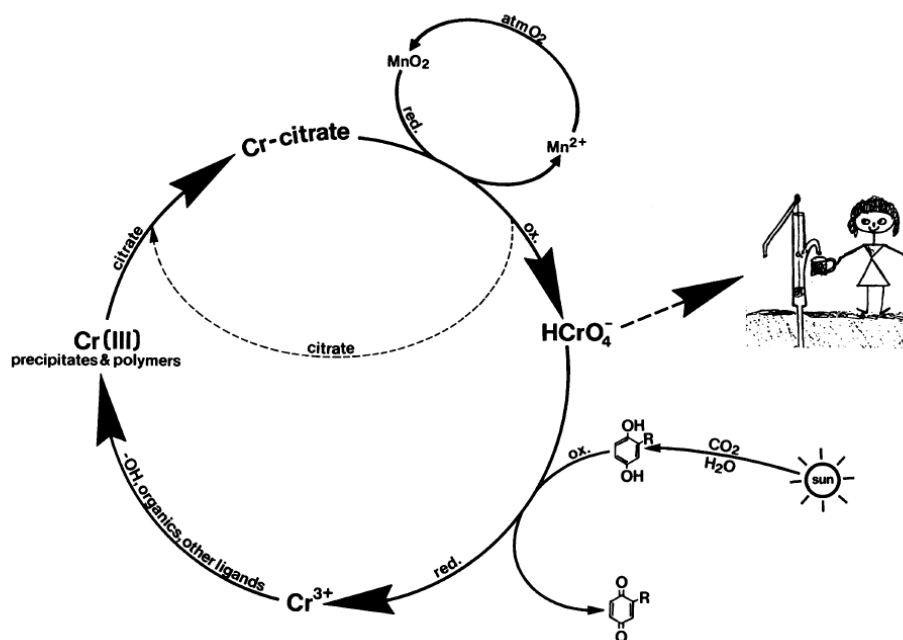
Η κύρια πηγή Cr στα εδαφικά συστήματα είναι η αποσάθρωση των υλικών που το αποτελούν. Η αύξηση της τοπικής συγκέντρωσης του Cr στα εδάφη προέρχεται από την απόθεση και έκπλυση ατμοσφαιρικών σωματιδίων που περιέχουν Cr όπως επίσης ιλύες και απόβλητα από τη βιομηχανική δραστηριότητα που περιέχουν Cr. Στα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

Η κυρίαρχη μορφή του Cr εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH:

- σε όξινα εδάφη (pH<4) είναι το $Cr(H_2O)_6^{3+}$, ενώ σε εδάφη με pH < 5,5 είναι τα προϊόντα της υδρόλυσης και κυρίως το CrOH²⁺.aq και οι δύο αυτές μορφές προσροφώνται εύκολα από τις μακρο-μοριακές ενώσεις αργιλικών ορυκτών. Η διαδικασία αυτή ενισχύεται από την αύξηση του pH, η οποία οφείλεται είτε στην αύξηση του αρνητικού φορτίου των ενώσεων του ορυκτού είτε στην αποπρωτονίωση διαδοχικών ομάδων υποκατάστασης του ορυκτού, όπως τα χουμικά οξέα που κατατάσσονται μεταξύ των ενώσεων σαν ομάδες δότες ηλεκτρονίων, διαμορφώνουν σταθερά σύμπλοκα Cr(III), ειδικά όταν σχηματίζουν χηλικές ενώσεις. Η προσρόφηση Cr(III) στα χουμικά οξέα το ακινητοποιεί και το καθιστά αδιάλυτο και αδρανές. Αυτή η διαδικασία είναι η αποτελεσματικότερη εντός του εύρους pH 2.7 - 4.5.
- Σε πιο όξινα εδάφη (pH<6) κυρίαρχη μορφή είναι το $HCrO_4^-$ (βλ. εικόνα 1.3.7).
- Σε ουδέτερα έως αλκαλικά εδάφη, το εξασθενές χρώμιο υπάρχει ως επί το πλείστον ως διαλυτές χρωμικές ενώσεις (π.χ. Na₂CrO₄), αλλά και ως λίγο διαλυτές χρωμικές ενώσεις (π.χ. ενώσεις όπως CaCrO₄, BaCrO₄, PbCrO₄).

Οι αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής μπορούν να μετατρέψουν το Cr(III) σε Cr(VI) και αντίστροφα. Οι διαδικασίες αυτές εξαρτώνται από το pH, τη συγκέντρωση του οξυγόνου, την παρουσία των κατάλληλων αναγωγικών μέσων που ενεργούν ως καταλύτες ή υποκαταστάτες. Τα ιόντα CrO_4^{2-} και $HCrO_4^-$ είναι μορφές του Cr στο έδαφος με τη μεγαλύτερη κινητικότητα. Μπορούν εύκολα να προσλαμβάνονται από τα φυτά και να εκχυλίζονται εύκολα στα βαθύτερα εδαφολογικά στρώματα προκαλώντας έτσι ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

Μερικές μικρές ποσότητες Cr(VI) δεσμεύονται στο έδαφος. Αυτή η δέσμευση εξαρτάται από την ορυκτολογική σύσταση και το pH του εδάφους. Τα ιόντα CrO_4^{2-} μπορούν να προσροφηθούν από το γαιίτη, $FeO(OH)$, τα οξείδια του αργιλίου και άλλα κolloειδή του εδάφους με θετικά φορτισμένη επιφάνεια. Η πρωτονιωμένη του μορφή, $HCrO_4^-$, η οποία εμφανίζεται σε πιο όξινα εδάφη, μπορεί επίσης να προσροφηθεί στο έδαφος, ή να παραμείνει διαλυτή.



Εικόνα 1.4.2: Ο οξειδοαναγωγικός κύκλος του χρωμίου (Cr) στο έδαφος^[11]

Στον κύκλο του χρωμίου στο έδαφος και στο νερό ακολουθείται από την μεταφορά του Cr(III) στην περιοχή της οξειδωσης. Η μεταφορά θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μόνο με τη μεσολάβηση ενός ευκίνητου υποκαταστάτη όπως φουλβικά ή κίτρικά άλατα. Η διαδικασία της οξειδωσης εμφανίζεται κυρίως σε περιοχές που αποτελούνται από υδροξείδια και οξείδια του Mn(III, IV), όπου η ανηγμένη μορφή του Mn(II) οξειδώνεται εύκολα από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο για να ξανασηματιστεί MnO_2 .

Ο συνδυασμός των διεργασιών οξειδωσης, αναγωγής, και συμπλοκοποίησης στον κύκλο του Cr στο έδαφος παρουσιάζεται στην εικόνα 1.4.2. Μια πιο λεπτομερής ανάλυση των διαδικασιών οξειδοαναγωγής οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο κύκλος

μπορεί επίσης να θεωρηθεί ως ο κύκλος της οξειδωσης των οργανικών ενώσεων από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο που καταλύεται από τα Cr(VI) / Cr(III). Δεδομένου ότι η οργανική ουσία που παράγεται άμεσα ή έμμεσα, μέσω της φωτοσύνθεσης, ο κύκλος του Cr μπορεί να θεωρηθεί ως εργασία σε αντίθετη κατεύθυνση, δηλαδή ως μία από τις πιθανές πορείες της κατανάλωσης της ενέργειας που συσσωρεύεται από τη φωτοσύνθεση.^[3]

1.5 ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ

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

Το Cr(VI) έχει πολλές βιομηχανικές χρήσεις. Μερικές μεγάλες πηγές χρωμίου συναντώνται στις ακόλουθες μορφές:

- Ως χρωστικές ουσίες σε βαφές, χρώματα, πλαστικά, μελάνια. (χρωμικός μόλυβδος, χρωμικό νάτριο και αμμώνιο).
- Ως αντιδιαβρωτικός παράγοντας για βαφές, χρώματα, αστάρια και άλλες επιφανειακές επεξεργασίες (χρωμικά και διχρωμικά άλατα, όπως το χρωμικό ασβέστιο, το χρωμικό στρόντιο και ο χρωμικός ψευδάργυρος καθώς και τριοξείδιο του χρωμίου).
- Ως επιχρωμιώσεις, καταθέτοντας χρώμιο μέταλλο σε επιφάνεια ενός αντικειμένου με τη χρήση διαλύματος χρωμικού οξέος (χαρακτηριστικό παράδειγμα η διεργασία Cronak για επιφάνειες ψευδαργύρου ή καδμίου κατά την οποία το αντικείμενο εμβαπτίζεται για 5-10 s σε διάλυμα 182g Na₂Cr₂O₇ 2H₂O/L και 6 mL πυκνού H₂SO₄/L).
- Ως σωματίδια που απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια τήξης του μεταλλεύματος σιδηροχρωμίου.
- Από αναθυμιάσεις συγκόλλησης ανοξειδωτού χάλυβα ή μη σιδηρούχων κραμάτων χρωμίου.
- Ως προσμίξεις στο τσιμέντο τύπου Portland.
- Ως συντηρητικά ξύλου (χρωμιωμένος αρσενικός χαλκός)^{[1][2][6]}

1.6 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ

Το μεταλλικό χρώμιο φαίνεται να είναι βιολογικά αδρανές και γι' αυτό δεν έχει αναφερθεί καμία επίπτωση. Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, αφού φαίνεται να συμμετέχει στον παράγοντα

ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF), είναι απαραίτητο για την υγεία των ανθρώπων, ενώ όλες οι τυπικές εκθέσεις θεωρούνται ότι είναι ασφαλείς. Οι ενώσεις χρωμίου Cr(VI) είναι υπεύθυνες για την πλειονότητα των επιπτώσεων του χρωμίου.

Το χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και της κατανάλωσης τροφής και ποτών που το περιέχουν. Ο παράγοντας GTF μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Έλλειψη χρωμίου, όπως παρατηρήθηκε σε πειραματόζωα, προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα. Ενδεικνύεται η πρόσληψη 30 έως 50 μg Cr(III) ημερησίως, ενώ ποσότητες μέχρι 200 μg δεν έχει αναφερθεί ότι προκαλούν προβλήματα υγείας.^{[2][3][7]}

Το Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει:

- βλάβη στο ήπαρ και στους νεφρούς, εσωτερική αιμορραγία, δερματίτιδα, βλάβη του αναπνευστικού συστήματος, αν και μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1990 είναι σπάνια τα περιστατικά δηλητηρίασης από χρώμιο, λόγω των βελτιώσεων που έχουν επιτευχθεί στη βιομηχανική ασφάλεια και υγιεινή. Οι μακροχρόνιες εκθέσεις του αναπνευστικού συστήματος και του δέρματος μπορεί να προκαλέσουν διάτρηση και έλκος του ρινικού διαφράγματος, φλεγμονή των ρινικών διόδων, συχνές αιμορραγίες της μύτης και δερματικά έλκη. Αυτές οι επιπτώσεις συνήθως εμφανίζονται μετά από βιομηχανικές εκθέσεις.
- μια αλλεργική αντίδραση του δέρματος (αλλεργική δερματίτιδα λόγω επαφής) μετά από έκθεση στο χρώμιο σε διάφορα προϊόντα, όπως το δέρμα, το τσιμέντο, η μαγιά μπύρας, τα συντηρητικά ξύλου, το αστάρι, η κόλλα και οι χρωστικές ουσίες. Τέτοιες αντιδράσεις μπορούν συχνά να αντιμετωπιστούν επιτυχώς με κρέμες υδροκορτιζόνης ή με διαλύματα ασκορβικού οξέος (βιταμίνης C).
- καρκίνο του πνεύμονα, καθώς είναι πλέον γνωστό ότι είναι μια πιθανή συνέπεια της εισπνοής ενώσεων χρωμίου Cr(VI). Η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA) των ΗΠΑ τοποθετεί το χρώμιο Cr(VI) στην πρώτη από τις τέσσερις κατηγορίες στη σειρά κατάταξης των ουσιών με βάση την καρκινογόνο τους ισχύ και το ταξινομεί στην ομάδα A, το οποίο σημαίνει ότι υπάρχουν επαρκή στοιχεία που αποδεικνύουν ότι προκαλεί καρκίνο στους ανθρώπους. Τα περιστατικά που έχουν καταγραφεί σε εργαζόμενους στις βιομηχανίες χημικών χρωμίου στις Ηνωμένες Πολιτείες, τη Μεγάλη Βρετανία, την πρώην Δυτική Γερμανία και την Ιαπωνία αποδεικνύουν ότι υπάρχει σαφής σχέση μεταξύ της έκθεσης σε χρώμιο και του καρκίνου των πνευμόνων. Συγκεκριμένα επιδημιολογικές μελέτες σε εργάτες παραγωγής χρωμικών, 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) επιβεβαιώνουν περαιτέρω ότι οι ενώσεις χρωμίου Cr(VI) (η τα δραστικά τους

ενδιάμεσα μέσα στα κύτταρα) μπορεί να προκαλέσουν βλάβη στο γενετικό υλικό, καταστρέφουν δηλαδή το DNA και προκαλούν μεταλλάξεις (εμβρυικές δυσμορφίες). Άλλες μελέτες σε πειραματόζωα δείχνουν ότι αυτή η μορφή χρωμίου μπορεί να προκαλέσει προβλήματα αναπαραγωγής.

- καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος. Ωστόσο, δεν είναι σαφές αν τα επίπεδα που προσδιορίζονται σε πόσιμα ύδατα είναι ικανά να προκαλέσουν καρκίνο. Σύμφωνα με την IARC, το Cr(VI) που προσλαμβάνεται με το νερό μετατρέπεται σε μεγάλο ποσοστό σε Cr(III) στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, γεγονός που δεν επιτρέπει την περαιτέρω απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό, καθώς το Cr(III) δεν μπορεί να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη.^{[2][3][9]}

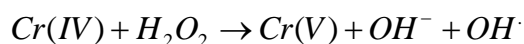
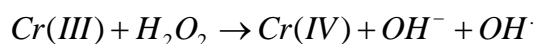
Το Μάιο του 2007, ανακοινώθηκε από το Εθνικό Ινστιτούτο Υγείας των ΗΠΑ (National Institute of Health, NIH) ότι κατόπιν αιτήματος μελών του κοινοβουλίου της Καλιφόρνιας και μετά από τις ανησυχίες που προκάλεσε η προβολή της κινηματογραφικής ταινίας "Erin Brockovitch", πραγματοποιήθηκαν πειράματα με ποντίκια και επίμυες στα οποία για δύο χρόνια δινόταν νερό με 14 έως 516 mg Na₂Cr₂O₇·2H₂O/L. Φυσικά οι συγκεντρώσεις αυτές είναι πολύ μεγάλες. Η μικρότερη αντιστοιχεί σε συγκέντρωση Cr(VI) περίπου δέκα φορές μεγαλύτερη από εκείνη του πλέον ρυπασμένου με Cr(VI) νερού της Καλιφόρνιας, που θα μπορούσε να 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.^{[2][3]}

Το Cr(VI), ως χρωμικά ιόντα, λόγω δομικής ομοιότητας με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, εισέρχεται σαν "Δούρειος Ίππος" στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων. Στο εσωτερικό των κυττάρων αντιδρά με τις αναγωγικές ουσίες που θα βρει εκεί και ανάγεται σε Cr(III) το οποίο φαίνεται ότι είναι και ο "πραγματικός κίνδυνος".^[19] Αντίθετα, οι οκταεδρικής σύνταξης σύμπλοκες ενώσεις του Cr(III), λόγω του όγκου και της δυσδιαλυτότητας πολλών από αυτές, διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη αργά ή και καθόλου. Γι' αυτό το λόγο το Cr(VI) είναι η επικίνδυνη μορφή του χρωμίου και όχι το Cr(III).^{[2][3]}

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

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

αντιδράσεις (τύπου αντίδρασης Fenton, δηλ. της αντίδρασης Fe(II) με το H₂O₂) όπως:



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

Πρόσφατα, ερευνητές από το Πανεπιστήμιο Brown ανακοίνωσαν ένα μάλλον παράδοξο εύρημα. Διαπίστωσαν ότι η αναγωγή του Cr(VI) από το ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C) στο εσωτερικό των πνευμονικών κυττάρων προκαλεί μαζικές βλάβες στο DNA. Μικρές δόσεις Cr(VI) σε συνδυασμό με τη βιταμίνη C προκαλούν 15 φορές περισσότερες θραύσεις στα χρωμοσώματα και 10 φορές περισσότερες μεταλλάξεις σε σχέση με τις αντίστοιχες βλάβες που προκαλεί το Cr(VI) απουσία βιταμίνης C. Έτσι, σύμφωνα με τη μελέτη αυτή, η κατά τα άλλα ευεργετική για την υγεία βιταμίνη C δρα ως ενισχυτής της τοξικής δράσης του Cr(VI). Από την εργασία αυτή, αλλά και από πολλές άλλες ανάλογες, διαφαίνεται ότι οι επικίνδυνα δραστικές μορφές του χρωμίου μπορεί να εμφανίζονται κατά την πορεία της αναγωγής του Cr(VI) προς Cr(III).^{[2][3]}

Όσον αφορά τις επιπτώσεις του χρωμίου στο περιβάλλον γενικότερα, το χρώμιο φυσικής προέλευσης έχει συνδεθεί με την έλλειψη γονιμότητας του εδάφους μόνο σε μερικές περιοχές λόγω των υψηλών συγκεντρώσεών του σ' αυτές. Όμως, το χρώμιο στη μορφή των χημικών χρωμικών αλάτων είναι ιδιαίτερα τοξικό για τα φυτά, και τα άλατα χρωμίου θα πρέπει να αποφεύγονται σε όλα τα λιπάσματα για την ανάπτυξη των φυτών. Το χρώμιο Cr(VI) είναι τοξικό για την υδρόβια ζωή, ενώ έχουν καθιερωθεί πρότυπα για την ποιότητα του νερού για την προστασία των υδρόβιων ειδών.^[3]

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

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

Πίνακας 1.3 : Περιβαλλοντικά επίπεδα χρωμίου

**Περιβαλλοντικά επίπεδα
χρωμίου**

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

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

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

Ωστόσο, αποδείχθηκε ότι η μέθοδος ενεργού ιλύος είναι η πλέον κατάλληλη για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιβαρυσμένων με Cr(VI), καθώς τούτο ανάγεται προς Cr(III), το οποίο προσροφάται σχεδόν ποσοτικά στις βιοκροκίδες και συσσωρεύεται στη λυματολάσπη. Έτσι το τοξικό Cr(VI) απομακρύνεται από τη διαλυτή φάση και προστατεύεται ο τελικός υδάτινος αποδέκτης.^{[2][3]}

1.7 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Το χρώμιο χρησιμοποιείται, είτε άμεσα είτε έμμεσα, σε πολλές παραγωγικές διεργασίες. Για τον λόγο αυτό και λαμβάνοντας υπ' όψιν τις συνέπειες της παρουσίας του στο περιβάλλον αλλά και στην ανθρώπινη υγεία έχουν αναπτυχθεί, αρκετές τεχνολογίες επεξεργασίας για την απομάκρυνση του χρωμίου από το νερό και από τα υγρά απόβλητα.

Οι τεχνολογίες αυτές, περιλαμβάνουν :

- 1. Προσρόφηση**, η οποία περιλαμβάνει τη συγκράτηση αερίων ή υγρών συστατικών μιγμάτων από την επιφάνεια ή/και την εσωτερική επιφάνεια στερεών με πόρους. Η προσρόφηση ως διεργασία είναι εκείνη η μέθοδος διαχωρισμού κατά την οποία συγκεκριμένα συστατικά μίας φάσης ρευστού μεταφέρονται στην επιφάνεια ενός στερεού προσροφητικού μέσου ^[13]. Όταν τα σωματίδια της προσροφημένης ουσίας διεισδύουν μεταξύ των ατόμων, των ιόντων ή των μορίων του προσροφητικού μέσου, τότε λαμβάνει χώρα απορρόφηση, και αυτό για να γίνει διάκριση από το κυρίως φαινόμενο της προσρόφησης που γίνεται στη διεπιφάνεια. Αναφέρεται ότι όταν τα μόρια μιας ουσίας ροφώνται από ένα στερεό και διεισδύουν μέσα σε αυτό, και συγκεκριμένα μέσα στο πεδίο δυνάμεων του το οποίο υπάρχει ανάμεσα στα άτομα, ιόντα ή μόρια, υπάρχουν δυο περιπτώσεις: μοριακή διασπορά στερεού σε υγρό (διάλυση/dissolution), ή σχηματισμός νέων χημικών δεσμών. Αυτή η περίπτωση διαχωρίζεται από αυτή καθαυτή την προσρόφηση (adsorption) και μαζί της ανήκει στο γενικό φαινόμενο της ρόφησης. Το φαινόμενο της ρόφησης ουσιών σε στερεά (προσρόφηση) έχει ως αίτιο την αυξημένη ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια των στερεών, λόγω της μεγάλης τους επιφάνειας. Σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, αυτό οδηγεί σε προδιάθεση υποβάθμισης της αυξημένης αυτής ενέργειας: η ύλη μειώνει με αργό ρυθμό αυτή την ενέργεια με τη μείωση της επιφάνειας κατά τη διαδικασία της γήρανσης (κολλοειδή-συσσωμάτωση γενικά) και γρήγορα με τη μείωση της επιφανειακής τάσης συγκρατώντας ξένα σώματα στη μάζα της (ροφητικές ικανότητες). Η επιφάνεια μπορεί να χαρακτηριστεί ως εξωτερική όταν περιλαμβάνει εξογκώματα ή εσοχές των οποίων το πλάτος είναι μεγαλύτερο σε μέγεθος από το βάθος και ως εσωτερική όταν περιλαμβάνει πόρους και εσοχές των οποίων το βάθος είναι μεγαλύτερο σε μέγεθος από το πλάτος. Ακόμη και επιφάνειες που έχουν καθαριστεί και επεξεργαστεί προσεκτικά δεν είναι λείες σε μικροσκοπικό επίπεδο, αλλά ανώμαλες παρουσιάζοντας κοιλάδες (valleys) και κορυφές (peaks). Αυτές οι περιοχές είναι ευαίσθητες σε πεδία δυνάμεων. Στις περιοχές που οι επιφάνειες παρουσιάζουν ανωμαλίες, τα άτομα του στερεού που

βρίσκονται εκεί μπορεί να προσελκύσουν άλλα άτομα ή μόρια από κάποιο ρευστό με το οποίο γειτονεύουν. Η μέθοδος της προσρόφησης, για την απομάκρυνση του Cr (VI), περιλαμβάνει τη συσσώρευση Cr (VI) σε μία επιφάνεια η οποία βρίσκεται σε επαφή με το μολυσμένο νερό. Η μέθοδος αυτή μπορεί να χωριστεί σε δύο κατηγορίες: τη φυσική προσρόφηση και τη χημειορόφηση. Η φυσική προσρόφηση δεν περιλαμβάνει αντιδράσεις ανταλλαγής ηλεκτρονίων σε κάποια συγκεκριμένη περιοχή. Συχνά πρόκειται για ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ μιας φορτισμένης επιφάνειας και ιόντων όπως το χρωμικό άλας ή το CrO_4^{2-} . Η Χημειορόφηση περιλαμβάνει αντιδράσεις ανταλλαγής ηλεκτρονίων σε μια συγκεκριμένη περιοχή. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τέτοιες αντιδράσεις που έχουν μελετηθεί είναι η εναλλαγή υποκαταστατών και ο σχηματισμός χηλικών συμπλόκων, η επιφανειακή αναγωγή και η ιζηματοποίηση. Έχουν μελετηθεί μια πληθώρα προσροφητικών υλικών τα οποία μπορούν να απομακρύνουν μεγάλα ποσοστά του εξασθενούς χρωμίου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τέτοια υλικά είναι: ο ενεργός άνθρακας, διάφορα γεωργικά παραπροϊόντα, ζεόλιθοι, οργανικές ρητίνες, ίνες χάλυβα, πολυμερή βιομηχανικά απόβλητα/παραπροϊόντα, κόκκινη λάσπη, ιλύες, γαιίτιης, σκωρία υφικαμίνου, διάφορα βιοροφητικά όπως φύκια, μύκητες, βακτήρια, φυτά και λιπάσματα.^{[12][19][20][21]}

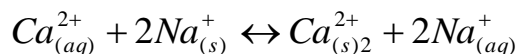
- **Προσρόφηση με ενεργό άνθρακα**, ο οποίος είναι μια ακατέργαστη μορφή γραφίτη με μια τυχαία ή άμορφη δομή, η οποία είναι ιδιαίτερα πορώδης, παρουσιάζοντας ένα ευρύ φάσμα πόρων με ορατές ρωγμές, και τις σχισμές των μοριακών διαστάσεων. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα, για την παρασκευή ενεργού άνθρακα, υλικά είναι: το ξύλο (130.000 τόνοι/έτος), ο άνθρακας (100.000 τόνοι/έτος), ο λιγνίτης (50.000 τόνοι/έτος), το κέλυφος καρύδας (35.000 τόνοι/έτος), και η τύρφη (35.000 τόνοι/έτος). Οι ενεργοποιημένες προσροφητικές ιδιότητες των ανθράκων οφείλονται σε παράγοντες όπως η επιφάνεια, μια μικρό-πορώδη δομή, και έναν υψηλό βαθμό επιφανειο-δραστικής ικανότητας. Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να υποδιαιρεθεί περαιτέρω σε δυο κατηγορίες: στους εμπορικούς ενεργούς άνθρακες και τους συνθετικούς ενεργούς άνθρακες. Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να απομακρύνει υψηλές συγκεντρώσεις ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 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 με τη χρήση σκόνης ενεργού άνθρακα (PAC) και κοκκώδους ενεργού άνθρακα (GAC) έδειξαν ότι απομάκρυνση Cr(VI) παρατηρήθηκε σε $\text{pH}=2$ και ότι η αποτελεσματικότητα αύξανε με την αύξηση του pH (από $\text{pH}=2$ έως $\text{pH}=5-6$). Και οι δυο τύποι ενεργού άνθρακα προσρόφησαν Cr(VI) για τιμές pH 4 έως 6.5 ως ιόντα HCrO_4^- και CrO_4^{2-} . Το Cr(III) όμως δεν προσροφήθηκε στον GAC σε καμία τιμή pH και σε όξινα διαλύματα η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) παρουσία ενεργού άνθρακα ήταν εύκολη. Άλλες μελέτες αναφέρουν ότι οι υψηλότερες απομακρύνσεις Cr(VI) από GAC ίσως ήταν αποτέλεσμα της άμεσης χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του Cr(VI) και οργανικών ουσιών που περιέχονταν στα

λύματα και επακόλουθης απομάκρυνσης των οργανικών πάνω στον άνθρακα.
[8][12]

- **Προσρόφηση σε χαμηλού κόστους γεωργικά και βιομηχανικά παραπροϊόντα**, όπου λαμβάνουν χώρα μηχανισμοί όπως χημειορόφηση, συμπλοκοποίηση, προσρόφηση και συμπλοκοποίηση στην επιφάνεια και στους πόρους του υλικού, ιοντοεναλλαγή και καταβύθιση. Χρησιμοποιούνται υλικά όπως πριονίδια, κέλυφη καρυδιών και φουντουκιών και ελαιοπυρήνες (παραπροϊόντα γεωργικών αποβλήτων) καθώς και υλικά όπως κόκκινη λάσπη, ιπτάμενη τέφρα, υδροξείδιο του Fe(III) και παραπροϊόντα εργοστασίων χάλυβα. Αυτά τα υλικά χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, ιδιαίτερα σε λύματα με μεγάλες συγκεντρώσεις μετάλλων. Υπάρχουν πολλά πλεονεκτήματα, όπως χαμηλό κόστος, μεγάλη αποτελεσματικότητα, ελαχιστοποίηση χημικής ή και βιολογικής αναγέννησης ιλύος του υλικού και μη χρησιμοποίηση κάποιου πρόσθετου θρεπτικού για την διαξαγωγή της διαδικασίας.^{[13][22]}
- 2. **Χημική καταβύθιση (κατακρήμνιση)**, μια φυσικοχημική αλληλεπίδραση που χρησιμοποιείται στις διαδικασίες επεξεργασίας χρωμίου, η οποία μάλιστα υπήρξε ανέκαθεν η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. Συνήθως επιτυγχάνεται η καταβύθιση του Cr(III) ως Cr(OH)₃, FeCr₂O₄(s) ή Fe_xCr_y(OH)₃(s) ή και ως θειούχου, ανθρακικού και φωσφορικού άλατος του χρωμίου. Η διαλυτότητα του Cr(III) ρυθμίζει την κινητικότητά του. Η καθίζηση/διαλυτοποίηση, είναι συνάρτηση του pH, των συμπλόκων που σχηματίζονται με την οργανική ύλη και της παρουσίας άλλων ιόντων. Καθώς αυξάνεται το pH, αυξάνεται και η συγκέντρωση των OH⁻ και κατά συνέπεια τα ιζήματα χρωμίου. Η οργανική ύλη μπορεί να συμπλοκοποιηθεί με το διαλυτοποιημένο χρώμιο, με αποτέλεσμα να παρεμποδίζει την καθίζηση ή την προσρόφηση του.^[6]
- 3. **Συμβατική κροκιδώση**, η οποία είναι μια μέθοδος απομάκρυνσης Cr(III). Η μέθοδος αυτή ακολουθείται από ένα στάδιο διήθησης και ποικίλει σε μεγάλο βαθμό ανάλογα με την φύση της πηγής του ύδατος και του κροκιδωτικού που χρησιμοποιείται. Το Cr(VI) όμως δεν απομακρύνεται με συμβατικές διεργασίες επεξεργασίας με τη χρήση θειικού αργιλίου ή τρισθενούς θειικού σιδήρου ως κροκιδωτικού παράγοντα καθώς τα χρωμικά και διχρωμικά ιόντα είναι ιδιαίτερα διαλυτά. Για την αποτελεσματική απομάκρυνση του Cr(VI) με καταβύθιση υδροξειδίου προϋποθέτει αρχικά την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) με τη χρήση αναγωγικού μέσου όπως ο δισθενής θειικός σίδηρος, το δισουλφιδικό νάτριο ή το δισθενές χλωρίδιο του κασσίτερου.^[12]
- 4. **Διήθηση με μεμβράνες**, όπου η μεμβράνη είναι σε θέση να δεσμεύει τα βαριά μέταλλα όπως το Cr(VI). Υπάρχουν διάφοροι τύποι διηθήσεων μεμβρανών, όπως η μεμβράνη άνθρακα, η νιτρωμένη μεμβράνη άνθρακα, η αμινωμένη μεμβράνη άνθρακα, σύνθετες μεμβράνες πολυαμιδίων και μεμβράνες με πολυακρυλονιτρίλια ινών, οι οποίες παρουσιάζουν ποσοστά απομάκρυνσης της τάξεως του 84-99%. Στην κατηγορία αυτή εμπίπτει και η διαδικασία της αντίστροφης όσμωσης, η οποία θα αναλυθεί παρακάτω.^[13]

- 5. Ηλεκτροχημικές μεθόδους,** όπως η αναγωγή, στην οποία πραγματοποιείται μετατροπή των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο, το οποίο είναι πιο ασφαλές. Η μέθοδος αυτή είναι πολύ χρήσιμη και μπορεί να απομακρύνει ένα μεγάλο ποσοστό του εξασθενούς χρωμίου από απόβλητα. Ένα σημαντικό μειονέκτημα, όμως, αυτής της μεθόδου είναι η μεγάλη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (ηλεκτροχημική μέθοδος), οπότε αυξάνεται το κόστος πραγματοποίησης της, αλλά και το κόστος του εξοπλισμού που χρειάζεται. Μια άλλη μέθοδος είναι η ηλεκτροχημική κατακρήμνιση όπου χρησιμοποιείται ένα ηλεκτρολυτικό κελί με δύο χαλύβδινες πλάκες, σαν άνοδο και κάθοδο. Μεγάλο μειονέκτημα των ηλεκτροχημικών μεθόδων είναι η παραγωγή λάσπης και παραπροϊόντων. Συνήθως το μέταλλο που χρησιμοποιείται περισσότερο στις μεθόδους οξειδοαναγωγής είναι ο σίδηρος.^{[14] [15] [16]}
- 6. Αντίστροφη ώσμωση (RO), Νανοδιήθηση και Ηλεκτροδιάλυση,** η οποία ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία της διήθησης με μεμβράνες, όπου μπορεί να επιτευχθεί εξαιρετική απομάκρυνση του Cr(III) και του Cr(VI). Η μέθοδος της ηλεκτροδιάλυσης 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. Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για τη απομάκρυνση του Cr(VI) από διάφορα δείγματα πόσιμου ύδατος, αποβλήτων και υφάλμυρου ύδατος που περιείχαν συγκεντρώσεις χρωμίου από 0.9 – 10 mg·L⁻¹, έδειξαν ότι όταν οι συγκεντρώσεις χρωμίου ήταν μικρότερες από 5 mg·L⁻¹, η απομάκρυνση χρωμίου έφτασε το 90%, ανεξάρτητα από τον τύπο ύδατος ή τους τύπους των μεμβρανών. Άλλες μελέτες που έγιναν σε ανεπεξέργαστα υδατικά αποθέματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις χρωμίου (0.47, 5, και 50 mg·L⁻¹) έδειξαν ότι η απομάκρυνση χρωμίου ήταν μεγαλύτερη από 94%. Υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου μείωναν την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης μόνο κατά 1-2%. Παρόλο που είναι αναμενόμενο ότι η νανοδιήθηση θα μπορούσε να απομακρύνει αποτελεσματικά το Cr(VI), λίγα δεδομένα έχουν δημοσιευτεί πάνω σε αυτή την περιοχή.^[12]
- 7. Ιοντοεναλλαγή.** 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. 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. 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. Η στερεά φάση

μπορεί να είναι συνθετική ρητίνη ή φυσικό προϊόν όπως π.χ. ζεόλιθος. Έτσι υπάρχει η δυνατότητα να ανταλλάξει τα ιόντα που περιέχει η στερεά φάση με κάποια διαφορετικά ιόντα που περιέχονται στην υγρή φάση. Συνεπώς η ιοντοεναλλαγή παρουσιάζει μια σημαντική διαφορά, αφού μπορεί να θεωρηθεί ως αμφίδρομη ιοντική αντίδραση π.χ.:



όπου ο δείκτης (s)2 σημαίνει πώς το δισθενές Ca^{2+} καταλαμβάνει δυο θέσεις εναλλαγής. Η ιοντοεναλλαγή δεν είναι μια διαδικασία μεταφοράς μιας ουσίας από τη μια φάση στην άλλη, όπως είναι η φυσική ρόφηση και αποκατάσταση κάποιας ισορροπίας, αλλά περιλαμβάνει εναλλαγή ιόντων και την αποκατάσταση μιας ιοντικής ισορροπίας. Έτσι υπάρχουν περιπτώσεις ιοντοεναλλαγής, όπου η αντίδραση είναι το ελέγχον στάδιο και χρειάζεται να γίνει μια πιο ειδική εξέταση του φαινομένου. Η ιοντοεναλλαγή είναι στοιχειομετρική, αντιστρέψιμη και επιλεκτική στην απομάκρυνση διαλυμένων ιοντικών ειδών. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την διεξαγωγή της διεργασίας αυτής είναι επί τω πλείστων ζεόλιθοι, ρητίνες, πολυστυρένιο και άλλα συνθετικά πολυμερή. Η καταλληλότητα ενός υλικού ιοντοεναλλαγής εκτιμάται πειραματικά με την μέθοδο της προσρόφησης των αποβλήτων. Εξαιτίας του θετικού φορτίου του Cr(III) και του αρνητικού φορτίου του Cr(VI), μια διεργασία ιοντοεναλλαγής δυο σταδίων κατά την οποία η χρήση μιας κατιοντικής ρητίνης για την απομάκρυνση του Cr(III) ακολουθείται από τη χρήση μιας ανιοντικής ρητίνης για την απομάκρυνση του Cr(VI) μπορεί να είναι αποτελεσματική αν και τα δυο είδη χρωμίου υπάρχουν στο υδατικό διάλυμα. Όμως λόγω του ότι υψηλές αποδόσεις απομακρύνσεων πραγματοποιούνται με τη χρήση άκρως όξινων κατιοντικών ρητινών αλλά και ισχυρών αλκαλικών ανιοντικών ρητινών αυτή η προσέγγιση μπορεί να μην είναι πρακτική για την απομάκρυνση χρωμίου από αποθέματα πόσιμων υδάτων. Παρόλο που όλες οι ανιοντικές ιοντοεναλλακτικές ρητίνες εμφανίζουν μία έντονη εκλεκτικότητα προς το Cr(VI), το πλέγμα των ρητινών αυτό καθαυτό επηρεάζει σημαντικά το μέγεθος προσβολής από Cr(VI). Μια μελέτη που διενεργήθηκε κατέδειξε ότι με την ιοντοεναλλαγή μπορούσαν να μειωθούν οι μέσες συγκεντρώσεις Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα από $30\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ σε επίπεδα μικρότερα των ορίων ανίχνευσης ($2\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Οι ερευνητές συμπέραναν ότι τα ανταγωνιστικά ανιόντα, ειδικά τα θειικά και τα ανθρακικά, είχαν σημαντική επίδραση στην απόδοση της ιοντοεναλλαγής για την απομάκρυνση του Cr(VI).^{[12][13][17][18]}

1.8 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ (ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΚΑΙ ΕΘΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ)

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

Πίνακας 1.4 : Συνοπτική περιγραφή της ισχύουσας νομοθεσίας για το εξασθενές χρώμιο

Όνομασία	Περιγραφή
Οδηγία 96/61/ΕΚ (IPPC)	Αφορά στην πρόληψη και τον έλεγχο της ρύπανσης από βιομηχανικές δραστηριότητες.
Απόφαση 2000/479/ΕΚ (EPER)	Πρόβλεψη α) της δυνατότητας πρόσβασης του κοινού στην πληροφόρηση σε θέματα ρύπανσης του περιβάλλοντος, β) της βελτίωσης της περιβαλλοντικής επίδοσης των βιομηχανιών και γ) της αξιολόγησης της προόδου αναφορικά με την τήρηση των περιβαλλοντικών στόχων που έχουν τεθεί μέσω εθνικών και διεθνών συμφωνιών και συμβάσεων
Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1907/2006/ΕΚ (Reach)	Βελτίωση της προστασίας της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος μέσα από την καλύτερη και πιο έγκαιρη ταυτοποίηση των εγγενών ιδιοτήτων των χημικών ουσιών
Οργανισμός OSHA PEL (Occupational Safety and Health Administration)	Θέσπιση ορίου έκθεσης εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο σε εργασιακούς χώρους
Οργανισμός NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health)	Θέσπιση ορίου έκθεσης εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο σε εργασιακούς χώρους
Οδηγία 2000/53/ΕΚ (ELV)	Καθορισμός μέγιστου ορίου του εξασθενούς χρωμίου στο 0,1 wt.% για τα οχήματα

Οδηγία 2002/95/EK (RoHS)	Περιορισμός της χρήσης των επικίνδυνων ουσιών όπως το εξασθενές χρώμιο
Οδηγία 98/83/EC	Θέσπιση του ανώτατου επιτρεπτού ορίου για τα ολικό χρώμιο στα 50 µg/L στο πόσιμο νερό
ΚΥΑ 4859/ 726	Ρύθμιση του ορίου των εκπομπών του ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται (ανάλογα με τον αποδέκτη) από 0,6 έως 3 mg/L
ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103 (ΦΕΚ 1866/Β/03)	Θέσπιση ορίων εκπομπών ολικού και εξασθενούς χρωμίου σε ποτάμια και κατάργηση άλλων διατάξεων που αντίκεινται σε αυτήν
Οδηγία 76/464	Περί απελευθέρωσης χρωμίου σε υδρόβια περιβάλλοντα

1.8.1 ΟΔΗΓΙΑ 96/61 ΕΚ (IPPC)

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

- Αφορά διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες με υψηλό δυναμικό ρύπανσης.
- Καθορίζει τις θεμελιώδεις υποχρεώσεις των βιομηχανιών οι οποίες πρέπει να ακολουθούνται για την σωστή και νόμιμη λειτουργία τους.
- Θεσπίζει ένα σύστημα αδειοδότησης και θέτει τις ελάχιστες απαιτήσεις που πρέπει να περιλαμβάνονται σε κάθε άδεια.
- Προβλέπει τον τρόπο ανταλλαγής πληροφοριών για τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές μεταξύ της Επιτροπής, των κρατών μελών και των ενδιαφερόμενων βιομηχανικών κλάδων. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας της ανταλλαγής

πληροφοριών καταγράφεται στα κείμενα αναφοράς ώστε με αυτόν τον τρόπο να καθορίζονται οι οριακές τιμές εκπομπής. Για την τήρηση των οριακών αυτών τιμών, τα κράτη μέλη είναι υπεύθυνα για την συμμόρφωση των βιομηχανικών εγκαταστάσεων.

- Όλες οι βιομηχανικές μονάδες που επεξεργάζονται και χρησιμοποιούν το εξασθενές χρώμιο θα πρέπει να δεσμεύονται να απομακρύνουν το χρώμιο ώστε να μην υπάρχουν δυσάρεστες συνέπειες από την έκθεση ζώνων οργανισμών σε εξασθενές χρώμιο. Για αυτόν το λόγο η παράβαση της νομοθεσίας αυτής μπορεί να επιφέρει ακόμα και τη διακοπή λειτουργίας της συγκεκριμένης βιομηχανικής μονάδας.

1.8.2 ΑΠΟΦΑΣΗ 2000/479/EK (EPER)

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

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

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

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

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

Ο κανονισμός REACH δίνει μεγαλύτερη ευθύνη στη βιομηχανία σχετικά με τη διαχείριση των κινδύνων που προκύπτουν από τις χημικές ουσίες και παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ασφαλή χρήση των χημικών ουσιών. Οι κατασκευαστές και οι εισαγωγείς θα υποχρεούνται να συλλέγουν πληροφορίες για τις ιδιότητες των χημικών ουσιών, οι οποίες θα επιτρέπουν τον ασφαλή χειρισμό τους, καθώς επίσης και να καταγράφουν τα στοιχεία σε μια κεντρική βάση δεδομένων που θα

διαχειρίζεται ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων (ECHA) στο Ελσίνκι. Ο Οργανισμός θα ενεργεί ως το κεντρικό σημείο του συστήματος REACH. Ο ρόλος αυτού του κέντρου είναι να διαχειρίζεται τις βάσεις δεδομένων που απαιτούνται για τη λειτουργία του συστήματος, να συντονίζει σε βάθος την αξιολόγηση των ύποπτων χημικών ουσιών και να διευθύνει μία δημόσια και έγκυρη βάση δεδομένων στην οποία οι καταναλωτές και οι επαγγελματίες να μπορούν να βρουν πληροφορίες για την επικινδυνότητα των τοξικών χημικών ουσιών τις οποίες πρόκειται να επεξεργασθούν.

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

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

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

1.8.4 OSHA (Occupational Safety and Health Administration)

Σύμφωνα με τον οργανισμό OSHA, ο οποίος εντάσσεται στο Υπουργείο Εργασίας των Ηνωμένων Πολιτειών, εκδόθηκε στις 28 Φλεβάρη του 2006 στην Αμερική επιτρεπόμενο όριο έκθεσης (PEL) για το εξασθενές χρώμιο. Ο οργανισμός μειώνει το ανώτατο όριο έκθεσης των εργαζομένων στο εξασθενές χρώμιο εντός εργασιακών χώρων, στα 5 μg ανά κυβικό μέτρο (m³) αέρα κατά τη διάρκεια ενός δώρου. Αυτή η δραστική μείωση του ανώτατου ορίου επηρεάζει κάθε βιομηχανική διαδικασία που θα μπορούσε να προκαλέσει εκπομπή εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) στον αέρα, όπως επιχρωμίωση, προσθήκη χρωμικών ως αντιδιαβρωτικό σε πάσης φύσεως επικαλύψεις επιφανειών, επιμετάλλωση επιφανειών με απόθεση χρωμικών χρήση χρωμικού οξέος, απελευθέρωση σωματιδίων κατά τη διάρκεια της τήξης του μεταλλεύματος χρωμικού σιδήρου, συγκόλληση, καθώς και σε νέες κατεργασίες των υλικών που περιέχουν χρώμιο. Το όριο αυτό ισχύει για όλες τις μορφές του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI), συμπεριλαμβανομένων του τριοξειδίου του χρωμίου, του χρωμικού οξέος και των χρωμικών. Ο OSHA θέτει αυτό το νέο όριο για το εξασθενές χρώμιο, βασισμένος στο γεγονός ότι η εισπνοή του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) είναι αναμφισβήτητα καρκινογόνος για τον ανθρώπινο οργανισμό. Επίσης, απαιτεί προμήθεια κατάλληλου

προσωπικού ρουχισμού και γενικότερα εξοπλισμού, σε περίπτωση επικείμενης δερματικής, αναπνευστικής ή οπτικής έκθεσης σε εξασθενές χρώμιο. Τέλος, ο οργανισμός παρέχει στους εργαζομένους ιατρικές εξετάσεις ανά τακτά χρονικά διαστήματα όπως και στο τέλος της καριέρας τους.

1.8.5 EPA (Environmental Protection Agency)

Σύμφωνα με τους κανονισμούς του Υπουργείου προστασίας Περιβάλλοντος έχει θεσπιστεί:

- Για τις υδατοδιαλυτές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) , όπως ο CrO₃, το TLV¹ είναι 50 μg·m⁻³ (ως Cr)
- Για αδιάλυτες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) το TLV είναι 10 μg·m⁻³.
- Για τα εισπνεόμενα σωματίδια (particulates) εξασθενούς χρωμίου δίδεται το όριο RfC² 0.1 μg/m³, βασισμένο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια.
- Για τα εισπνεόμενα σωματίδια (chromic acid mists and dissolved Cr (VI) aerosols) δίδεται το όριο (RfC-Reference Concentration) 0.008 μg/m³, βασισμένο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ανθρώπους.
- Η αναφερόμενη δόση (RfD-Reference Dose) για το εξασθενές χρώμιο (Cr VI) στο πόσιμο νερό είναι 0.003 mg/kg/d, βασισμένη ότι στην παρούσα συγκέντρωση δεν παρουσιάστηκε κάποια αρνητική συνέπεια σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια.

1.8.6. 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⁻³.

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

- Παρακολούθηση της έκθεσης των εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο Cr(VI)
- Καθιέρωση ξεχωριστής ρύθμισης στους τομείς, όταν τα επίπεδα του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) αναμένονται να υπερβούν τα PEL
- Πρόβλεψη αναπνευστήρων για τους εργαζομένους που εκτίθενται σε όρια ανώτερα από το PEL

¹ threshold limit value, δηλ τιμή κατώτατου ορίου

² Reference Concentration, δηλ συγκέντρωση αναφοράς

- Παροχή άλλων μέσων ατομικής προστασίας, ανάλογα με τις ανάγκες προστασίας των ματιών και του δέρματος, σε συνδυασμό με την αλλαγή δωματίων και τις εγκαταστάσεις του πλυσίματος.
- Καθιέρωση και καταγραφή των οικιακών δραστηριοτήτων με σκοπό τον έλεγχο των διαρροών και των απορρίψεων του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI)
- Παροχή ιατρικής παρακολούθησης στους εργαζομένους που εκτίθενται πάνω από τα όρια του PEL, που παρουσιάζουν σημάδια ή συμπτώματα έκθεσης στο εξασθενές χρώμιο Cr(VI), ή σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης
- 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 συνεχής παρακολούθηση που είναι απαραίτητη, είναι το 50% του PEL ή 2,5 $\mu\text{g m}^{-3}$. Ωστόσο, εάν οι συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) αποδειχθεί ότι είναι μικρότερο από το όριο του 0,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ υπό όλες τις αναμενόμενες συνθήκες, τότε ο κανόνας OSHA δεν ισχύει καθόλου σε αυτήν την περίπτωση.

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

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

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

αποδεκτές. Μερικές από αυτές είναι μόνιμες και άλλες είναι προσωρινές. Δεν έχουν ολοκληρωθεί ακόμα οι συζητήσεις και οι έρευνες σχετικά με τη βελτίωση της συγκεκριμένης οδηγίας. Η παρούσα επίσης, επιτρέπει τη χρήση εξαιρετικά χαμηλής ποσότητας (0.4% wt) χρωμίου.

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

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

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

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

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

Μια άλλη πιθανή εξαίρεση της οδηγίας RoHS αλλά βρίσκεται σε συζήτηση είναι η διεργασία της 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.

1.8.9 ΟΔΗΓΙΑ 98/83/EK

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

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

1.8.10 ΚΥΑ 4859 – 726

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

Οι οριακές δίδονται στον παρακάτω πίνακα:

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

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

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

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

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

αποβλήτων των εργοστασίων στον Ασωπό για το χρώμιο στα 50 mg/l .Επίσης, τα αντίστοιχα όρια για λίμνες είναι 0,6 mg/l μηνιαία και 1,2 mg/l ημερήσια και για τα παράκτια νερά 1,5 mg/l μηνιαία και 3,0 mg/l ημερήσια.

1.8.12 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 τοξικότητα τους, στην βιοσυσσωρευσιμότητά τους και στην εμμονή τους να αντιδρούν με άλλες χημικές ενώσεις. Εξαιρούνται, βέβαια, οι χημικές ενώσεις που είναι βιολογικά αβλαβείς είτε μπορούν να μετατραπούν σε χημικές ενώσεις που δεν είναι βλαβερές. Το εξασθενές χρώμιο ανήκει στη δεύτερη κατηγορία χημικών ενώσεων. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει χημικές ενώσεις που η επίδρασή τους στο υδατικό περιβάλλον είναι δηλητηριώδη. Σύμφωνα με την Οδηγία, το χρώμιο πρέπει να περιορίζεται σε μια δεδομένη περιοχή. Ο περιορισμός του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά (pH, συγκέντρωση) και την τοποθεσία του νερού μέσα στο οποίο έχει εκφορτιστεί. Σύμφωνα με την οδηγία, όλα τα μέλη υποχρεούνται να μειώσουν την ρύπανση στα ύδατα εφαρμόζοντας οικονομικές μεθόδους και πρέπει να αναβαθμίζουν την μέθοδο μόνο αν το κόστος το επιτρέπει. Κάθε μέλος πρέπει να γνωστοποιεί στο αρμόδιο συμβούλιο, που είναι η αρμόδια Αρχή, την μέθοδο που θα ακολουθήσει. Οι τεχνικές μείωσης της ρύπανσης θα πρέπει να μην ρυπαίνουν περισσότερο το νερό. Επίσης, η αρμόδια Αρχή μπορεί να προτείνει και να παρακολουθεί τη μέθοδο περιορισμού του χρωμίου του κάθε μέλους. Η Οδηγία επιτρέπει στο κράτος – μέλος να αποκρύψει κάποια δεδομένα σχετικά με τη μέθοδο που χρησιμοποιεί. Εφόσον κάποιο κράτος επιθυμεί, μπορεί να συνεχίσει να εφαρμόζει τη μέθοδο περιορισμού ώστε να μειωθεί περισσότερο η ρύπανση.

1.8.13 Νομοθετημένα όρια

Με την οδηγία 98/83/EC έχει θεσπιστεί ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό τα 50 mg / 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 mg / L, θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου (USEPA)

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

Η έκθεση σε εξασθενές χρώμιο από τον αέρα στον εργασιακό χώρο είναι η πιο σημαντική και επικίνδυνη. Ο OSHA και ο NIOSH των ΗΠΑ έχουν θεσπίσει επιτρεπτά

όρια έκθεσης (PELs) και προτεινόμενα όρια έκθεσης (RELs) για τους εργασιακούς χώρους. Το νέο PEL για το εξασθενές χρώμιο στον αέρα εργασιακού χώρου όπου εκτελούνται συγκολλήσεις μετάλλων κατά οκταώρου (για εβδομάδα 40 ώρες) είναι $5 \mu\text{g} / \text{m}^3$, ενώ υπάρχουν δεκάδες ρυθμίσεις κατά περίπτωση (OSHA). Το PEL για διάφορες καρκινογόνες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου στον αέρα εργασιακού χώρου είναι ακόμα μικρότερο, μόλις $1 \mu\text{g} / \text{m}^3$.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 1^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. <http://en.wikipedia.org/wiki/Chromium>
2. http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm
3. <http://www.ntua.gr/ntuapress/documents/xromio.pdf>
4. <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/image/structurefly.cgi?cid=107815&width=700&height=700>
5. http://www.hellenica.de/PhysikChromium_1.jpg
6. Jacques Guertin, James A. Jacobs, Cynthia P. Avakian, "Chromium (VI) Handbook", Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG), 2005 CRC PRESS
7. J. Kotas, Z. Stasicka, "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation", Environmental Pollution 107 (2000), article
8. Dinesh Mohan, Charles U. Pittman Jr., "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water", Journal of Hazardous Materials B137 (2006), A Review, p. 762–811
9. Π. Πασχαλάκης «Χρήση Φυσικών και Τροποποιημένων Ορυκτών για την Απομάκρυνση Χρωμικών Ανιόντων από Υδατικά Διαλύματα», Διπλωματική Εργασία Ε.Μ.Π.
10. Françoise C. Richard and Alain C. M. Bourg, "Aqueous Geochemistry of Chromium: A Review", Geochemistry Department, National Geological Survey, BRGM, B.P. 6009, F-45060 Orleans Cedex 2, France, 1991
11. Richmond J. Bartlett, "Chromium Cycling in Soils and Water: Links, Gaps, and Methods", Environmental Health Perspectives Vol. 92, pp. 17-24, 1991
12. Brandhuber P, Frey M., McGuire M.J., Chao PengFei, Seidel C., Amy G., Yoon J., McNeill L., Banerjee K., "Low-Level Hexavalent Chromium Treatment Options: Bench Scale Evaluation", IWA Publishing (2005), ISBN: 184339 9245.

13. Mojdeh Oowlad, Mohamed Kheireddine Aroua, Wan Ashri Wan Daud and Saeid Baroutian, "Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review", *Water Air Soil Pollut* (2009).
14. G. Almaguer-Busso, G. Velasco-Martinez, G. Carrepo-Aguilera, S. Gutierrez-Granados, E. Torres-Reyes, A. Alatorre-Ordaz, "A comparative study of global hexavalent chromium removal by chemical and electrochemical processes", *Electrochemistry Communications* 11 (2009), p. 1097–1100
15. Núria Fiol, Carlos Escudero and Isabel Villaescusa, "Chromium sorption and Cr(VI) reduction to Cr(III) by grape stalks and yohimbe bark", *Bioresource Technology* 99 (2008), p. 5030–5036
16. S.E. Lee, J.-U. Lee, J.S. Lee, H.T. Chon, "Effects of indigenous bacteria on Cr(VI) reduction in Cr-contaminated sediment with industrial wastes", *Journal of Geochemical Exploration* 88 (2006), p. 41–44
17. E.R.Allen, D.W.Ming, "In: Natural Zeolites' 93", D.W.Ming, F.A.Mumpton (editors), Brockport, New York, pag.477 (1995)
18. F.A.Mumpton, P.H.Fishman, "The Application of Natural Zeolites in Animal Science and Agriculture", Brockport, New York, Vol 45, No. 5 (1977)
19. S.M.Rustamov, Z.Z.Bashirova, F.M.Nasiri,, A.I.Yagulov, S.A.Muradova. "Occurrence, Properties and Utilisation of Natural Zeolites". D.Kallo, H.S.Sherry (editors), Akademiai Kiado, Budapest, pag.521 (1988)
20. Z.Quanchang, S.Mingdi, D.Changlu, Z.Qixing, Z.Zhiguo. "Zeolites, Synthesis, Technology and Application". B.Drzaj, S.Hocevar, S.Pejovnic (editors), Elsevier, pag.531 (1985)
21. Z.Guangsheng, L.Xingzheng, L.Guangiu, Z.Quanchan. "Occurrence, Properties and Utilisation of Natural Zeolites". D.Kallo, H.S.Sherry (editors), Akademiai Kiado, Budapest, pag.529 (1988)
22. T.A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, W. Lo, S. Babel,2006. "Comparisons of low cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals". Elsevier. 366:409-426.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

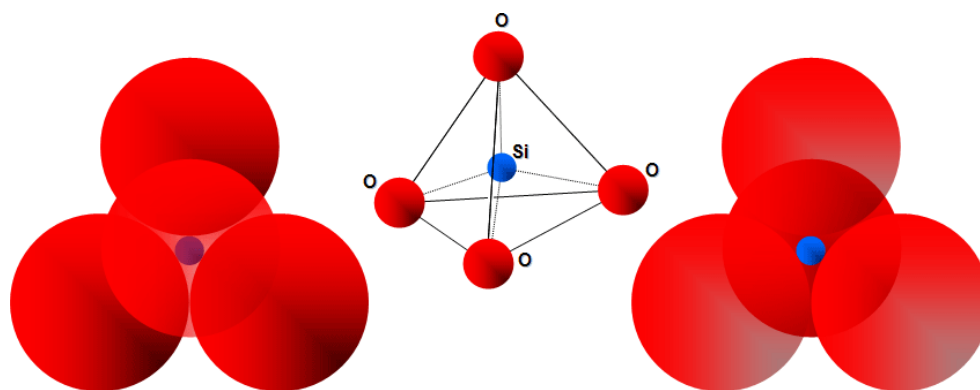
Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν τα τέσσερα προσροφητικά ορυκτά (ζεόλιθος, βερμικουλίτης, μπεντονίτης και ατταπουλίτης) που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική, καθώς και η μέθοδος τροποποίησής τους.

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ορυκτό ονομάζεται κάθε χημικό στοιχείο ή ανόργανη ένωση, που βρίσκεται στο έδαφος ή στο υπέδαφος , ή υπό μορφή διαλύματος στο νερό, αποτελώντας συστατικό των πετρωμάτων , από τα οποία αποτελείται ο φλοιός της γης. Τα ορυκτά ταξινομούνται με βάση τη χημική τους σύσταση, κυρίως αυτή των ανιόντων, επειδή συνήθως συνίστανται από ένα μόνο ανιόν , ενώ είναι πολύ συνηθισμένο να συμμετέχουν πολλά διαφορετικά κατιόντα. Έτσι, υπάρχουν διάφορες κατηγορίες ορυκτών, όπως αυτοφυή, θειούχα, αλογονούχα, ανθρακικά, οξειδία, υδροξείδια, θειικά, φωσφορικά, βορικά και πυριτικά.^[1]

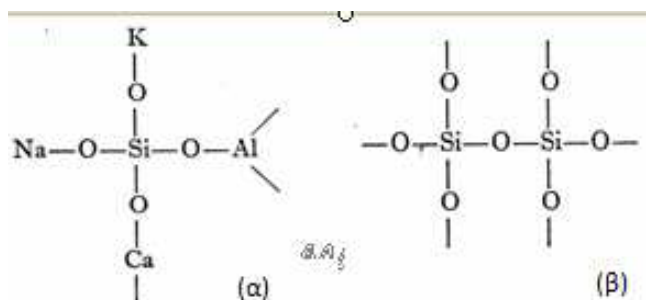
Τα πυριτικά ορυκτά είναι ίσως η πολυπληθέστερη ομάδα ορυκτών. Περιέχουν την τετραεδρική δομής ρίζα SiO_4^{2-} , η οποία μπορεί να σχηματίσει πολλαπλά συνδεδεμένα μεταξύ τους τετράεδρα με μια μορφή πολυμερισμού. Ανάλογα με τον τρόπο διάταξης των πολλαπλών ριζών, τα πυριτικά ορυκτά διακρίνονται στις εξής υποομάδες:

- Φυλλοπυριτικά
- Νησοπυριτικά (απλά τετράεδρα)
- Ινοπυριτικά (διπλή και απλή αλυσίδα τετραέδρων)
- Κυκλοπυριτικά (δακτύλιοι τετραέδρων)
- Σωροπυριτικά (διπλά τετράεδρα)
- Τηκτοπυριτικά (πλαίσια τετραέδρων)



Εικόνα 2.1.1: Τετραεδρική μορφή του πυριτίου^[2]

Καθένα από τα 4 ιόντα οξυγόνου που υπάρχουν γύρω από το κατιόν του πυριτίου, μοιράζεται ένα ηλεκτρόνιο σθένους με το τετρασθενές πυριτικό ιόν. Ωστόσο, κάθε άτομο οξυγόνου πρέπει να εξασφαλίσει μία ακόμη μονάδα φορτίου από κάποια εξωτερική πηγή, καθώς το οξυγόνο για να καταστεί ουδέτερο ηλεκτρικά, απαιτεί δύο ηλεκτρόνια σθένους. Αυτό διασφαλίζεται μέσω της σύνδεσής τους με εξωτερικά κατιόντα κάποιου άλλου τύπου όπως ιόντα K^+ , Ca^{2+} ή Al^{3+} καθώς και μέσω της σύνδεσής τους με το κεντρικό άτομο πυριτίου ενός γειτονικού πανομοιότυπου τετραέδρου.



Εικόνα 2.1.2: Απεικόνιση της σύνδεσης των ατόμων οξυγόνου του πυριτικού τετραέδρου

Τα πυριτικά ορυκτά χαρακτηρίζονται από μεγάλη ενεργή επιφάνεια και πορώδες με επακόλουθο την εύκολη προσρόφηση κατιόντων και ανιόντων. Η ύπαρξη εναλλάξιμων κατιόντων στη δομή των ορυκτών, τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν με άλλα κατιόντα με ιοντοεναλλαγή, αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα για τη χρησιμοποίηση των πυριτικών ορυκτών για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.

Τα πυριτικά ορυκτά εμφανίζουν μεγάλη ικανότητα ιοντοεναλλαγής, γεγονός το οποίο τα καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμα στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Η ιοντοεναλλαγή και η προσρόφηση είναι φυσικές διεργασίες οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως για την δέσμευση βαρέων μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα και θα αναλυθούν εκτενέστερα στη συνέχεια.^[2]

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

2.2 ΖΕΟΛΙΘΟΣ

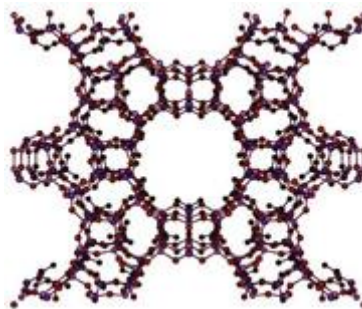
Ο Ζεόλιθος είναι ένα φυσικό ένυδρο αργιλοπυριτικό υλικό του Na και του Ca με προικισμένες ιδιότητες από πλευράς χημειοσύνθεσης στοιχείων όσο και ικανότητας ιοντοεναλλαγής, δηλαδή ικανότητας να δεσμεύει άλλα στοιχεία και ακόμη ολόκληρες ενώσεις.

Το 1756 ο Σουηδός μεταλλειολόγος Axel Cronstedt παρατήρησε ότι κατά την ταχεία θέρμανση του υλικού, παράγονται μεγάλες ποσότητες ατμού από το νερό που είχε προσροφηθεί προηγουμένως από το υλικό. Με βάση αυτό, ονόμασε το υλικό ζεόλιθο, από την ελληνική λέξη ζέω (Zeo), που σημαίνει "να βράζει" και λίθος (líthos), που σημαίνει «πέτρα».



Εικόνα 2.2.1: Το ορυκτό ζεόλιθος^[14]

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][4]}



Εικόνα 2.2.2: Η κυψελωτή δομή του ζεόλιθου^[5]

Σε κενά του πλέγματος των ζεόλιθων φιλοξενούνται διάφορα ποσά μορίων H₂O και εφόσον ανήκει στην κατηγορία των τεκτοπυριτικών ορυκτών, οι ζεόλιθοι αναπτύσσονται τρισδιάστατα στο χώρο, με αναλογία O:(Al+Si) ίση με 2. Είναι αρκετά σταθερό υλικό θερμικά στο εύρος των 500 – 1000 °C, και μάλιστα, κάποια είδη

αντέχουν σε αρκετά αλκαλικό και κάποια άλλα σε αρκετά όξινο περιβάλλον, ενώ κάποια άλλα είδη είναι ανθεκτικά στη ραδιενέργεια.^[6]

Διαθέτουν κανάλια μήκους 0,22 – 0,80 nm και κοιλότητες 0,66 – 1,18 nm, έχουν μεγάλη Εναλλακτική Ικανότητα Κατιόντων (C.E.C.), της τάξης των 200 - 300 cmol kg⁻¹ ενώ για τους Ελληνικούς φυσικούς ζεόλιθους κυμαίνεται από 96 έως 216 cmol kg⁻¹.^[2] 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. Ο όγκος των πόρων στην κρυσταλλική δομή των ζεόλιθων φτάνει έως και το 50% του αφυδατωμένου ορυκτού. Λόγω της δομής τους έχουν σχετικά μικρό ειδικό βάρος.

Το φυσικό περιβάλλον των ζεόλιθων είναι ηφαιστειακοί σχηματισμοί, που διαμορφώθηκαν υπό την επίδραση ατμών και αερίων, αλμυρές αλκαλικές λίμνες καθώς και ωκεανοί. Η σύνθεση του πετρώματος, το pH του περιβάλλοντος στο οποίο σχηματίζεται το ορυκτό, η θερμοκρασία, η πίεση καθώς και η διάρκεια του σχηματισμού είναι καθοριστικοί παράγοντες όσον αφορά τον τύπο ορυκτού που θα σχηματιστεί. Είναι ιζηματογενούς προέλευσης αλλά απαντώνται και σε μεταμορφωσιγενή πετρώματα, με ποικίλους χρωματισμούς, από ελαφρώς κόκκινοι έως λευκοί ή εντελώς άχρωμοι και διαφανείς.

Τόσο οι ζεόλιθοι όσο και τα ορυκτά της αργίλου είναι αργιλοπυριτικές ενώσεις. Η διαφορά τους έγκειται στην κρυσταλλική τους δομή, καθώς τα περισσότερα ορυκτά της αργίλου έχουν φυλλώδη κρυσταλλική δομή και κάποια από αυτά υπόκεινται σε συρρίκνωση και διόγκωση όταν υγραίνονται ενώ 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.

Υπάρχουν 50 περίπου είδη φυσικών ζεολίθων, και άλλα 150 περίπου είδη συνθετικών, παρασκευασμένοι από χημικές ενώσεις με κατανάλωση ενέργειας, αποκτώντας διαφορετική δομή. Στους συνθετικούς ζεόλιθους ο λόγος πυρίτιο / αργίλιο είναι 1 / 1 ενώ στους φυσικούς κυμαίνεται από 5 / 1 έως 2 / 1.

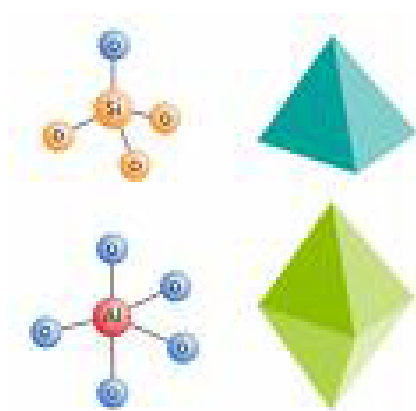
Κοιτάσματα φυσικών ζεόλιθων βρίσκονται σε όλο τον κόσμο και κυρίως στις Η.Π.Α., στην Αριζόνα, στην Καλιφόρνια, στη Νεβάδα, στο Νέο Μεξικό, στο Τέξας.^[5] Στην Ελλάδα οικονομικής σημασίας κοιτάσματα φυσικών ζεόλιθων έχουν εντοπιστεί στους Νομούς Έβρου και Ροδόπης καθώς και σε νησιά του Αιγαίου Πελάγους όπως η Σαντορίνη, η Σάμος και η Μήλος. Οι φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν βρεθεί στον Ελληνικό χώρο είναι κατά κύριο λόγο, ο κλινοπιλόλιθος και ο μορντενίτης με αξιοσημείωτα ποσοστά καθαρότητας που κυμαίνονται από 23 έως 79 %.

Οι ζεόλιθοι βρίσκουν εφαρμογές σε διάφορους τομείς :

- για την αποκατάσταση εδαφών που έχουν ρυπανθεί από ραδιενεργά στοιχεία . Επιπλέον, οι φυσικοί ζεόλιθοι δεσμεύουν μέταλλα, και οργανικές ενώσεις από

τα υδατικά τους διαλύματα. Το ποσοστό απομάκρυνσης μετάλλων και ραδιονουκλιδίων κυμαίνεται από 20 έως 99 %, ενώ αυτό των οργανικών ενώσεων από 30 έως 53 %.

- στη γεωργία και στην κτηνοτροφία, όπου χρησιμοποιούνται ως φορείς θρεπτικών για τα φυτά, και τα κτηνοτροφικά ζώα. Η προσθήκη ζεόλιθων σε ζωοτροφές συμβάλλει επίσης στην απορρόφηση τοξικών ουσιών, που θεωρούνται βλαβερές για τα ζώα, ενώ η βασική δομή των ζεόλιθων είναι βιολογικά ουδέτερη.
- για την απορρόφηση αερίων, απομάκρυνση οσμών και χημικών ενώσεων, για τη βελτίωση υγροτοπικών συστημάτων, την αποσκλήρυνση υδάτων, για τη βελτίωση και τον καθαρισμό του πόσιμου νερού και του νερού άρδευσης, για την απομάκρυνση κατιόντων, βαρέων μετάλλων, αμμωνιακών ιόντων, και ραδιενεργών στοιχείων (Cs^+ , Sr^{2+}) από υγρά απόβλητα.
- ως φυσικά φίλτρα επιτυγχάνεται ικανοποιητική μείωση των τιμών της αλατότητας, της συγκέντρωσης ολικών διαλυμένων στερεών και κατά συνέπεια και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε νερά άρδευσης καθώς και ρύθμιση του pH των υδάτων προς το ουδέτερο.^{[7][10][11]}



Εικόνα 2.2.3: Τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου της δομής των ζεόλιθων^[30]

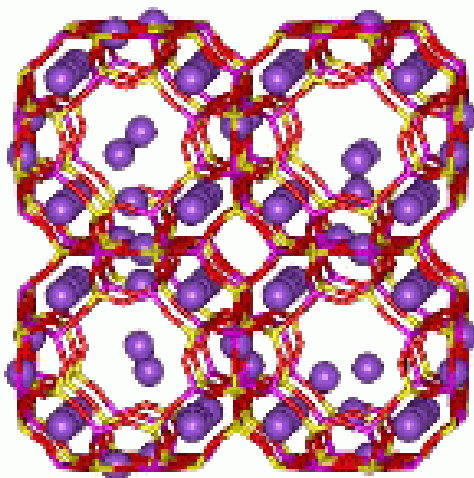
2.2.1 ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ

Ο πιο συνηθισμένος φυσικός ζεόλιθος είναι ο κλινοπτιλόλιθος με χημικό τύπο $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}, \text{K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})20\text{H}_2\text{O}$, ο οποίος μαζί με τον μορντενίτη είναι τα πιο συχνά είδη ζεόλιθων που συναντά κανείς στην Ελλάδα, με ποσοστό που κυμαίνεται από 23 έως 79%.

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

Το ορυκτό περιγράφεται ως μικρή, κοκκώδης, ομοιογενής, ελαφρώς πράσινη μάζα. Οι κρύσταλλοί του έχουν αιχμηρές ακμές και είναι τελείως καθαροί χωρίς ορατές προσμίξεις. Οι κρύσταλλοί του αποτελούνται από τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα

αργίλιου τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με κοινά οξυγόνα, σχηματίζοντας τρισδιάστατους σχηματισμούς, με μικρούς και μεγάλους κενούς χώρους (κανάλια), χαρακτηριστικό της δομής των ζεόλιθων.



Εικόνα 2.2.4 : Η κυψελωτή δομή του κλινοπιλόλιθου

Τα κανάλια του κλινοπιλόλιθου έχουν μέγεθος από 0.44 – 0.72nm. Παρουσιάζει χημική σταθερότητα στους 600 - 800 °C ^[12] και η C.E.C. του είναι της τάξης των 200 cmol kg⁻¹. Η αναλογία Si/Al στον κλινοπιλόλιθο ποικίλει από 4 έως 5,3. Οι κενοί χώροι καταλαμβάνονται από μόρια νερού αλλά και από εναλλακτικά κατιόντα, κυρίως Na⁺, Ca²⁺, K⁺ τα οποία εναλλάσσονται εύκολα με κατιόντα του εξωτερικού διαλύματος. Τα κύρια εναλλακτικά κατιόντα του κλινοπιλόλιθου είναι το Na⁺ και το K⁺. ^{[7][12][13]}

Σύμφωνα με τοξικολογικές μελέτες, ο κλινοπιλόλιθος δεν είναι τοξικός και έχει πολλές εφαρμογές, όπως:

- > στη γεωργία και την κτηνοτροφία, έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων από γεωργικά και αστικά απόβλητα, αλλά και από το νερό άρδευσης και ύδρευσης, λόγω της δομής του, η οποία επιτρέπει στα αμμωνιακά ιόντα να εισέρχονται στα εσωτερικά του κανάλια.
- > για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από νερά άρδευσης και ύδρευσης, αλλά και από τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα.
- > σαν προσθετικό αζώτου σε εδάφη που είναι φτωχά σε άζωτο ταυτόχρονα με αζωτούχα λιπάσματα.
- > ως εδαφοβελτιωτικό, εφόσον εκτός από N ελευθερώνει με αργό ρυθμό και τα κατιόντα που είναι δεσμευμένα στη δομή του, αλλά και για τη δέσμευση τοξικών στοιχείων και βαρέων μετάλλων, όπως στρόντιο, καίσιο, βάριο, χαλκός, ψευδάργυρος, νικέλιο.
- > ως συμπλήρωμα διατροφής ζώων στην κτηνοτροφία, ως μέσο απομάκρυνσης της αμμωνίας από απόβλητα ζώων και ως μέσο περιορισμού των οσμών από κτηνοτροφικές εγκαταστάσεις.

Έχει αποδειχθεί ότι ο κλινοπιλόλιθος, μετά από χημική μετατροπή του, μπορεί να προσροφήσει ανιόντα από υδατικά διαλύματα, όπως χρωμικά, αρσενικά, νιτρικά, θειικά και ιόντα σεληνίου αλλά και οργανικές ενώσεις.^[2]

2.3 ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ

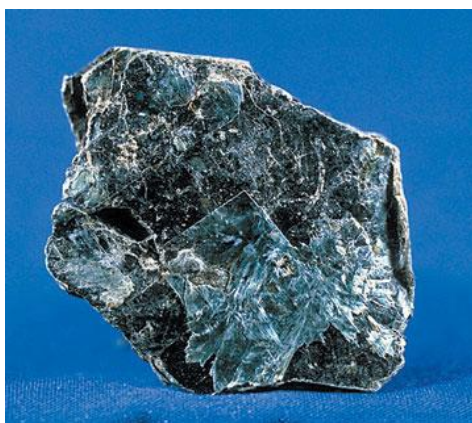
Ο βερμικουλίτης έχει χημικό τύπο $(Mg,Fe,Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ και η απόχρωση του είναι λευκή έως και καστανή. Το όνομα του προέρχεται από το λατινικό "Vermiculair, to breed worms".

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.

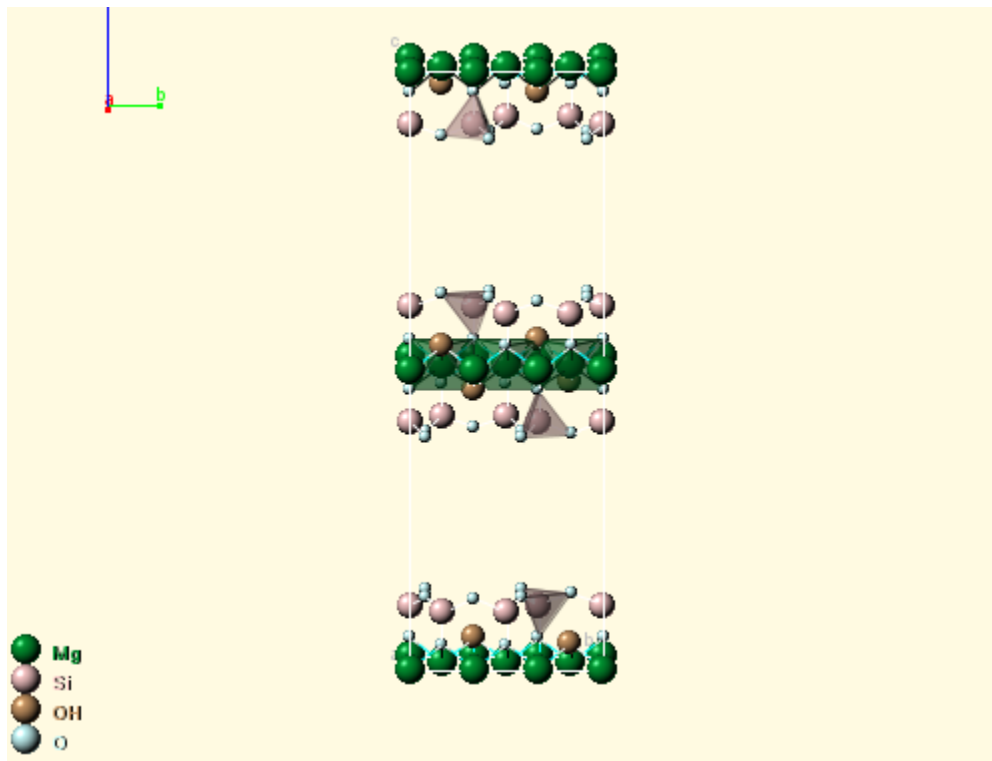
Προέρχεται από εξαλλοίωση μαρμαρυγιών (κυρίως βιοσίτη και φλογοσίτη) και χλωριτών και συνήθως βρίσκεται ενδοστρωματωμένος με άλλα φυλλοπιριτικά ορυκτά (πχ. μαρμαρυγίας/βερμικουλίτης μικτή φάση που είναι γνωστή ως υδροβιοσίτης, χλωρίτης/βερμικουλίτης, μικτή φάση γνωστή ως κορρενσίτης κλπ.).

Ο βερμικουλίτης έχει μια υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων C.E.C. 65-140 meq/100g που σημαίνει ότι μπορεί να αποθηκεύσει θρεπτικά στοιχεία, ειδικό βάρος $0.9-1.4 \text{ g/cm}^3$ και πορώδες της τάξης 96%. Έχει την ιδιότητα επίσης να αυξάνει τον όγκο του μέχρι και 100 φορές σε σχέση με τον αρχικό όταν το ορυκτό θερμαίνεται ενώ στη φυσική του μορφή, το ορυκτό αποτελείται από μια αλλοιωμένη μορφή μίκας και διπλά στρώματα νερού (Gruner).

Ο βερμικουλίτης όταν αναμειχθεί με τύρφη, παρέχει την δυνατότητα συγκράτησης και απόδοσης μεγάλων ποσοτήτων νερού ενώ όταν χρησιμοποιηθεί μαζί με τύρφη και άμμο στα υποστρώματα μειώνει την απώλεια αζώτου, φωσφόρου και καλίου λόγω απορροής.



Εικόνα 2.3.1: το ορυκτό βερμικουλίτης



Εικόνα 2.3.2 : δομή βερμικουλίτη^[4]

Όπως και στη περίπτωση του ζεόλιθου, υπάρχει ο φυσικός και ο επεξεργασμένος βερμικουλίτης, ανάλογα με το σκοπό για τον οποίο θα χρησιμοποιηθεί.

Ο φυσικός βερμικουλίτης χρησιμοποιείται κυρίως για το καθαρισμό νερού για τη προσρόφηση τοξικών μετάλλων. Ο επεξεργασμένος βερμικουλίτης χρησιμοποιείται σε ορισμένους τομείς της βιομηχανίας, στις οικοδομικές εργασίες, στη γεωργία και στο περιβάλλον, ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων του υλικού και κατά συνέπεια του βαθμού μηχανικής άλεσης που έχει υποστεί αυτό. Παρασκευάζεται με έντονη θέρμανση στους 800 °C, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται μια πολλαπλή διαστολή του όγκου του υλικού. Ορισμένες από τις χρήσεις του είναι οι εξής:

- Ως μονωτικό υλικό.
- Στην προστασία χαλύβδινων δοκών και γενικά σαν επίστρωση κατά της υγρασίας.
- Ως φίλτρο για τη δέσμευση ρύπων από βιομηχανικές και αγροτικές δραστηριότητες.
- Ως πληρωτικό μέσο σε ελαστικά με λεία επιφάνεια, και σε ασφαλτοστρώσεις.
- Σε μίγματα compost, ως προσροφητικό σε κτηνοτροφικές μονάδες, και για τη βελτίωση της δομής λασπωδών εδαφών.
- Ως υλικό επώασης, στην προστασία των πετρελαιαγωγών και σαν υλικό εσωτερικών επενδύσεων.

- Σε διακοσμητικά γυψομάρμαρα.
- Ως διηλεκτρικό σε ηλεκτρικούς πίνακες.
- Στα εκρηκτικά για τη μείωση της επικινδυνότητάς τους.
- Για τη δημιουργία ιξώδους σε έλαια και
- ως πρόσθετο σε χαρτί χειροτεχνίας, κ.α.

Ο βερμικουλίτης συναντάται παντού στον κόσμο αλλά τα σημαντικότερα σημεία εξόρυξης του σήμερα βρίσκονται στη Νότιο Αφρική, Κίνα, Ζιμπάμπουε, Βραζιλία και Η.Π.Α.^{[14][15][16]}

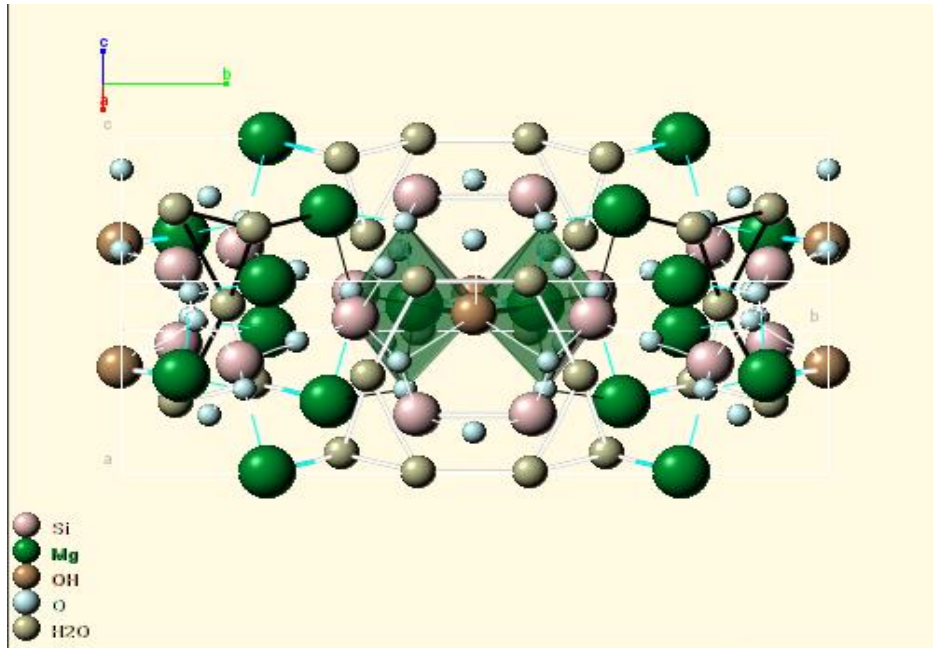
2.4 ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ

Ο ατταπουλγίτης είναι ένα ένυδρο αργιλοπυριτικό υλικό με χημικό τύπο $Mg_{1.5}Al_{0.5}Si_4O_{10}(OH) \cdot 4(H_2O)$, όπου το μαγνήσιο έχει μερικώς αντικατασταθεί από μαγνήσιο ή και από σίδηρο. Είναι πλούσιος σε πυριτικά άλατα μαγνησίου και αργιλίου. Ανήκει στην ομάδα των χορμιτών και συνήθως εμφανίζεται στη φύση μαζί με τον σεπιόλιθο.



Εικόνα 2.4.1 : ατταπουλγίτης

Έχει μια ιδιαίτερα ανοικτή δομή με επιμήκεις κρυστάλλους και εμφανίζεται συνήθως με ινώδη-επιμήκη μορφή. Η δομή του μπορεί να χαρακτηριστεί τύπου αλυσίδας καθώς όταν διασπείρεται, οι βελονοειδείς-ελασματοειδείς κρύσταλλοι του, περίπου 1μm μήκος και 0,01μm πλάτος, είναι αδρανείς και δεν διογκώνονται, αλλά σχηματίζουν ένα τυχαίας διάταξης δικτυωτό πλέγμα παγιδεύοντας υγρά και παρέχοντας πυκνωτικές, ανασταλτικές και θιξοτροπικές (κολλοειδείς) ιδιότητες. Ο ατταπουλγίτης έχει μια εξαιρετική πορώδη δομή και το χαλαρά συγκροτημένο νερό του μπορεί να απομακρυνθεί διαμέσου θέρμανσης, με συνέπεια να αυξάνονται οι προσροφητικές ιδιότητες του.



Εικόνα 2.4.2 :δομή ατταπουλγίτη^[4]

Επίσης, ο ατταπουλγίτης είναι σταθερός σε υψηλές θερμοκρασίες και δεν κροκιδώνεται από ηλεκτρολύτες.

Έτσι, λόγω των ιδιοτήτων του, ο ατταπουλγίτης βρίσκει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία, όπως:

- σε χρώματα, καλλυντικά και ειδικές μελάνες,
- σε υγρά καθαριστικά/απορρυπαντικά και σαμπουάν,
- σε καλαφατιστικά και σφραγιστικά υλικά, σπλιβωτικά και συγκολλητικά,
- ως υλικό καθαρισμού για προσρόφηση ακαθαρσιών ζώων,
- ως φορέας υγρών,
- ως συνεκτικό μέσο ζωοτροφών,
- ως πολφοί γεώτρησης όταν το νερό είναι πλούσιο σε άλατα ή ακόμη και σε γεωτρήσεις γεωθερμικών πηγών.

Η ικανότητα προσρόφησης του ατταπουλγίτη, με σειρά είναι:

νερό > αλκοόλες > οξέα > αλδεΐδες > κετόνες > n-ολιφίνες > φυσικοί εστέρες > αρωματικές ενώσεις > κυκλοπαραφίνες > παραφίνες.^[15]

Ο ατταπουλγίτης σχηματίζεται κάτω από ειδικές συνθήκες, με παρουσία διαλυμάτων πλούσιων σε Mg όπως είναι οι πυθμένες των αλμυρών λιμνών ή από την αποσάθρωση σερπεντινικών πετρωμάτων. Σε μικρές ποσότητες όμως βρίσκονται σε σύγχρονους θαλάσσιους πηλόλιθους που συνδέονται με ηφαιστειακή δραστηριότητα. Τα παγκόσμια αποθέματα για τον ατταπουλγίτη είναι 3 εκατ. Τόνοι.^{[4][17][18]}

2.5 ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ

Υπάρχουν διαφορετικοί τύποι μπεντονίτη, ο καθένας παίρνει το όνομά του από το αντίστοιχο κυρίαρχο στοιχείο, όπως το κάλιο (K), νατρίου (Na), ασβέστιο (Ca), και αλουμινίου (Al). Μπετονίτες καλούνται οι άργιλοι που περιέχουν το ορυκτό μοντμοριλλονίτη σε αναλογία άνω των 80 %. Η δομή τους μελετήθηκε το 1933 από τους Hoffman, Endell και Wilm και στη συνέχεια από τους Maegdefrau και Hoffman, Marshall και Hendricks.

Οι μπεντονίτες είναι πλαστικές και κολλοειδείς άργιλοι και έχουν την ιδιότητα να προσροφούν μεγάλη ποσότητα νερού και φέρουν τη χαρακτηριστική ιδιότητα της αύξησης του αρχικού τους όγκου (διόγκωσης). Όταν η αναλογία του μοντμοριλλονίτη είναι κάτω του 80 % (συνήθως 60-80 %), τότε μιλάμε για μπεντονική άργιλο, ενώ σε αναλογία κολλοειδών (πάνω από 80%) στο ορυκτό μοντμοριλλονίτη, χαρακτηρίζονται πλουσιότερες σε MgO.



Εικόνα 2.5.1 : ορυκτό μπεντονίτης

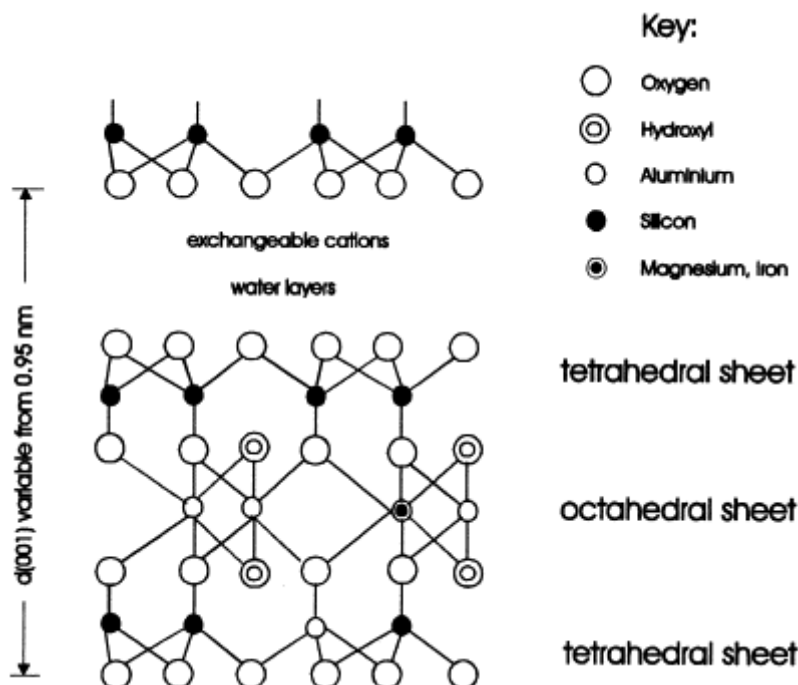
Στη φύση υπάρχουν πολλές διαφορετικές μορφές μπεντονίτη. Η διαφορά τους έγκειται κυρίως στη σχέση των περιεχομένων οξειδίων του αργιλίου προς τα αλκάλια, παρατηρήθηκε δηλαδή ότι η σχέση των αλκαλίων (K_2O+Na_2O) προς τα οξείδια του αργιλίου (Al_2O_3) αυξάνει ή μειώνει την ιδιότητα διόγκωσης των μπεντονιτών. Έτσι, οι μπεντονίτες διακρίνονται κυρίως σε δύο κατηγορίες, τους διογκούμενους και τους μη διογκούμενους, παράλληλα με όλες τις ενδιάμεσες μεταβατικές μορφές.

Οι διογκούμενοι μπεντονίτες είναι αυτές οι άργιλοι, οι οποίοι μπορούν να προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνονται μέχρι του 20πλάσιου του αρχικού ξηρού όγκου τους ή σε περίσσιο νερό παραμένουν εν αιώρηση. Όσο η περιεκτικότητα των αλκαλίων αυξάνεται, με αντίστοιχη βέβαια μείωση των οξειδίων αργιλίου, σιδήρου κλπ, τόσο εντονότερη γίνεται η ιδιότητα της διόγκωσης και αντιστρόφως. Για το λόγο αυτό οι διογκούμενοι μπεντονίτες καλούνται και νατριούχοι ή καλιούχοι. Επίσης, οι διογκούμενοι μπεντονίτες είναι πορώδεις.

Οι μη διογκούμενοι μπεντονίτες είναι αντίστοιχα αυτές οι άργιλοι, οι οποίες προσροφούν μεν κατά περισσότερο νερό σε σχέση προς άλλες πλαστικές άργιλους,

δεν διογκώνονται όμως σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν εντός του νερού ταχέως, έχοντας όψη και υφή, που παραπέμπει σε δέρμα κροκόδειλου.

Ο μπεντονίτης αποτελείται από ένα κεντρικό φύλλο οκταέδρων αργιλίου και δύο φύλλα τετραέδρων πυριτίου, με τις κορυφές όλων των τετραέδρων να έχουν την ίδια διεύθυνση, προς το κέντρο της μονάδας. Τα φύλλα των τετραέδρων και οκταέδρων συνδυάζονται έτσι ώστε οι κορυφές των τετραέδρων κάθε φύλλου SiO_4 και ένα από τα στρώματα υδροξυλίων του φύλλου οκταέδρων να δημιουργούν ένα κοινό στρώμα. Τα άτομα που είναι κοινά στο στρώμα τετραέδρων και οκταέδρων μετατρέπονται σε O αντί OH . Τα στρώματα είναι συνεχόμενα προς τις $-a$ και $-b$ κατευθύνσεις, ενώ είναι προσκολλημένα το ένα πάνω στο άλλο προς την c κατεύθυνση. Το νερό και άλλα πολικά μόρια έχουν τη δυνατότητα να διεισδύσουν μεταξύ των στρωμάτων των μονάδων προκαλώντας τη διόγκωση του πλέγματος του μοντμοριλλονίτη προς τη $-c$ κατεύθυνση.



Εικόνα 2.5.2 : η δομή του μπεντονίτη, κατά τους Hofmann, Endell, Wilm, Marshall, Maegdefrau and Hendricks

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

Ο μπεντονίτης είναι κυανοπράσινος στα βαθύτερα στρώματα, ενώ στην επιφάνεια παρουσιάζεται κιτρινοπράσινος ή τεφρός και μετά από ξήρανση αποκτά ανοιχτόχρωμα χρώματα. Έχει μεγάλη προσροφητική ικανότητα και η διόγκωση του είναι αναστρέψιμη, έτσι όταν βυθίζεται σε νερό ή άλλα υγρά, διασκορπίζεται σε κολλοειδή τεμαχίδια μεγέθους 1-100 μm και διογκώνεται από 15 έως 30 φορές του αρχικού ξηρού βάρους του αυξάνοντας το ιξώδες και τη θιξοτροπία του υγρού.

Ο μπεντονίτης 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%.^{[17][15]}

Ορισμένες από τις χρήσεις του μπεντονίτη, ακατέργαστου η και κατεργασμένου, είναι οι εξής:

- 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,
- ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών σε διάφορες διεργασίες,
- ως προσροφητικό πρόσθετο σε προϊόντα,
- ως συνδετικό υλικό,
- ως καταλύτης,
- ως σταθεροποιητικό εδάφους και πηγή αποθήκευσης θρεπτικών συστατικών και υγρασίας,
- για στεγανοποίηση των χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων όσο και για την ταφή ραδιενεργών αποβλήτων,
- στη κατεργασία υδάτων και βιομηχανικών αποβλήτων για απορρόφηση βαρέων μετάλλων και/η οργανικών ρυπαντών.

Οι μπεντονίτες σχηματίζονται κάτω υπό ειδικές συνθήκες, 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 τοφίτων. Οι περισσότερες αποθέσεις έχουν δημιουργηθεί σε σχετικά μικρό βάθος και είναι νεότερες από 140 εκατ. χρόνια. Τεράστιες αποθέσεις που έχουν προέλθει από τοφίτες πλούσιους σε ηφαιστειακό γυαλί, σχηματίζουν εκτεταμένους και συνεχείς στρωματογραφικούς ορίζοντες ή στρώματα πάχους αρκετών μέτρων. Σήμερα, ο όρος μπεντονίτης χρησιμοποιείται με ευρύτερη έννοια στο εμπόριο, όπου αναφέρεται σε διάφορες αργιλικές αποθέσεις ποικίλου χρώματος που περιέχουν κυρίως σμηκτικά ορυκτά και παρουσιάζουν πολύ μεγάλη επιφανειακή έκταση, εξαιτίας του ελάχιστου μεγέθους των κόκκων τους. Χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να διογκώνονται στο νερό ή να λιώνουν και να ενεργοποιούνται από διάφορα οξέα.^{[19][20][21]}

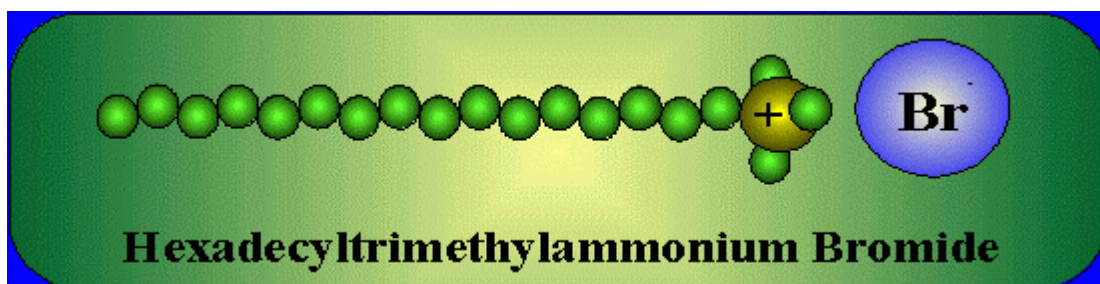
2.6 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΟΡΥΚΤΩΝ

Όπως αναφέρθηκε στο πρώτο κεφάλαιο, το Cr(VI) συναντάται στα υδατικά διαλύματα με τη μορφή CrO_4^{2-} - χρωμικού ανιόντος, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -διχρωμικού ανιόντος και HCrO_4^- - όξινου χρωμικού ανιόντος. Τα φυσικά ορυκτά, των οποίων το επιφανειακό φορτίο είναι και αυτό αρνητικό, δεν μπορούν να δεσμεύσουν επίσης αρνητικά ιόντα, αλλά πρέπει πρώτα να υποστούν τροποποίηση του επιφανειακού τους φορτίου. Η τροποποίηση του επιφανειακού φορτίου, των φυσικών ορυκτών, μπορεί να γίνει με την βοήθεια κάποιας οργανικής ουσίας όπως το HDTMA-Br, δεκαέξυλο-τριμέθυλο-αμμωνιοβρωμίδιο. Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή του μηχανισμού τροποποίησης και αλλαγής του εξωτερικού φορτίου των προσροφητικών ορυκτών και κυρίως του ζεόλιθου αφού σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία είναι το ορυκτό με το οποίο ασχολούνται οι περισσότερες μελέτες, καθώς και αναφορά στον μηχανισμό απομάκρυνσης ανιόντων από υδατικά συστήματα με τη χρήση τροποποιημένου φυσικού ζεόλιθου και η χρήση του ως μέσο απορρύπανσης των υδάτων.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να προσροφήσουν ανιόντα, μόνο εφόσον αποκτήσουν θετικό φορτίο στην εξωτερική τους επιφάνεια. Η τροποποίηση του επιφανειακού τους φορτίου γίνεται με την προσρόφηση

- ανόργανων ενώσεων όπως το $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,
- οργανικών τασιενεργών ενώσεων, όπως αμίνες για παράδειγμα η ολεϋλαμίνη $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$
- αλάτων των τεταρτοταγών αμινών με αλογόνα, όπως για παράδειγμα το HDTMA-Cl, το HDTMA- H_2SO_4 , και κυρίως το HDTMA-Br ^[22-27].

Για την τροποποίηση του εξωτερικού φορτίου του ζεόλιθου χρησιμοποιείται άλας Br^- της τεταρτοταγούς αμίνης HDTMA-Br (δεκαέξυλο-τριμεθυλ-αμίνη, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+$), της οποίας το θετικά φορτισμένο άκρο συνδέεται με 16 άτομα C σχηματίζοντας μια μακριά ανθρακική αλυσίδα. Γενικά, όσο πιο μακριά είναι η ανθρακική αλυσίδα τόσο πιο σταθερά συγκρατείται η τεταρτοταγής αμίνη στην επιφάνεια του ζεόλιθου.



Εικόνα 2.6.1: Το μόριο HDTMA-Br (Δεκαέξυλο-τριμέθυλο-αμμωνιοβρωμίδιο)

Το φορτίο του ζεόλιθου από αρνητικό μετατρέπεται σε ουδέτερο, όταν το οργανικό μόριο, σε ποσότητα ισοδύναμη ή μικρότερη με την εξωτερική εναλλακτική ικανότητα κατιόντων (E.C.E.C.) του, έλθει σε επαφή με τα κατιόντα της εξωτερικής επιφάνειας

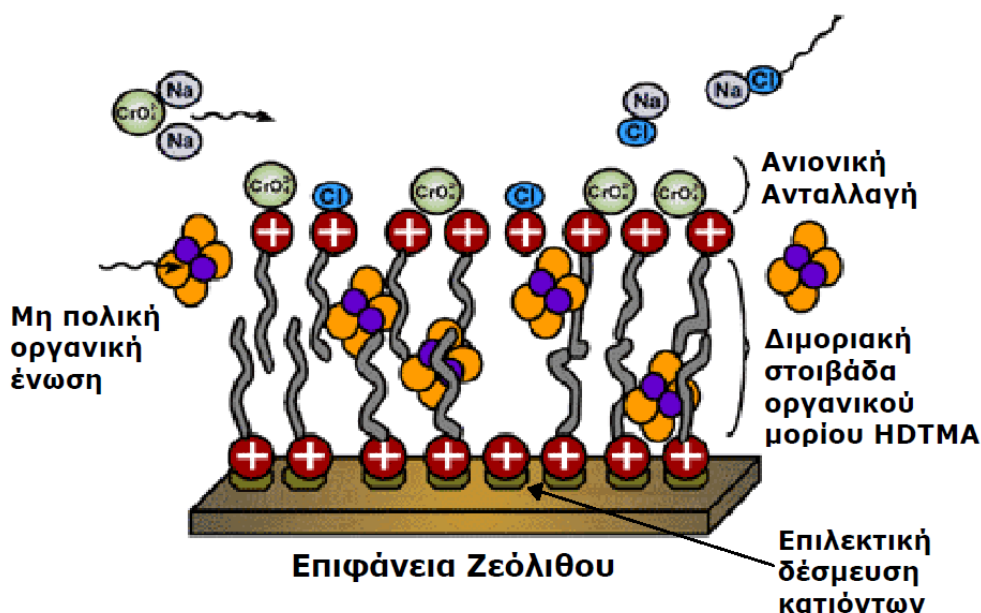
του ζεόλιθου, τα οποία ανταλλάσσονται με το υδρόφιλο θετικά φορτισμένο άκρο του, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μονομοριακού στρώματος οργανικών μορίων στην επιφάνεια του ζεόλιθου.

Όταν όμως η ποσότητα του οργανικού μορίου είναι μεγαλύτερη της εξωτερικής εναλλακτικής ικανότητα κατιόντων (E.C.E.C.) του ζεόλιθου, το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός διμοριακής στοιβάδας οργανικών μορίων στην επιφάνεια του ζεόλιθου και η μετατροπή του εξωτερικού φορτίου του σε θετικό. Αυτό συμβαίνει γιατί το υδρόφοβο τμήμα του οργανικού μορίου συνδέεται με δυνάμεις Van der Waals με τα μόρια του πρώτου στρώματος και το υδρόφιλο, θετικά φορτισμένο άκρο του είναι ελεύθερο.^[28]

Έτσι, για τη μετατροπή του επιφανειακού φορτίου του ζεόλιθου, από αρνητικό σε θετικό, χρησιμοποιούνται άλατα τεταρτοταγών αμινών με αλογόνα π.χ. HDTMA-Br, σε συγκέντρωση μεγαλύτερη της εξωτερικής εναλλακτικής ικανότητας κατιόντων (E.C.E.C.) του ζεόλιθου.

Έτσι, ο επιφανειακά τροποποιημένος ζεόλιθος παρουσιάζει προσροφητικές ικανότητες που λίγα υλικά μπορούν να έχουν, όπως:

- να συγκρατεί ανιόντα στην εξωτερική του επιφάνεια
- να συγκρατεί μη πολικές οργανικές ενώσεις στις ανθρακικές αλυσίδες των δύο μονομοριακών στρωμάτων που δημιουργούν οι τεταρτοταγείς αμίνες στην επιφάνειά του
- να συγκρατεί κατιόντα στις εξωτερικές θέσεις ανταλλαγής, των οποίων το φορτίο δεν τροποποιήθηκε
- να συγκρατεί μη πολικές ενώσεις, μόρια και κατιόντα στα κανάλια που αναπτύσσονται στη δομή του ^[28].



Εικόνα 2.6.2: Προσρόφηση κατιόντων, ανιόντων και μη πολικών οργανικών ενώσεων σε χημικά τροποποιημένο ζεόλιθο.

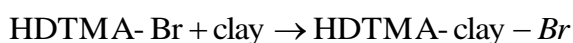
Έτσι, παρουσιάζει την ικανότητα να προσροφά ανιονικής και κατιονικής μορφής ρύπους αλλά και ρύπους που δεν εμφανίζουν φορτίο, και σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος παρασκευής του (450\$/tn) μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποδοτικά για την εξυγίανση υδάτων επιβαρημένων με ρυπαντικά στοιχεία διαφόρων μορφών.

Το βέλτιστο pH για την καλύτερη τροποποίηση, με διάλυμα HDTMA-Br, του κάθε ορυκτού, έτσι ώστε να έχουμε την βέλτιστη απομάκρυνση Cr^{6+} από υδατικά διαλύματα, είναι διαφορετικό για κάθε ορυκτό.

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

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

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



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 2^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. <http://en.wikipedia.org/wiki/Clay>
2. http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/3416/3/kalaitzakia_kadmio.pdf
3. <http://en.wikipedia.org/wiki/Zeolite>
4. Π. Πασχαλάκης «Χρήση Φυσικών και Τροποποιημένων Ορυκτών για την Απομάκρυνση Χρωμικών Ανιόντων από Υδατικά Διαλύματα», Διπλωματική Εργασία Ε.Μ.Π
5. <http://www.isgtw.org/feature/isgtw-feature-immense-database-indispensable-materials>
6. <http://invenio.lib.auth.gr/record/115509/files/Nina.pdf?version=1>
7. Φιλιππίδης, Α. και Α. Κασώλη-Φουρναράκη. 2000. «Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεολιθών στην ανάπλαση λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου», σελ., 506-515. Πρακτικά 1ου Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλογίας και Γεωχημείας, Ε.Γ.Ε., 12-13 Φεβρουαρίου 2000, Κοζάνη.
8. <http://pubpages.unh.edu/~harter/crystal.htm>
9. Mercer, B.W. and L.L.Ames. 1978. "Zeolite ion exchange in radioactive and municipal wastewater treatment". p. 451-462. In Sand, L.B., Mumpton, F.A. (ed.), "Natural Zeolites: Occurrence, Properties", Use. Pergamon Press, Oxford.
10. Misaelides, P., A. Godelitsas, and A. Filippidis. 1995, "The use of zeoliferous rocks from Metaxades-Thrace, Greece, for the removal of caesium from aqueous solutions", Fresenius Environmental Bulletin 4: 227-231.
11. Μαρκόπουλος, Θ. και Γ Τριανταφύλλου, 2003. «Αξιολόγηση ζεολιθικών τόφων με στόχο την αποσκήρυνση νερών». Πρακτικά 4ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Πάτρα 29-31 Μαΐου 2003.
12. Kowalezyk, P., M. Sprynskyy, A.P. Terzyk, M. Lebedynets, J. Namiensnik and B. Buszewski, 2006. "Porous structure of natural and modified clinoptilolites". Journal of Colloid and Interface Science, 297: 77-85.
13. Haggerty, G. M. and R.S. Bowman, 1994. "Sorption of chromate and other inorganic anions by organozeolite". Environ. Sci. Technol., 28: 452-458
14. http://www.uest.gr/pythagoras/downloads/Piritika_orkta.pdf
15. <http://en.wikipedia.org/wiki/Vermiculite>
16. <http://www.metal.ntua.gr>
17. <http://en.wikipedia.org/wiki/Palygorskite>

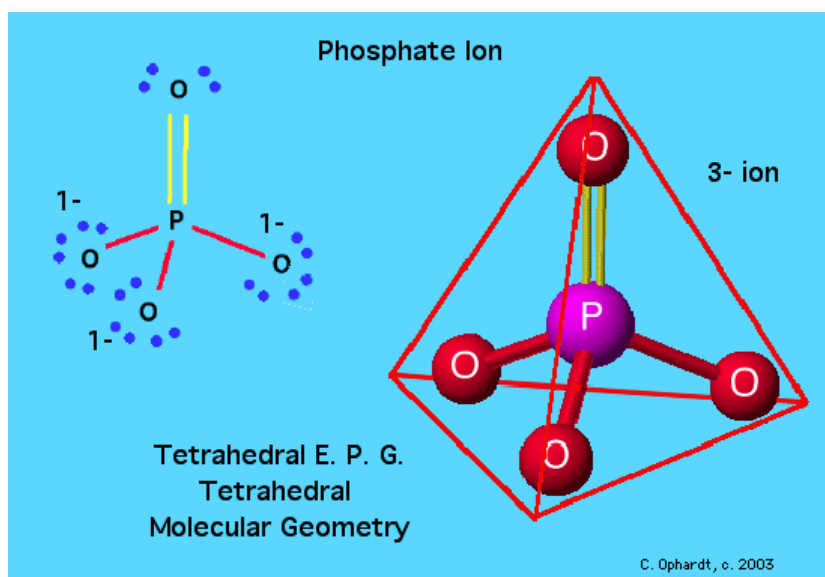
18. <http://www.supmat.com/download/BASF/Attapulgite%20Final%2011.15.2007.pdf>
19. Lagaly G., 1995. Surface and interlayer reactions: bentonites as adsorbents. P 137-144
20. <http://en.wikipedia.org/wiki/Bentonite>
21. Paul F Luckham, Sylvia Ross, 1999. "The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions". *Advances in Colloid and Interface Science*. 82: 43-92.
22. Campos V., and P.M. Buchler, 2007. Anionic sorption onto modified natural zeolites using chemical activation. *Environ Geol*. 52: 1.187-1.192.
23. Vujakovic A., M. Tomasevic – Canovic, A. Dakovic, and V.T. Dondur, 2000. "The adsorption of sulphate, hydrogenchromate and dihydrogenphosphate anions on surfactant – modified clinoptilolite". *Applied Soil Science*. 17: 265-277.
24. Vujakovic A., A. Dakovic, J. Lemic, A. Radosavljevic – Michaljovic and M. Tomasevic – Canovic, 2003. "Adsorption of inorganic contaminants on surfactant modified minerals". *J. Serb. Chem. Soc*. 68:833-841.
25. Li Z. I. Anghel and R. Bowaman, 1998. "Sorption of oxyanions by surfactant - modified zeolite". *Dispersion science and technology*, 19:843-857.
26. Li Z., 1998. "Chromate extraction from surfactant - modified zeolite surfaces". *J. Environ. Qual*. 27: 240-242.
27. Bowman R., 2003. "Applications of surfactant - modified zeolites to environmental remediation". *Microporous and Mesoporous Materials*. 61: 43-56.
28. Bowman R.S., E.J. Sullivan, Z. Li, 2000. "Uptake of cations, anions and nonpolar organic molecules by surfactant modified clinoptilolite rich tuff". p. 287-297 In C. Collela and A. Mumpton (ed.) "Natural zeolites for the third millennium". Napoli, Italy.
29. Mumpton, F. A., 1999, "La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 96: 3463-3470.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΑ ΙΟΝΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλυθούν η χημεία, η συμπεριφορά καθώς και οι χρήσεις των έξι ιόντων, των οποίων θα μελετηθεί η ανταγωνιστικότητα ως προς την απομάκρυνση χρωμικών ιόντων σε υδατικά διαλύματα με οργανικώς τροποποιημένα ορυκτά.

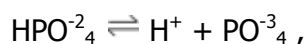
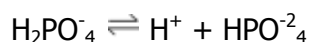
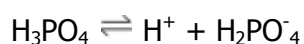
3.1 ΦΩΣΦΟΡΙΚΑ ΙΟΝΤΑ

Το φωσφορικό ιόν είναι ένα πολυατομικό ιόν με εμπειρικό τύπο PO_4^{3-} και μοριακή μάζα ίση με 94,97 g/mol. Αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο φωσφόρου που περιβάλλεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου σε μια τετραεδρική διάταξη.



Εικόνα 3.1.1: φωσφορικό ιόν ^[3]

Το φωσφορικό ιόν φέρει τρία αρνητικά φορτία και είναι αποτέλεσμα των διαδοχικών αντιδράσεων ισορροπίας:

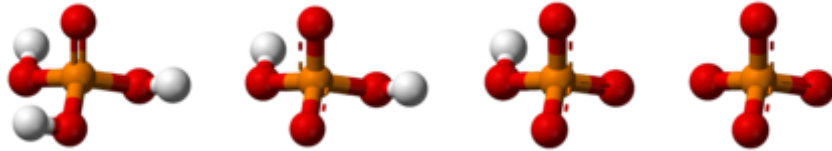


με αντίστοιχες σταθερές στους 25 ° C (σε mol / L) τις:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \simeq 7.5 \times 10^{-3} \quad (\text{p}K_{a1} \text{ 2.12})$$

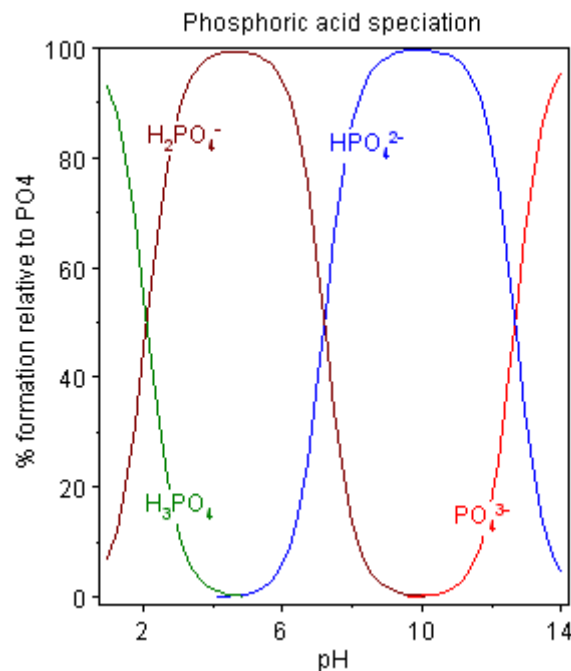
$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \simeq 6.2 \times 10^{-8} \quad (\text{p}K_{a2} \text{ 7.21})$$

$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \simeq 2.14 \times 10^{-13} \quad (\text{p}K_{a3} \text{ 12.67})$$



Εικόνα 3.1.2: δομές των H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} και PO_4^{3-} αντίστοιχα.

Σε υδατικά διαλύματα το φωσφορικό ιόν υπάρχει σε 4 μορφές. Σε έντονα βασικό περιβάλλον κυριαρχεί το PO_4^{3-} , ενώ σε πιο ασθενείς βασικές συνθήκες είναι πιο διαδεδομένη η μορφή HPO_4^{2-} . Σε ελαφρώς όξινες συνθήκες συναντάται το δισόξινο φωσφορικό ιόν H_2PO_4^- και σε πολύ όξινο περιβάλλον η κυρίαρχη μορφή είναι αυτή του H_3PO_4 .



Εικόνα 3.1.3 : οι μορφές των φωσφορικών ιόντων, συναρτήσει του $\text{pH}^{[1]}$

Το άτομο φωσφόρου έχει 10 ηλεκτρόνια σθένους και ένα φωσφορικό άλας δημιουργείται όταν ένα θετικά φορτισμένο ιόν αποδίδει τα αρνητικά φορτισμένα άτομα οξυγόνου των ιόντων, που αποτελούν ιοντική ένωση. Πολλά φωσφορικά άλατα δεν είναι διαλυτά στο νερό σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, όμως το νάτριο, το κάλιο, το ρουβίδιο, το καίσιο και τα φωσφορικά άλατα του αμμωνίου είναι όλα διαλυτά νερό. Τα περισσότερα από τα υπόλοιπα φωσφορικά

άλατα είναι μόνο ελαφρώς διαλυτά ή αδιάλυτα στο νερό. Κατά κανόνα, το φωσφορικό ιόν υδρογόνου HPO_4^{2-} και το δισόξινο φωσφορικό ιόν H_2PO_4^- είναι ελαφρώς πιο διαλυτά από τα αντίστοιχα φωσφορικά άλατα.^[6]

Τα φωσφορικά άλατα είναι η φυσική μορφή του στοιχείου του φωσφόρου, και εντοπίζεται σε πολλά ορυκτά, τα οποία αναφέρονται σε μετάλλευμα που περιέχει φωσφορικά άλατα. Τα ανόργανα φωσφορικά άλατα λαμβάνονται για να αποκτηθεί ο φώσφορος για χρήση στη γεωργία και στη κτηνοτροφία.

Μεγάλες ποσότητες φωσφορικών ορυκτών βρίσκονται στη βόρεια Αμερική και γενικότερα στις Ηνωμένες Πολιτείες, ενώ μικρές ποσότητες υπάρχουν και στην Αίγυπτο, το Ισραήλ, το Μαρόκο, Νήσος Ναβάσα, η Τυνησία, το Τόγκο και την Ιορδανία, χώρες που έχουν μεγάλες βιομηχανίες εξόρυξης φωσφορικού άλατος.^[1]

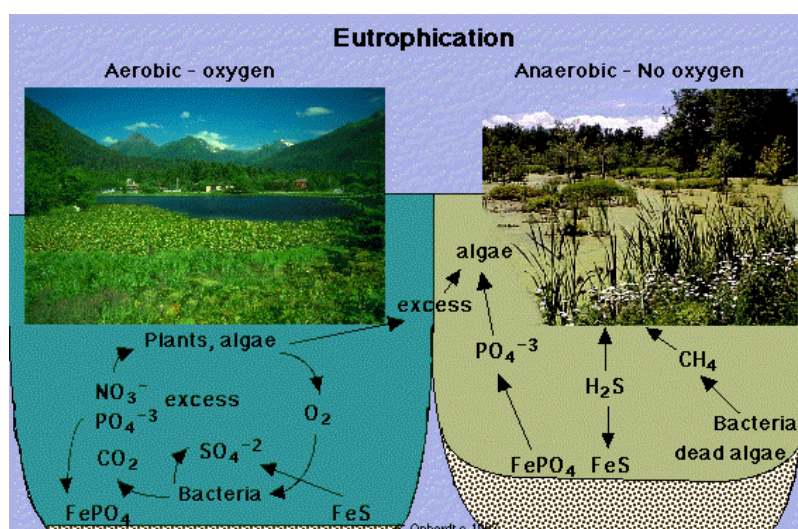
Φωσφορικά ιόντα συναντώνται σε πολλές κατηγορίες βιομηχανιών, εξαιτίας της χρησιμότητάς τους, όπως:

- Σε ένα ευρύ φάσμα προϊόντων αρτοποιίας, όπως παρασκευασμένα ζυμάρια, πίτσες και μίγματα κέικ.
- Σε βιομηχανίες οδοντόπαστας, καθώς συμβάλλουν στην αποτελεσματική λεύκανση και ως μεταφορείς φθορίου ώστε να βελτιωθεί η υγεία των δοντιών.
- Στα περισσότερα πολυβιταμινούχα συμπληρώματα, για να παρέχουν τα απαραίτητα ανόργανα άλατα των οστών για την κατασκευή του σώματός μας.
- Σε λιπάσματα, καθώς τα φωσφορικά άλατα είναι φυσικά θρεπτικά συστατικά που απαιτούνται για την ανάπτυξη των φυτών και την υγεία, και είναι οι πιο σταθερές ενώσεις που μπορούν να παραδώσουν το φώσφορο στις ρίζες των φυτών. Η περιεκτικότητα σε φώσφορο είναι μία από τις βασικές ιδιότητες ενός λιπάσματος, μαζί με τα επίπεδα του αζώτου (για την ανάπτυξη και πρασίνισμα) και κάλιο (για την ξηρασία και την ανθεκτικότητα στις ασθένειες).
- Σε πολλά προϊόντα καθαρισμού κι απορρυπαντικά. Εξυπηρετούν πολλαπλές λειτουργίες, στην άρση ιόντων σκληρότητας στο νερό (όπως το ασβέστιο, μαγνήσιο, σίδηρο), ώστε η διαδικασία καθαρισμού να είναι πιο αποτελεσματική, στη απομάκρυνση σωματιδίων ρύπου από την επικείμενη επιφάνεια, με την αναστολή των σωματιδίων ώστε να απομακρυνθούν στο τελικό ξέβγαλμα, και τέλος λόγω της ρυθμιστικής του ικανότητας αποτρέπει στα υπόλοιπα συστατικά καθαρισμού να μεταβάλλουν τη τιμή του pH του διαλύματος καθαρισμού, η οποία μπορεί να μειώσει την απόδοση της διαδικασίας.

- Σε συστήματα πυρόσβεσης με τη μορφή σκόνης. Σκόνες πυρόσβεσης με βάση φωσφορικά άλατα αμμωνίου είναι αποτελεσματικές ενάντια σε όλες τις κατηγορίες των πυρκαγιών, και, ως εκ τούτου, αποτελούν τη βάση για τους περισσότερους πολλαπλής χρήσης πυροσβεστήρες.
- Σε επιχρωματώσεις και επιστρώσεις μετάλλου σε επιφάνειες, προκειμένου να δημιουργηθεί ένα κατάλληλο υπόστρωμα για περαιτέρω επεξεργασία. Τα πολυφωσφορικά άλατα χρησιμοποιούνται ευρέως για διάφορες λειτουργίες σε χρώματα και επιστρώσεις με βάση το νερό. Οι κυριότερες εφαρμογές τους είναι στην ύγρανση των χρωστικών και των υλών επιβάρυνσης, στην κατάρριψη των συσσωματωμάτων και στη σταθεροποίηση της χρωστικής ουσίας.
- Στην επεξεργασία κεραμικών, όπου χρησιμοποιούνται φωσφορικά άλατα για περαιτέρω βοήθεια στη συγκόλληση κεραμικών καθώς και πολυφωσφορικά άλατα ως βοηθητικά μέσα επεξεργασίας στην κατασκευή πολλών πρώτων υλών που θα χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια.^{[2][9]}

Η παρουσία φωσφορικών ιόντων σε υδάτινους πόρους είναι εν μέρει υπεύθυνη για μια διαδικασία γνωστή ως ευτροφισμός. Ο ευτροφισμός προκαλεί υπερβολική ανάπτυξη των φυτών, η οποία εξαντλεί σταδιακά το οξυγόνο που υπάρχει στο νερό. Ένα παράδειγμα αυτής της διαδικασίας είναι η ανάπτυξη φυκών στις λίμνες οι οποίες ρυπαίνονται από την απορροή των λιπασμάτων.

Σε περιπτώσεις όπου εμφανίζεται ο ευτροφισμός, οι φυσικοί κύκλοι επηρεάζονται από τη περίσσεια ενός ή περισσότερων θρεπτικών συστατικών όπως νιτρικά ή φωσφορικά άλατα, ή από περίσσεια οργανικών αποβλήτων.



Εικόνα 3.1.4 : κύκλοι θρεπτικών συστατικών στη περίπτωση ευτροφισμού μιας λίμνης ^[8]

Στην πρώτη περίπτωση υπό αερόβιες συνθήκες (παρουσία οξυγόνου), οι φυσικοί κύκλοι μπορεί να είναι περίπου στην ισορροπία μέχρι να υπάρξει περίσσεια νιτρικών και / ή φωσφορικών ιόντων στο νερό, οπότε τα υδρόβια φυτά και τα φύκια αρχίζουν να μεγαλώνουν πιο γρήγορα από το κανονικό. Καθώς αυτό συμβαίνει, το ηλιακό φως είναι αποκλεισμένο σε χαμηλότερα επίπεδα, με αποτέλεσμα ένας σημαντικός αριθμός από φυτά και φύκια να επηρεάζονται και να ατροφούν σταδιακά. Βακτήρια προσπαθούν να αποσυνθέσουν τα οργανικά απόβλητα, καταναλώνοντας το οξυγόνο και απελευθερώνοντας περισσότερο φωσφορικά και νιτρικά ιόντα, προκειμένου να ξεκινήσει ο κύκλος εκ νέου. Στη δεύτερη περίπτωση, κάτω από αναερόβιες συνθήκες (απουσία οξυγόνου), οι συνθήκες επιδεινώνονται καθώς περισσότερα φωσφορικά και νιτρικά ιόντα μπορεί να προστεθούν στο νερό, και όλο το οξυγόνο θα χρησιμοποιηθεί από τα βακτήρια στην προσπάθειά τους να αποσυνθέσουν όλα τα απόβλητα. Κάτω από αναερόβιες συνθήκες το φωσφορικό σίδηρο στα ιζήματα μπορεί να διαλυτοποιείται έτσι ώστε να διατίθεται ως θρεπτική ουσία για τα φύκη, που θα ξεκινήσει ο κύκλος ξανά. Η λίμνη μπορεί να γεμίσει σταδιακά με τα αδιάσπαστα φυτικά υλικά για να κάνουν ένα βάλτο.^[8]

Ο έλεγχος του φώσφορου που απορρίπτεται από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών λυμάτων είναι ένας βασικός παράγοντας στην πρόληψη του ευτροφισμού των επιφανειακών υδάτων. Η παρουσία του προκαλεί πολλά προβλήματα ποιότητας του νερού, όπως την αύξηση του κόστους καθαρισμού, μείωση της αξίας αναψυχής και συντήρησης ενός περιβάλλοντος, απώλεια του ζωικού κεφαλαίου και την πιθανή επίδραση των θανατηφόρων τοξινών των φυκών για το πόσιμο νερό. ^{[4][8]}

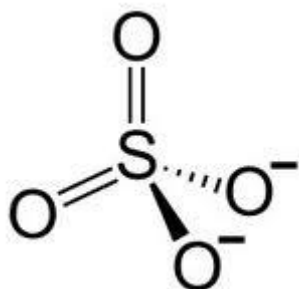


Εικόνα 3.1.5: παράδειγμα ευτροφισμού εξαιτίας της αυξημένης συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων.^[7]

Μάλιστα στην Ολλανδία έχει γίνει προσπάθεια ανάκτησης των φωσφορικών αλάτων από τα λύματα και από αστικά οργανικά απορρίμματα και κοπριά, τα οποία στη συνέχεια μπορούν να μεταποιηθούν σε προϊόντα όπως λιπάσματα και υποκατάστατα βελτιωτικών εδάφους, έτσι ώστε προϊόντα πρώην αποβλήτων να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ένα χρήσιμο σκοπό, οδηγώντας με αυτό τον τρόπο σε λιγότερα απορρίμματα και συνεπώς σε καθαρότερο νερό.^[6]

3.2 ΘΕΙΙΚΑ ΙΟΝΤΑ

Το θειικό ιόν είναι ένα πολυατομικό ανιόν με εμπειρικό τύπο SO_4^{2-} και μοριακό βάρος 96,06 g/mol. Αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο θείου που περιβάλλεται από τέσσερα ισοδύναμα άτομα οξυγόνου σε μια τετραεδρική διάταξη.



Εικόνα 3.2.1 : θειικό ανιόν^[10]

Το άτομο θείου είναι στην κατάσταση οξειδωσης 6, ενώ τα τέσσερα άτομα οξυγόνου είναι το καθένα σε κατάσταση οξειδωσης -2.^[11]

Οι μέθοδοι για την παρασκευή θειικών ιόντων είναι οι εξής:

1. διαλύοντας ένα μέταλλο σε θειικό οξύ
2. το θειικό οξύ αντιδρώντας με υδροξείδιο ή οξείδιο ενός μετάλλου
3. οξειδώνοντας σουλφίδια μετάλλων ή θειώδη άλατα μετάλλων.

Πολλά παραδείγματα θειικών ιόντων είναι γνωστά και πολλά από αυτά είναι ιδιαίτερα διαλυτά στο νερό. Στις εξαιρέσεις περιλαμβάνονται το θειικό ασβέστιο, το θειικό στρόντιο, ο θειικός μόλυβδος (II) και το θειικό βάριο, που είναι ασθενώς διαλυτά. Το θειικό ράδιο είναι το πιο γνωστό αδιάλυτο θειικό.

Τα θειικά άλατα είναι σημαντικά στη βιομηχανία τόσο χημικών όσο και βιολογικών συστημάτων. Θειικά άλατα χρησιμοποιούνται στις παρακάτω εφαρμογές:

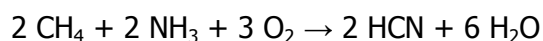
- στις μπαταρίες, όπου χρησιμοποιείται συνήθως θειικό οξύ σε μπαταρίες του τύπου μολύβδου-οξέος.

- Ως πηγή ενέργειας για χημειοσύνθεση. Μερικοί αναερόβιοι μικροοργανισμοί, όπως εκείνοι που ζουν στα ιζήματα ή κοντά σε βαθιά νερά θερμικών διόδων, χρησιμοποιούν τη μείωση των θειικών ιόντων σε συνδυασμό με την οξείδωση των οργανικών ενώσεων ή του υδρογόνου ως πηγή ενέργειας για χημειοσύνθεση.
- Ως αλγοκτόνο, όπου χρησιμοποιείται θειικός χαλκός για την καταστροφή και αποφυγή δημιουργίας αλγών.
- Σε ιαματικά λουτρά, όπου χρησιμοποιείται θειικό μαγνήσιο.
- Στην παραγωγή γύψου, όπου χρησιμοποιείται η φυσική ορυκτή μορφή του ένυδρου θειικού ασβεστίου.
- Στην ιατρική, όπου το θειικό ιόν χρησιμοποιείται ως μετρητής ιόντων για ορισμένα κατιονικά φάρμακα.
- Ως λίπασμα για τα αλκαλικά εδάφη, όπου χρησιμοποιείται θειικό αμμώνιο. Στο έδαφος το ιόν του αμμωνίου απελευθερώνεται και σχηματίζει μια μικρή ποσότητα οξέος, μειώνοντας την ισορροπία του pH του εδάφους και δίνοντας παράλληλα άζωτο, απαραίτητο για την ανάπτυξη των φυτών.^{[11][12]}

3.3 ΚΥΑΝΙΟΥΧΑ ΙΟΝΤΑ

Ένα κυανίδιο είναι μια χημική ένωση με μοριακό βάρος 26,01g/mol, που περιέχει την ομάδα $-C\equiv N$, η οποία αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα τριπλά συνδεδεμένο με ένα άτομο αζώτου. Τα κυανιούχα αναφέρονται συνήθως σε άλατα του ανιόντος CN^- , τα περισσότερα από τα οποία θεωρούνται τοξικά. Το κυανίδιο μπορεί να υπάρχει ως αέριο, υγρό ή λευκή κρυσταλλική σκόνη.

Η κύρια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την παρασκευή κυανιούχων είναι η διαδικασία Andrussow, κατά την οποία αέριο υδροκυάνιο παράγεται από μεθάνιο και αμμωνία, παρουσία οξυγόνου και ενός καταλύτη λευκοχρύσου.^{[16][17]}



Αέριο υδροκυάνιο μπορεί να διαλυθεί σε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου για να παράγει κυανιούχο νάτριο.

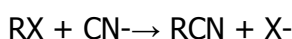
Το κυανιούχο ιόν συνδέεται με πολλά μέταλλα μεταπτώσεως, εξαιτίας του αρνητικού του φορτίου καθώς και της ικανότητας σύνδεσης με π-δεσμούς. Πολλά γνωστά σύμπλοκα είναι της μορφής

- Εξα-κυανιδίων, της μορφής $[M(CN)_6]_3$, όπου $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$, και βρίσκονται σε οκταεδρική δομή
- Τετρα-κυανιδίων, της μορφής $[M(CN)_4]_2$, όπου $M = Ni, Pd, Pt$, τα οποία έχουν επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία

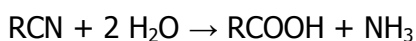
- Δι-κυανιδίων, της μορφής $M(CN)_2$, όπου $M = Cu, Ag, Au$, τα οποία είναι γραμμικά στη γεωμετρία.^[13]

Λόγω της υψηλής πυρηνοφιλικότητας του κυανιούχου ανιόντος, οι κυανούχες ομάδες εισάγονται εύκολα σε οργανικά μόρια με μετατόπιση ενός αλογονιδίου (π.χ., το χλωρίδιο στο χλωριούχο μεθύλιο). Σε γενικές γραμμές, τα οργανικά κυανιούχα ονομάζονται νιτρίλια. Έτσι, το CH_3CN ονομάζεται μεθυλοκυανίδιο, αλλά πιο συχνά αναφέρεται ως ακετονιτρίλιο. Στην οργανική σύνθεση, ένα κυανίδιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να επιμηκύνει μια αλυσίδα άνθρακος κατά ένα, ενώ παράλληλα διατηρεί την ικανότητα λειτουργίας.

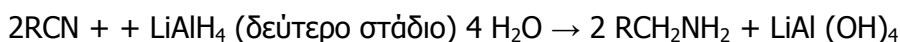
Έτσι ισχύει,



πυρηνόφιλη υποκατάσταση ακολουθούμενη από



υδρόλυση με καταλύτη ένα ανόργανο οξύ, ή



υπό κάθετο ψυκτήρα σε ξηρό αιθέρα, που ακολουθείται από προσθήκη H_2O .^[13]

Πολλοί κυανιούχα είναι ιδιαίτερα τοξικά. Η πλέον επικίνδυνη ένωση είναι το υδροκυάνιο, το οποίο, επειδή βρίσκεται σε αέρια μορφή σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και πίεσης, μπορεί να εισπνέεται. Οι εργαζόμενοι σε βιομηχανίες όπου υπάρχει παραγωγή υδροκυάνιου, πρέπει να φορούν αναπνευστήρα παροχής αέρα. Υδροκυάνιο παράγεται όταν ένα διάλυμα, που περιέχει ένα ασταθές κυανίδιο, οξυνίζεται επειδή το HCN είναι ένα ασθενές οξύ. Αντίστοιχα, τα αλκαλικά διαλύματα είναι ασφαλέστερα στη χρήση, επειδή δεν δημιουργείται υδροκυάνιο. Υδροκυάνιο μπορεί να παράγεται κατά την καύση των πολυουρεθάνων. Για το λόγο αυτό, οι πολυουρεθάνες δεν συνιστώνται για οικιακή χρήση και σε πληρώματα αεροσκαφών. Η στοματική λήψη μιας μικρής ποσότητας - τυπικά 200 mg - στερεού κυανιούχου ή κυανιούχου διαλύματος, και η έκθεση σε αερομεταφερόμενες ποσότητες της τάξης συγκεντρώσεων $270 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ μπορεί να οδηγήσει σε θάνατο μέσα σε λίγα λεπτά. Το ανώτατο όριο στο πόσιμο νερό για κυάνιο έχει οριστεί στα 200 μέρη ανά δισεκατομμύριο (ppb), ενώ όσο αφορά στην αέρια μορφή κυμαίνεται περίπου στα επίπεδα των 90 ppb. Οι κυανιούχες ενώσεις μυρίζουν σαν πικρά αμύγδαλα σε μερικούς ανθρώπους, και έχει παρατηρηθεί πως μέχρι τη συγκέντρωση των 600 ppb δεν μπορεί να γίνει αντιληπτή με την όσφρηση.^[14]

Κυανίδια παράγονται από ορισμένα βακτήρια, μύκητες και άλγη και βρίσκονται σε ένα αριθμό φυτών. Σε μικρές ποσότητες βρίσκονται επίσης σε κουκούτσια και σπόρους από ορισμένα φρούτα, όπως το μήλο, το ροδάκινο, το μάνγκο και τα πικρά

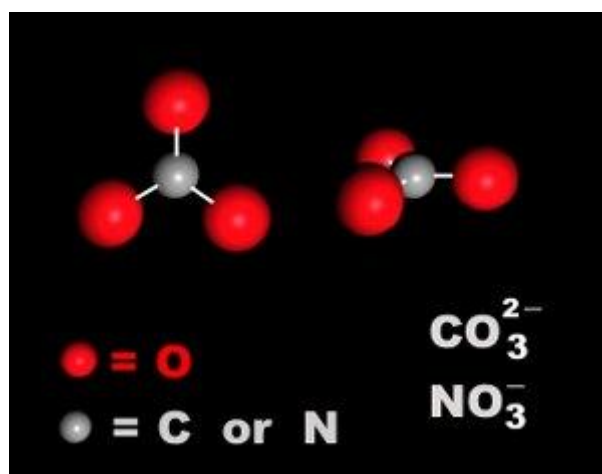
αμύγδαλα. Στα φυτά, τα κυανιούχα συνδέονται κυρίως με μόρια σακχάρου, με τη μορφή κυανογόνων γλυκοζιτών, σαν άμυνα προς τα φυτοφάγα ζώα. Στο περιβάλλον, κυανιούχα εντοπίζονται:

- Στο διαστρικό διάστημα. Η ρίζα του κυανιδίου CN^- χρησιμοποιείται σε διατάξεις για τη μέτρηση της θερμοκρασίας των νεφών διαστρικών αερίων.
- Σε προϊόντα πυρόλυσης και καύσης. Υδροκυάνιο παράγεται από την καύση ή πυρόλυση ορισμένων υλικών κάτω από ανεπαρκείς συνθήκες οξυγόνου. Για παράδειγμα, μπορεί να ανιχνευθεί στην εξάτμιση των μηχανών εσωτερικής καύσης και στο καπνό τσιγάρων. Ορισμένα πλαστικά, ιδιαίτερα εκείνα που προέρχονται από ακρυλονιτρίλιο, απελευθερώνουν υδροκυάνιο όταν θερμαίνονται ή καίγονται.
- Σε χρωστικές ουσίες. Η χρωστική ουσία του πρωσικού κυανού, του βαθύ μπλε, ανακαλύφθηκε τυχαία περίπου το 1706, όπου θερμάνθηκαν ουσίες που περιέχουν σίδηρο, άνθρακα και άζωτο. Έχει τη μορφή $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$ και χρησιμοποιείται σε μπλε χρωστικές ουσίες. Η πραγματική ποσότητα του κυανιδίου στο μίγμα ποικίλει ανάλογα με τις συνταγές που χρησιμοποιούνται από κάθε χυτήριο.
- Σε διαδικασίες εξόρυξης πολύτιμων μετάλλων, όπως χρυσού και αργύρου, όπου δημιουργούν σύμπλοκα με τα κυανιούχα ανιόντα και σχηματίζουν διαλυτά παράγωγα. Το μέταλλο ανακτάται από τα παράγωγα αυτά με αναγωγή με σκόνη ψευδαργύρου ή με προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα. Αυτή η διαδικασία μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα περιβάλλοντος και υγείας, καθώς τα υδατικά κυανίδια υδρολύονται ταχέως, ιδιαίτερα στο ηλιακό φως και μπορούν να κινητοποιήσουν μερικά βαρέα μέταλλα όπως ο υδράργυρος, αν υπάρχουν.
- Σε βιομηχανίες παραγωγής νάυλον, όπου μερικά νιτρίλια (οργανικά κυανιούχα) χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα, όπως το αδιπονιτρίλιο και αποτελούν πρόδρομο του νάυλον. Τέτοιες ενώσεις συχνά παράγονται με συνδυασμό υδροκυάνιο και αλκένια με χρήση μεταλλικών καταλυτών, δηλαδή με τη μέθοδο της υδροκυάνωσης: $\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{HCN} \rightarrow \text{RCH}(\text{CN})\text{CH}_3$.
- Στην ιατρική και στη κλινική χημεία, για τη μέτρηση κετονικών σωμάτων στα ούρα, κυρίως σε διαβητικούς ασθενείς. Σε μερικές περιπτώσεις, χρησιμοποιείται σε ιατρικές καταστάσεις έκτακτης ανάγκης για να επιτευχθεί μία ταχεία μείωση στην πίεση του αίματος σε ανθρώπους καθώς και ως αγγειοδιασταλτικό στην αγγειακή έρευνα. Μάλιστα, κατά τη διάρκεια του Α΄ Παγκοσμίου Πολέμου, μία ένωση κυανιούχου χαλκού χρησιμοποιήθηκε από τους Ιάπωνες γιατρούς για τη θεραπεία της φυματίωσης και της λέπρας.

- Ως εντομοκτόνα για τις καμινάδες πλοίων. Τα κυανιούχα άλατα χρησιμοποιούνται για τη θανάτωση μυρμηγκιών, και σε μερικές περιπτώσεις ακόμα και ως ποντικοφάρμακο.
- Στη βιομηχανία τροφίμων, όπως για παράδειγμα στο επιτραπέζιο αλάτι. Λόγω της υψηλής σταθερότητας της συμπλοκοποίησεως με σιδηροκυανιούχα σιδήρου, (όπως το σιδηροκυανιούχο νάτριο E535, το σιδηροκυανιούχο κάλιο E536 και το σιδηροκυανιούχο ασβέστιο E538), δεν αποσυντίθενται σε θανατηφόρα επίπεδα στο ανθρώπινο σώμα.^[13]

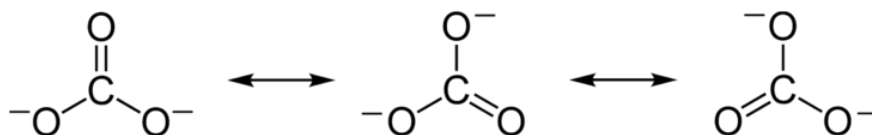
3.4 ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ ΙΟΝΤΑ

Το ανθρακικό ανιόν αποτελείται από έναν άνθρακα και τρία άτομα οξυγόνου, σε μία τριγωνική διάταξη φέροντας αρνητικό φορτίο 2 και έχει μοριακή μάζα 60.01 g mol⁻¹.



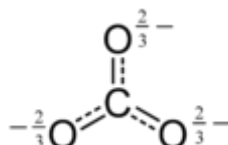
Εικόνα 3.4.1 : δομή ανθρακικού και νιτρικού ιόντος^[15]

Η δομή Lewis του ανθρακικού ιόντος έχει δύο απλούς δεσμούς με αρνητικά άτομα οξυγόνου, και ένα διπλό δεσμό σε ένα ουδέτερο οξυγόνο. Η δομή αυτή είναι ασύμβατη με την παρατηρούμενη συμμετρία του ιόντος, πράγμα που σημαίνει ότι οι τρεις δεσμοί είναι "ίσοι" και ότι τα τρία άτομα οξυγόνου είναι ισοδύναμα. Όπως και στην περίπτωση του ισοηλεκτρονικού νιτρικού ιόντος, η συμμετρία μπορεί να επιτευχθεί με ένα συντονισμό μεταξύ τριών δομών:



Εικόνα 3.4.2 : δομές ανθρακικού ιόντος ^[16]

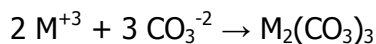
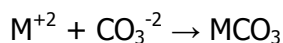
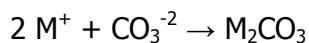
Αυτός ο συντονισμός μπορεί να συνοψιστεί με ένα μοντέλο με κλασματικά ομόλογα



Εικόνα 3.4.3 : απεικόνιση ανθρακικού ιόντος με κλασματικά ομόλογα ^[16]

Τα ανθρακικά άλατα μετάλλων γενικά αποσυντίθενται εύκολα με θέρμανση, απελευθερώνοντας διοξείδιο του άνθρακα και αφήνοντας πίσω ένα οξείδιο του μετάλλου. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται πύρωση.

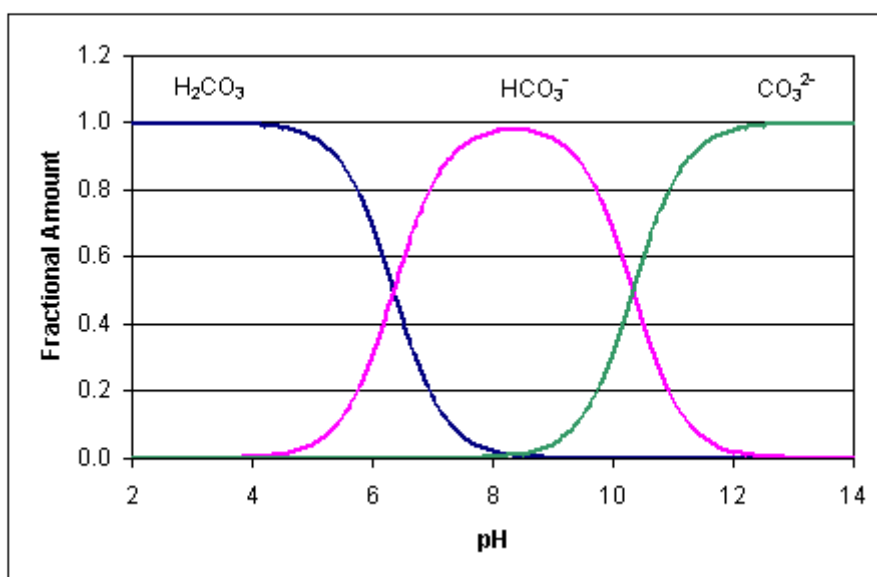
Ένα ανθρακικό άλας σχηματίζεται, όταν ένα θετικά φορτισμένο ιόν M^+ , αποδίδει τα αρνητικώς φορτισμένα άτομα οξυγόνου του ιόντος, σχηματίζοντας μία ιοντική ένωση, ακολουθώντας τα εξής στάδια:



Στην οργανική χημεία ένα ανθρακικό μπορεί επίσης να αναφέρεται σε μία λειτουργική ομάδα εντός ενός μεγαλύτερου μορίου το οποίο περιέχει ένα άτομο άνθρακα δεσμευμένο με τρία άτομα οξυγόνου, ένα εκ των οποίων συνδέεται με διπλό δεσμό. Αυτές οι ενώσεις είναι γνωστές ως εστέρες ανθρακικού, και έχουν τον γενικό τύπο $ROCOOR'$, ή $RR'CO_3$. Σημαντικές κατηγορίες εστέρων ανθρακικών περιλαμβάνουν το διμεθυλο-ανθρακικό, κυκλικές ενώσεις ανθρακικού αιθυλενίου και ανθρακικού προπυλενίου, και το τριφωσγένιο.

Σε ένα υδατικό διάλυμα, το ανθρακικό ιόν, το όξινο ανθρακικό ιόν, το διοξείδιο του άνθρακα και το ανθρακικό οξύ υπάρχουν μαζί σε μία δυναμική ισορροπία. Σε ισχυρά βασικές συνθήκες, το ανθρακικό ιόν υπερτερεί, ενώ σε ασθενώς βασικές συνθήκες, είναι πιο διαδεδομένη η μορφή του όξινου ανθρακικού ιόντος HCO_3^- . Σε περισσότερο όξινες συνθήκες, το υδατικό διοξείδιο του άνθρακα, $CO_2(aq)$, είναι η κύρια μορφή, η οποία, με το νερό, H_2O , είναι σε ισορροπία με ανθρακικό οξύ, και η ισορροπία κείται έντονα προς διοξείδιο του άνθρακα. Έτσι το ανθρακικό νάτριο είναι βασικό, το όξινο

ανθρακικό νάτριο είναι ασθενώς βασικό, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα ασθενές οξύ.

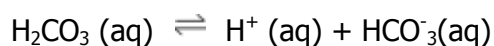


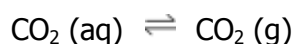
Εικόνα 3.4.4: μορφές ανθρακικού ιόντος, συναρτήσει του pH^[22]

Τα περισσότερα ανθρακικά άλατα είναι αδιάλυτα στο νερό σε κανονική θερμοκρασία και πίεση, με σταθερές διαλυτότητας μικρότερες από 1×10^{-8} . Εξαιρέσεις περιλαμβάνουν το ανθρακικό λίθιο, νάτριο, κάλιο και αμμώνιο, καθώς και πολλά ανθρακικά ουρανίου. Επίσης, αυτό δεν ισχύει και για τα όξινα ανθρακικά άλατα, τα οποία λόγω αλλαγή θερμοκρασίας ή πίεσης, και με την ταυτόχρονη παρουσία των μεταλλικών ιόντων με αδιάλυτα ανθρακικά, καταλήγουν σε σχηματισμό αδιάλυτων ενώσεων. Αυτό είναι υπεύθυνο για τη συσσώρευση της κλίμακας στο εσωτερικό των σωληνώσεων που προκαλούνται από σκληρό νερό.^[16]

Τα ανθρακικά έχουν επίσης σημαντικό βιολογικό ρόλο σαν ρυθμιστικό στο αίμα, όταν το pH είναι πολύ χαμηλό, η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου είναι πολύ υψηλή, έτσι ένας άνθρωπος αποπνέει CO₂. Αυτό θα προκαλέσει η εξίσωση να μετατοπιστεί αριστερά, ουσιαστικά μειώνοντας τη συγκέντρωση των ιόντων H⁺, προκαλώντας πιο βασικό pH. Όταν το pH είναι πολύ υψηλό, η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου στο αίμα είναι πολύ χαμηλή, οπότε τα νεφρά εκκρίνουν διπτανθρακικό (HCO₃⁻). Αυτό προκαλεί την εξίσωση να μετατοπιστεί δεξιά, ουσιαστικά αυξάνοντας την συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου, προκαλώντας περισσότερο όξινο pH.

Υπάρχουν 3 σημαντικές αναστρέψιμες αντιδράσεις που ελέγχουν την παραπάνω ισορροπία του pH.





Το εκπνεόμενο $\text{CO}_2(\text{g})$ εξαντλεί το $\text{CO}_2(\text{aq})$ το οποίο με τη σειρά του καταναλώνει H_2CO_3 προκαλώντας την προαναφερθείσα μετατόπιση αριστερά στην πρώτη αντίδραση κατά την αρχή Le Chatelier. Με την ίδια αρχή, όταν το pH είναι πολύ υψηλό, οι νεφροί εκκρίνουν διπτανθρακικό (HCO_3^-) σε ούρα ως ουρία. Με την αφαίρεση του όξινου ανθρακικού περισσότερα H^+ παράγονται από καρβονικό οξύ (H_2CO_3), οι οποίες προέρχονται από $\text{CO}_2(\text{g})$ που παράγεται από την κυτταρική αναπνοή.

Η κύρια πηγή ανθρακικών είναι τα ανθρακικά ορυκτά, τα οποία βρίσκονται σε μεγάλη ποικιλία στο περιβάλλον. Η πιο κοινή είναι ο ασβεστίτης ή ανθρακικό ασβέστιο, CaCO_3 , το επικεφαλές συστατικό του ασβεστόλιθου, καθώς και το κύριο συστατικό πολλών οστράκων μαλακίων και σκελετών κοραλλίων. Ορισμένα ανθρακικά ορυκτά είναι:

Όνομα ορυκτού	Χημικός τύπος	Σύστημα Κρυστάλλωσης
Ασβεστίτης	CaCO_3	Ρομβοεδρικό
Μαγνησίτης	MgCO_3	
Σιδηρίτης	FeCO_3	
Ροδοχρωσίτης	MnCO_3	
Σμιθσονίτης	ZnCO_3	
Δολομίτης	$(\text{Ca}, \text{Mg}) (\text{CO}_3)_2$	
Ανκερίτης	$\text{Ca} (\text{Mg}, \text{Fe}) (\text{CO}_3)_2$	
Αραγωνίτης	CaCO_3	Ορθορομβικό
Βιθερίτης	BaCO_3	
Στροντιανίτης	SrCO_3	
Κερσουσίτης	PbCO_3	
Αζουρίτης	$\text{Cu}_3 (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_2$	Μονοκλινές
Μαλαχίτης	$\text{Cu}_2 (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)$	

Εικόνα 3.4.5 : λίστα ανθρακικών ορυκτών^[18]

Υπάρχουν πολυάριθμα ανθρακικά άλατα, που βρίσκουν εφαρμογή σε ένα μεγάλο εύρος βιομηχανιών:

- Στην παραγωγή ανθρακούχου νερού, χρησιμοποιώντας CaCO_3 , το οποίο σχηματίζεται με διάλυση CO_2 στο νερό υπό πίεση. Όταν η μερική πίεση του CO_2 μειώνεται, για παράδειγμα όταν ένα κουτάκι σόδα ανοίγεται, η ισορροπία

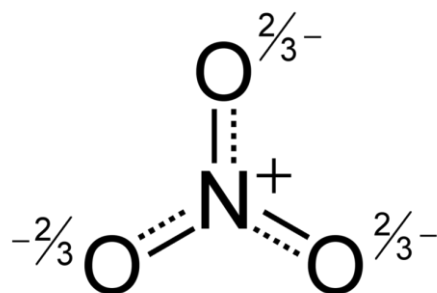
για κάθε μία από τις μορφές του ανθρακικού (ανθρακικό, όξινο ανθρακικό, διοξείδιο του άνθρακα, και ανθρακικό οξύ) μετατοπίζεται μέχρις ότου η συγκέντρωση του CO₂ στο διάλυμα να είναι ίση με την διαλυτότητα του CO₂ σε αυτή τη θερμοκρασία και πίεση.

- Στην παρασκευή χαρτιού, ραιγιόν, σαπουνιών και στα απορρυπαντικά, όπου χρησιμοποιείται Na₂CO₃, ανθρακικό νάτριο. Έτσι, συντίθενται πολλές διαφορετικές ενώσεις νατρίου, συμπεριλαμβανομένων διττανθρακικό νάτριο (μαγειρική σόδα), πυριτικό νάτριο (χρησιμοποιούνται σε απορρυπαντικά), τριπολυφωσφορικού νατρίου (ένα δομικό υλικό απορρυπαντικού).
- Σε επιμεταλλώσεις, όπου ανθρακικό νάτριο Na₂CO₃ χρησιμοποιείται για τη σύνθεση χρωμικού νατρίου και διχρωμικού νατρίου (στην επιμετάλλωση χρωμίου), αργιλικού νατρίου (στη διύλιση αλουμινίου), και κυανιούχου νατρίου (για την επιμετάλλωση) καθώς και ανθρακικό νικέλιο NiCO₃.
- Ως μαλακτικό νερού, δεδομένου ότι το ανθρακικό ιόν μπορεί να καθιζάνει ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου που υπάρχουν σε "σκληρό" νερό.
- Σε διαδικασίες εξευγενισμού μεταλλεύματος σιδήρου και κατασκευαστικού χάλυβα και στην παραγωγή γεωργικού ασβέστη και τσιμέντου, χρησιμοποιώντας ασβεστόλιθο CaCO₃.
- Στην παρασκευή γυαλιού, με τη συμμετοχή ποτάσας K₂CO₃ ή ανθρακικού κάλιου.
- Στην παραγωγή γυαλιού, κεραμικών, φαρμακευτικών προϊόντων και αλουμινίου, χρησιμοποιώντας ανθρακικό λίθιο Li₂CO₃.
- Στην παρασκευή σωλήνων για CRT τηλεοράσεις και υπολογιστές καθώς και σε πυροτεχνήματα κόκκινης απόχρωσης με ανθρακικό του στροντίου SrCO₃.
- Ως καταλύτης στη βιομηχανία διύλισης, όπου χρησιμοποιείται ανθρακικό κοβάλτιο CoCO₃, ως χρωστική κεραμικών, καθώς και ως ανόργανο συμπλήρωμα για τα ζώα ^{[16][17]}

3.5 ΝΙΤΡΙΚΑ ΙΟΝΤΑ

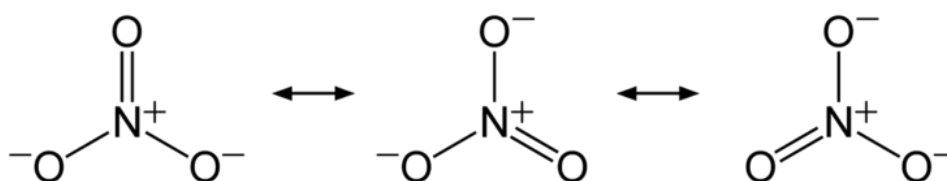
Το νιτρικό ιόν είναι ένα πολυατομικό ιόν με μοριακό τύπο NO₃⁻ και μοριακή μάζα ίση με 62,0049 g/mol.

Είναι η συζυγής βάση του νιτρικού οξέος και αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο αζώτου που περιβάλλεται από τρία συνδεδεμένα άτομα οξυγόνου σε μια τριγωνική επίπεδη διάταξη. Όπως και με το ανθρακικό ιόν, καθένα από τα τρία οξυγόνα φέρει -2/3 φορτίο, ενώ το άζωτο μεταφέρει φορτίο +1, ώστε τελικά το νιτρικό ιόν να έχει φορτίο -1.



Εικόνα 3.5.1: δομή νιτρικού ιόντος με κλασματικά ομόλογα^[19]

Όπως και το ισοηλεκτρονικό ανθρακικό ιόν, το νιτρικό ιόν μπορεί να αντιπροσωπευτεί από τις δομές συντονισμού:



Εικόνα 3.5.2 : ισοδύναμες δομές νιτρικού ιόντος^[19]

Σχεδόν όλα τα ανόργανα νιτρικά άλατα είναι διαλυτά σε νερό σε κανονική θερμοκρασία και πίεση. Ένα κοινό παράδειγμα ενός ανόργανου νιτρικού άλατος είναι το νιτρικό κάλιο .

Στην οργανική χημεία, σχηματίζει μία σχετικά σπάνια λειτουργική ομάδα με το γενικό τύπο χημικό RONO_2 , όπου το R σημαίνει οποιοδήποτε οργανικό και είναι εστέρες ή αλκοόλες νιτρικού οξέος.

Οι ενώσεις νιτρικών βρίσκονται φυσικά στη γη ως μεγάλες καταθέσεις, κυρίως στη Χιλή όπου υπάρχει μια σημαντική πηγή νιτρικού νατρίου.

Τα νιτρώδη παράγονται από έναν αριθμό ειδών βακτηριδίων νιτροποίησης, και οι ενώσεις για την πυρίτιδα νιτρικών παράγεται ιστορικά, με τη βοήθεια των διαφόρων διεργασιών ζύμωσης ούρων και κοπράνων.

Τα νιτρικά μπορούν να αποβούν ιδιαίτερα τοξικά και επιβλαβή για το περιβάλλον αλλά και για έναν οργανισμό. Μέσω του εντεροηπατικού μεταβολισμού του νιτρικού σε νιτρώδες σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο. Τα νιτρώδη οξειδώνουν τα άτομα σιδήρου στην αιμοσφαιρίνη από δισθενές σίδηρο 2^+ σε τρισθενή σίδηρο 3^+ , καθιστώντας το ανίκανο να μεταφέρει οξυγόνο. Αυτή η διαδικασία μπορεί να οδηγήσει σε γενικευμένη έλλειψη οξυγόνου στους ιστούς και στα όργανα και σε μια επικίνδυνη κατάσταση που ονομάζεται μεθαιμοσφαιριναιμία. Αν και το νιτρώδες μετατρέπεται σε αμμωνία, αν υπάρχει περισσότερο νιτρώδες σε σχέση με αυτό που μπορεί να μετατραπεί, ο οργανισμός μπορεί να πάσχει σταδιακά από έλλειψη οξυγόνου. Τα βρέφη είναι

ιδιαίτερα ευάλωτα σε μεθαιμοσφαιριναιμία και αυτό οφείλεται στο μεταβολισμό των τριγλυκεριδίων από τα νιτρικά, επειδή στο στάδιο αυτό υπάρχει σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από ό, τι σε άλλα στάδια της ανάπτυξης. Η μεθαιμοσφαιριναιμία σε βρέφη είναι γνωστή ως το σύνδρομο του μπλε μωρού. Ορισμένοι ενήλικες μπορεί να είναι πιο ευαίσθητοι στις επιδράσεις του νιτρικού από άλλους. Λόγω μιας κληρονομικής μετάλλαξης, ή ανεπαρκούς οξέος του στομάχου μπορεί να είναι σε κίνδυνο. Μία ευρεία ποικιλία ιατρικών καταστάσεων, συμπεριλαμβανομένων των αλλεργιών σε τρόφιμα, άσθμα, ηπατίτιδα και χολόλιθοι μπορεί να συνδέεται με τις επιδράσεις του νιτρικού.

Σε γλυκά νερά ή σε εκβολές ποταμού κοντά στη γη, η συγκέντρωση νιτρικών αλάτων μπορεί να φτάσει σε υψηλά επίπεδα, και μπορεί ενδεχομένως να προκαλέσει το θάνατο των ψαριών. Ενώ τα νιτρικά είναι λιγότερο τοξικά από την αμμωνία, τα επίπεδα πάνω από 30 mg.L^{-1} νιτρικού μπορεί να αναστείλλουν την ανάπτυξη, να βλάψουν το ανοσοποιητικό σύστημα και να προκαλέσει προβλήματα σε ορισμένα υδρόβια είδη. Στις περισσότερες περιπτώσεις υπέρβασης συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων σε υδατικά συστήματα, η κύρια πηγή είναι η επιφανειακή απορροή από γεωργικές περιοχές ή διαμορφωμένους χώρους που έχουν λάβει υπερβολική ποσότητα αζωτούχων λιπασμάτων. Αυτό ονομάζεται ευτροφισμός και μπορεί να οδηγήσει σε εκτεταμένη παρουσία φυκιών. Μπορεί να οδηγήσει σε ανοξία του νερού και νεκρές ζώνες, καθώς και να προκαλέσει αλλαγές στη λειτουργία άλλων οικοσυστημάτων, που ευνοούν ορισμένες ομάδες οργανισμών σε σχέση με άλλους. Κατά συνέπεια, η συγκέντρωση νιτρικών χρησιμοποιείται ευρέως ως δείκτης της ποιότητας των υδάτων. Νιτρικά άλατα αποτελούν επίσης παραπροϊόν των σηπτικών συστημάτων, είναι ένα φυσικώς απαντώμενο χημικό που έχει απομείνει μετά την διάσπαση ή την αποσύνθεση των ζώων ή από ανθρώπινα απόβλητα. Η ποιότητα του νερού μπορεί επίσης να επηρεαστεί μέσω των υπόγειων υδάτινων πόρων που έχουν υψηλό αριθμό των σηπτικών συστημάτων. Σηπτικές ουσίες διαφεύγουν κάτω στο έδαφος σε υδάτινους πόρους ή υδροφόρους ορίζοντες και έτσι προμηθεύουν γειτονικές υδάτινες μάζες. Οι λίμνες που βασίζονται στα υπόγεια ύδατα συχνά επηρεάζονται από τη νιτροποίηση, μέσω αυτής της διαδικασίας.

Η παρουσία νιτρικών μπορεί να επηρεάσει σφόδρα και την κτηνοτροφία, αφού δηλητηριάσεις από νιτρικά άλατα είναι μια ανησυχία για παραγωγούς βοοειδών κατά κύριο λόγο, αλλά και για άλλους παραγωγούς μηρυκαστικών. Παράγοντες που μπορούν να προκαλέσουν συσσώρευση νιτρικών ιόντων στα φυτά είναι παγετός, ζημιές από χαλάζι, ξηρασία, ζεστοί και ξηροί άνεμοι, ζημιές από φυτοφάρμακα και ζιζανιοκτόνα και ζημιές από διάφορες περιβαλλοντικές αιτίες.

Τα νιτρικά άλατα βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή σε πολλούς κλάδους, ιδιαίτερα σε αυτόν της ιατρικής. Το νιτρικό κάλιο KNO_3 χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο σε πολλές διαδικασίες, εξαιτίας της υψηλής χρησιμότητάς του. Πιο συγκεκριμένα, έχουμε παρουσία νιτρικών στους παρακάτω κλάδους:

- σε φάρμακα που χρησιμοποιούνται για την πρόληψη και την ανακούφιση του πόνου στο στήθος (στηθάγχη), λόγω της στεφανιαίας νόσου. Νιτρικά άλατα χρησιμοποιούνται σε μια κατηγορία φαρμάκων που ονομάζεται αγγειοδιασταλτικά που προκαλούν διαστολή των αιμοφόρων αγγείων. Οι πιο κοινοί τύποι των νιτρικών είναι νιτρογλυκερίνη (γλυκερυλ τρινιτρική ή GTN), δινιτρικό ισοσορβίδιο, και μονονιτρικό ισοσορβίδιο.
- Ως προωθητικά μέσα και εκρηκτικά, κυρίως οι οργανικές νιτρο-ενώσεις αλλά και οργανικά και ανόργανα νιτρικά άλατα. Στις χρήσεις αυτές, η θερμική αποσύνθεση του νιτρικού δίνει μοριακό αέριο N_2 αζώτου συν σημαντική χημική ενέργεια, λόγω της υψηλής αντοχής του δεσμού σε μοριακό άζωτο. Ειδικά, σε αντιδράσεις ανόργανων νιτρικών, η οξειδωση των οξυγόνων των νιτρικών είναι επίσης μία διαδικασία που απελευθερώνει σημαντικά ποσά ενέργειας.
- Στη γεωργία, το νιτρικό κάλιο χρησιμοποιείται ως μία υδατοδιαλυτή και ουσιαστικά άνευ χλωρίου πηγή νιτρικών-αζώτου και θρεπτικών συστατικών καλίου. Λόγω των ειδικών χαρακτηριστικών και των πλεονεκτημάτων του προϊόντος, η αγορά σχετίζεται με υψηλής αξίας καλλιέργειες όπως λαχανικά, φρούτα και λουλούδια. Επιπλέον καλλιέργειες επιρρεπείς στη παρουσία χλωριδίων, όπως πατάτας, φράουλας, φασόλια, λάχανου, μαρουλιού, φυσικέλαιου, καρότου, κρεμμυδιού, βατόμουρου, καπνού, βερίκοκου, γκρέιπφρουτ και αβοκάντο, θα αυξήσουν την ποιότητά τους, χρησιμοποιώντας νιτρικό κάλιο.
- Για την αποθήκευση θερμικής ενέργειας σε μονάδες CSP (Concentrating Solar Power), όπου χρησιμοποιούνται μεγάλοι καθρέπτες ή ανακλαστήρες για να αντανakλούν την ηλιακή ακτινοβολία, είτε άμεσα είτε έμμεσα, και ένα τετηγμένο μίγμα νιτρικού άλατος που αποτελείται από κάλιο και νιτρικό νάτριο.
- Στη βιομηχανία τροφίμων, ως ένα μέσο για να θεραπεύει και να διατηρεί τα κρέατα κατά μικροβιακών παραγόντων (π.χ. *Clostridium botulinum*), και να διατηρεί το επιθυμητό χρώμα σε κρέατα και σκληρά τυριά.
- Σε βιομηχανίες προϊόντων οδοντόπαστων, καθώς το νιτρικό κάλιο μπορεί να απευαισθητοποιηθεί πηγές σε δόντια.

- Σε βιομηχανίες κατασκευής γυαλιού, εκρηκτικών για εξορύξεις και διάφορα έργα, επεξεργασίας μετάλλων και πυροτεχνήματων. Χρησιμοποιούνται ως οξειδωτικά μέσα, κυρίως σε εκρηκτικά, όπου η ταχεία οξείδωση των ενώσεων άνθρακα ελευθερώνει μεγάλες ποσότητες αερίων. Νιτρικό νάτριο χρησιμοποιείται για την αφαίρεση των φυσαλίδων αέρα από το λειωμένο γυαλί και ορισμένα κεραμικά και μίγματα των τηγμένου άλατος χρησιμοποιούνται για τη σκλήρυνση ορισμένων μετάλλων.^{[19][20][21]}

3.6 ΧΛΩΡΙΟΝΤΑ

Το ιόν χλωριδίου σχηματίζεται όταν το στοιχείο χλώριο, ένα αλογόνο, αποκτά ένα ηλεκτρόνιο για να σχηματίσει ένα ανιόν (αρνητικά φορτισμένο ιόν) Cl⁻. Έχει μοριακό βάρος 35,453 g/mol .

Τα άλατα υδροχλωρικού οξέος περιέχουν χλωριούχα ιόντα και ονομάζονται χλωρίδια. Το ιόν χλωριδίου, και τα άλατά του, όπως το χλωριούχο νάτριο, είναι πολύ διαλυτά στο νερό. Η λέξη 'χλωριούχο' μπορεί επίσης να σχηματίσει τμήμα της ονομασίας των χημικών ενώσεων, στις οποίες ένα ή περισσότερα άτομα χλωρίου είναι ομοιοπολικώς συνδεδεμένα. Για παράδειγμα, το χλωριούχο μεθύλιο, το οποίο πιο συχνά ονομάζεται χλωρομεθάνιο, (CH₃Cl) είναι μια οργανική ένωση με ομοιοπολικούς δεσμούς, το οποίο όμως δεν περιέχει ιόν χλωριδίου.

Τα χλωριόντα είναι ένας απαραίτητος ηλεκτρολύτης που βρίσκεται σε όλα τα σωματικά υγρά, υπεύθυνο για τη διατήρηση της ισορροπίας οξέων/βάσεων, τη μετάδοση νευρικών ερεθισμάτων και τη ρύθμιση ρευστού μέσα και έξω από τα κύτταρα. Είναι απαραίτητο στοιχείο για πολλές διαδικασίες του μεταβολισμού και η ποσότητα του χλωριούχου στο αίμα ελέγχεται προσεκτικά από τα νεφρά.

Η παρουσία χλωριόντων, πχ σε θαλασσινό νερό, επιδεινώνει σημαντικά τις συνθήκες για σκασίματα διάβρωσης των περισσότερων μετάλλων, συμπεριλαμβανομένου του ανοξειδωτού χάλυβα και κραμάτων, ενισχύοντας το σχηματισμό και την ανάπτυξη των κοιλωμάτων μέσω μιας αυτοκαταλυτικής διαδικασίας.

Το χλώριο είναι επίσης ένας χρήσιμος και αξιόπιστος δείκτης της σύστασης ενός ποταμού ή υπόγειων υδάτων όσον αφορά την περιπτωματική μόλυνση, καθώς τα χλωρίδια είναι μη δραστικές διαλυμένες ουσίες και είναι πανταχού παρόντα στα λύματα και στο πόσιμο νερό. Πολλές εταιρείες που ασχολούνται με την ρύθμιση της ποιότητας του νερού, χρησιμοποιούν τα χλωριούχα για να ελέγξουν τα επίπεδα μόλυνσης των ποταμών και των πηγών πόσιμου νερού.

Τα χλωριόντα χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό αλάτων, όπως χλωριούχο ασβέστιο, χλωριούχο μαγνήσιο και χλωριούχο κάλιο, τα οποία έχουν ποικίλες χρήσεις που κυμαίνονται από ιατρικές θεραπείες έως και το σχηματισμό τσιμέντου. Πιο αναλυτικά:

- Στο επιτραπέζιο αλάτι, το οποίο είναι χλωριούχο νάτριο με το χημικό τύπο NaCl . Σε νερό, διίσταται σε Na^+ και Cl^- ιόντων.
- Για βουλκανισμό του καουτσούκ, όπου χρησιμοποιείται το S_2Cl_2
- Το χλωριούχο ασβέστιο CaCl_2 , το οποίο διατίθεται στο εμπόριο σε μορφή σφαιριδίων για την αφαίρεση υγρασίας από αίθουσες και επίσης ως αποπαγωτικό, δεδομένου ότι είναι αποτελεσματικό στη μείωση του σημείου τήξεως όταν εφαρμόζεται σε πάγο.
- Στη βιομηχανία πετρελαίου, τα χλωρίδια παρακολουθούνται στενά σαν συστατικό του συστήματος λάσπης. Μια αύξηση των χλωριδίων στο σύστημα λάσπης μπορεί να αποτελεί ένδειξη της γεώτρησης σε ένα υψηλής πίεσεως σχηματισμό αλμυρού νερού, όπως επίσης αναφέρει την κακή ποιότητα της περιοχής για γεώτρηση.
- Στην παρασκευή φαρμάκων για τη θεραπεία ασθενειών όπως οι αλλεργίες, αρθρίτιδα και ο διαβήτης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 3^{ΟΥ} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. <http://en.wikipedia.org/wiki/Phosphate>
2. <http://www.phosphatesfacts.org/faqs.asp>
3. <http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/204tetrahedral.html>
4. <http://www.lenntech.com/phosphorous-removal.htm>
5. http://www.eoearth.org/article/Water_pollution?topic=58075
6. <http://www.waste.nl/en/news/phosphate-from-waste-to-product-for-export>
7. http://www.ehow.com/how_7453727_remove-phosphate-waste-water.html
8. <http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/305naturalcycles.html>
9. <http://www.springerlink.com/content/r1w1809624v737p8/>
10. <http://www.americanelements.com/Sulfates.html>
11. <http://en.wikipedia.org/wiki/Sulfate>
12. http://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_sulfate
13. <http://en.wikipedia.org/wiki/Cyanide>
14. <http://www.dhs.wisconsin.gov/eh/chemfs/fs/cyanide.htm>
15. http://www.theimage.com/crystalinfo/crystal_page2.htm
16. <http://en.wikipedia.org/wiki/Carbonate>
17. <http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/inorganic/faq/carbonate-uses.shtml>
18. http://www.metal.ntua.gr/index.pl/mineralogy_page07_carbonates
19. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nitrate>
20. <http://www.kno3.org/en/about-potassium-nitrate/uses-of-potassium-nitrate>
21. <http://www.hearthealthywomen.org/treatment-and-recovery/nitrates/nitrates.html>
22. <http://ion.chem.usu.edu/~sbialkow/Classes/3600/Overheads/Carbonate/CO2.html>

ΜΕΡΟΣ Β' : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ

Για την παρούσα διπλωματική εργασία διεξήχθησαν πειράματα στο εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, τα οποία διήρκεσαν 6 μήνες και ακολουθήθηκαν 7 πειραματικοί κύκλοι.

4.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ

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

– **Υλικά**

Ορυκτά: τα ορυκτά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ήταν: ζεόλιθος, μπεντονίτης, ατταπουλιγίτης και βερμικουλίτης. Ο ζεόλιθος και ο μπεντονίτης προμηθεύτηκε από την εταιρία S&B Industrial Minerals S.A., ο βερμικουλίτης από την εταιρία Mathios Refractories S.A. και ο ατταπουλιγίτης από την εταιρία Geohellas S.A.

Αντιδραστήρια: τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- HDTMA-Br ($C_{19}H_{42}BrN$) της εταιρίας ARCO,
- πυκνό νιτρικό οξύ (HNO_3) 46% της Sigma-Aldrich,
- καυστικό νάτριο ($NaOH$) της εταιρίας Merck,
- διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$) της Merck και kit φωτομετρικής ανάλυσης χρωμίου.
- Θειικό νάτριο $Na SO_4$ της εταιρίας Merck
- $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ της εταιρίας Merck
- Ανθρακικό νάτριο $NaCO_3$ της εταιρίας Merck
- Κυανιούχο νάτριο $NaCN$ της εταιρίας Merck
- Νιτρικό νάτριο $NaNO_3$ της εταιρίας Merck
- Χλωριούχο νάτριο $NaCl$ της εταιρίας Merck

– **Όργανα**

Εργαστηριακές συσκευές:

- Αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch) των 50, 250, 1000 ml,
- συσκευή διήθησης υπό κενό,
- πιπέτες,

- σιφώνια,
- χωνιά,
- ογκομετρικές και κωνικές φιάλες,
- ποτήρια ζέσεως,
- δοκιμαστικοί σωλήνες,
- ξηραντήρες,
- μαγνητικοί αναδευτήρες,
- βάσεις ανάδευσης.

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

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

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

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

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

Zeta-Potential: χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του αρνητικού φορτίου των τροποποιημένων ορυκτών με το HDTMA-Br.

4.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΟΡΥΚΤΩΝ

Για το κάθε ορυκτό ξεχωριστά, παρασκευάστηκε διάλυμα HDTMA-Br, προσθέτοντας HDTMA-Br μοριακού βάρους $M_r = 364,55$ σε 1000mL απιονισμένου νερού, εντός ογκομετρικής φιάλης 1L. Το κάθε ορυκτό απαιτεί ξεχωριστή ποσότητα HDTMA-Br, έτσι ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή τροποποίησή του.

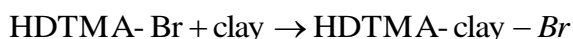
Το διάλυμα θερμαίνεται και αναδύεται στους 50°C, , ώστε να διαλυθεί το HDTMA-Br στο νερό, καθώς σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν διαλύεται αλλά δημιουργεί κρυστάλλους. Όταν το διάλυμα επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου, το προσθέτουμε σε ένα batch των 1000ml, μαζί με την ποσότητα του ορυκτού και ρυθμίζεται το αντίστοιχο pH.

Το βέλτιστο pH για την καλύτερη τροποποίηση, με διάλυμα HDTMA-Br, του κάθε ορυκτού, έτσι ώστε να έχουμε την βέλτιστη απομάκρυνση Cr^{6+} από υδατικά διαλύματα, είναι διαφορετικό για κάθε ορυκτό.

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

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

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



Έτσι:

- για τη φόρτιση 5 g ζεόλιθου χρησιμοποιήθηκαν 1 g HDTMA-Br, σε pH=6,
- για το βερμικουλίτη χρειάστηκαν 6 g HDTMA-Br και pH=3,
- για τον ατταπουλγίτη 5 g HDTMA-Br και pH=8 και
- για τον μπετονίτη 2 g HDTMA-Br και pH=3.

Η ρύθμιση του pH έγινε με υδατικό διάλυμα HNO₃ 0,1, 0,2, 0,5N και NaOH 0,1N.

Τα μίγματα αυτά εξισορροπήθηκαν με περιοδική ανακίνηση σε περίπου 600-800 rpm με μαγνητικό αναδευτήρα για 1 ημέρα (24 ώρες).

Μετά την παρέλευση του απαιτούμενου χρόνου ανάδευσης για την εξισορρόπηση, τα μίγματα διηθήθηκαν και έγινε έκπλυση του υλικού με απιονισμένο νερό (2 φορές) και το τροποποιημένο ορυκτό αεροξηράνθηκε στους 80°C για την απομάκρυνση υγρασίας. Κατόπιν τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα για να χρησιμοποιηθούν στα πειράματα προσρόφησης Cr⁶⁺.

4.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

4.3.1 ΔΙΑΛΥΜΑ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

Πραγματοποιήθηκε μελέτη για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα, χρωμίου (50mg.L⁻¹) και ανταγωνιστικών ιόντων σε αυξανόμενες συγκεντρώσεις, με κατάλληλη ποσότητα τροποποιημένου ορυκτού.

Αρχικά, παρασκευάστηκε διάλυμα χρωμίου (Cr⁶⁺) περιεκτικότητας 50mg.L⁻¹ σε ογκομετρική φιάλη του 1L. Πιο συγκεκριμένα, ζυγίστηκαν 141,4mg διχρωμικού καλίου (K₂Cr₂O₇) μοριακού βάρους Mr =294,185, που διαλύθηκαν σε 1000mL απιονισμένου νερού εντός της ογκομετρικής φιάλης.

Η διαλυτότητα του K₂Cr₂O₇ εκτιμάται στα 123g ανά ένα λίτρο νερού, στους 20 °C. ^[1]

Ο υπολογισμός της ποσότητας του K₂Cr₂O₇ που απαιτείται για την δημιουργία του διαλύματος υπολογίζεται με απλή μέθοδο των τριών.

Σε 294,185 g $K_2Cr_2O_7$ υπάρχουν 104 g Cr

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

$$X = [(294,185 \cdot 50 \cdot 10^{-3})/104] = 0,1414 \text{ g} = 141,4 \text{ mg } K_2Cr_2O_7.$$

4.3.2 ΔΙΑΛΥΜΑ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

Παρασκευάστηκε διάλυμα, με 0,4455 g $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ σε 100 ml, ώστε να επιτευχθεί η τελική συγκέντρωση 10 g/l φωσφορικών ιόντων.

Η διαλυτότητα του $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ εκτιμάται στα 1103 g ανά ένα λίτρο νερού, στους 20 °C. ^[1]

Ο υπολογισμός της ποσότητας του $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ που απαιτείται για την δημιουργία του διαλύματος υπολογίζεται με απλή μέθοδο των τριών.

Σε 137,99 g $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ υπάρχουν 30,973 g P

Συνεπώς για να υπάρχουν στο διάλυμα 1 g P απαιτούνται:

$$X = [(137,99 \cdot 1)/30,973] = 0,4455 \text{ g } NaH_2PO_4 \cdot H_2O.$$

4.3.3 ΔΙΑΛΥΜΑ ΘΕΙΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

Παρασκευάστηκε διάλυμα, με 1,4786 g Na_2SO_4 σε 100 ml, ώστε να επιτευχθεί η τελική συγκέντρωση 10 g/l θειικών ιόντων.

Το άλας Na_2SO_4 στους 20 °C θεωρείται εξαιρετικά διαλύτο. ^[1]

Ο υπολογισμός της ποσότητας του Na_2SO_4 που απαιτείται για την δημιουργία του διαλύματος υπολογίζεται με απλή μέθοδο των τριών.

Σε 142,04 g Na_2SO_4 υπάρχουν 96,0636 g SO_4

Συνεπώς για να υπάρχουν στο διάλυμα 1 g SO_4 απαιτούνται:

$$X = [(142,04 \cdot 1)/96,0636] = 1,4786 \text{ g } Na_2SO_4.$$

4.3.4 ΔΙΑΛΥΜΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

Παρασκευάστηκε διάλυμα, με 1,706 g Na_2CO_3 σε 100 ml, ώστε να επιτευχθεί η τελική συγκέντρωση 10 g/l ανθρακικών ιόντων.

Η διαλυτότητα του Na_2CO_3 εκτιμάται στα 215 g ανά ένα λίτρο νερού, στους 20 °C. ^[1]

Ο υπολογισμός της ποσότητας του Na_2CO_3 που απαιτείται για την δημιουργία του διαλύματος υπολογίζεται με απλή μέθοδο των τριών.

Σε 105,99 g Na_2CO_3 υπάρχουν 60,009 g CO_3

Συνεπώς για να υπάρχουν στο διάλυμα 1 g CO_3 απαιτούνται:

$$X = [(105,99 \cdot 1) / 60,009] = 1,706 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3$$

4.3.5 ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΥΑΝΟΥΧΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

Παρασκευάστηκε διάλυμα, με 1,8836 g NaCN σε 100 ml, ώστε να επιτευχθεί η τελική συγκέντρωση 10 g/l κυανουόχων ιόντων.

Η διαλυτότητα του NaCN εκτιμάται στα 489 g ανά 100ml νερού, στους 10 °C. ^[1]

Ο υπολογισμός της ποσότητας του NaCN που απαιτείται για την δημιουργία του διαλύματος υπολογίζεται με απλή μέθοδο των τριών.

Σε 49,0072 g NaCN υπάρχουν 26,0174 g CN

Συνεπώς για να υπάρχουν στο διάλυμα 1 g CN απαιτούνται:

$$X = [(49,0072 \cdot 1) / 26,0174] = 1,8836 \text{ g } \text{NaCN}$$

4.3.6 ΔΙΑΛΥΜΑ ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

Παρασκευάστηκε διάλυμα, με 1,3707 g NaNO_3 σε 100 ml, ώστε να επιτευχθεί η τελική συγκέντρωση 10 g/l νιτρικών ιόντων.

Η διαλυτότητα του NaNO_3 εκτιμάται στα 91,2g ανά 100ml νερού, στους 25 °C. ^[1]

Ο υπολογισμός της ποσότητας του NaNO_3 που απαιτείται για την δημιουργία του διαλύματος υπολογίζεται με απλή μέθοδο των τριών.

Σε 84,99 g NaNO_3 υπάρχουν 62,00494 g NO_3

Συνεπώς για να υπάρχουν στο διάλυμα 1 g NO_3 απαιτούνται:

$$X = [(84,99 \cdot 1) / 62,00494] = 1,3707 \text{ g } \text{NaNO}_3$$

4.3.7 ΔΙΑΛΥΜΑ ΧΛΩΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

Παρασκευάστηκε διάλυμα, με 1,648 g NaCl σε 100 ml, ώστε να επιτευχθεί η τελική συγκέντρωση 10 g/l χλωριόντων.

Η διαλυτότητα του NaCl εκτιμάται στα 359g ανά ένα λίτρο νερού, στους 25 °C. ^[1]

Ο υπολογισμός της ποσότητας του NaCl που απαιτείται για την δημιουργία του διαλύματος υπολογίζεται με απλή μέθοδο των τριών.

Σε 58,44 g NaCl υπάρχουν 35,4527 g Cl

Συνεπώς για να υπάρχουν στο διάλυμα 1 g Cl απαιτούνται:

$$X = [(58,44 \cdot 1) / 35,4527] = 1,648 \text{ g NaCl.}$$

4.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ

Οι πειραματικοί κύκλοι αφορούν στη μέτρηση της απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων, σε διάλυμα με ορισμένη ποσότητα τροποποιημένου ορυκτού, παρουσία ενός ανταγωνιστικού ιόντος.

Στους πρώτους 6 πειραματικούς κύκλους, ελήφθησαν 25ml διαλύματος χρωμίου 50 mg.L⁻¹ με σιφώνιο και τοποθετήθηκαν σε batch των 100ml (διαφορετικά batch για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις του ανταγωνιστικού ιόντος) όπου προηγουμένως είχε τοποθετηθεί η ποσότητα του ορυκτού (0,5 g) που εξετάζεται, μαζί με 25 ml από το διάλυμα του εκάστοτε άλατος (με την κατάλληλη αραιώση). Το μίγμα διαλύματος – ορυκτού αφέθηκε για 24 ώρες υπό ανάδευση σε 800 rpm ώστε να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της απομάκρυνσης. Το pH ρυθμίζεται στο 4, αφού έχει αποδειχθεί πως είναι το βέλτιστο pH για την απομάκρυνση χρωμικών ιόντων σε διάλυμα με τροποποιημένο με HDTMA-Br ορυκτό.

Μετά το πέρας των 24 ωρών, για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των χρωμικών στο διάλυμα (δηλαδή αυτών που δεν προσροφήθηκαν στο τροποποιημένο ορυκτό), τα μίγματα διηθήθηκαν και κατόπιν ελήφθησαν δείγματα 1ml από το υπερκείμενο διάλυμα από κάθε μίγμα και αραιώθηκαν σε 19ml απιονισμένου νερού (αραιώση 1 προς 20) ώστε να βρίσκονται στην περιοχή ανίχνευσης του φωτομέτρου.

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

Η πραγματική συγκέντρωση του ανταγωνιστικού ιόντος και του Cr⁶⁺ στο διάλυμα μας υπολογίζεται από το νόμο της αραιώσης ως εξής:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

Όπου

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

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

V_1 : ο αρχικός όγκος που αραιώσαμε

V_2 : ο τελικός όγκος του διαλύματος που μετρήσαμε στο φωτόμετρο

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

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

$$qe = \frac{C_{\text{τυφλό}} - C_{\text{τελικό}}}{M} \cdot V$$

Όπου

$C_{\text{τυφλό}}$: η συγκέντρωση του χρωμίου στο αρχικό διάλυμα πριν την απομάκρυνση, σε $mg.L^{-1}$

$C_{\text{τελικό}}$: η συγκέντρωση του χρωμίου στο τελικό διάλυμα μετά την απομάκρυνση του χρωμίου, σε $mg.L^{-1}$

M : η μάζα του προσροφητικού, σε g

V : ο όγκος του διαλύματος, σε L

4.4.1 1^{ος} ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ

Κατά το πρώτο κύκλο, εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου των 4 ορυκτών, παρουσία φωσφορικών ιόντων σε 6 διαφορετικές αυξανόμενες συγκεντρώσεις.

Τα φωσφορικά ιόντα μετρήθηκαν σε συγκεντρώσεις της τάξεως των 2, 5, 10, 20, 50 και $100mg.L^{-1}$.

Με τη μέθοδο της αραιώσης, υπολογίστηκε η απαιτούμενη ποσότητα του διαλύματος στην εκάστοτε συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων. Τελικά, το δείγμα προς εξέταση αποτελείται από 25 ml διαλύματος χρωμικών $50mg.L^{-1}$, 0,5 g ορυκτού και την ανάλογη ποσότητα από το διάλυμα φωσφορικών μαζί με απιονισμένο νερό μέχρι να συμπληρωθούν τα 50 ml δείγματος.

Αφού ολοκληρωθεί το διάστημα των 24 ωρών, όπου το ορυκτό αναδεύεται μαζί με διάλυμα χρωμικών ιόντων και φωσφορικών ιόντων, διηθείται μία ποσότητα δείγματος ώστε να έχουμε διαυγές διάλυμα, και στη πορεία μετράται η συγκέντρωση χρωμικών και φωσφορικών ιόντων που παρέμεινε στο δείγμα. Ακολουθούνται οι απαραίτητες αραιώσεις ώστε να μπορούν να μετρηθούν στο συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων του φωτομέτρου. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν 2 φορές, ώστε να υπάρχει επαναληψιμότητα στις μετρήσεις. Καταγράφονται τα ποσοστά % απομάκρυνσης των χρωμικών καθώς και του εκάστοτε ιόντος, ο μέσος όρος τους και το q_e (mg/g).

4.4.2 2^{ος} ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ

Κατά το δεύτερο κύκλο, εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου των 4 ορυκτών, παρουσία θειικών ιόντων σε 6 διαφορετικές αυξανόμενες συγκεντρώσεις.

Οι συγκεντρώσεις των θειικών είναι της τάξεως των 50, 100, 200, 500, 1000 και 2000 mg.L⁻¹. Μετρήσεις θειικών ιόντων πραγματοποιήθηκαν μόνο στις συγκεντρώσεις των 100, 500 και 2000 mg.L⁻¹ λόγω υψηλού κόστους των kits των θειικών ανιόντων, ενώ για τα χρωμικά ιόντα λήφθηκαν οι μετρήσεις σε όλα τα δείγματα.

Με τη μέθοδο της αραιώσης, υπολογίστηκε η απαιτούμενη ποσότητα του διαλύματος στην εκάστοτε συγκέντρωση θειικών ιόντων. Τελικά, το δείγμα προς εξέταση αποτελείται από 25 ml διαλύματος χρωμικών 50 mg.L⁻¹, 0,5 g ορυκτού και την ανάλογη ποσότητα από το διάλυμα θειικών, μαζί με αποιονισμένο νερό μέχρι να συμπληρωθούν τα 50 ml δείγματος.

Αφού ολοκληρωθεί το διάστημα των 24 ωρών, όπου το ορυκτό αναδεύεται μαζί με διάλυμα χρωμικών ιόντων και θειικών ιόντων, διηθείται μία ποσότητα δείγματος ώστε να έχουμε διαυγές διάλυμα, και στη πορεία μετράται η συγκέντρωση χρωμικών και θειικών ιόντων που παρέμεινε στο δείγμα. Ακολουθούνται οι απαραίτητες αραιώσεις ώστε να μπορούν να μετρηθούν στο συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων του φωτομέτρου. Καταγράφονται τα ποσοστά % απομάκρυνσης των χρωμικών καθώς και του εκάστοτε ιόντος, ο μέσος όρος τους και το q_e (mg/g).

4.4.3 3^{ος} ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ

Κατά το τρίτο κύκλο, εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου των 4 ορυκτών, παρουσία κυανουούχων ιόντων σε 3 διαφορετικές αυξανόμενες συγκεντρώσεις.

Με τη μέθοδο της αραιώσης, υπολογίστηκε η απαιτούμενη ποσότητα του διαλύματος στην εκάστοτε συγκέντρωση κυανουούχων ιόντων. Τελικά, το δείγμα προς εξέταση αποτελείται από 25 ml διαλύματος χρωμικών 50 mg.L⁻¹, 0,5 g ορυκτού και την

ανάλογη ποσότητα από το διάλυμα κυανουούχων, μαζί με απιονισμένο νερό μέχρι να συμπληρωθούν τα 50 ml δείγματος.

Οι συγκεντρώσεις των κυανουούχων είναι της τάξεως των 5, 10 και 20 mg.L⁻¹. Πραγματοποιήθηκε δοκιμή σε συγκεντρώσεις κυανουούχων της τάξεως των 0,2, 0,5, 1, 2 και 5 mg.L⁻¹ αρχικά, αλλά τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν πως προσροφάται αρκετή ποσότητα κυανουούχων και τα επίπεδα της συγκέντρωσης τους στο δείγμα δεν ανήκουν στο εύρος μετρήσεων του φωτομέτρου. Οπότε, οι μετρήσεις έγιναν τελικά στις τρεις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Αφού ολοκληρωθεί το διάστημα των 24 ωρών, όπου το ορυκτό αναδεύεται μαζί με διάλυμα χρωμικών ιόντων και κυανουούχων ιόντων, διηθείται μία ποσότητα δείγματος ώστε να έχουμε διαυγές διάλυμα, και στη πορεία μετράται η συγκέντρωση χρωμικών και κυανουούχων ιόντων που παρέμεινε στο δείγμα. Ακολουθούνται οι απαραίτητες αραιώσεις ώστε να μπορούν να μετρηθούν στο συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων του φωτομέτρου. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν 2 φορές, ώστε να υπάρχει επαναληψιμότητα στις μετρήσεις. Καταγράφονται τα ποσοστά % απομάκρυνσης των χρωμικών καθώς και του εκάστοτε ιόντος, ο μέσος όρος τους και το qe (mg/g).

4.4.4 4^{ος} ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ

Κατά το τέταρτο κύκλο, εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου των 4 ορυκτών, παρουσία ανθρακικών ιόντων σε 5 διαφορετικές αυξανόμενες συγκεντρώσεις.

Με τη μέθοδο της αραιώσης, υπολογίστηκε η απαιτούμενη ποσότητα του διαλύματος στην εκάστοτε συγκέντρωση ανθρακικών ιόντων. Τελικά, το δείγμα προς εξέταση αποτελείται από 25 ml διαλύματος χρωμικών 50 mg.L⁻¹, 0,5 g ορυκτού και την ανάλογη ποσότητα από το διάλυμα ανθρακικών, μαζί με απιονισμένο νερό μέχρι να συμπληρωθούν τα 50 ml δείγματος.

Οι συγκεντρώσεις των ανθρακικών είναι της τάξεως των 50, 100, 200, 500 και 800mg.L⁻¹. Για τα χρωμικά ιόντα λήφθηκαν οι μετρήσεις σε όλα τα δείγματα, όμως εξαιτίας του χαμηλού pH των δειγμάτων δεν ήταν εύκολη η διεξαγωγή μετρήσεων όσο αφορά στη συγκέντρωση των ανθρακικών ιόντων που παρέμεινε μετά το πέρας του περάματος. Όταν ανθρακικά ιόντα βρεθούν σε όξινο περιβάλλον, υπάρχει απελευθέρωση CO₂, οπότε δεν είναι εφικτό να βγει ικανοποιητικό συμπέρασμα, όσον αφορά στη συμπεριφορά των ανθρακικών ιόντων, λόγω αδυναμίας μέτρησής τους.

Αφού ολοκληρωθεί το διάστημα των 24 ωρών, όπου το ορυκτό αναδεύεται μαζί με διάλυμα χρωμικών ιόντων και ανθρακικών ιόντων, διηθείται μία ποσότητα δείγματος ώστε να έχουμε διαυγές διάλυμα, και στη πορεία μετράται η συγκέντρωση χρωμικών ιόντων που παρέμεινε στο δείγμα. Ακολουθούνται οι απαραίτητες αραιώσεις ώστε να μπορούν να μετρηθούν στο συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων του φωτομέτρου. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν 2 φορές, ώστε να υπάρχει επαναληψιμότητα στις

μετρήσεις. Καταγράφονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του χρωμικού ιόντος, ο μέσος όρος τους καθώς και το q_e (mg/g).

4.4.5 5^{ος} ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ

Κατά το πέμπτο κύκλο, εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου των 4 ορυκτών, παρουσία νιτρικών ιόντων σε 4 διαφορετικές αυξανόμενες συγκεντρώσεις.

Με τη μέθοδο της αραιώσης, υπολογίστηκε η απαιτούμενη ποσότητα του διαλύματος στην εκάστοτε συγκέντρωση νιτρικών ιόντων. Τελικά, το δείγμα προς εξέταση αποτελείται από 25 ml διαλύματος χρωμικών 50 mg.L^{-1} , 0,5 g ορυκτού και την ανάλογη ποσότητα από το διάλυμα νιτρικών, μαζί με απιονισμένο νερό μέχρι να συμπληρωθούν τα 50 ml δείγματος.

Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών είναι της τάξεως των 25, 50, 75 και 100 mg.L^{-1} .

Αφού ολοκληρωθεί το διάστημα των 24 ωρών, όπου το ορυκτό αναδεύεται μαζί με διάλυμα χρωμικών ιόντων και νιτρικών ιόντων, διηθείται μία ποσότητα δείγματος ώστε να έχουμε διαυγές διάλυμα, και στη πορεία μετράται η συγκέντρωση χρωμικών και νιτρικών ιόντων που παρέμεινε στο δείγμα. Ακολουθούνται οι απαραίτητες αραιώσεις ώστε να μπορούν να μετρηθούν στο συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων του φωτομέτρου. Καταγράφονται τα ποσοστά % απομάκρυνσης των χρωμικών καθώς και του εκάστοτε ιόντος, ο μέσος όρος τους και το q_e (mg/g).

4.4.6 6^{ος} ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ

Κατά το έκτο κύκλο, εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου των 4 ορυκτών, παρουσία χλωριόντων σε 5 διαφορετικές αυξανόμενες συγκεντρώσεις.

Με τη μέθοδο της αραιώσης, υπολογίστηκε η απαιτούμενη ποσότητα του διαλύματος στην εκάστοτε συγκέντρωση χλωριόντων. Τελικά, το δείγμα προς εξέταση αποτελείται από 25 ml διαλύματος χρωμικών 50 mg.L^{-1} , 0,5 g ορυκτού και την ανάλογη ποσότητα από το διάλυμα χλωριόντων, μαζί με απιονισμένο νερό μέχρι να συμπληρωθούν τα 50 ml δείγματος.

Οι συγκεντρώσεις των χλωριόντων είναι της τάξεως των 100, 200, 500, 800 και 1000 mg.L^{-1} .

Αφού ολοκληρωθεί το διάστημα των 24 ωρών, όπου το ορυκτό αναδεύεται μαζί με διάλυμα χρωμικών ιόντων και χλωριόντων, διηθείται μία ποσότητα δείγματος ώστε να έχουμε διαυγές διάλυμα, και στη πορεία μετράται η συγκέντρωση χρωμικών και χλωριόντων που παρέμεινε στο δείγμα. Ακολουθούνται οι απαραίτητες αραιώσεις ώστε να μπορούν να μετρηθούν στο συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων του φωτομέτρου. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν 2 φορές, ώστε να υπάρχει

επαναληψιμότητα στις μετρήσεις. Καταγράφονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του εκάστοτε ιόντος, ο μέσος όρος τους καθώς και το q_e (mg/g).

4.4.7 7^{ος} ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ

Κατά τον έβδομο κύκλο, πραγματοποιήθηκαν κινητικές της προσρόφησης των χρωμικών ιόντων, παρουσία λύματος πρωτοβάθμιας βαθμίδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων και στα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά.

Το μίγμα διαλύματος – ορυκτού αφέθηκε για 24 ώρες υπό ανακίνηση σε 800 rpm ώστε να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της απομάκρυνσης.

Κατά τη διάρκεια των 24 αυτών ωρών λαμβάνονταν δείγματα 5ml, με τη χρήση πιπέτας, από το μίγμα διαλύματος χρωμίου – ορυκτού, ανά τακτά χρονικά διαστήματα: 0, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180, 210, 240, 360 και 1440min. Τα δείγματα που παρελήφθησαν φυγοκεντρήθηκαν (για να απομακρυνθεί τυχόν στερεό που παραλήφθηκε μαζί με την υγρή φάση) και αραιώθηκαν κατάλληλα. Πραγματοποιήθηκε μελέτη της κινητικής της αντίδρασης και για τα 4 ορυκτά.

4.5 ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Κατά την διάρκεια της ανάδευσης και της διήθησης παρατηρήθηκε ότι ο μπεντονίτης παρουσίασε το φαινόμενο της διόγκωσης που οφείλεται στην προσρόφηση ύδατος στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Ακόμα παρατηρήθηκε ότι, κατά την διάρκεια της αεροξήρασης του μπεντονίτη, του ατταπουλγίτη και του βερμικουλίτη, το υλικό συσσωματώθηκε και χρειάστηκε να κονιορτοποιηθούν για να χρησιμοποιηθούν στην απομάκρυνση του χρωμίου. Ιδιαίτερα στην περίπτωση του μπεντονίτη η σκληρότητα ήταν τέτοια που δεν ήταν δυνατή η πλήρης κονιορτοποίηση του φορτισμένου ορυκτού. Ο ζεόλιθος παρέμεινε σε μορφή κόνιας ακόμη και μετά τη φόρτιση γεγονός που έκανε τη χρήση του ευχερέστερη.

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

Οι μετρήσεις του pH των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκαν με pH-μετρο (pH-μέτρο Mettler Toledo MPC227 της Hellamco) ακολουθώντας τις οδηγίες χρήσης του οργάνου. Η ρύθμιση του pH έγινε με υδατικό διάλυμα HNO_3 0,1, 0,2, 0,5N και NaOH 0,1N, ρίχνοντας τα σταγόνα-σταγόνα στο διάλυμα και μετρώντας ταυτόχρονα το pH μέχρι να σταθεροποιηθεί και φτάσει την τιμή που θέλουμε.

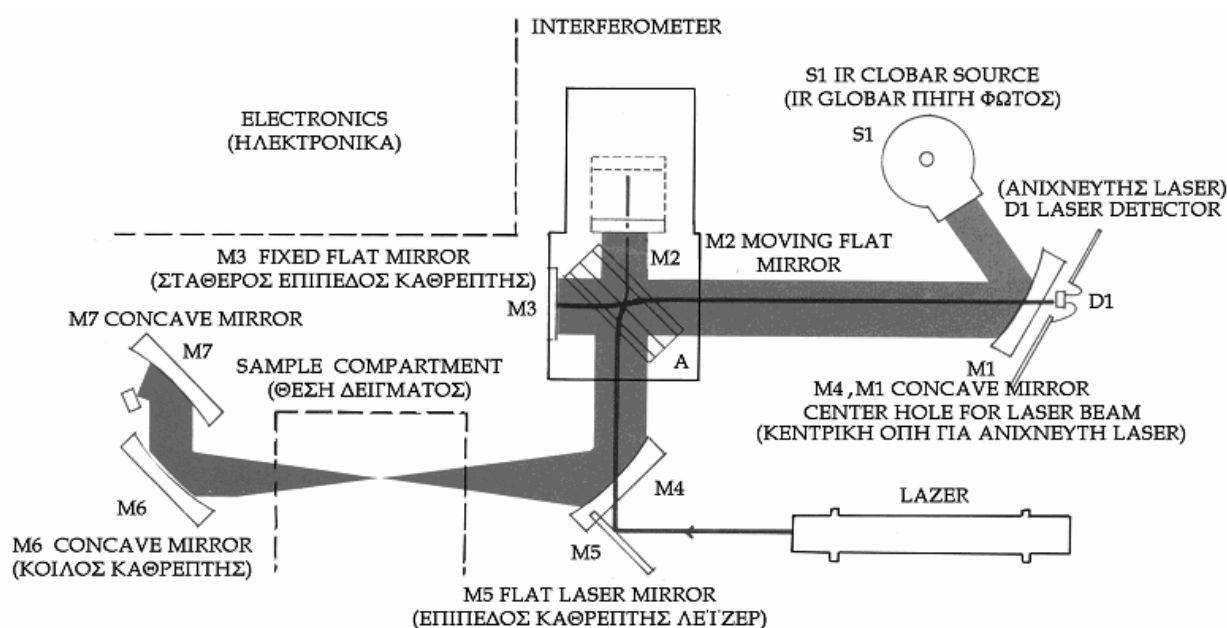
Ακόμα για τη διάλυση του HDTMA-Br στο νερό απαιτείται θέρμανση (περίπου 50°C) και ανάδευση διότι είναι δυσδιάλυτο σε θερμοκρασία δωματίου και κρυσταλοποιείται όταν παγώνει.

Επιλέχτηκε συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων για κάθε ανταγωνιστικό ιόν, με απώτερο σκοπό τη μελέτη της συμπεριφοράς της προσρόφησης των χρωμικών ιόντων, σε συνθήκες ανάλογες και παρόμοιες με αυτές που κυριαρχούν σε λύματα βιομηχανιών που περιέχουν εξασθενές χρώμιο. Έτσι, τα αποτελέσματα θα είναι πιο αντιπροσωπευτικά, ως προς την πραγματική συμπεριφορά της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων, σε ενδεχόμενη επιβολή της συγκεκριμένης μεθόδου σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων ανάλογης βιομηχανικής μονάδας.

4.6 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

4.6.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FT-IR)

Πρόκειται για μια τεχνική μέτρησης, για τη συλλογή των υπέρυθρων φασμάτων στην οποία αντί να καταγράφεται το ποσό της ενέργειας που απορροφάται για διαφορετικές συχνότητες της ακτινοβολίας, το φως IR οδηγείται στο δείγμα αφού πρώτα διαμορφωθεί μέσω ενός συμβολομέτρου (σχήμα 4.6.1). Αφού περάσει μέσα από το δείγμα, το μετρούμενο σήμα είναι το συμβολογράφημα. Η μέθοδος βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος με συμβολομετρικές μετρήσεις (interferometric measurements) που υπερτερούν των κοινών μηχανισμών σάρωσης του φάσματος.



Σχήμα 4.6.1: Σχηματική εικόνα ενός τυπικού φασματοφωτομέτρου FT-IR και διάταξη των πηγών, καθρεπτών και ανιχνευτή.

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

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

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

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

Έτσι, η φασματοσκοπία FTIR επαληθεύει τη διαδικασία τροποποίησης του ορυκτού, μέσω της εμφάνισης χαρακτηριστικών κορυφών, οι οποίες αποδίδονται στις CH₂ υπέρυθρες ζώνες προσρόφησης, που είναι ενδεικτικές της διάπλασης και της πυκνότητας των αλυσίδων μεθυλενίου και των αλληλεπιδράσεων των αλυσίδων αλκυλίου.^{[1][2]}

4.6.2 Zeta-Potential

Τα κολλοειδή σωματίδια, τα οποία είναι διεσπαρμένα σε ένα διάλυμα, είναι ηλεκτρικώς φορτισμένα λόγω των ιονικών χαρακτηριστικών τους. Κάθε διεσπαρμένο σωματίδιο σε ένα διάλυμα περιβάλλεται από αντίθετα φορτισμένα ιόντα, και αυτό το στρώμα ονομάζεται σταθερό. Έξω από το σταθερό στρώμα, υπάρχουν ποικίλες συνθέσεις των ιόντων με αντίθετες πολικότητες, σχηματίζοντας μία περιοχή, η οποία είναι ηλεκτρικά ουδέτερη. Όταν εφαρμόζεται μια τάση στο διάλυμα στο οποίο τα σωματίδια διασπείρονται, τα σωματίδια έλκονται προς το ηλεκτρόδιο της αντίθετης πολικότητας, που συνοδεύεται από το σταθερό στρώμα και μέρος της διάχυτης διπλής στοιβάδας, ή της εσωτερικής πλευρά της ολισθαίνουσας επιφάνειας.

Δυναμικό-ζήτα ονομάζεται η διαφορά δυναμικού μεταξύ του μέσου διασποράς και του σταθερού στρώματος του ρευστού, που συνδέονται με την διασπορά των σωματιδίων. Καθώς αυτό το ηλεκτρικό δυναμικό προσεγγίζει το μηδέν, τα σωματίδια τείνουν να συσσωματώνονται.

Οι μετρήσεις του δυναμικού-ζήτα των φυσικών και τροποποιημένων ορυκτών διεξήχθησαν με έγχυση ενός μικρού τμήματος από κάθε διάλυμα στο κατάλληλο

κύτταρο για υδατικές διασπορές. Η μετατροπή των ηλεκτροφορητικών κινητικότητων των φορτισμένων σωματιδίων σε δυναμικό ζήτα, σε κάθε συνθήκη pH, υπολογίζεται αυτόματα χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Smoluchowski:

$$\zeta = \eta U_E / \epsilon ,$$

όπου ζ : το δυναμικό ζήτα

η : το ιξώδες του διαλύματος

U_E : η ηλεκτροφορητική κινητικότητα

ϵ : η διηλεκτρική σταθερά.

Για την προετοιμασία των δειγμάτων για μέτρηση του δυναμικού ζήτα, 0,1g από κάθε τύπο ορυκτών αναδεύτηκε για 24 ώρες με 100mL απιονισμένου νερού, στους 25 °C. Η ρύθμιση του pH πραγματοποιήθηκε με ανάλογη πρόσθεση HNO₃ και NaOH, σε εύρος τιμών 2-9. Κάθε μέτρηση ενός δείγματος σε συγκεκριμένη τιμή pH, προσδιορίστηκε ως ο μέσος όρος 50-70 μετρήσεων.

Η τελική τιμή του δυναμικού ζήτα αντιπροσωπεύεται από το μέσο όρο τριών μετρήσεων, η οποία εμφανίζει απόκλιση μικρότερη του 6%.^[5]

4.7 ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΑΣΤΙΚΟΥ ΛΥΜΑΤΟΣ

Κατά τον έβδομο πειραματικό κύκλο, πραγματοποιήθηκαν κινητικές της προσρόφησης των χρωμικών ιόντων, παρουσία λύματος πρωτοβάθμιας βαθμίδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων και στα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά.

Το λύμα ελήφθη από το Κέντρο Ερευνών και Εφαρμογών Υγειονομικής Τεχνολογίας (ΚΕΡΕΦΥΤ), στην περιοχή της Μεταμόρφωσης στην Αθήνα, από δεξαμενές πρωταρχικής καθίζησης (πρωτοβάθμια επεξεργασία).

Στην πρωτοβάθμια καθίζηση, το λύμα ηρεμεί για ένα χρονικό διάστημα και έτσι κατακάθονται τα στερεά συστατικά υπό μορφή ιλύος. Τα υγρά που υπερχειλίζουν από τις δεξαμενές της πρωτοβάθμιας καθίζησης οδηγούνται στο επόμενο στάδιο, στη δεξαμενή του βιολογικού αντιδραστήρα, όπου εφαρμόζεται έντονος αερισμός, ώστε να εξασφαλίζονται οι κατάλληλες συνθήκες για την ανάπτυξη βιολογικών κροκίδων για την κατανάλωση του διαλυμένου οργανικού φορτίου στα λύματα.^[4]

Στους παρακάτω πίνακες, αναφέρονται οι ταυτοποιήσεις των λυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στις κινητικές προσρόφησης.

Πίνακας 4.7.1: Ταυτοποίηση αστικού λύματος (αγωγιμότητα σε $\mu\text{S}/\text{cm}$ και οι υπόλοιπες παράμετροι σε mg. L^{-1})

	Αρχική σύσταση λύματος (ημερομηνία δειγματοληψίας : 19/7/2012)	Αρχική σύσταση λύματος (ημερομηνία δειγματοληψίας : 15/3/2012)
pH	7,12	7,48
Conductivity	1522	1398
TDS	748	785
COD	203	7,48
TC	156,1	172,9
IC-CO₃⁻²	95,88	81,77
TOC	60,20	91,14
DTC	125,1	185,6
DIC	96,17	106,23
DOC	28,90	78,45
Phenols	0,86	1,1
NH₄-N	3,42	2,77
NO₂-N	0,02	0,03
NO₃-N	3,2	1,4
TN	67,19	67,38
DTN	52,70	75,67
PO₄⁻³	13,95	26,85
P	2,72	4,9
SO₄⁻²	54	59
Cl⁻	149,6	78,8

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 4^{ΟΥ} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- 1 http://www.semfe.gr/files/users/413/meuodoi_xarakthrisrou_ylikwnask4_2010.pdf
- 2 http://www.chem.uoa.gr/courses/organiki_1/fasm_org/Chapter_3_4.pdf
- 3 <http://invenio.lib.auth.gr/record/114716/files/PANAGIOTIDOU%20E.pdf?version=1>
- 4 <http://3sek-an-attik.att.sch.gr/DAIDALOS/2005-06/bioclean/metamorfosh.htm>
- 5 http://nition.com/en/products/zeecom_s.htm

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

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

5.1 1^{ος} ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ

Κατά τον πρώτο πειραματικό κύκλο, εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων στα 4 τροποποιημένα ορυκτά, παρουσία φωσφορικών ιόντων σε 6 αυξανόμενες συγκεντρώσεις. Στις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων (pH=4, 25^οC) τα φωσφορικά ιόντα υπάρχουν στο διάλυμα με τη μορφή H₂PO₄⁻.

Τα φωσφορικά ιόντα μετρήθηκαν σε συγκεντρώσεις της τάξεως των 2, 5, 10, 20, 50 και 100 mg.L⁻¹.

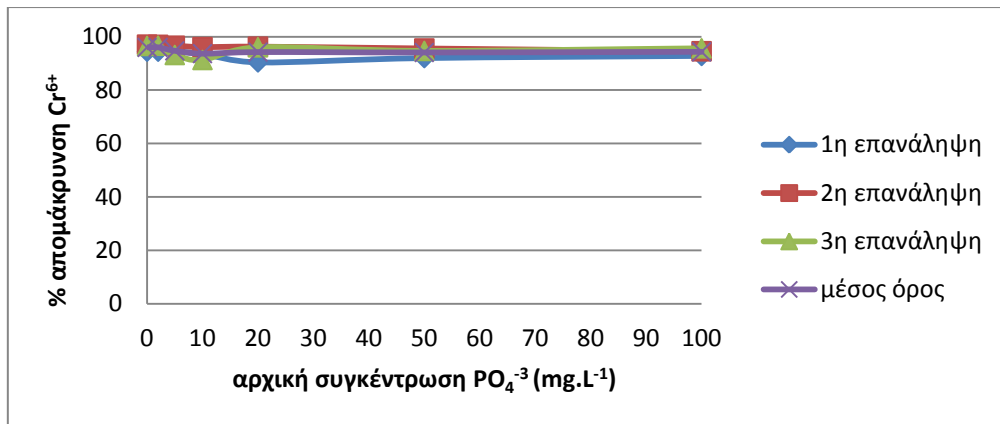
Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν 2 φορές, ώστε να υπάρχει επαναληψιμότητα στις μετρήσεις. Καταγράφονται τα ποσοστά % απομάκρυνσης των χρωμικών καθώς και του εκάστοτε ιόντος, ο μέσος όρος τους και το q_e (mg/g).

• ΖΕΟΛΙΘΟΣ

Πίνακας 5.1.1: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία φωσφορικών ιόντων, στο τροποποιημένο ζεόλιθο.

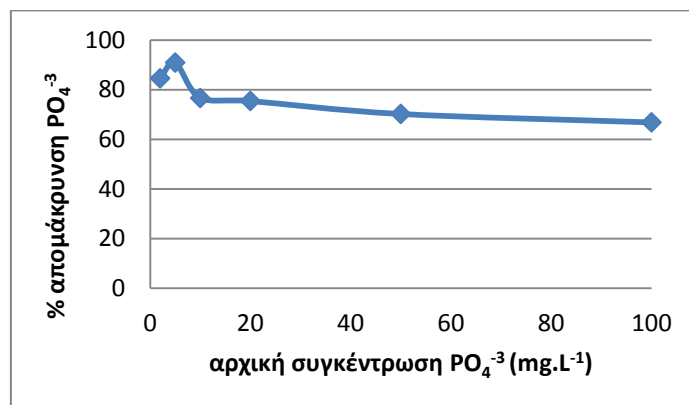
mg.L ⁻¹ PO ₄ ⁻³	mg.L ⁻¹ Cr ⁺⁶	Μέσος όρος % απομάκρυνσης Cr ⁺⁶	Μέσος όρος q _e	Μέσος όρος % απομάκρυνσης PO ₄ ⁻³
0	48	95,99	2,303	0
2	48	95,99	2,303	86,62
5	48	94,71	2,273	92,82
10	48	93,65	2,246	84,01
20	48	94,23	2,259	77,16
50	48	94,08	2,257	68,68
100	48	94,33	2,263	62,49

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



Διάγραμμα 5.1.1: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων

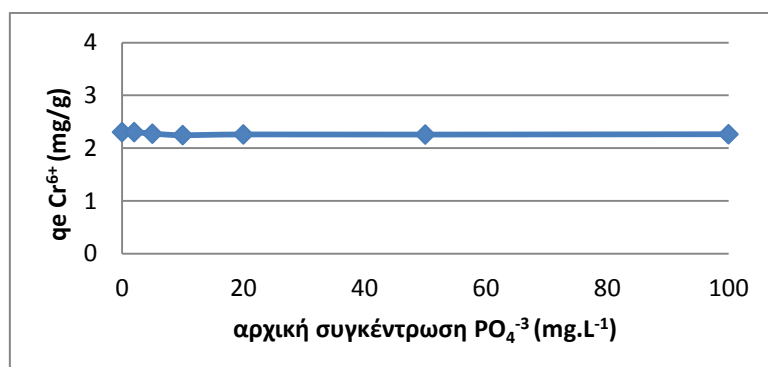
Από το διάγραμμα 5.1.1, φαίνεται πως έχουμε απομάκρυνση των χρωμικών σε αρκετά υψηλά επίπεδα, καθώς και ότι η παρουσία φωσφορικών ιόντων δεν επηρέασε ιδιαίτερα, πόσο μάλλον να εμπόδιζε, την προσρόφηση των χρωμικών στο τροποποιημένο ζεόλιθο. Αρχικά, υπήρξε απομάκρυνση της τάξεως του 95%, ενώ, όσο η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων αυξάνοταν, τα επίπεδα της απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων μειώθηκαν σε μικρό βαθμό, έχοντας 94% απομάκρυνση για παρουσία 100 mg.L⁻¹ φωσφορικών. Γενικά, η προσρόφηση των χρωμικών διατηρήθηκε σε επιθυμητά υψηλά επίπεδα στο συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων φωσφορικών ιόντων.



Διάγραμμα 5.1.2: %απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων

Στο διάγραμμα 5.1.2, όπου παρουσιάζεται η απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα, παρατηρείται πως τα φωσφορικά ιόντα στις μικρές συγκεντρώσεις (2, 5, 10 και 20 mg.L⁻¹) έχουν απομάκρυνση σε μεγαλύτερο ποσοστό σε σχέση με τις δύο υψηλότερες συγκεντρώσεις (50 και 100 mg.L⁻¹). Όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα, τόσο ελαττώνεται και το ποσοστό απομάκρυνσης τους, γεγονός το οποίο οφείλεται στο ότι η απομάκρυνση χρωμικών διατηρήθηκε σε σχετικά σταθερά επίπεδα, άρα τα φωσφορικά ιόντα στη

κλίμακα συγκεντρώσεων που μελετήθηκε, δεν δρουν ανταγωνιστικά, διεκδικώντας τις θέσεις προσρόφησης ανιόντων στην επιφάνεια του ορυκτού.



Διάγραμμα 5.1.3: ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση φωσφορικών

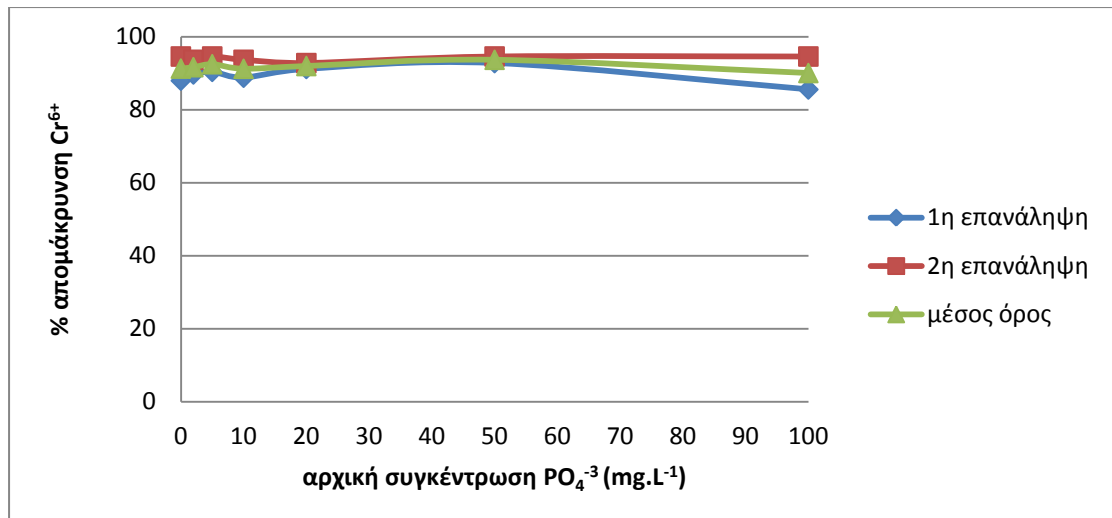
Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.1.3, όπου παρατηρείται πως μένει σε σταθερά σχεδόν επίπεδα, παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων φωσφορικών ιόντων, σε συμφωνία και με το διάγραμμα 5.1.1, όπου το % ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών διατηρείται και αυτό πρακτικά σταθερό.

• ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ

Πίνακας 5.1.2: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία φωσφορικών ιόντων, στο τροποποιημένο βερμικουλίτη.

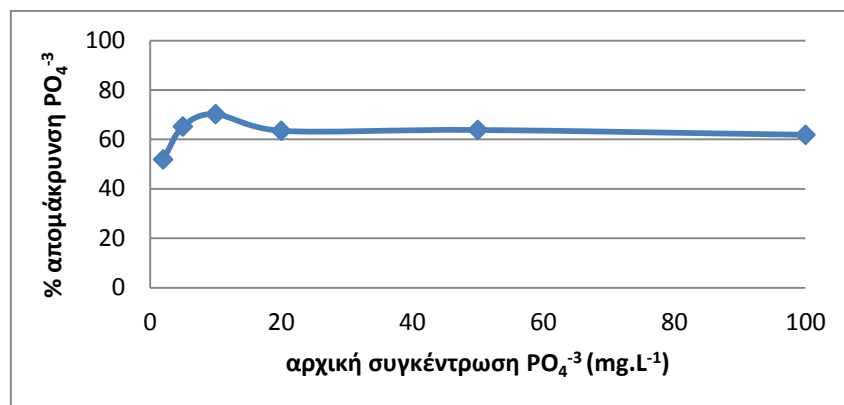
mg.L ⁻¹ PO ₄ ⁻³	mg.L ⁻¹ Cr ⁺⁶	Μέσος όρος % απομάκρυνσης Cr ⁺⁶	Μέσος όρος qe	Μέσος όρος % απομάκρυνσης PO ₄ ⁻³
0	47	91,26	2,14	0
2	47	91,65	2,15	51,87
5	47	92,46	2,17	65,19
10	47	91,21	2,14	70,21
20	47	91,96	2,16	63,46
50	47	93,67	2,2	63,79
100	47	90,05	2,11	61,83

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



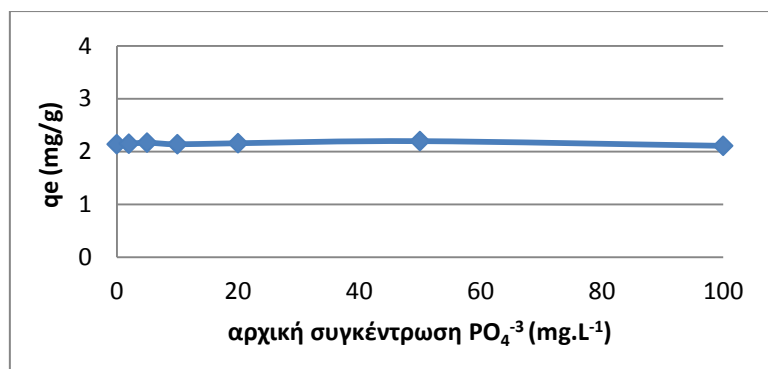
Διάγραμμα 5.1.4: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων

Η παρουσία φωσφορικών ιόντων, στις αρχικές συγκεντρώσεις φαίνεται να μην δρα ανταγωνιστικά ως προς την απομάκρυνση των χρωμικών ιόντων, όμως σε υψηλότερες συγκεντρώσεις υπάρχει μια μικρή μειωτική τάση στο ποσοστό % απομάκρυνσης των χρωμικών. Όμως, εξαιτίας της μικρής απόκλισης των τιμών, οι οποίες κυμαίνονται περίπου από 90 έως 93% δεν μπορεί να θεωρηθεί πως τα φωσφορικά ιόντα είναι ανταγωνιστικά στο συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων.



Διάγραμμα 5.1.5: % απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων

Στο διάγραμμα 5.1.5, όπου παρουσιάζεται η απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα, παρατηρείται πως τα φωσφορικά ιόντα στις μικρές συγκεντρώσεις (2, 5, 10 mg.L⁻¹) έχουν αυξανόμενο ποσοστό απομάκρυνσης, μέχρις ότου στις υπόλοιπες συγκεντρώσεις (20, 50 και 100 mg.L⁻¹) το ποσοστό δέσμευσης των φωσφορικών να μένει πρακτικά σταθερό, σε τιμές της τάξεως 63%.



Διάγραμμα 5.1.6: ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση φωσφορικών

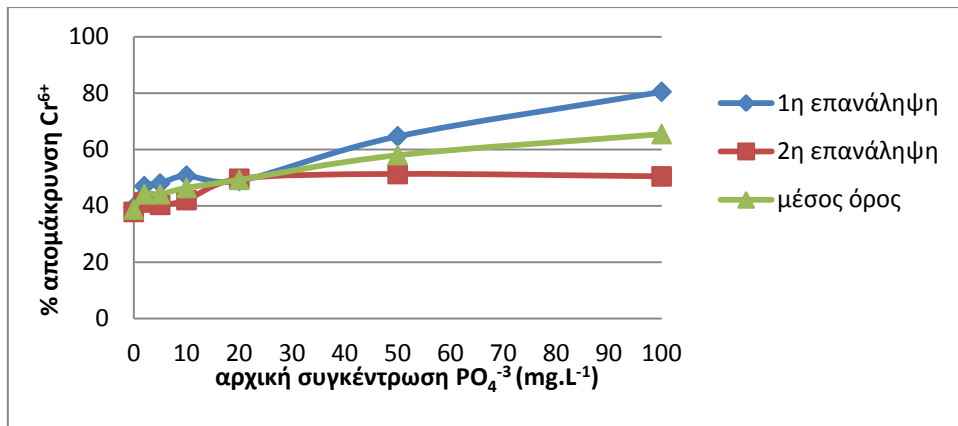
Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.1.6, όπου παρατηρείται πως μένει σε σταθερά σχεδόν επίπεδα, παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων φωσφορικών ιόντων, σε συμφωνία και με το διάγραμμα 5.1.4, όπου το % ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών διατηρείται και αυτό πρακτικά σταθερό.

- **ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ**

Πίνακας 5.1.3: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία φωσφορικών ιόντων, στο τροποποιημένο ατταπουλγίτη.

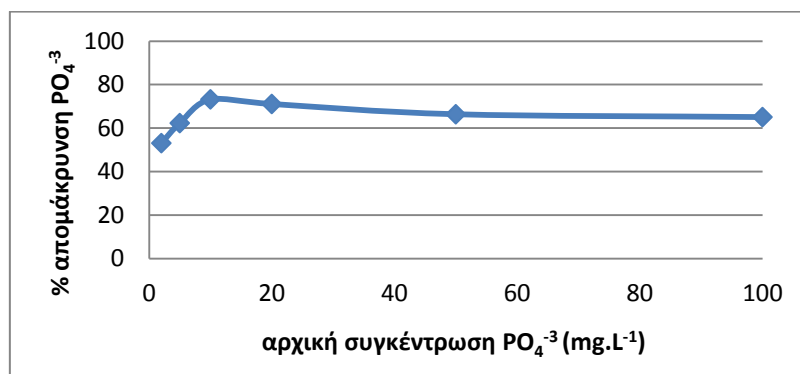
mg.L⁻¹ PO₄⁻³	mg.L⁻¹ Cr⁺⁶	Μέσος όρος % απομάκρυνσης Cr⁺⁶	Μέσος όρος q_e	Μέσος όρος % απομάκρυνσης PO₄⁻³
0	47	38,67	0,875	0
2	47	44,07	0,995	53,11
5	47	44,11	0,995	62,32
10	47	46,35	1,045	73,25
20	47	49,2	1,09	71,13
50	47	57,95	1,305	66,4
100	47	65,44	1,465	65,1

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



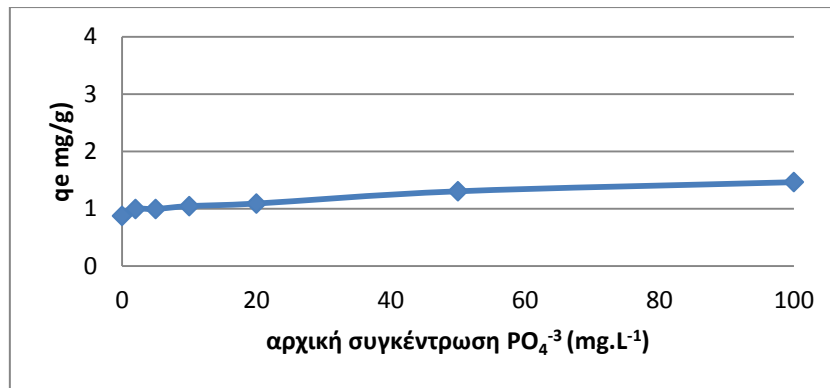
Διάγραμμα 5.1.7: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων

Η παρουσία φωσφορικών ιόντων, σύμφωνα με το διάγραμμα 5.1.7, δεν μπορεί να θεωρηθεί πως δρα ανταγωνιστικά, καθώς υπάρχει ανοδική τάση στο ποσοστό % απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων, όσο αυξάνεται και η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων. Για συγκεντρώσεις μέχρι και $10 mg.L^{-1}$, το ποσοστό % απομάκρυνσης των χρωμικών έχει μία μικρή και σταθερή ανοδική πορεία, της τάξεως του 44% έως και 46%. Τελικά, όσο η συγκέντρωση των φωσφορικών αυξάνεται στα 20, 50 και $100 mg.L^{-1}$, υπάρχει αύξηση της απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων, καταλήγοντας στο γεγονός πως τα φωσφορικά ιόντα δεν είναι ανταγωνιστικά ως προς την απομάκρυνση χρωμικών.



Διάγραμμα 5.1.8: %απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων

Στο διάγραμμα 5.1.8, όπου παρουσιάζεται η απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα, παρατηρείται πως τα φωσφορικά ιόντα στις μικρές συγκεντρώσεις (2, 5, $10 mg.L^{-1}$) έχουν αυξανόμενο ποσοστό απομάκρυνσης, μέχρις ότου στις υπόλοιπες συγκεντρώσεις, αυτό να μένει σχεδόν στα ίδια επίπεδα. Στις 3 υψηλότερες συγκεντρώσεις (20, 50 και $100 mg.L^{-1}$), το ποσοστό της δέσμευσης των φωσφορικών είναι πρακτικά το ίδιο, σε αναλογία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα δέσμευσης των φωσφορικών στον τροποποιημένο βερμικουλίτη.



Διάγραμμα 5.1.9: ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση φωσφορικών

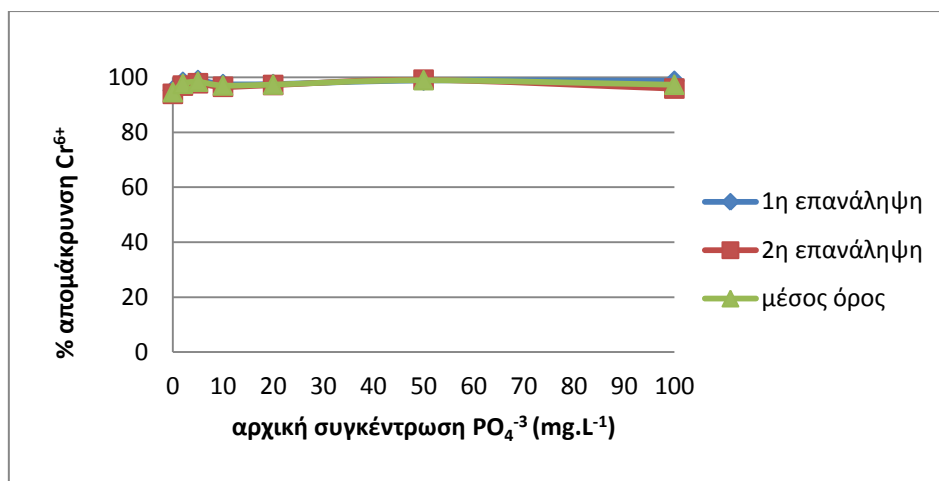
Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.1.9, όπου παρατηρείται μία συνεχόμενη αύξηση, παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων φωσφορικών ιόντων, σε συμφωνία και με το διάγραμμα 5.1.6, όπου το % ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών αυξάνεται και αυτό.

• ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ

Πίνακας 5.1.4: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία φωσφορικών ιόντων, στο τροποποιημένο μπεντονίτη.

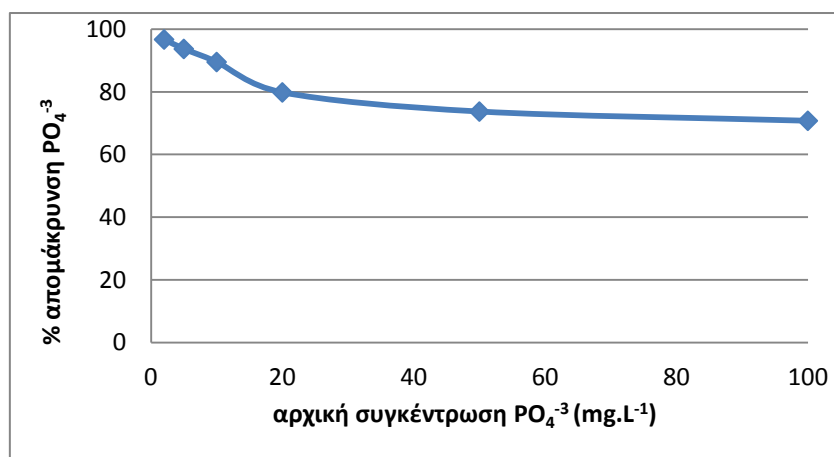
mg.L ⁻¹ PO ₄ ⁻³	mg.L ⁻¹ Cr ⁺⁶	Μέσος όρος % απομάκρυνσης Cr ⁺⁶	Μέσος όρος q _e	Μέσος όρος % απομάκρυνσης PO ₄ ⁻³
0	47	94,62	2,252	0
2	47	97,67	2,32	96,73
5	47	98,43	2,343	93,73
10	47	97,04	2,31	89,55
20	47	97,37	2,317	79,85
50	47	98,99	2,356	73,74
100	47	97,32	2,317	70,8

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



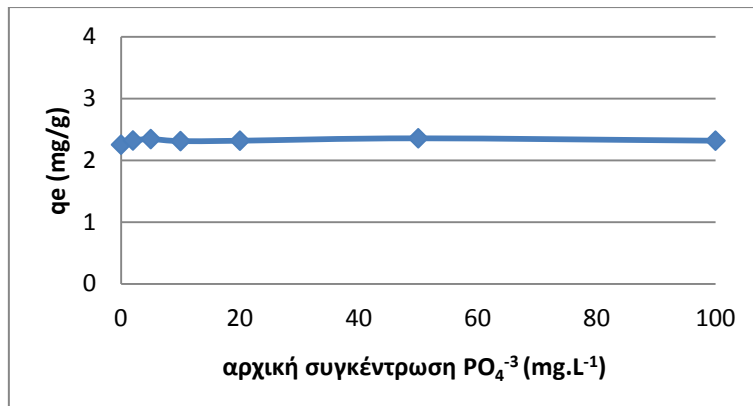
Διάγραμμα 5.1.10: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων

Το ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων, παρουσία φωσφορικών σε συγκεντρώσεις από 2 έως 100 mg.L^{-1} , κυμαίνεται στα επίπεδα του 98% κατά μέσο όρο. Υπάρχουν αυξομειώσεις του ποσοστού απομάκρυνσης, αλλά δεδομένου ότι η μεγαλύτερη διαφορά στις τιμές είναι της τάξεως του 1,95% , θεωρείται πως τα φωσφορικά ιόντα δεν επηρεάζουν την απομάκρυνση χρωμικών. Έτσι, στον οργανικά τροποποιημένο μπεντονίτη, υπάρχει σε υψηλό βαθμό προσρόφηση των χρωμικών ιόντων, ανεξάρτητα από τη τιμή της συγκέντρωσης των συνυπαρχόντων φωσφορικών ιόντων, τα οποία όπως προαναφέρθηκε δεν δρουν ανταγωνιστικά.



Διάγραμμα 5.1.11: %απομάκρυνση φωσφορικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων

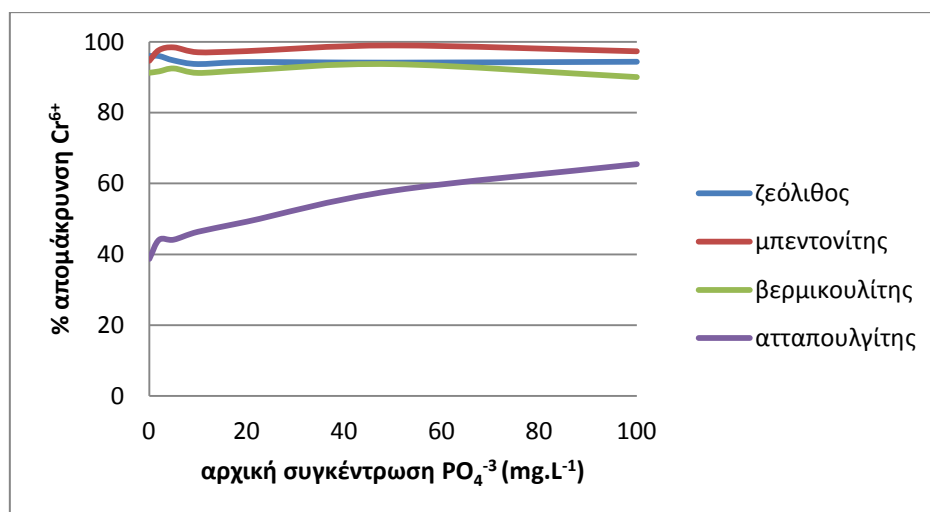
Στο διάγραμμα 5.1.11, όπου παρουσιάζεται η απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων στο διάλυμα, παρατηρείται πως τα φωσφορικά ιόντα στις μικρές συγκεντρώσεις ($2, 5, 10 \text{ mg.L}^{-1}$) έχουν υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης, το οποίο μειώνεται σταδιακά μέχρι τελικής συγκέντρωσης 100 mg.L^{-1} .



Διάγραμμα 5.1.12: ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση φωσφορικών

Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.1.12, είναι πρακτικά σταθερή, παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων φωσφορικών ιόντων, σε συμφωνία και με το διάγραμμα 5.1.10, όπου το % ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών κυμαίνεται και αυτό σε όμοια ποσοστά.

Συνοψίζοντας, στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η συμπεριφορά των τεσσάρων ορυκτών ως προς την προσρόφηση ιόντων χρωμίου, παρουσία φωσφορικών ιόντων.



Διαγραμμα 5.1.13: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων στα τέσσερα τροποποιημένα ορυκτά

Στο διάγραμμα 5.1.13 απεικονίζεται η συμπεριφορά προσρόφησης των χρωμικών ιόντων, παρουσία ανταγωνιστικών φωσφορικών ανιόντων, σε τροποποιημένα με HDTMA-Br φυσικά ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη). Το πείραμα διεξήχθησαν σε συνθήκες pH=4, στους 25⁰C, στις οποίες και τα δύο ιόντα βρίσκονται σε μονοσθενή ανιοντική μορφή, H₂PO₄⁻ και HCrO₄⁻. Από τους πίνακες

5.1.1, 5.1.4, 5.1.7 και 5.1.10, τα στοιχεία όσον αφορά στα ποσοστά % απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων και στις τιμές της ικανότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας στη κατάσταση ισορροπίας q_e (mg/g), παρατηρείται πως τα φωσφορικά ιόντα, σε επίπεδα συγκεντρώσεων 2 έως 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, δεν λειτουργούν τόσο ανταγωνιστικά, όταν συνυπάρχουν σε διάλυμα με χρωμικά ιόντα. Όπως προαναφέρθηκε, και τα δύο ιόντα στο διάλυμα βρίσκονται σε μονοσθενή ανιοντική μορφή, οπότε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, θα έπρεπε να παρατηρείται ανταγωνιστικότητα ως προς την προσρόφησή τους στα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά, λόγω της ίδιας κλίμακας απαιτήσεων που παρουσιάζουν ως προς τις διαθέσιμες θέσεις ιοντοεναλλαγής. Δηλαδή, κάθε μονοσθενές ανιόν χρειάζεται μία διαθέσιμη θέση ώστε να πραγματοποιήσει ιοντοεναλλαγή, αποσπώντας μόνο ένα ανιόν βρωμίου από τη διπλοστοιβάδα του οργανικού μορίου^[15]. Δεν παρατηρείται κάτι ανάλογο όμως, και αυτή η συμπεριφορά θα μπορούσε να αποδοθεί στην εκλεκτικότητα των συγκεκριμένων ορυκτών ως προς την προσρόφηση χρωμικών, έναντι των φωσφορικών, ή ίσως και στις χαμηλές συγκεντρώσεις των φωσφορικών. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις φωσφορικών ανιόντων, η ιοντική ισχύς του διαλύματος θα αυξάνοταν και πιθανόν η παρουσία των φωσφορικών να δρούσε ανταγωνιστικά ως προς τη δέσμευση των χρωμικών.

Μελέτες που έχουν γίνει, χρησιμοποιώντας τροποποιημένο φυσικό ζεόλιθο με μία οργανική ουσία, το HDPB, το οποίο προσδίδει σε ένα ορυκτό μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης σε σχέση με το HDTMA-Br, σε συνθήκες pH 5 και σε συγκεντρώσεις φωσφορικών έως και 600 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, έδειξαν πως τα φωσφορικά ιόντα μειώνουν δραστικά το ποσοστό της προσρόφησης των χρωμικών. Στις αρχικές συγκεντρώσεις, έως 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, φαίνεται να δρουν λίγο ανταγωνιστικά και μειώνουν ελάχιστα την προσρόφηση χρωμικών στο ορυκτό, όπως αντίστοιχα συμβαίνει και στα παραπάνω πειράματα. Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ όμως, τα φωσφορικά ιόντα παίζουν καταλυτικό ρόλο, μειώνοντας το ποσοστό της απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων από περίπου 95% σε επίπεδα της τάξεως του 30%.

Παρόμοια αποτελέσματα είχε και μια άλλη έρευνα, όπου χρησιμοποιήθηκε ζεόλιθος τροποποιημένος με HDTMA-Br, σε συνθήκες pH 3, όπου επίσης τα φωσφορικά ιόντα σε μικρές συγκεντρώσεις φαίνεται να μην δρουν ανταγωνιστικά ως προς τα χρωμικά, σε μεγαλύτερες όμως μειώνουν αισθητά την απομάκρυνση χρωμικών, καταλαμβάνοντας αυτά τις θέσεις στην επιφάνεια του τροποποιημένου ορυκτού. Η δράση αυτή των φωσφορικών μπορεί να οφείλεται στις συνθήκες οξύτητας που επικρατούν ή ακόμα και σε ένα επακόλουθο σχηματισμό υδροξειδίου αλκυλπυριδίνης.
[4][10][12]

5.2 2^{ος} ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ

Κατά τον δεύτερο πειραματικό κύκλο, εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων στα 4 τροποποιημένα ορυκτά, παρουσία θειικών ιόντων σε 6 αυξανόμενες συγκεντρώσεις. Στις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων (pH=4, 25°C), τα θειικά ιόντα υπάρχουν στο διάλυμα με τη δισθενή ανιοντική μορφή SO₄⁻².

Οι συγκεντρώσεις των θειικών είναι της τάξεως των 50, 100, 200, 500, 1000 και 2000mg.L⁻¹. Μετρήσεις θειικών ιόντων πραγματοποιήθηκαν μόνο στις συγκεντρώσεις των 100, 500 και 2000 mg.L⁻¹ λόγω υψηλού κόστους των kits των θειικών ανιόντων, ενώ για τα χρωμικά ιόντα ελήφθησαν οι μετρήσεις σε όλα τα δείγματα.

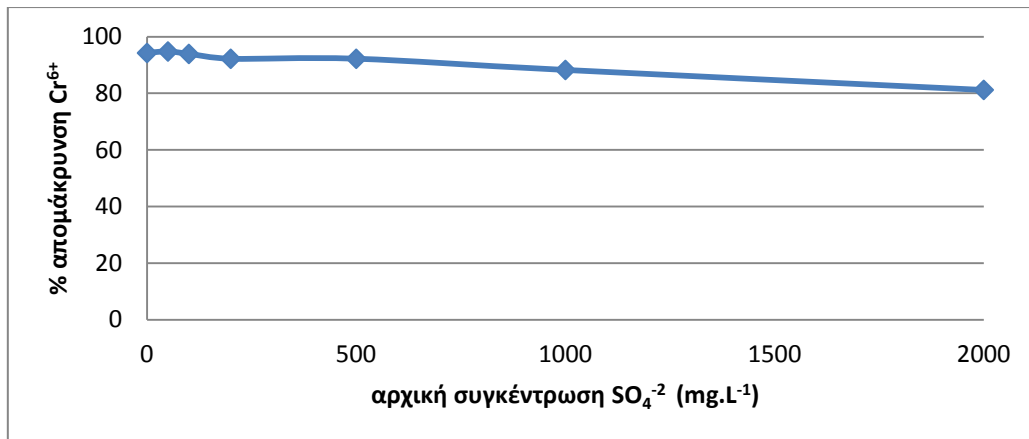
Καταγράφονται τα ποσοστά % απομάκρυνσης των χρωμικών καθώς και του εκάστοτε ιόντος, ο μέσος όρος τους και το q_e (mg/g).

• ΖΕΟΛΙΘΟΣ

Πίνακας 5.2.1: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία θειικών ιόντων, στο τροποποιημένο ζεόλιθο.

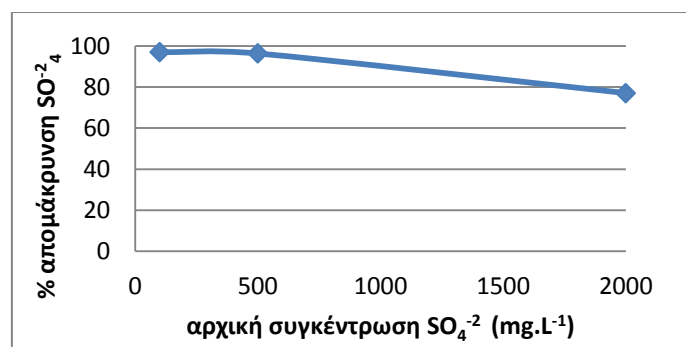
mg.L ⁻¹ SO ₄ ⁻²	mg.L ⁻¹ Cr ⁺⁶	Ποσοστό % απομάκρυνσης Cr ⁺⁶	q _e	ποσοστό % απομάκρυνσης SO ₄ ⁻²
0	46,6	94,25	2,196	0
50	46,6	94,76	2,208	
100	46,6	93,91	2,188	97
200	46,6	92,19	2,148	
500	46,6	92,19	2,148	96,4
1000	46,6	88,24	2,056	
2000	46,6	81,2	1,892	77

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



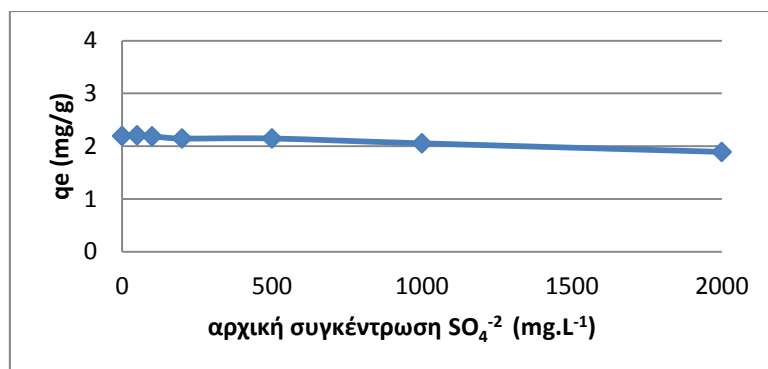
Διάγραμμα 5.2.1: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση θειικών ιόντων

Από το διάγραμμα φαίνεται πως τα θειικά ιόντα λειτουργούν ελαφρώς ανταγωνιστικά, ως προς την απομάκρυνση των χρωμικών ιόντων. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των θειικών στο διάλυμα, τόσο μειώνεται το ποσοστό % απομάκρυνσης των χρωμικών. Συγκεκριμένα, παρουσία $50 mg.L^{-1}$ θειικών ανιόντων, έχουμε απομάκρυνση χρωμικών σε ποσοστό 94,76% και όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του συγκεκριμένου ανταγωνιστικού ιόντος, το ποσοστό αυτό πέφτει στο 81,2%. Η πτώση του ποσοστού της απομάκρυνσης, και συνεπώς η ανταγωνιστικότητα των θειικών ιόντων, σε διάλυμα με χρωμικά, φαίνεται ξεκάθαρα στο διάγραμμα 5.2.1, ειδικά από τιμές συγκεντρώσεων $500 mg.L^{-1}$ μέχρι και τα $2000 mg.L^{-1}$, όπου παρατηρείται μείωση του ποσοστού προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων της τάξεως του 11%.



Διάγραμμα 5.2.2: %απομάκρυνση θειικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση θειικών ιόντων

Στο διάγραμμα 5.2.2, όπου παρουσιάζεται η απομάκρυνση των θειικών ιόντων στο διάλυμα, παρατηρείται πως στις περιπτώσεις συγκεντρώσεων 100 και $500 mg.L^{-1}$, υπάρχει υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης (πάνω από 95%), ενώ σε αυτή των 2000, απομακρύνεται μόνο το 77%.



Διάγραμμα 5.2.3: ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση θειικών ιόντων

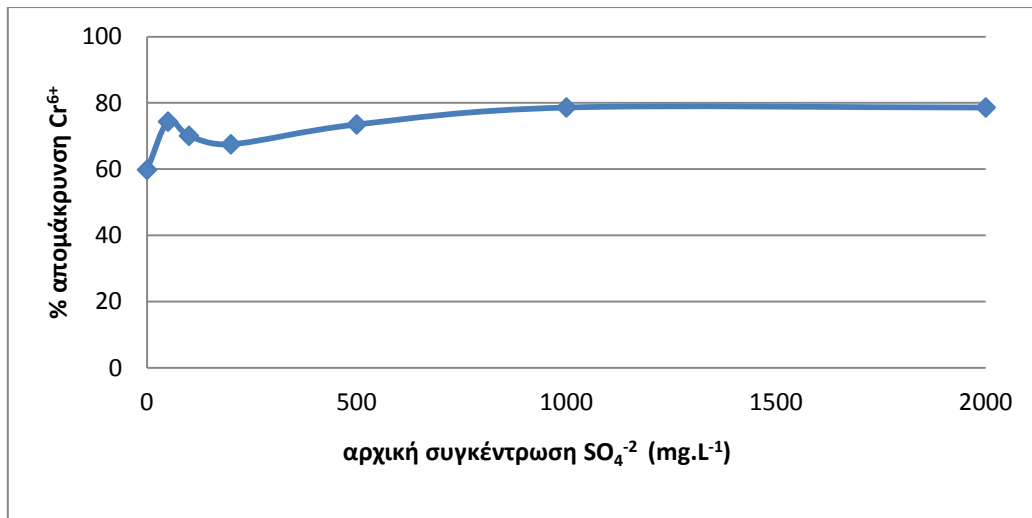
Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.2.2, είναι πρακτικά σταθερή, παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων θειικών ιόντων, σε συμφωνία και με το διάγραμμα 5.2.1, όπου το % ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών έχει παρόμοια συμπεριφορά.

- **ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ**

Πίνακας 5.2.2: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία θειικών ιόντων, στο τροποποιημένο βερμικουλίτη.

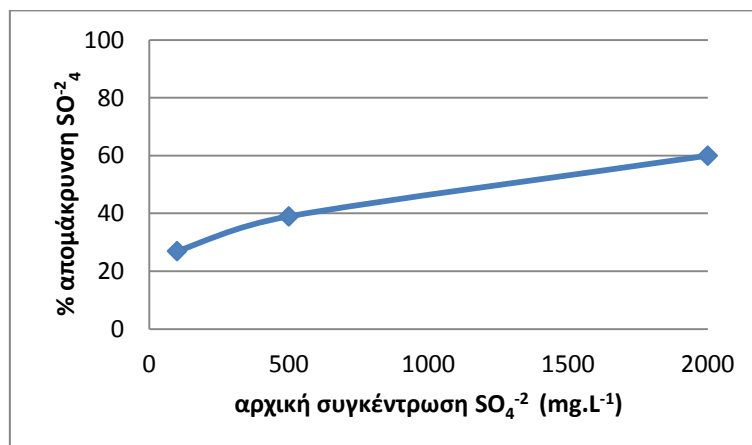
$mg.L^{-1}$ SO_4^{-2}	$mg.L^{-1}$ Cr^{+6}	ποσοστό % απομάκρυνσης Cr^{+6}	q_e	ποσοστό % απομάκρυνσης SO_4^{-2}
0	46,8	59,83	1,4	0
50	46,8	74,36	1,74	
100	46,8	70,08	1,64	27
200	46,8	67,52	1,8	
500	46,8	73,5	1,72	39
1000	46,8	78,63	1,84	
2000	46,8	78,63	1,84	60

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



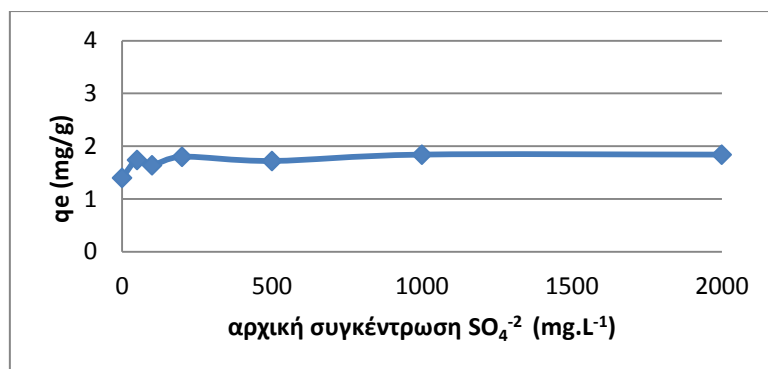
Διάγραμμα 5.2.4: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση θειικών ιόντων

Η παρουσία θειικών ιόντων, στο βερμικουλίτη, δεν φαίνεται να δρα ανταγωνιστικά, ως προς την απομάκρυνση ιόντων χρωμίου, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.2.4. Σε σύγκριση με τις αντίστοιχες μετρήσεις στον τροποποιημένο ζεόλιθο, με την αύξηση της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων, η απομάκρυνση χρωμικών ιόντων αυξάνεται και στο τέλος πρακτικά μένει σταθερή. Υπάρχουν μικρές αυξομειώσεις στο ποσοστό % απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση σε θειικά ιόντα του διαλύματος, και τελικά η απομάκρυνση μένει σε σταθερά επίπεδα της τάξεως του 78,6%.



Διάγραμμα 5.2.5: %απομάκρυνση θειικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση θειικών ιόντων

Στο διάγραμμα 5.2.5, όπου παρουσιάζεται η απομάκρυνση των θειικών ιόντων στο διάλυμα, παρατηρείται πως στις περιπτώσεις μικρών συγκεντρώσεων υπάρχουν πολύ χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης ενώ τελικά σε συγκέντρωση 2000 mg.L⁻¹, παρατηρείται 60% απομάκρυνση.



Διάγραμμα 5.2.6: ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση θειικών ιόντων

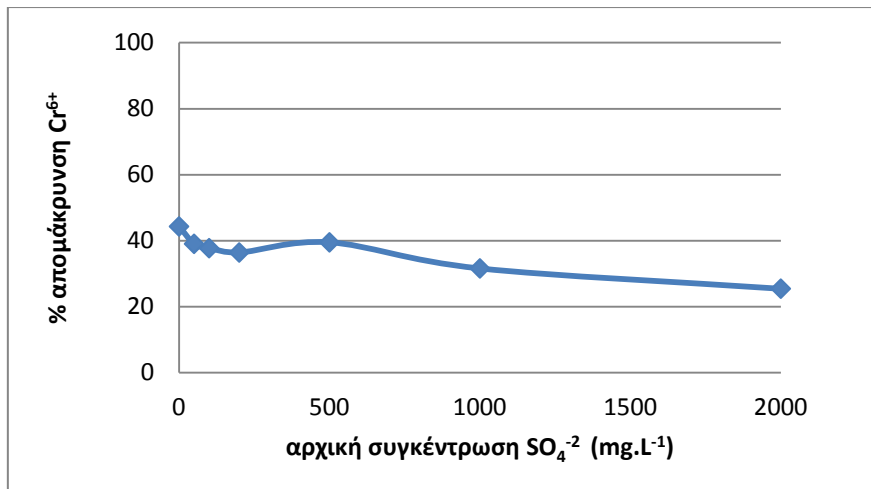
Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.2.6, είναι πρακτικά σταθερή, παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων θειικών ιόντων, σε συμφωνία και με το διάγραμμα 5.2.4, όπου το % ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών έχει παρόμοια συμπεριφορά.

• ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ

Πίνακας 5.2.3: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία θειικών ιόντων, στο τροποποιημένο ατταπουλγίτη.

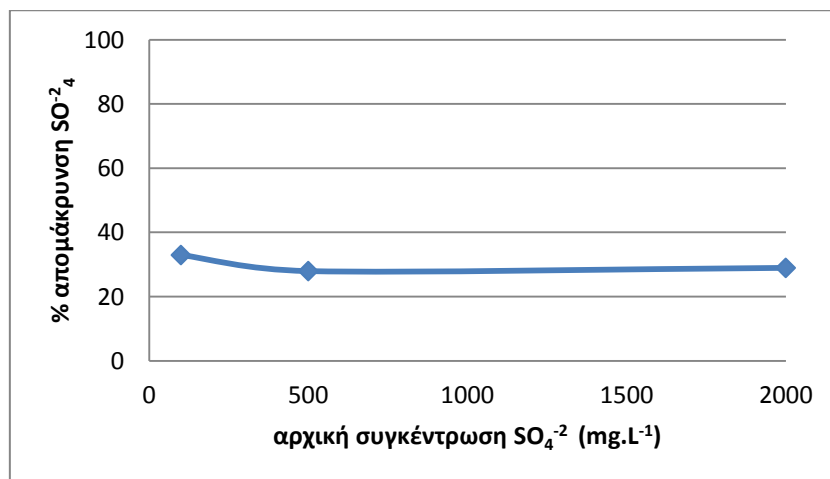
$mg.L^{-1}$ SO_4^{-2}	$mg.L^{-1}$ Cr^{+6}	ποσοστό % απομάκρυνσης Cr^{+6}	q_e	ποσοστό % απομάκρυνσης SO_4^{-2}
0	45,6	44,29	1,01	0
50	45,6	39,03	0,89	
100	45,6	37,71	0,86	33
200	45,6	36,4	0,83	
500	45,6	39,47	0,9	28
1000	45,6	31,57	0,72	
2000	45,6	25,43	0,58	29

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



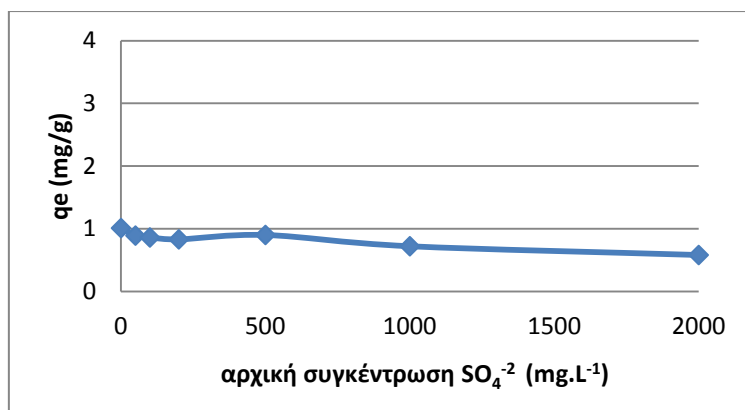
Διάγραμμα 5.2.7: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση θειικών ιόντων

Η παρουσία θειικών ιόντων δρα ανταγωνιστικά ως προς την απομάκρυνση χρωμικών ιόντων, καθώς το ποσοστό % απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των θειικών ιόντων, ελαττώνεται. Συγκεκριμένα, παρατηρείται αύξηση στη συγκέντρωση των εναπομείναντων χρωμικών ιόντων στο διάλυμα, ειδικά στις 2 τελευταίες τιμές συγκεντρώσεων των θειικών (1000 και 2000 $mg.L^{-1}$), όπου απομακρύνθηκε μόνο το 25% των χρωμικών ιόντων, σε σχέση με ένα μέσο όρο 38% απομάκρυνσης στις προηγούμενες συγκεντρώσεις.



Διάγραμμα 5.2.8: %απομάκρυνση θειικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση θειικών ιόντων

Στο διάγραμμα 5.2.8, όπου παρουσιάζεται η απομάκρυνση των θειικών ιόντων στο διάλυμα, παρατηρείται πως στις περιπτώσεις υπάρχουν πολύ χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ τελικά σε συγκέντρωση 2000 $mg.L^{-1}$, παρατηρείται 30% απομάκρυνση.



Διάγραμμα 5.2.9: Ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση θειικών ιόντων

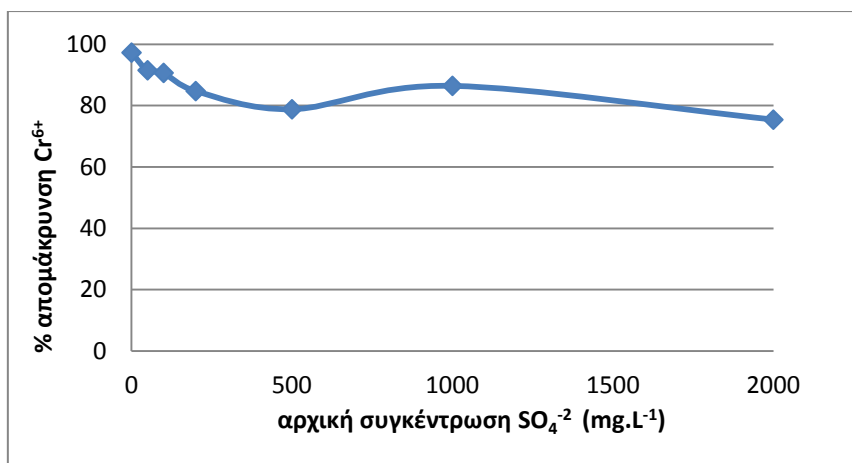
Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.2.9, κυμαίνεται στα επίπεδα του 0,8 και είναι πρακτικά σταθερή, παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων θειικών ιόντων, σε συμφωνία και με το διάγραμμα 5.2.7, όπου το % ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών έχει παρόμοια συμπεριφορά.

• ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ

Πίνακας 5.2.4: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία θειικών ιόντων, στο τροποποιημένο μπεντονίτη.

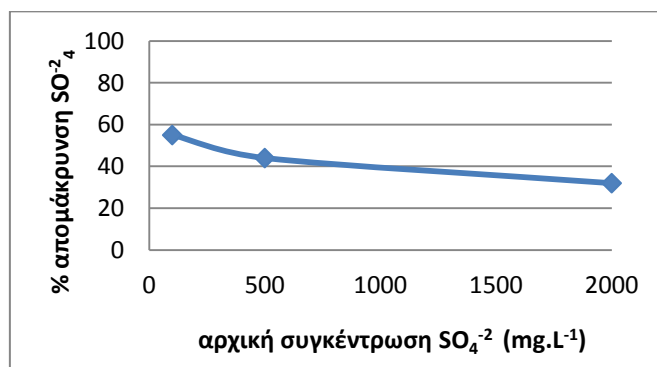
$mg.L^{-1}$ SO_4^{2-}	$mg.L^{-1}$ Cr^{+6}	ποσοστό % απομάκρυνσης Cr^{+6}	q_e	ποσοστό % απομάκρυνσης SO_4^{2-}
0	47,2	97,28	2,296	0
50	47,2	91,52	2,16	
100	47,2	90,67	2,14	55
200	47,2	84,74	2	
500	47,2	78,81	1,86	44
1000	47,2	86,44	2,04	
2000	47,2	75,42	1,78	32

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



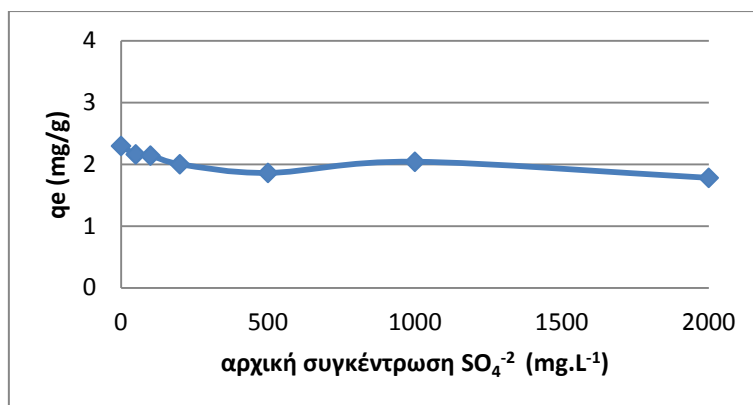
Διάγραμμα 5.2.10: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση θειικών ιόντων

Η παρουσία θειικών ιόντων, φαίνεται να επηρεάζει την απομάκρυνση χρωμικών, καθώς υπάρχει μειωτική τάση στο ποσοστό % απομάκρυνσης, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των θειικών. Τα ποσοστά απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων ξεκινάνε από 90%, και όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των θειικών, το ποσοστό μειώνεται, μέχρι ένα τελικό 75,4% που αντιστοιχεί σε παρουσία 2000mg.L^{-1} θειικών.



Διάγραμμα 5.2.11: %απομάκρυνση θειικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση θειικών ιόντων

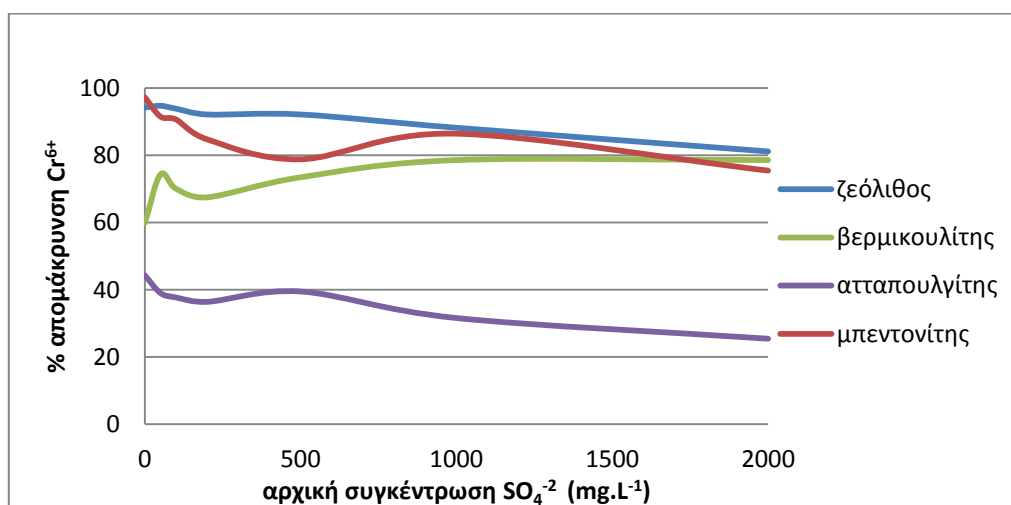
Στο διάγραμμα 5.2.11, όπου παρουσιάζεται η απομάκρυνση των θειικών ιόντων στο διάλυμα, παρατηρείται πως υπάρχει μειωτική τάση της απομάκρυνσης των θειικών όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος, και σε τελική συγκέντρωση 2000mg.L^{-1} , παρατηρείται 32% απομάκρυνση.



Διάγραμμα 5.2.12: ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση θειικών ιόντων

Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.2.9, είναι πρακτικά σταθερή, παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων θειικών ιόντων, σε συμφωνία και με το διάγραμμα 5.2.10, όπου το % ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών έχει παρόμοια συμπεριφορά.

Συνοψίζοντας, στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η συμπεριφορά των τεσσάρων ορυκτών, ως προς την προσρόφηση ιόντων χρωμίου, παρουσία θειικών ιόντων.



Διαγραμμα 5.2.13: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση θειικών ιόντων στα τέσσερα τροποποιημένα ορυκτά

Στο διάγραμμα 5.2.13 παρουσιάζεται η συμπεριφορά προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τα προαναφερόμενα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά με HDTMA-Br, σε κοινό διάλυμα χρωμικών σταθερής συγκέντρωσης (περίπου $50 mg L^{-1}$) και θειικών ανιόντων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις από 0 έως $2000 mg L^{-1}$ (0, 50, 100, 200, 500, 1000 και $2000 mg.L^{-1}$). Στις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα ($pH=4$, $25^{\circ}C$) τα θειικά ιόντα υπάρχουν στο διάλυμα με τη δισθενή

ανιοντική μορφή SO_4^{-2} , ενώ τα χρωμικά ανιόντα βρίσκονται στη μονοσθενή ανιονική μορφή τους. Από τους πίνακες 5.2.1, 5.2.4, 5.2.7 και 5.2.10, τα στοιχεία όσον αφορά στα ποσοστά % απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων και στις τιμές της ικανότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας στη κατάσταση ισορροπίας q_e (mg/g), δείχνουν πως τα θειικά ιόντα λειτουργούν λίγο ανταγωνιστικά, ως προς την προσρόφηση χρωμικών ιόντων στον τροποποιημένο ζεόλιθο, ατταπουλγίτη και μπεντονίτη. Στα 3 προαναφερόμενα ορυκτά παρουσιάζεται μια ελαφρή μείωση στο ποσοστό % χρωμικών ιόντων που προσροφούνται, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των θειικών ιόντων. Συγκεκριμένα, η μείωση της προσρόφησης των χρωμικών είναι της τάξης του 13.8%, του 22.47% και του 42.5%, για τον ζεόλιθο, τον μπεντονίτη και τον ατταπουλγίτη αντίστοιχα. Παρόμοιες μελέτες έχουν διεξαχθεί και από άλλους ερευνητές, καταλήγωντας στο συμπέρασμα πως η παρουσία θειικών ιόντων, σε τροποποιημένα με HDTMA-Br, HDPB και CPB, ορυκτά, όπως ο ζεόλιθος και ο μπεντονίτης, λειτουργούν ελαφρώς ανταγωνιστικά και συμβάλλουν σε μικρό βαθμό στη μείωση της προσρόφησης βαρέων μετάλλων, δη ιόντων χρωμίου. Επίσης, δεν βρέθηκε αντίστοιχη αρνητική επίδραση ως προς τη δέσμευση Cr(VI) από τον τροποποιημένο χαβαζίτη με HDTMA-Br παρουσία θειικών, φαινόμενο το οποίο αποδόθηκε σε επίδραση του pH και σε επακόλουθο σχηματισμό υδροξειδίων του αλκυλαμμωνίου. ^{[4][5][10][16][19]}

Στην περίπτωση του βερμικουλίτη σε αντίθεση με τα άλλα τρία τροποποιημένα ορυκτά, δεν παρατηρείται μείωση της προσρόφησης των χρωμικών κατά την αύξηση της συγκέντρωσης των θειικών ανιόντων, αλλά μία αύξηση της δέσμευσης αυτών, της τάξης του 23.9%. Παρόμοια αποτελέσματα μελετών έδειξαν πως τα θειικά ιόντα ίσως και να επιδρούν θετικά, σε μικρό ποσοστό, στην προσρόφηση χρωμίου, σε βερμικουλίτη τροποποιημένο με HDTMA-Br. ^[19]

5.3 3^{ος} ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ

Κατά το τρίτο κύκλο, εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου των 4 ορυκτών, παρουσία κυανουούχων ιόντων σε 3 διαφορετικές αυξανόμενες συγκεντρώσεις. Στις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων (pH=4, 25°C), τα κυανουούχα ιόντα υπάρχουν στο διάλυμα με τη μονοσθενή ανιοντική μορφή CN⁻.

Οι συγκεντρώσεις των κυανουούχων είναι της τάξεως των 5, 10 και 20 mg.L⁻¹. Πραγματοποιήθηκε δοκιμή σε τροποποιημένο ζεόλιθο σε συγκεντρώσεις κυανουούχων της τάξεως των 0,2, 0,5, 1, 2 και 5 mg.L⁻¹ αρχικά, αλλά τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν πως προσροφάται αρκετή ποσότητα κυανουούχων και τα επίπεδα της συγκέντρωσης τους στο δείγμα δεν ανήκουν στο εύρος μετρήσεων του φωτομέτρου. Οπότε, οι μετρήσεις έγιναν τελικά σε τρεις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, της τάξεως των 5, 10 και 20 mg.L⁻¹.

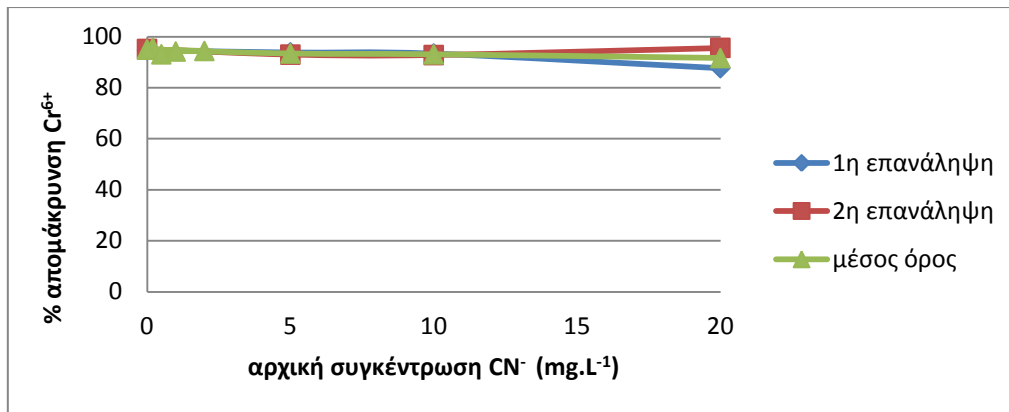
Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν 2 φορές, ώστε να υπάρχει επαναληψιμότητα στις μετρήσεις. Καταγράφονται τα ποσοστά % απομάκρυνσης των χρωμικών καθώς και του εκάστοτε ιόντος, ο μέσος όρος τους και το q_e (mg/g).

• ΖΕΟΛΙΘΟΣ

Πίνακας 5.3.1: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία κυανουούχων ιόντων, στο τροποποιημένο ζεόλιθο.

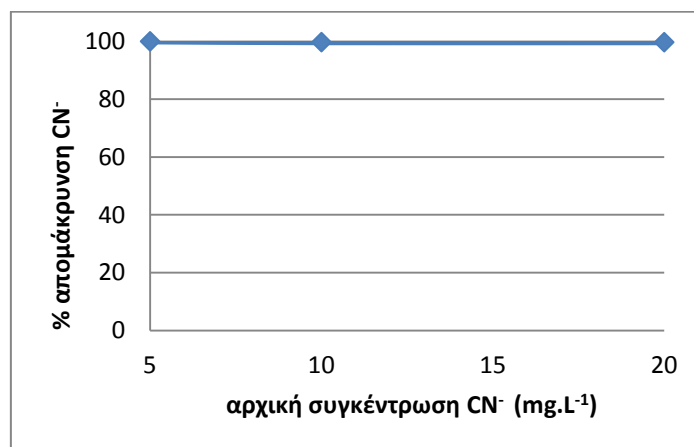
mg.L ⁻¹ CN ⁻	mg.L ⁻¹ Cr ⁺⁶	Μέσος όρος % απομάκρυνσης Cr ⁺⁶	Μέσος όρος q _e	Μέσος όρος % απομάκρυνσης CN ⁻
0	45,5	95,23	2,38	0
5	45,5	93,4	2,125	99,9
10	45,5	93,09	2,118	99,7
20	45,5	91,63	2,08	99,7

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



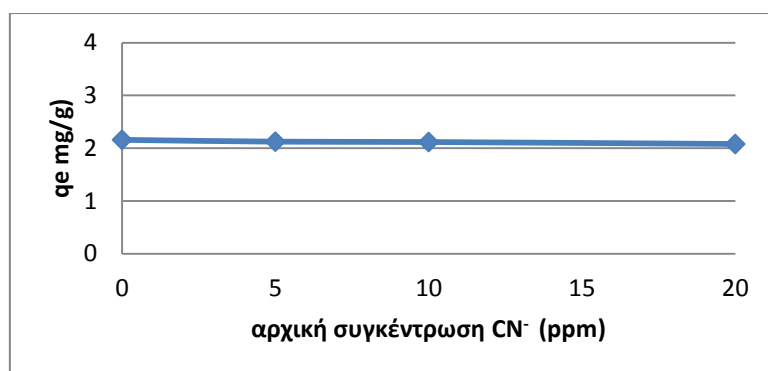
Διάγραμμα 5.3.1: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση κυανουούχων ιόντων

Από το διάγραμμα 5.3.1 φαίνεται πως παρουσιάζεται μια μικρή πτώση στο ποσοστό % απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των κυανιοούχων ιόντων. Παρουσία 5 mg.L⁻¹ κυανουούχων ανιόντων, υπάρχει απομάκρυνση χρωμικών σε ποσοστό 93,4%, ενώ σε τέσσερις φορές υψηλότερη συγκέντρωση κυανουούχων, η απομάκρυνση των χρωμικών έγκειται σε επίπεδα 91,6%. Η μικρή πτώση δεν δικαιολογεί ανταγωνιστικότητα των κυανουούχων, τουλάχιστον όχι στο συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων.



Διάγραμμα 5.3.2: %απομάκρυνση κυανουούχων ιόντων/αρχική συγκέντρωση κυανουούχων ιόντων

Στο διάγραμμα 5.3.2, όπου παρουσιάζεται η απομάκρυνση των κυανουούχων ιόντων στο διάλυμα, παρατηρείται πως υπάρχει σχεδόν 100% απομάκρυνση. Το τροποποιημένο ορυκτό προσροφά όλη σχεδόν την ποσότητα των κυανουούχων ιόντων.



Διάγραμμα 5.3.3: ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση κυανουούχων ιόντων

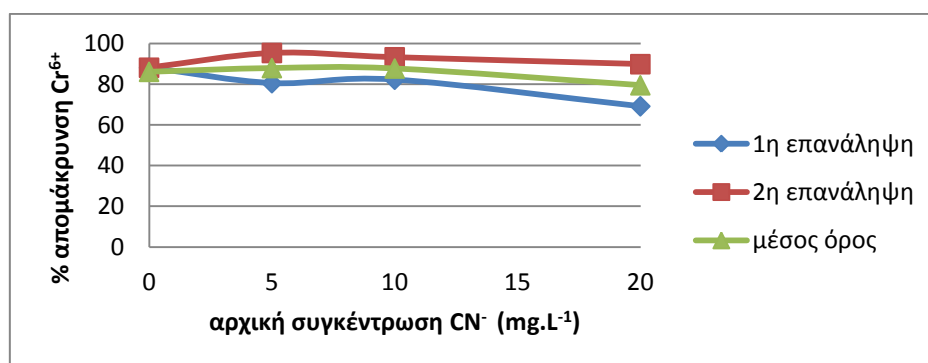
Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.3.3, είναι πρακτικά σταθερή, παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων κυανουούχων ιόντων, σε συμφωνία και με το διάγραμμα 5.3.1, όπου το % ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών έχει παρόμοια συμπεριφορά.

• ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ

Πίνακας 5.3.2: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία κυανουούχων ιόντων, στο τροποποιημένο βερμικουλίτη.

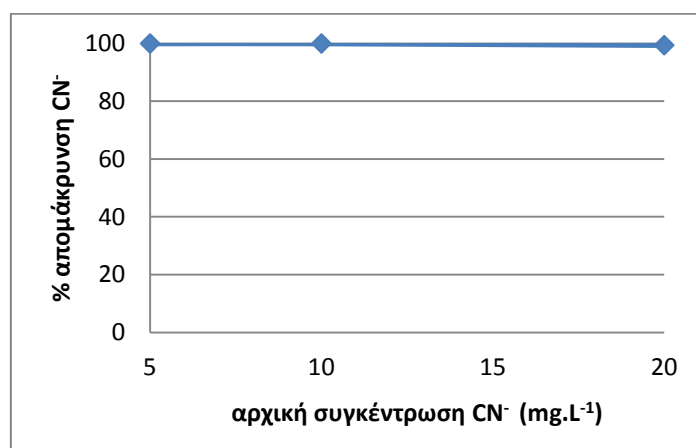
mg.L ⁻¹ CN ⁻	mg.L ⁻¹ Cr ⁺⁶	Μέσος όρος % απομάκρυνσης Cr ⁺⁶	Μέσος όρος q _e	Μέσος όρος % απομάκρυνσης CN ⁻
0	47,2	86,08	2,15	0
5	47,2	87,92	2,075	99,9
10	47,2	87,71	2,07	99,9
20	47,2	79,49	1,64	99,37

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



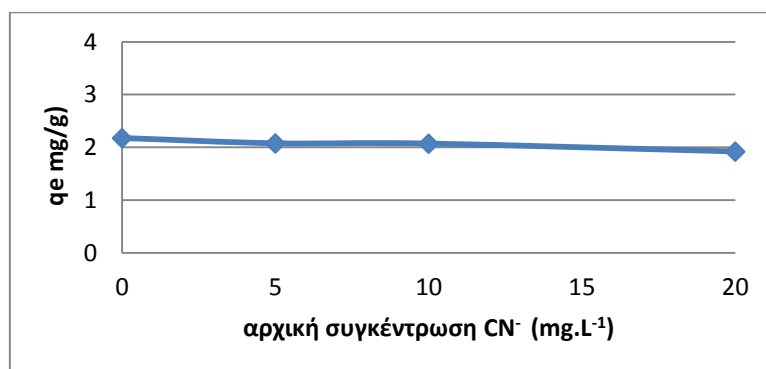
Διάγραμμα 5.3.4: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση κυανουούχων ιόντων

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.3.4, παρατηρείται μικρή μείωση στο ποσοστό % απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων, άρα η παρουσία κυανουούχων ιόντων δρα ανταγωνιστικά ως προς την προσρόφηση των χρωμικών ιόντων. Υπάρχει μειωτική τάση στα επίπεδα απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, και ξεκινάει από 88% σε αρχική συγκέντρωση 5mg.L^{-1} κυανουούχων, ενώ τελικά απομακρύνεται μόνο το 70% των χρωμικών ιόντων σε αντίστοιχη συγκέντρωση 20mg.L^{-1} κυανουούχων ιόντων. Η διαφορά της τάξεως του 20,5% στα ποσοστά απομάκρυνσης των χρωμικών ανιόντων, καθιστά ανταγωνιστικά τα κυανουούχα, σε αντίθεση με την συμπεριφορά τους στα υπόλοιπα τρία τροποποιημένα ορυκτά που εξετάστηκαν.



Διάγραμμα 5.3.5: %απομάκρυνση κυανουούχων ιόντων/αρχική συγκέντρωση κυανουούχων ιόντων

Στο διάγραμμα 5.3.5, όπου παρουσιάζεται η απομάκρυνση των κυανουούχων ιόντων στο διάλυμα, παρατηρείται πως υπάρχει σχεδόν 100% απομάκρυνση. Το τροποποιημένο ορυκτό προσροφά όλη σχεδόν την ποσότητα των κυανουούχων ιόντων.



Διάγραμμα 5.3.6: ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση κυανουούχων ιόντων

Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.3.6, είναι πρακτικά σταθερή, παρουσία αυξανόμενων

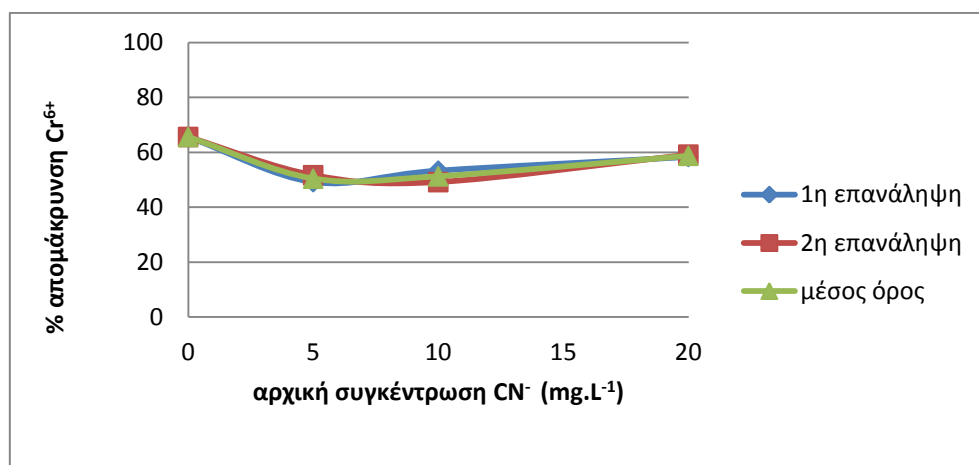
συγκεντρώσεων κυανουούχων ιόντων, σε συμφωνία και με το διάγραμμα 5.3.4, όπου το % ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών έχει παρόμοια συμπεριφορά.

- **ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ**

Πίνακας 5.3.3: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία κυανουούχων ιόντων, στο τροποποιημένο ατταπουλγίτη.

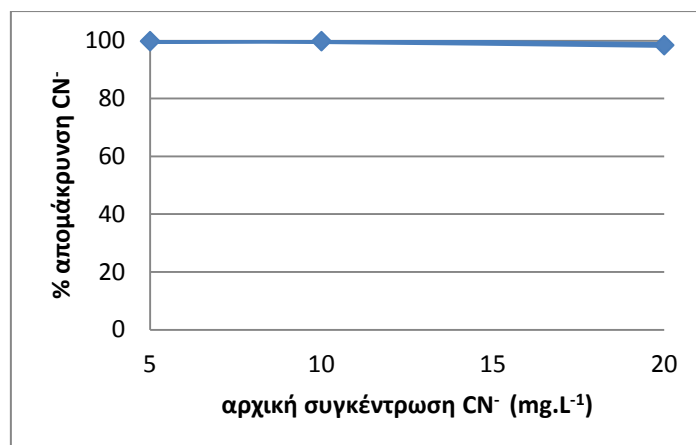
mg.L^{-1} CN^-	mg.L^{-1} Cr^{+6}	Μέσος όρος % απομάκρυνσης Cr^{+6}	Μέσος όρος q_e	Μέσος όρος % απομάκρυνσης CN^-
0	48	65,6	1,64	0
5	48	50,41	1,21	99,84
10	48	51,24	1,23	99,84
20	48	58,74	1,41	98,45

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



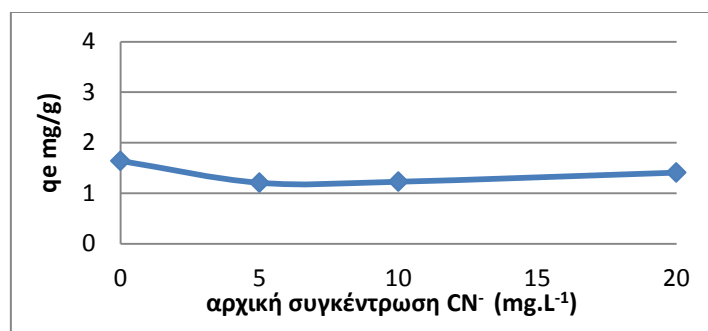
Διάγραμμα 5.3.7: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση κυανουούχων ιόντων

Η παρουσία κυανουούχων ιόντων δεν φαίνεται να δρα ανταγωνιστικά στην απομάκρυνση του χρωμίου, στον τροποποιημένο ατταπουλγίτη, σε αντίθεση με την περίπτωση του τροποποιημένου βερμικουλίτη. Παρουσιάζεται αύξηση στο ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων, όσο αυξάνεται αντίστοιχα και η συγκέντρωση του ανταγωνιστικού ιόντος, ξεκινώντας από 50% για συγκέντρωση κυανουούχων ίση με 5mg.L^{-1} και καταλήγοντας σε ποσοστό 59%, παρουσία τετραπλάσιας συγκέντρωσης κυανουούχων.



Διάγραμμα 5.3.8: %απομάκρυνση κυανουούχων ιόντων/αρχική συγκέντρωση κυανουούχων ιόντων

Στο διάγραμμα 5.3.8, όπου παρουσιάζεται η απομάκρυνση των κυανουούχων ιόντων στο διάλυμα, παρατηρείται πως υπάρχει υπάρχει σχεδόν 100% απομάκρυνση. Το τροποποιημένο ορυκτό προσροφά όλη σχεδόν την ποσότητα των κυανουούχων ιόντων.



Διάγραμμα 5.3.9: ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση κυανουούχων ιόντων

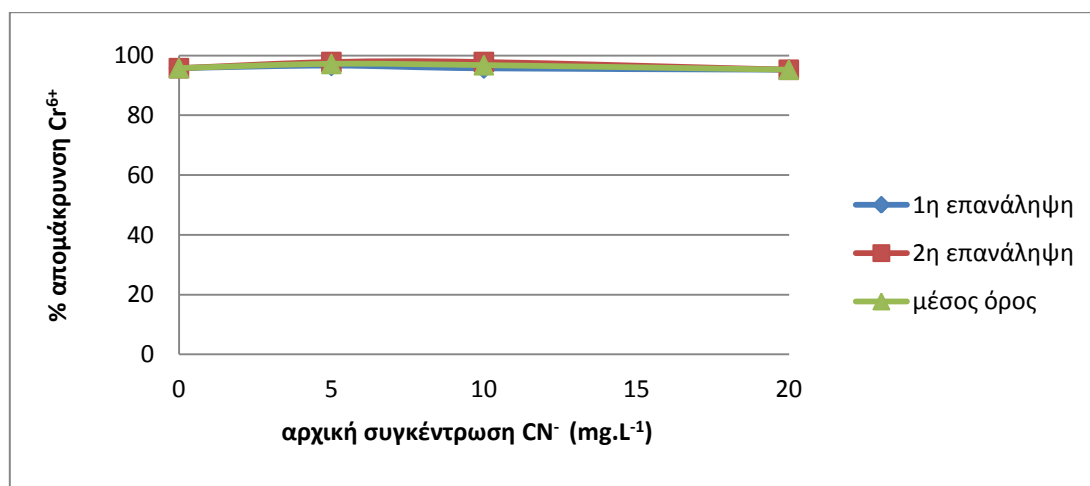
Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.3.9, παρουσιάζει μικρή ανοδική πορεία όσο μεγαλύτερη είναι και η συγκέντρωση των κυανουούχων υψηλότερη.

• ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ

Πίνακας 5.3.4: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία κυανουούχων ιόντων, στο τροποποιημένο μπεντονίτη.

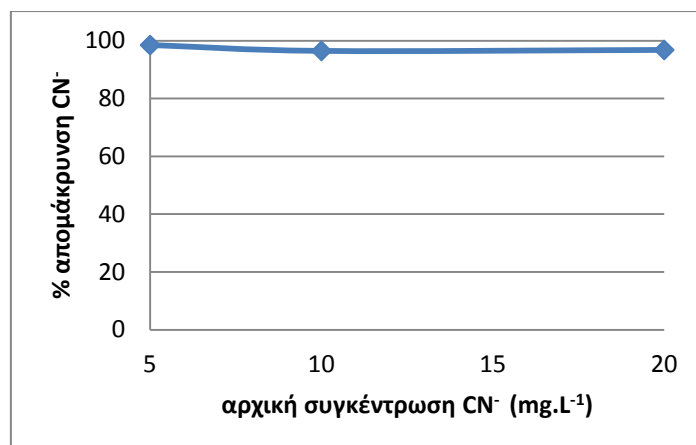
mg.L^{-1} CN^-	mg.L^{-1} Cr^{+6}	Μέσος όρος % απομάκρυνσης Cr^{+6}	Μέσος όρος q_e	Μέσος όρος % απομάκρυνσης CN^-
0	46,6	95,79	2,39	0
5	46,6	97,2	2,265	98,48
10	46,6	96,77	2,255	96,46
20	46,6	95,27	2,22	96,8

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



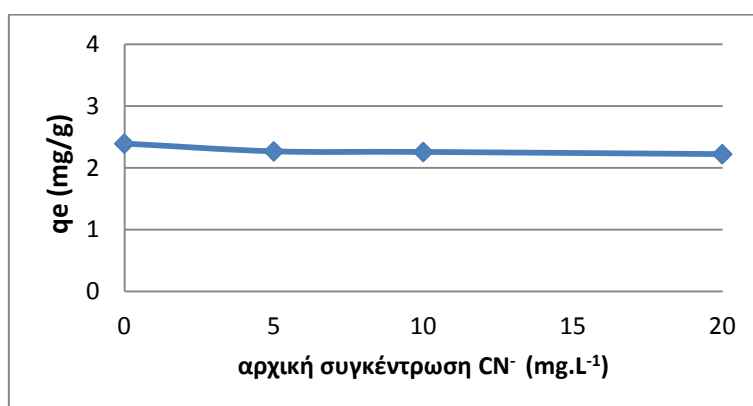
Διάγραμμα 5.3.10: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση κυανουούχων ιόντων

Παρατηρείται μια πολύ καλή προσροφητική ικανότητα του τροποποιημένου μπεντονίτη, σε επίπεδα πολύ υψηλά (της τάξεως των 95-97%), και παράλληλα μία μικρή σταδιακή μείωση της απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα πως τα κυανιούχα ιόντα δεν συμπεριφέρονται ανταγωνιστικά ως προς την απομάκρυνση των χρωμικών ιόντων, όσον αφορά σε τόσο μικρή μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης. Παρουσιάζεται σταδιακή μείωση των χρωμικών ιόντων, σε επίπεδα πολύ μικρά της τάξεως των 97,2%, 96,77% και 95,27% για συγκεντρώσεις 5, 10 και 20 mg.L^{-1} αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5.3.11: %απομάκρυνση κυανουούχων ιόντων/αρχική συγκέντρωση κυανουούχων ιόντων

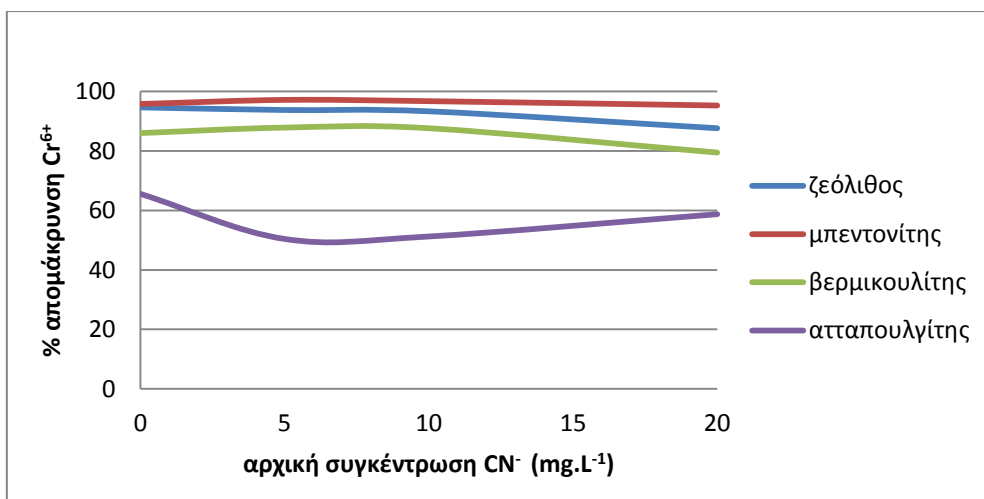
Στο διάγραμμα 5.3.11, όπου παρουσιάζεται η απομάκρυνση των κυανουούχων ιόντων στο διάλυμα, παρατηρείται πως υπάρχει υπάρχει σχεδόν 100% απομάκρυνση. Το τροποποιημένο ορυκτό προσροφά όλη σχεδόν την ποσότητα των κυανουούχων ιόντων.



Διάγραμμα 5.3.12: ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση κυανουούχων ιόντων

Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.3.12, παραμένει πρακτικά σταθερή, όσο είναι και η συγκέντρωση των κυανουούχων υψηλότερη.

Συνοψίζοντας, στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η συμπεριφορά των τεσσάρων ορυκτών ,ως προς την προσρόφηση ιόντων χρωμίου, παρουσία κυανουούχων ιόντων.



Διαγραμμα 5.3.13: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση κυανουούχων ιόντων στα τέσσερα τροποποιημένα ορυκτά

Στις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων ($\text{pH}=4$, 25°C), τα κυανουούχα καθώς και τα χρωμικά ανιόντα υπάρχουν στο διάλυμα με μονοσθενή ανιοντική μορφή. Στο διάγραμμα 5.3.13 απεικονίζεται η συμπεριφορά της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τα εν λόγω τροποποιημένα φυσικά ορυκτά με HDTMA-Br, σε κοινό διάλυμα χρωμικών σταθερής συγκέντρωσης και κυανιούχων σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις αυτών, 5, 10 και 20 mg.L^{-1} . Από τους πίνακες 5.3.1, 5.3.4, 5.3.7 και 5.3.10, τα στοιχεία όσον αφορά στα ποσοστά % απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων και στις τιμές της ικανότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας στη κατάσταση ισορροπίας q_e (mg/g), δείχνουν πως η παρουσία κυανουούχων ανιόντων στο τροποποιημένο ζεόλιθο, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη δεν επηρεάζουν κανένα από τα δύο αυτά μεγέθη, ενώ στην περίπτωση του βερμικουλίτη παρατηρείται μία μείωση της δέσμευσης των χρωμικών. Στο ζεόλιθο και στο μπεντονίτη τα ποσοστά μένουν σχεδόν σταθερά, με μία ελαφρώς μικρή μείωση, η οποία όμως δεν μπορεί να ερμηνευτεί σαν ανταγωνιστικότητα των κυανουούχων ιόντων, ενώ αντίθετα στον ατταπουλγίτη παρουσιάζεται μια ελαφρή αύξηση της προσρόφησης των χρωμικών. Παρά το γεγονός ότι τα κυανιούχα βρίσκονται σε μονοσθενή ανιονική μορφή, λόγω της οποίας θα ήταν επόμενο να επηρεάσουν τη διεργασία προσρόφησης των χρωμικών, εντούτοις αυτό δεν συμβαίνει, πιθανότατα λόγω της πολύ χαμηλής συγκέντρωσής του στο κοινό διάλυμα, η οποία δεν υπερβαίνει τα 20 mg.L^{-1} . Βιβλιογραφικά, δεν υφίστανται στοιχεία αξιολόγησης της ταυτόχρονης συμπεριφοράς προσρόφησης των χρωμικών και των κυανιούχων ανιόντων από λύματα βιομηχανικών εκροών. Πρόσφατη μελέτη αναφέρει ότι η ταυτόχρονη δέσμευση των δύο αναφερόμενων ανιοντικών μορφών από υδατικά διαλύματα, μπορεί να πραγματοποιηθεί σε αξιοσημείωτο βαθμό μέσω ενός μικροπορώδους προσροφητή, ο οποίος αποτελείται από κονιορτοποιημένο κελύφος φυσικιού, χωρίς όμως να αναφέρεται η πιθανότητα ανταγωνιστικότητας των κυανουούχων ανιόντων.^{[11][15]}

5.4 4^{ος} ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ

Κατά τον τέταρτο πειραματικό κύκλο, εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων στα 4 τροποποιημένα ορυκτά, παρουσία ανθρακικών ιόντων σε 5 αυξανόμενες συγκεντρώσεις. Στις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων (pH=5, 25°C), τα ανθρακικά ιόντα υπάρχουν στο διάλυμα με τη μονοσθενή ανιοντική μορφή HCO_3^- καθώς και με τη μορφή του διπρωτικού ανθρακικού οξέος H_2CO_3 .

Οι συγκεντρώσεις των ανθρακικών είναι της τάξεως των 50, 100, 200, 500 και 800mg.L⁻¹. Για τα χρωμικά ιόντα λήφθησαν οι μετρήσεις σε όλα τα δείγματα, όμως εξαιτίας του χαμηλού pH των δειγμάτων δεν ήταν εύκολη η διεξαγωγή μετρήσεων όσο αφορά στη συγκέντρωση των ανθρακικών ιόντων που παρέμεινε μετά το πέρας του περάματος. Όταν ανθρακικά ιόντα βρεθούν σε όξινο περιβάλλον, το H_2CO_3 διασπάται και έχουμε απελευθέρωση CO_2 , οπότε δεν είναι εφικτό να βγει ικανοποιητικό συμπέρασμα, όσον αφορά στη συμπεριφορά των ανθρακικών ιόντων, λόγω αδυναμίας μέτρησής τους. [4]

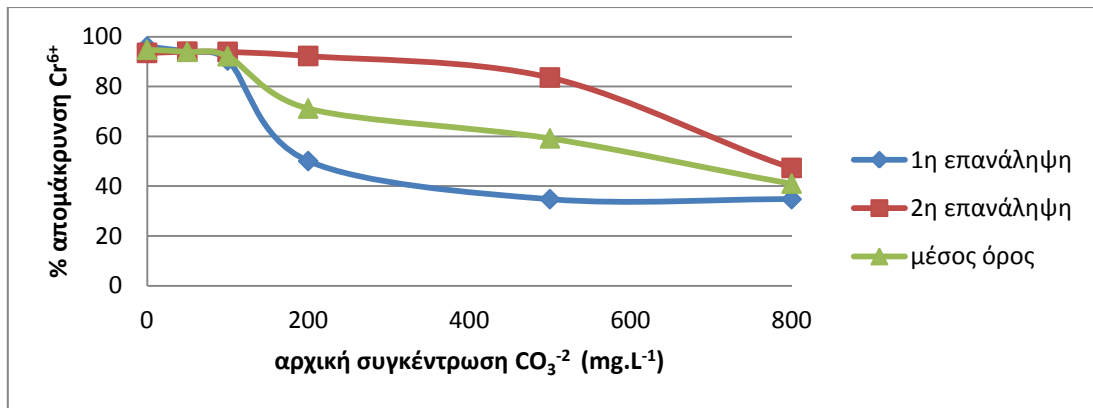
Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν 2 φορές, ώστε να υπάρχει επαναληψιμότητα στις μετρήσεις. Καταγράφονται τα ποσοστά % απομάκρυνσης των χρωμικών καθώς και του εκάστοτε ιόντος, ο μέσος όρος τους και το q_e (mg/g).

• ΖΕΟΛΙΘΟΣ

Πίνακας 5.4.1: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία ανθρακικών ιόντων, στο τροποποιημένο ζεόλιθο.

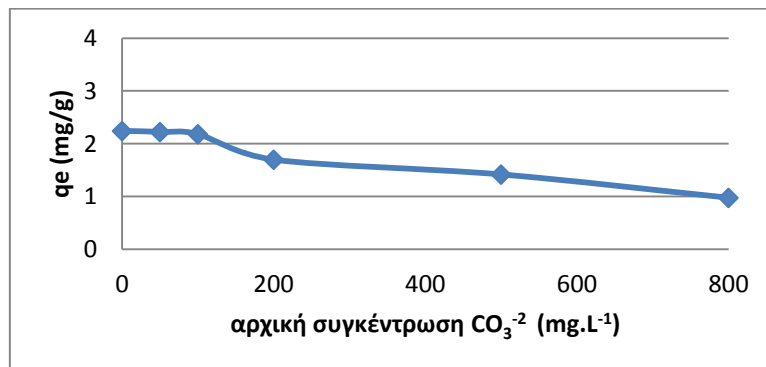
mg.L⁻¹ CO₃⁻²	mg.L⁻¹ Cr⁺⁶	Μέσος όρος % απομάκρυνσης Cr⁺⁶	Μέσος όρος q_e
0	47,8	94,79	2,241
50	47,8	93,95	2,222
100	47,8	92,17	2,181
200	47,8	71,17	1,697
500	47,8	59,2	1,416
800	47,8	41,05	0,975

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



Διάγραμμα 5.4.1: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση ανθρακικών ιόντων

Από το διάγραμμα 5.4.1 φαίνεται πως τα ανθρακικά ιόντα δρουν πολύ ανταγωνιστικά ως προς τη απομάκρυνση των χρωμικών. Το ποσοστό % απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων, μειώνεται σταδιακά με την ταυτόχρονη παρουσία ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα, ξεκινώντας από απομάκρυνση της τάξεως του 94% για ταυτόχρονη παρουσία 50 mg.L⁻¹ ανθρακικών ανιόντων στο διάλυμα, και καταλήγοντας εντέλει σε απομάκρυνση της τάξεως του 41% για παρουσία ανθρακικών σε συγκεντρώσεις 800 mg.L⁻¹.



Διάγραμμα 5.4.2: ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση ανθρακικών ιόντων

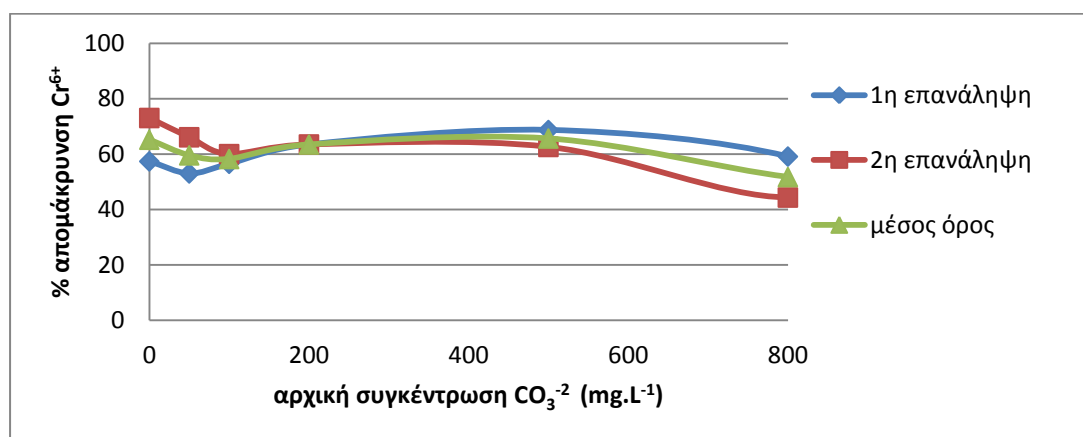
Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.4.2, μειώνεται όσο υψηλότερη συγκέντρωση ανθρακικών υπάρχουν στο διάλυμα, σε ακολουθία με τη συμπεριφορά του διαγράμματος 5.4.1.

• **ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ**

Πίνακας 5.4.2: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία ανθρακικών ιόντων, στο τροποποιημένο βερμικουλίτη.

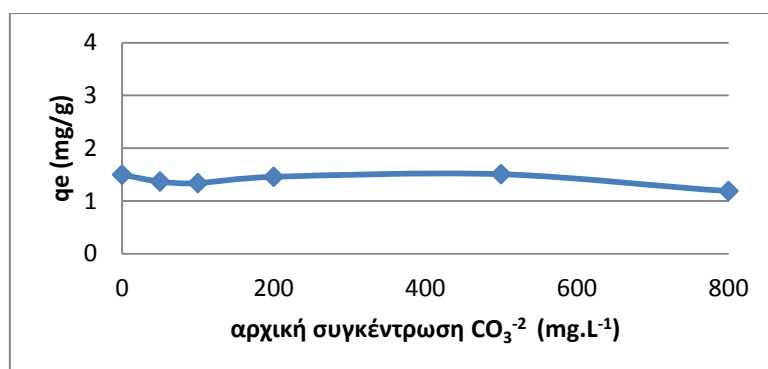
$\text{mg.L}^{-1} \text{CO}_3^{-2}$	$\text{mg.L}^{-1} \text{Cr}^{+6}$	Μέσος όρος % απομάκρυνσης Cr^{+6}	Μέσος όρος q_e
0	46	65,21	1,5
50	46	59,56	1,37
100	46	58,26	1,34
200	46	63,48	1,46
500	46	65,65	1,51
800	46	51,74	1,19

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



Διάγραμμα 5.4.3: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση ανθρακικών ιόντων

Από το διάγραμμα 5.4.3 φαίνεται πως τα ανθρακικά ιόντα δρούν ανταγωνιστικά ως προς τη απομάκρυνση των χρωμικών. Υπάρχουν μεταβολές στην απομάκρυνση των χρωμικών ιόντων, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των ανθρακικών. Για τιμές συγκέντρωσης του ανταγωνιστικού ιόντος 200 και 500 mg.L^{-1} , υπάρχει μια αύξηση της απομάκρυνσης των χρωμικών και συνεπώς αύξηση της προσρόφησης των χρωμικών ιόντων έναντι των ανθρακικών. Σε γενικές γραμμές όμως, υπάρχει μια μειωτική τάση στην απομάκρυνση των χρωμικών, καθιστώντας έτσι την παρουσία ανθρακικών ιόντων ανταγωνιστική, ως προς την προσρόφηση ιόντων χρωμίου.



Διάγραμμα 5.4.4: Ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση ανθρακικών ιόντων

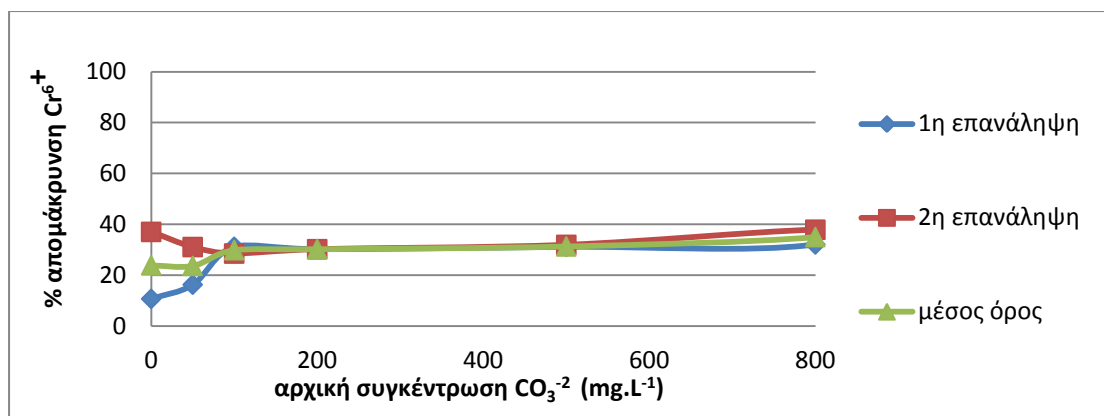
Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.4.4, έχει ανοδική τάση για τις πρώτες συγκεντρώσεις, όμως φαίνεται να μειώνεται από τα 500 mg.L⁻¹ μέχρι τελικής συγκέντρωσης 800 mg.L⁻¹. Η απόκλιση των συμπεριφορών στις δύο αυτές συγκεντρώσεις κυμαίνεται σε 20%, η οποία είναι αξιόλογη.

• ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ

Πίνακας 5.4.3: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία ανθρακικών ιόντων, στο τροποποιημένο ατταπουλγίτη.

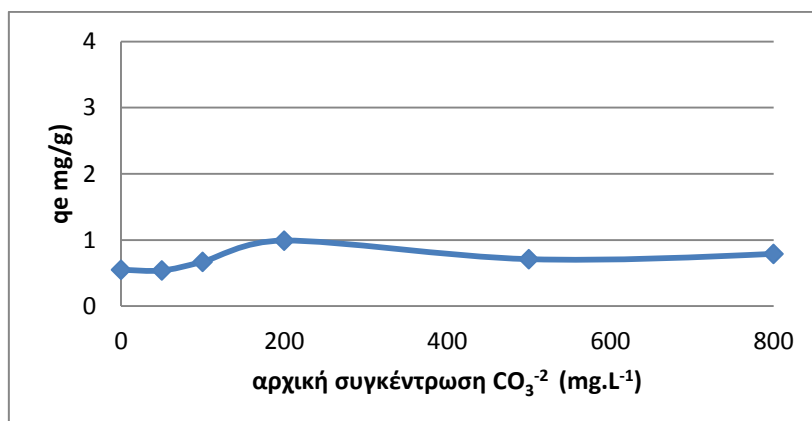
mg.L ⁻¹ CO ₃ ⁻²	mg.L ⁻¹ Cr ⁺⁶	Μέσος όρος % απομάκρυνσης Cr ⁺⁶	Μέσος όρος q _e
0	45	23,85	0,55
50	45	23,66	0,54
100	45	29,83	0,67
200	45	30,22	0,99
500	45	31,3	0,71
800	45	34,98	0,79

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



Διάγραμμα 5.4.5: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση ανθρακικών ιόντων

Από το διάγραμμα 5.4.5 φαίνεται πως τα ανθρακικά ιόντα, σε ένα εύρος συγκεντρώσεων, διατηρούν σταθερή την ποσότητα ανιόντων χρωμίου που προσροφώνται, ενώ σε πιο υψηλές συγκεντρώσεις αυξάνεται σταδιακά το ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων, φτάνοντας ποσοστό προσρόφησης ίσο με 35%.



Διάγραμμα 5.4.6: ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση ανθρακικών ιόντων

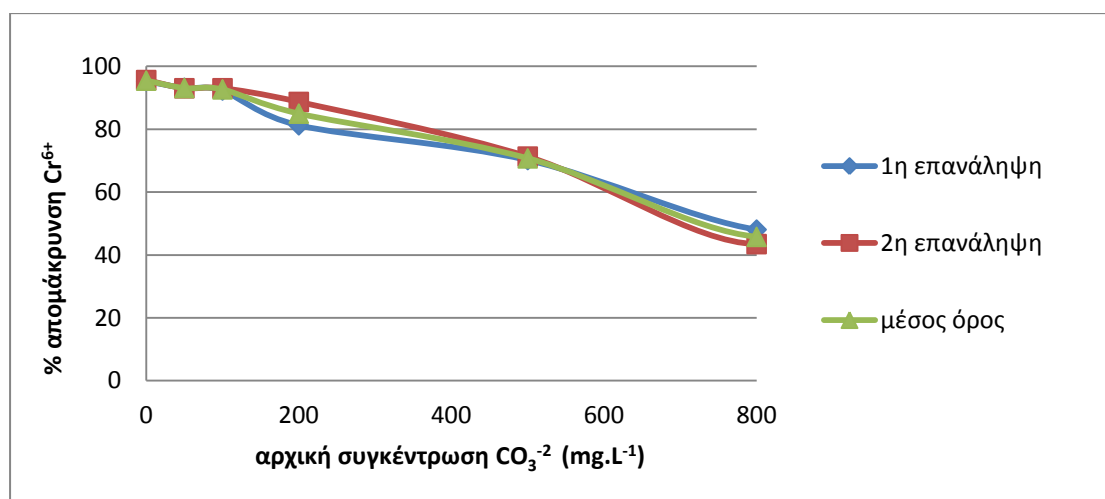
Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.4.6, κυμαίνεται σε εξαιρετικά χαμηλές τιμές και παρουσιάζεται μια μικρή άνοδος, παρουσία 800 mg.L⁻¹ ανθρακικών στο διάλυμα.

- ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ

Πίνακας 5.4.4: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία ανθρακικών ιόντων, στο τροποποιημένο μπεντονίτη.

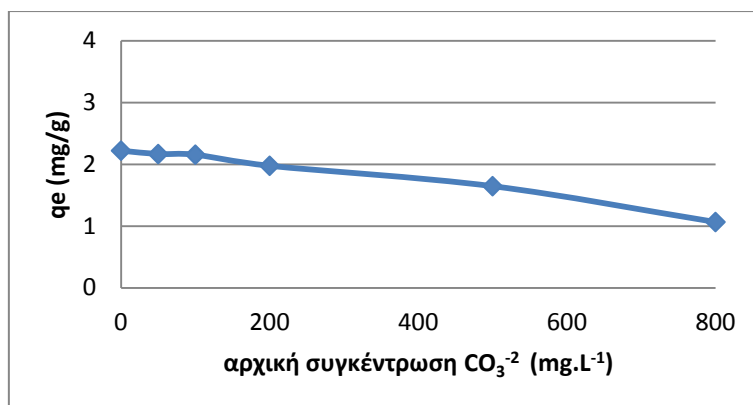
$\text{mg.L}^{-1} \text{CO}_3^{-2}$	$\text{mg.L}^{-1} \text{Cr}^{+6}$	Μέσος όρος % απομάκρυνσης Cr^{+6}	Μέσος όρος q_e
0	46,5	95,48	2,22
50	46,5	93,11	2,165
100	46,5	92,69	2,155
200	46,5	84,98	1,975
500	46,5	70,75	1,645
800	46,5	45,77	1,065

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



Διάγραμμα 5.4.7: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση ανθρακικών ιόντων

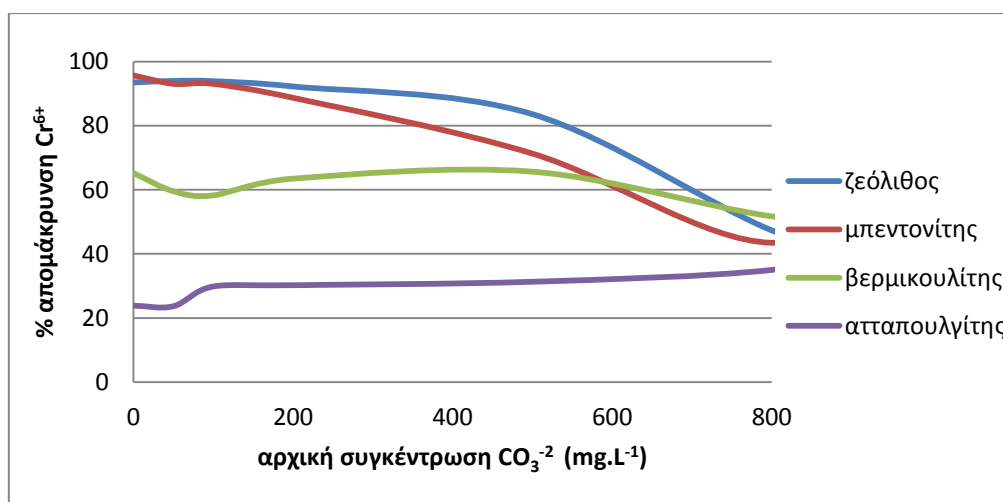
Παρατηρείται πως τα ανθρακικά ιόντα δρουν ανταγωνιστικά ως προς την απομάκρυνση χρωμικών, καθώς υπάρχει μεγάλη μείωση στο ποσοστό % απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων, όταν αυξάνεται η συγκέντρωση των ανθρακικών. Η παρουσία των ανθρακικών ιόντων σε αυξανόμενες συγκεντρώσεις φαίνεται να εμποδίζει την προσρόφηση των χρωμικών ιόντων στο τροποποιημένο ορυκτό, μειώνοντας αισθητά το ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών, ξεκινώντας από 93% απομάκρυνση, και καταλήγωντας σε ποσοστά περίπου 50%.



Διάγραμμα 5.4.8: ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση ανθρακικών ιόντων

Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.4.8, έχει μειωτική τάση, όσο πιο έντονη είναι η παρουσία των ανθρακικών στο διάλυμα.

Συνοψίζοντας, στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η συμπεριφορά των τεσσάρων ορυκτών, ως προς την προσρόφηση ιόντων χρωμίου, παρουσία ανθρακικών ιόντων.



Διαγραμμα 5.4.9: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση ανθρακικών ιόντων στα τέσσερα τροποποιημένα ορυκτά

Στο διάγραμμα 5.4.9 απεικονίζεται η συμπεριφορά της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τα εν λόγω τροποποιημένα φυσικά ορυκτά με HDTMA-Br, σε κοινό διάλυμα χρωμικών σταθερής συγκέντρωσης και ανθρακικών σε τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις αυτών, 200, 400, 600 και 800 mg L⁻¹. Από τους πίνακες 5.4.1, 5.4.3, 5.4.5 και 5.4.7, τα στοιχεία όσον αφορά στα ποσοστά % απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων και στις τιμές της ικανότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας στη

κατάσταση ισορροπίας q_e (mg/g), δείχνουν μείωση της δέσμευσης των χρωμικών, αυξανόμενης της συγκέντρωσης των ανθρακικών ανιόντων στο κοινό υδατικό διάλυμα, για τον ζεόλιθο, τον βερμικουλίτη και τον μπεντονίτη, της τάξης του 56.69, 20.65 και 52.06% αντίστοιχα. Στην περίπτωση του ατταπουλγίτη η παρουσία των ανθρακικών ανιόντων δεν φαίνεται να δρα ανταγωνιστικά ως προς τη ρόφηση των χρωμικών εφόσον η επί τοις εκατό δεσμευτική ικανότητα του ατταπουλγίτη ως προς αυτά παραμένει ουσιαστικά σταθερή. Στις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων ($pH=5$, $25^{\circ}C$), τα ανθρακικά ανιόντα βρίσκονται στη μονοσθενή μορφή τους HCO_3^- , εκτός από τη μορφή του διπρωτικού ανθρακικού οξέος H_2CO_3 , η οποία είναι ασταθής και καταλήγει ως γνωστόν σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Έτσι, η μεγάλη ανταγωνιστικότητα των ανθρακικών ανιόντων, οφείλεται εν μέρει και στο γεγονός ότι σα μονοσθενές ανιόν, διεκδικεί τις θέσεις ιοντεναλλαγής στην ίδια κλίμακα με το αντίστοιχο μονοσθενές χρωμικό ανιόν, διότι για τιμές $pH=5$, η μορφή των χρωμικών που κυριαρχεί σε υδατικό διάλυμα, όπως και στο $pH=4$, είναι η μονοσθενής. Έτσι, είναι εμφανές πως τα ανθρακικά ιόντα συμπεριφέρονται πολύ ανταγωνιστικά και η ταυτόχρονη παρουσία τους σε διαλύματα με ιόντα χρωμίου μειώνει την προσρόφηση των τελευταίων. Μελέτες, με ίδιες αρχικές συνθήκες, κατέληξαν σε παρόμοια αποτελέσματα. Οι μελέτες αφορούν χρήση φυσικού τροποποιημένου χαβαζίτη με HDTMA-Br, σε υδατικό διάλυμα ως προς με τη δέσμευση χρωμικών σταθερής συγκέντρωσης 50 mg.L^{-1} , παρουσία ανθρακικών ανιόντων ίδιου εύρους συγκεντρώσεων με τις αντίστοιχες της παρούσας μελέτης και διάφορων φυσικών τροποποιημένων ζεολίθων με HDPB.^{[4][5][10]}

5.5 5^{ος} ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ

Κατά τον πέμπτο πειραματικό κύκλο, εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων στα 4 τροποποιημένα ορυκτά, παρουσία νιτρικών ιόντων σε 4 αυξανόμενες συγκεντρώσεις. Στις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων ($pH=4$, $25^{\circ}C$), τα νιτρικά ιόντα υπάρχουν στο διάλυμα με τη μονοσθενή ανιοντική μορφή NO_3^- .

Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών είναι της τάξεως των 25, 50, 75 και 100 mg.L^{-1} .

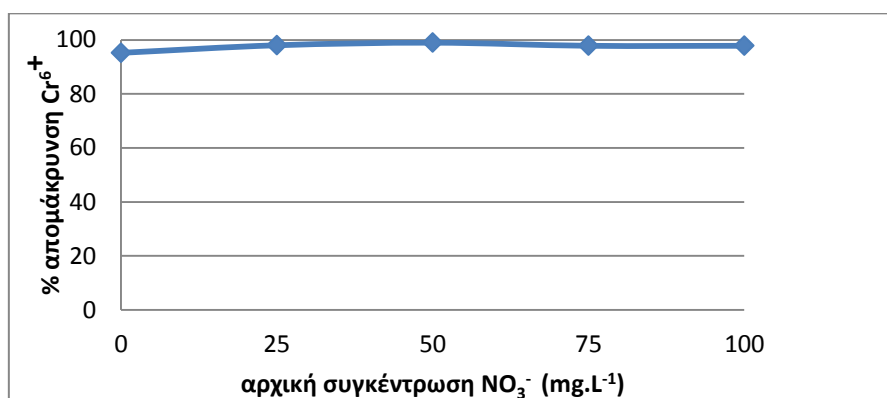
Καταγράφονται τα ποσοστά % απομάκρυνσης των χρωμικών καθώς και του εκάστοτε ιόντος, ο μέσος όρος τους και το q_e (mg/g).

• **ΖΕΟΛΙΘΟΣ**

Πίνακας 5.5.1: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία νιτρικών ιόντων, στο τροποποιημένο ζεόλιθο.

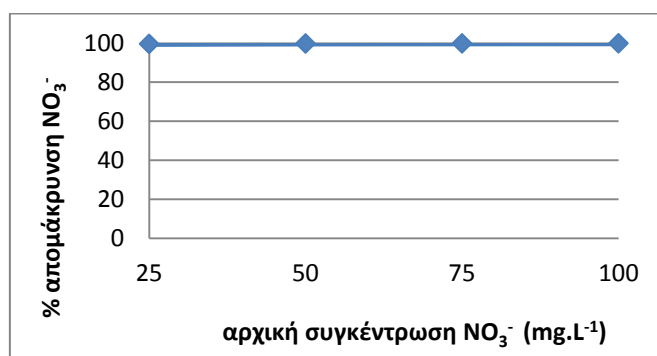
mg.L⁻¹ NO₃⁻	mg.L⁻¹ Cr⁺⁶	Ποσοστό % απομάκρυνσης Cr⁺⁶	q_e	Ποσοστό % απομάκρυνσης NO₃⁻
0	41,4	95,23	2,38	0
25	41,4	98,06	2,03	99,6
50	41,4	99,03	2,05	99,8
75	41,4	97,87	2,026	99,86
100	41,4	97,87	2,026	99,9

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



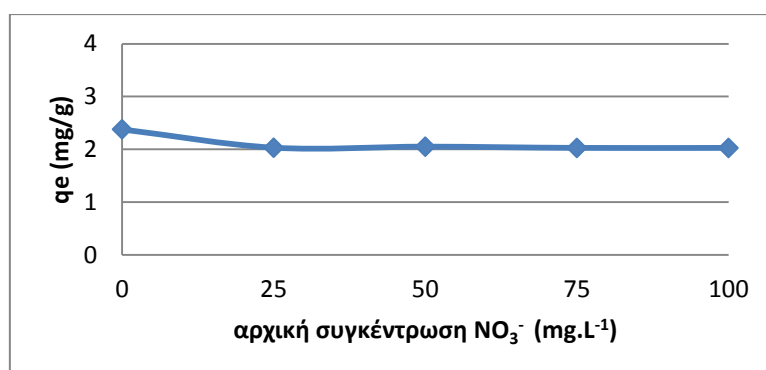
Διάγραμμα 5.5.1: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων

Από το διάγραμμα φαίνεται πως, παρουσία νιτρικών ιόντων, η ποσότητα των χρωμικών ιόντων που προσροφούνται, διατηρείται σε σταθερά επίπεδα με μία ελαφρή μείωση. Όμως η παρουσία ανταγωνιστικών νιτρικών ανιόντων σε τετραπλάσια συγκέντρωση, παρατηρείται πως επηρεάζει πολύ λίγο την απομάκρυνση των χρωμικών ιόντων, μειώνοντας το ποσοστό απομάκρυνσης από 99% σε μόλις 97%. Συνεπώς, στο συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων νιτρικών ανιόντων, τα τελευταία δεν φαίνεται να δρουν ανταγωνιστικά ως προς τα χρωμικά ανιόντα, ως προς τις θέσεις προσρόφησης στο τροποποιημένο ζεόλιθο.



Διάγραμμα 5.5.2: %απομάκρυνση νιτρικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων

Στο διάγραμμα 5.5.2, όπου παρουσιάζεται η απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων στο διάλυμα, παρατηρείται πως υπάρχει σχεδόν 100% απομάκρυνση. Το τροποποιημένο ορυκτό προσροφά όλη σχεδόν την ποσότητα των νιτρικών ιόντων, στο συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων.



Διάγραμμα 5.5.3: ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων

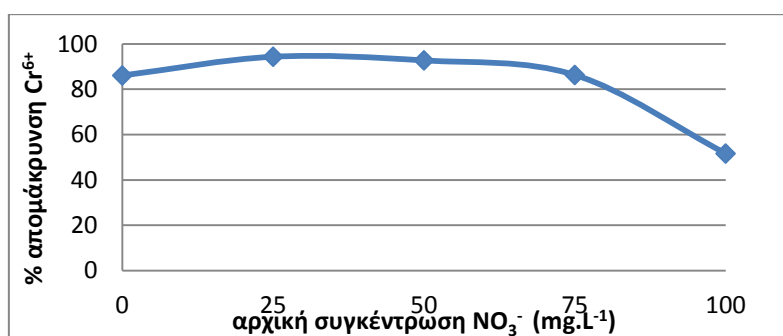
Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.5.3, παραμένει πρακτικά σταθερή, όσο είναι και η συγκέντρωση των νιτρικών υψηλότερη, σε συμφωνία με τη συμπεριφορά της απομάκρυνσης των χρωμικών του διαγράμματος 5.5.1.

- **ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ**

Πίνακας 5.5.2: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία νιτρικών ιόντων, στο τροποποιημένο βερμικουλίτη.

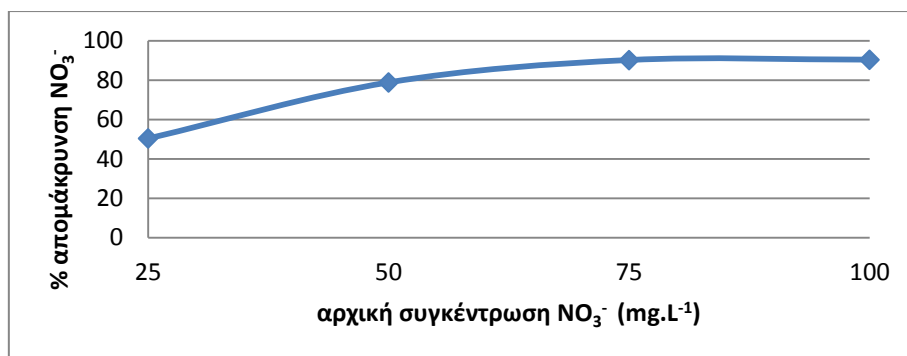
mg.L^{-1} NO_3^-	mg.L^{-1} Cr^{+6}	ποσοστό % απομάκρυνσης Cr^{+6}	q_e	ποσοστό % απομάκρυνσης NO_3^-
0	49,6	86,08	2,15	0
25	49,6	94,35	2,34	50,4
50	49,6	92,74	2,3	78,8
75	49,6	86,29	2,14	90,13
100	49,6	51,61	1,28	90,3

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



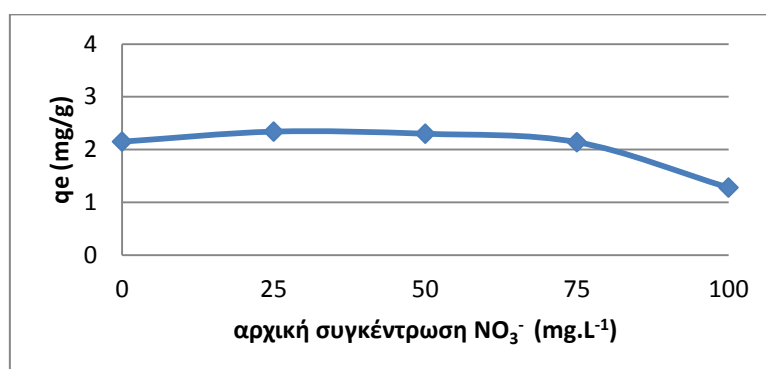
Διάγραμμα 5.5.4: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων

Από το διάγραμμα 5.5.4 φαίνεται πως τα νιτρικά ιόντα δρουν ανταγωνιστικά ως προς τη απομάκρυνση των χρωμικών. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων, παρουσιάζεται αύξηση των εναπομεινάντων χρωμικών ιόντων στο διάλυμα, καθιστώντας έτσι τα νιτρικά ιόντα ανταγωνιστικά ως προς την απομάκρυνση των χρωμικών. Μέχρι συγκεντρώσεις νιτρικών ανιόντων της τάξεως των 75 mg.L^{-1} , υπάρχει μία σχεδόν σταθερή μείωση στην ποσότητα χρωμικών ανιόντων που προσροφούνται στο τροποποιημένο ορυκτό. Σε συγκέντρωση όμως των 100 mg.L^{-1} , το ποσοστό αυτό μειώνεται κατά 40% περίπου, επιβεβαιώνοντας την ανταγωνιστική δράση των μονοσθενών νιτρικών ανιόντων σε κοινό υδατικό διάλυμα με χρωμικά.



Διάγραμμα 5.5.5: %απομάκρυνση νιτρικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων

Στο διάγραμμα 5.5.5, όπου παρουσιάζεται η απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων στο διάλυμα, παρατηρείται σταθερή αύξηση στο ποσοστό % απομάκρυνσης των νιτρικών ιόντων. Έτσι, σύμφωνα και με το διάγραμμα 5.5.4, όσο περισσότερα mg.L⁻¹ νιτρικών υπάρχουν σε ένα διάλυμα, η απομάκρυνση των χρωμικών θα μειώνεται, καθιστώντας έτσι τα νιτρικά ιόντα σαφώς ανταγωνιστικά.



Διάγραμμα 5.5.6: ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων

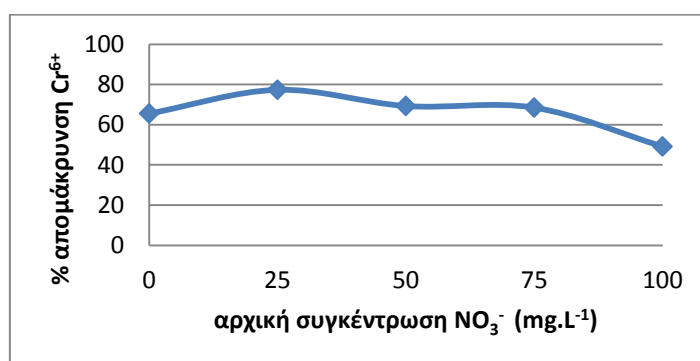
Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.5.6, παραμένει πρακτικά σταθερή για τις πρώτες συγκεντρώσεις, ενώ από τα 50 mg.L⁻¹ και υψηλότερα παρουσιάζει μείωση, όπως παρουσιάζει μείωση και το % ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων.

- **ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ**

Πίνακας 5.5.3: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία νιτρικών ιόντων, στο τροποποιημένο ατταπουλγίτη.

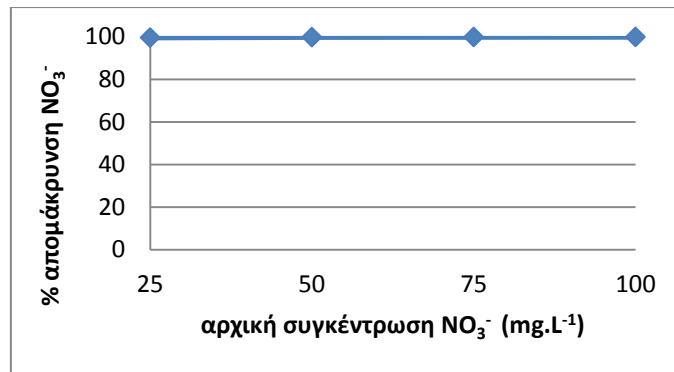
mg.L⁻¹ NO₃⁻	mg.L⁻¹ Cr⁺⁶	Ποσοστό % απομάκρυνσης Cr⁺⁶	q_e	Ποσοστό % απομάκρυνσης NO₃⁻
0	49,6	65,6	1,64	0
25	49,6	77,41	1,92	99,6
50	49,6	69,35	1,72	99,8
75	49,6	68,54	1,7	99,86
100	49,6	49,19	1,22	99,9

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



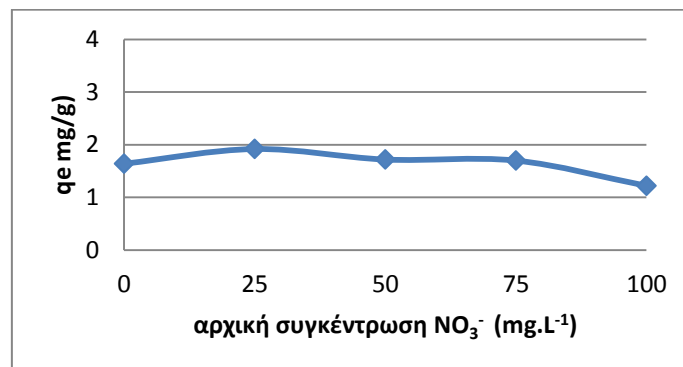
Διάγραμμα 5.5.7: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων

Από το διάγραμμα 5.5.7 φαίνεται πως τα νιτρικά ιόντα δρούν ανταγωνιστικά ως προς τη απομάκρυνση των χρωμικών, ιδιαίτερα από τιμές συγκεντρώσεων μεγαλύτερες των 75 mg.L⁻¹. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων, παρουσιάζεται μείωση της προσρόφησης των χρωμικών ιόντων στο διάλυμα, με τελική διαφορά στο ποσοστό των προσροφημένων χρωμικών ανιόντων της τάξεως του 36,43%, καθιστώντας έτσι τα νιτρικά ιόντα ανταγωνιστικά ως προς την απομάκρυνση των χρωμικών.



Διάγραμμα 5.5.8: %απομάκρυνση νιτρικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων

Στο διάγραμμα 5.5.8, όπου παρουσιάζεται η απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων στο διάλυμα, παρατηρείται σταθερή πλήρης απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων σε όλες τις συγκεντρώσεις. Ο τροποποιημένος ατταπουλγίτης έχει την ικανότητα να προσροφά όλη τη συγκέντρωση των νιτρικών στο κοινό διάλυμα, μειώνοντας παράλληλα το % ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών.



Διάγραμμα 5.5.9: ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων

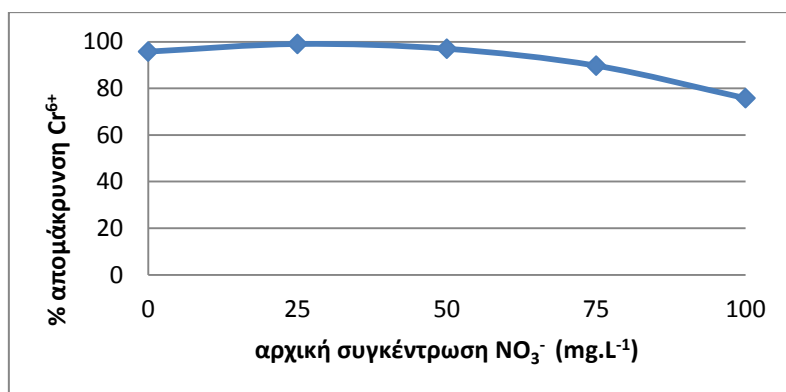
Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.5.9, παρουσιάζει μείωση, όσο υψηλότερη είναι και η συγκέντρωση των συνυπαρχόντων νιτρικών ιόντων.

- **ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ**

Πίνακας 5.5.4: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία νιτρικών ιόντων, στο τροποποιημένο μπεντονίτη.

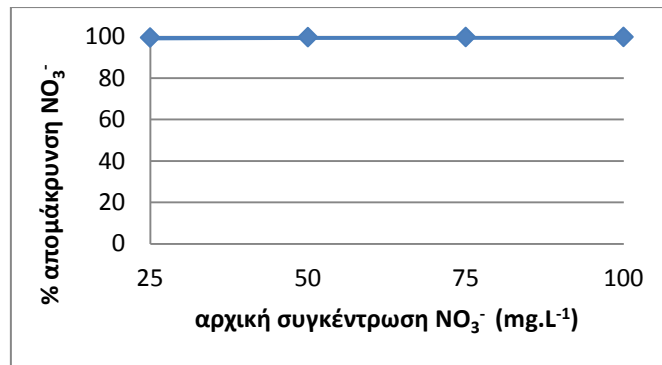
mg.L⁻¹ NO₃⁻	mg.L⁻¹ Cr⁺⁶	Ποσοστό % απομάκρυνσης Cr⁺⁶	q_e	Ποσοστό % απομάκρυνσης NO₃⁻
0	43	95,79	2,39	0
25	43	99,07	2,13	99,6
50	43	97,02	2,086	99,8
75	43	89,76	1,93	99,86
100	43	75,81	1,63	99,9

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



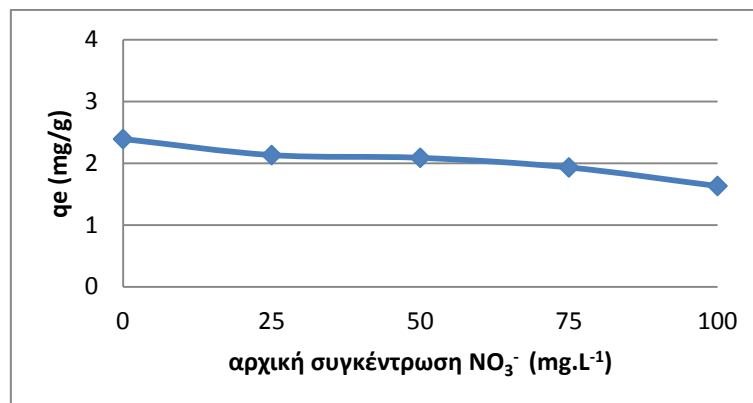
Διάγραμμα 5.5.10: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων

Παρατηρείται πως τα νιτρικά ιόντα δρουν ανταγωνιστικά ως προς την απομάκρυνση χρωμικών, καθώς υπάρχει μεγάλη μείωση στο ποσοστό % απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων, όταν αυξάνεται η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων. Όσο μεγαλύτερη συγκέντρωση ανταγωνιστικών νιτρικών συνυπάρχει με χρωμικά ιόντα, το ποσοστό % απομάκρυνσης των χρωμικών μειώνεται σταδιακά, από 99% παρουσία 25 mg.L⁻¹ νιτρικών σε επίπεδα της τάξεως του 75% παρουσία τετραπλάσιας συγκέντρωσης νιτρικών ανιόντων.



Διάγραμμα 5.5.11: %απομάκρυνση νιτρικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων

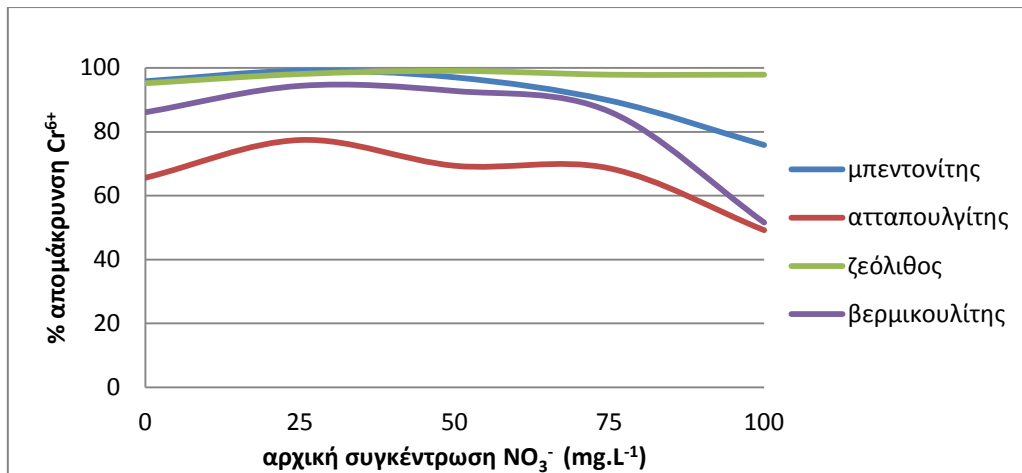
Στο διάγραμμα 5.5.11, όπου παρουσιάζεται η απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων στο διάλυμα, παρατηρείται σταθερή πλήρης απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων σε όλες τις συγκεντρώσεις. Ο τροποποιημένος μπεντονίτης έχει την ικανότητα να προσροφά όλη τη συγκέντρωση των νιτρικών στο κοινό διάλυμα, μειώνοντας όμως παράλληλα το % ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών από 99% για 5 mg.L^{-1} νιτρικών, σε 75% για 100 mg.L^{-1} νιτρικών.



Διάγραμμα 5.5.12: ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων

Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.5.12, παρουσιάζει μείωση, όσο υψηλότερη είναι και η συγκέντρωση των συνυπαρχόντων νιτρικών ιόντων, και ανάλογη με τη μείωση του % ποσοστού απομάκρυνσης των χρωμικών του διαγράμματος 5.5.10.

Συνοψίζοντας, στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η συμπεριφορά των τεσσάρων ορυκτών ,ως προς την προσρόφηση ιόντων χρωμίου, παρουσία νιτρικών ιόντων.



Διαγράμμα 5.5.13: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων στα τέσσερα τροποποιημένα ορυκτά

Στο διάγραμμα 5.5.13 απεικονίζεται η συμπεριφορά της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τα εν λόγω τροποποιημένα φυσικά ορυκτά με HDTMA-Br, σε κοινό διάλυμα χρωμικών σταθερής συγκέντρωσης και νιτρικών ανιόντων σε τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις αυτών, 25, 50, 75 και 100 mg L⁻¹. Από τους πίνακες 5.5.1, 5.5.4, 5.5.7 και 5.5.10, τα στοιχεία, όσον αφορά στα ποσοστά % απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων και στις τιμές της ικανότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας στη κατάσταση ισορροπίας qe (mg/g), δείχνουν πως η παρουσία των νιτρικών ανιόντων επηρεάζει αισθητά τα δύο μεγέθη για τα τρία τροποποιημένα ορυκτά, με ποσοστά μείωσης των χρωμικών ανιόντων 45.3, 23.47 και 36.45%, για τον βερμικουλίτη, τον μπεντονίτη και τον ατταπουλγίτη αντίστοιχα. Στις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων (pH=4, 25°C), τα νιτρικά ιόντα υπάρχουν στο διάλυμα με τη μονοσθενή ανιοντική μορφή NO₃⁻, καθιστώντας τα τελευταία ισοδύναμα σε σχέση με τα μονοσθενή επίσης χρωμικά ανιόντα, για τις θέσεις ιοντοεναλλαγής στο ορυκτό. Αποτελέσματα μελετών έχουν δείξει πως η παρουσία νιτρικών ιόντων σε μεγάλες συγκεντρώσεις, σε οργανικώς τροποποιημένους ζεόλιθους και μπεντονίτες, μπορεί να έχει αξιόλογη επίδραση στην απομάκρυνση χρωμίου. Σε οργανικά τροποποιημένο βερμικουλίτη με HDTMA-Br, βρέθηκε ίδιας τάξης μεγέθους μείωση της δέσμευσης των χρωμικών ανιόντων, υπό πολύ κοντινές συνθήκες συγκέντρωσης νιτρικών και pH διαλύματος. Αντίθετα, η ίδια μελέτη έδειξε ότι η προσρόφηση των χρωμικών από τον τροποποιημένο με την ίδια οργανική ένωση μπεντονίτη, δεν φαίνεται να επηρεάζεται εμφανώς παρουσία νιτρικών και μόνο μία μείωση περίπου της τάξης του 5% δύναται να καταγραφεί. Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται στις διαφορές της δομής και του πλέγματος των δύο δειγμάτων μπεντονίτη σε συνδυασμό με τη διαδικασία της τροποποίησής τους με την οργανική ένωση HDTMA-Br.

Όσον αφορά στο ζεόλιθο, το ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών καθώς και η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας παραμένουν σχεδόν σταθερά για όλες τις διαφορετικές συγκεντρώσεις νιτρικών. Ανάλογα αποτελέσματα έδειξαν και μελέτες με τροποποιημένο ζεόλιθο με HDPB, όπου η συγκεκριμένη συνύπαρξη ανιόντων δεν επιφέρει κάποια αξιόλογη ανταγωνιστικότητα ως προς τα χρωμικά ανιόντα, με

αποτέλεσμα η επί τοις εκατό προσρόφησή τους στο κοινό διάλυμα να παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη ακόμα και για συγκεντρώσεις νιτρικών που φθάνουν τα 600 mg.L⁻¹, δηλαδή αρκετά υψηλότερων των 100 mg.L⁻¹ της εργασίας αυτής. [4][10][12][16][19]

5.6 6^{ος} ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ

Κατά τον έκτο πειραματικό κύκλο, εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων στα 4 τροποποιημένα ορυκτά, παρουσία χλωριόντων σε 5 αυξανόμενες συγκεντρώσεις. Στις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων (pH=4, 25^oC), τα χλωριόντα υπάρχουν στο διάλυμα με τη μονοσθενή ανιοντική μορφή Cl⁻.

Οι συγκεντρώσεις των χλωριόντων είναι της τάξεως των 100, 200, 500, 800 και 1000 mg.L⁻¹.

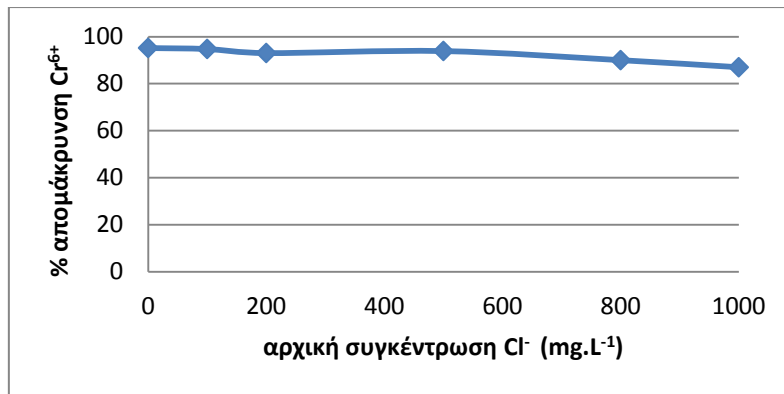
Καταγράφονται τα ποσοστά % απομάκρυνσης των χρωμικών καθώς και του εκάστοτε ιόντος, ο μέσος όρος τους και το q_e (mg/g).

• ΖΕΟΛΙΘΟΣ

Πίνακας 5.6.1: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία χλωριόντων, στο τροποποιημένο ζεόλιθο.

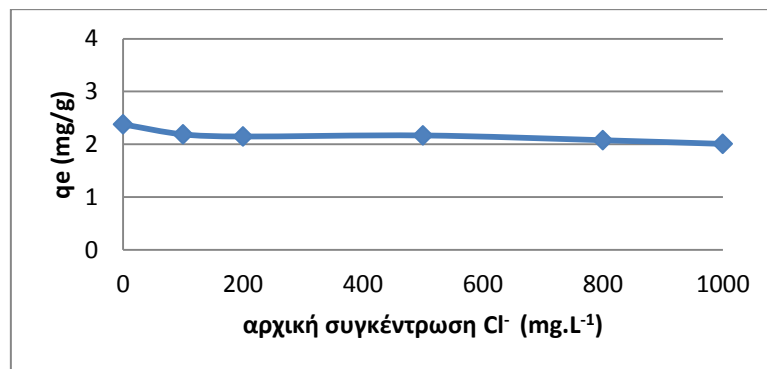
mg.L ⁻¹ Cl ⁻	mg.L ⁻¹ Cr ⁺⁶	Ποσοστό % απομάκρυνσης Cr ⁺⁶	q _e
0	46,2	95,23	2,38
100	46,2	94,8	2,19
200	46,2	93,07	2,15
500	46,2	93,93	2,17
800	46,2	90,04	2,08
1000	46,2	87,01	2,01

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



Διάγραμμα 5.6.1: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση χλωριόντων

Από το διάγραμμα 5.6.1 φαίνεται πως τα χλωριόντα είναι ελαφρώς ανταγωνιστικά ως προς την απομάκρυνση των χρωμικών ιόντων. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των χλωριόντων, παρουσιάζεται μια μικρή μείωση της προσρόφησης των χρωμικών ιόντων στο διάλυμα, της τάξεως του 8,2%, καθιστώντας έτσι τα χλωριόντα ανταγωνιστικά ως προς την απομάκρυνση των χρωμικών.



Διάγραμμα 5.6.2: ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση χλωριόντων

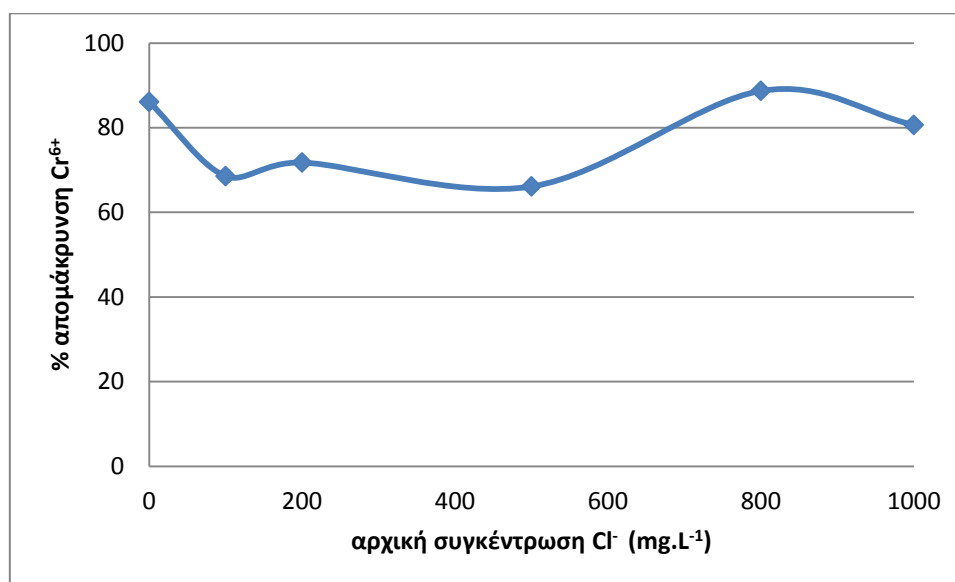
Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.6.2, παρουσιάζει μια σχεδόν σταθερή τιμή, η οποία κυμαίνεται, για μικρές συγκεντρώσεις, από 2,19 έως 2,01 mg/g για 1000mg.L⁻¹ χλωριόντων.

- **ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ**

Πίνακας 5.6.2: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία χλωριόντων, στο τροποποιημένο βερμικουλίτη.

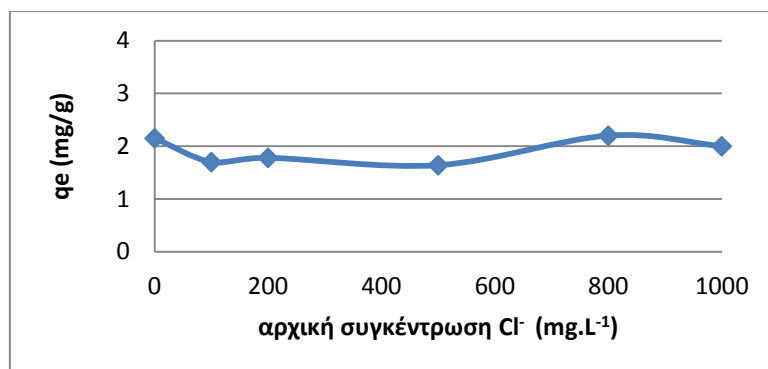
$\text{mg.L}^{-1} \text{Cl}^-$	$\text{mg.L}^{-1} \text{Cr}^{+6}$	Ποσοστό % απομάκρυνσης Cr^{+6}	q_e
0	49,6	86,08	2,15
100	49,6	68,54	1,7
200	49,6	71,77	1,78
500	49,6	66,12	1,64
800	49,6	88,7	2,2
1000	49,6	80,64	2

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



Διάγραμμα 5.6.3: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση χλωριόντων

Από το διάγραμμα φαίνεται πως τα χλωριόντα δεν δρουν ανταγωνιστικά ως προς την απομάκρυνση χρωμικών και υπάρχει μια σταθερή τάση, η οποία τελικά προκύπτει έπειτα από αυξομειώσεις της συμπεριφοράς ρόφησής τους. Υπάρχει μείωση του ποσοστού των χρωμικών ιόντων που προσροφώνται, για συγκεντρώσεις χλωριόντων 200 έως 500 mg.L^{-1} , όμως σε ακόμα υψηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζεται αύξηση της προσρόφησης των ιόντων χρωμίου στο τροποποιημένο ορυκτό, καθιστώντας τα χλωριόντα μη ανταγωνιστικά στον τροποποιημένο βερμικουλίτη.



Διάγραμμα 5.6.4: Ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση χλωριόντων

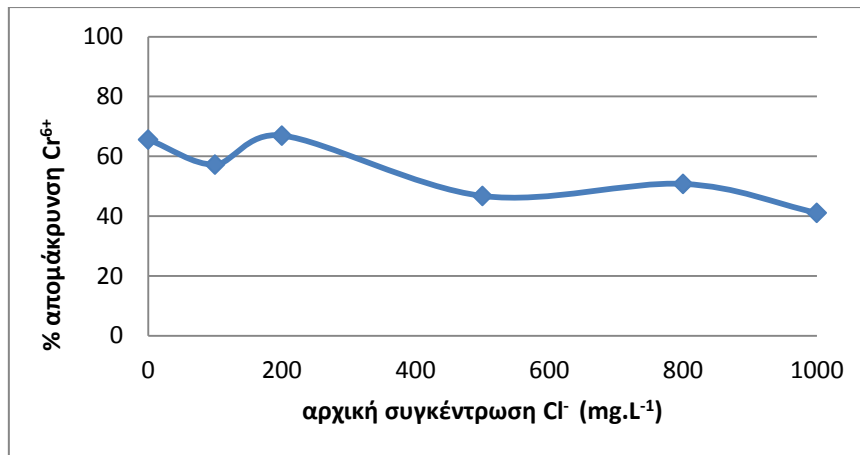
Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.6.4, παρουσιάζει αύξηση, καθώς αυξάνονται τα mg.L⁻¹ χλωριόντων που υπάρχουν στο διάλυμα, έτσι τα χλωριόντα φαίνεται να μην καταλαμβάνουν τις θέσεις προσρρίφησης. Όμως από τα 800 mg.L⁻¹, η ικανότητα προσρόφησης φαίνεται να παρουσιάζει πτώση, από 2,2 σε 2mg/g.

• ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ

Πίνακας 5.6.3: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία χλωριόντων, στο τροποποιημένο ατταπουλγίτη.

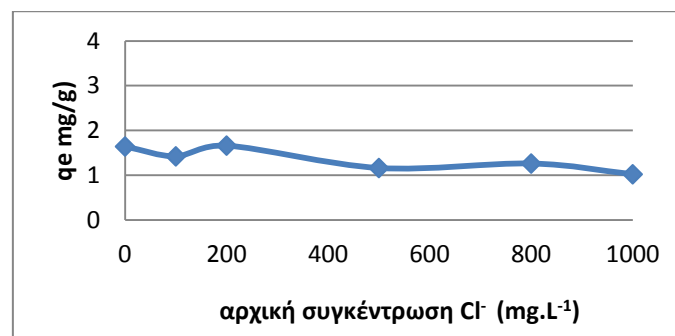
mg.L ⁻¹ Cl ⁻	mg.L ⁻¹ Cr ⁺⁶	Ποσοστό % απομάκρυνσης Cr ⁺⁶	qe
0	49,6	65,6	1,64
100	49,6	57,25	1,42
200	49,6	66,93	1,66
500	49,6	46,77	1,16
800	49,6	50,8	1,26
1000	49,6	41,12	1,02

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



Διάγραμμα 5.6.5: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση χλωριόντων

Από το διάγραμμα 5.6.5 φαίνεται πως τα χλωριόντα δρουν ανταγωνιστικά ως προς τη απομάκρυνση των χρωμικών. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των χλωριόντων, παρουσιάζεται μείωση της προσρόφησης των χρωμικών ιόντων στο διάλυμα. Παρουσία 200 mg.L⁻¹ χλωριόντων στο διάλυμα, υπάρχει απομάκρυνση χρωμικών 67%, ενώ παρουσία 1000 mg.L⁻¹ χλωριόντων, το ποσοστό των προσροφημένων χρωμικών ανιόντων μειώνεται σε 41%.



Διάγραμμα 5.6.6: ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση χλωριόντων

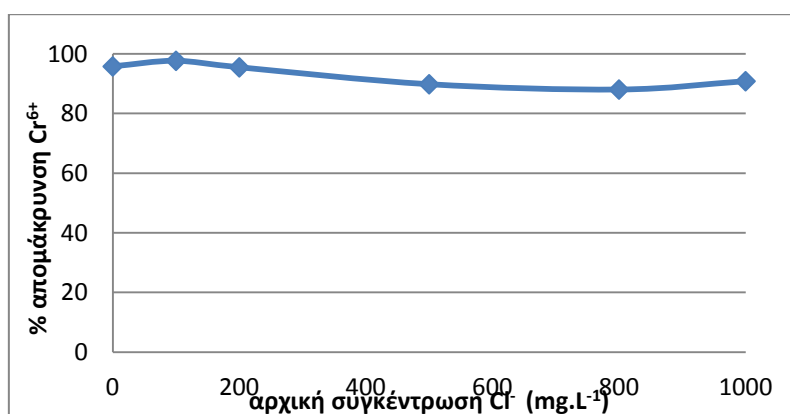
Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.6.6, παρουσιάζει σταθερή πτώση, σε συμφωνία με τη μειωτική τάση του % ποσοστού απομάκρυνσης των χρωμικών, κατά το διάγραμμα 5.6.5.

- **ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ**

Πίνακας 5.6.4: Αποτελέσματα μετρήσεων απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία χλωριόντων, στο τροποποιημένο μπεντονίτη.

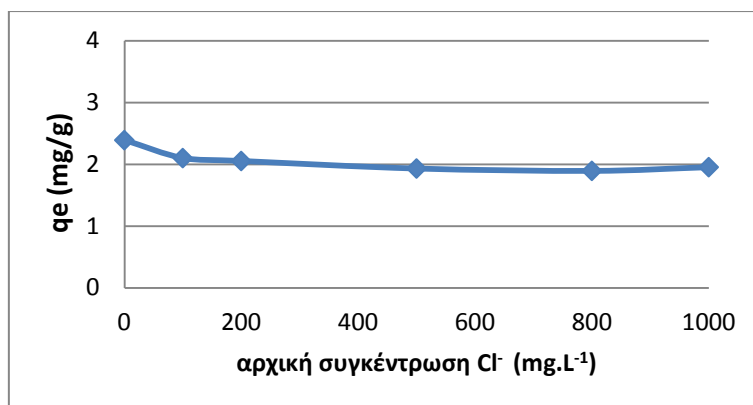
$\text{mg.L}^{-1} \text{Cl}^-$	$\text{mg.L}^{-1} \text{Cr}^{+6}$	Ποσοστό % απομάκρυνσης Cr^{+6}	q_e
0	43	95,79	2,39
100	43	97,67	2,1
200	43	95,48	2,053
500	43	89,81	1,931
800	43	88,04	1,893
1000	43	90,83	1,953

Από τα παραπάνω δεδομένα, προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



Διάγραμμα 5.6.7: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση χλωριόντων

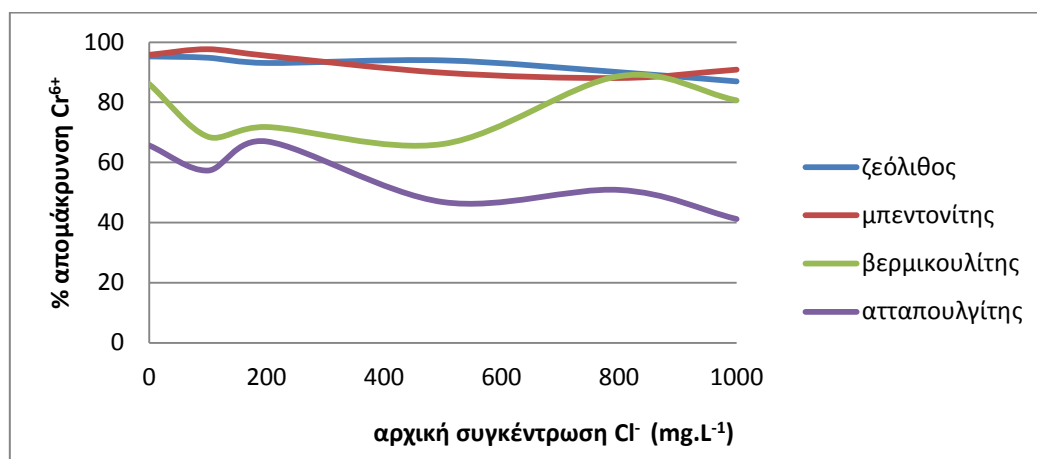
Από το διάγραμμα φαίνεται πως τα χλωριόντα δρουν ανταγωνιστικά ως προς τη απομάκρυνση των χρωμικών, μειώνοντας το ποσοστό των χρωμικών ιόντων που προσροφούνται στο τροποποιημένο ορυκτό από 97% ,με ταυτόχρονη παρουσία 100 mg.L^{-1} χλωριόντων, σε 89%, για δεκαπλάσια συγκέντρωση χλωριόντων. Παράλληλα με την ανταγωνιστικότητα των χλωριόντων όμως, αξίζει να ανφερθεί το υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων.



Διάγραμμα 5.6.8: ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ιόντων / αρχική συγκέντρωση χλωριόντων

Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας των χρωμικών ανιόντων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.6.8, παρουσιάζει σταθερή τιμή, με μια ελαφριά αύξηση για συγκεντρώσεις 1000 mg.L⁻¹.

Συνοψίζοντας, στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η συμπεριφορά των τεσσάρων ορυκτών, ως προς την προσρόφηση ιόντων χρωμίου, παρουσία χλωριόντων.



Διαγραμμα 5.6.9: % απομάκρυνση χρωμικών ιόντων/αρχική συγκέντρωση χλωριόντων στα τέσσερα τροποποιημένα ορυκτά

Στο διάγραμμα 5.6.9 απεικονίζεται η συμπεριφορά της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τα εν λόγω τροποποιημένα φυσικά ορυκτά με HDTMA-Br, σε κοινό διάλυμα χρωμικών σταθερής συγκέντρωσης και χλωριόντων σε πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις αυτών, 100, 200, 500, 800 και 1000 mg.L⁻¹. Από τους πίνακες 5.6.1, 5.6.3, 5.6.5 και 5.6.7, τα στοιχεία, όσον αφορά στα ποσοστά % απομάκρυνσης

χρωμικών ανιόντων και στις τιμές της ικανότητας προσρόφησης ανά μονάδα μάζας στη κατάσταση ισορροπίας q_e (mg/g), δείχνουν πως ότι η παρουσία χλωριόντων επιφέρει μεταβολές στα δύο μεγέθη σε όλες τις περιπτώσεις ορυκτών εκτός από αυτή του βερμικουλίτη. Στο διάγραμμα φαίνεται πως τα χλωριόντα είναι ελαφρώς ανταγωνιστικά ως προς την απομάκρυνση χρωμικών ιόντων στο ζεόλιθο και στο μπετονίτη, όπου η επί τοις εκατό μείωση της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων κυμαίνεται περίπου σε 10% και για τα δύο ορυκτά. Ο βερμικουλίτης δεν φαίνεται να χάνει την ικανότητα προσρόφησης των χρωμικών παρουσίας χλωριόντων και μάλιστα σημειώνεται και μία αύξηση στην προσρόφηση αυτών της τάξεως του 10-15%. Σε πρόσφατη έρευνα που πραγματοποιήθηκε, παρατήρηθηκε επίσης αμελητέα επίδραση στην προσρόφηση των χρωμικών παρουσία χλωριόντων από τον οργανικά τροποποιημένο βερμικουλίτη και μπετονίτη με HDTMA-Br, ενώ σε μια δεύτερη έρευνα σημείωσαν ότι η παρουσία χλωριόντων προκαλεί μείωση του ποσοστού δέσμευσης των χρωμικών της τάξεως του 30% από οργανικά τροποποιημένο ζεόλιθο με την ένωση HDPB. Επίσης, πειράματα με τροποποιημένο ζεόλιθο με HDPB και CPB, δεν παρουσιάστηκε μεγάλη αλλαγή στην απομάκρυνση των χρωμικών ιόντων, παρουσία χλωριόντων και αντίστοιχα σε τροποποιημένα ορυκτά με HDTMA-BR, HDPγ και BE, όπως ο ζεόλιθος και ο βερμικουλίτης, η επίδραση των μονοσθενών χλωριόντων στην προσρόφηση χρωμικών, ήταν μικρή. ^{[4][5][10][19]}

Τέλος, δεν υπάρχουν διαθέσιμα συγκριτικά στοιχεία αντίστοιχων ερευνητικών μελετών αναφορικά με την πιθανότητα ανταγωνιστικότητας ως προς τη δέσμευση των δύο εν λόγω ανιόντων από οργανικά τροποποιημένο ατταπουλίτη, στον οποίο στη συγκεκριμένη έρευνα παρουσίασε μείωση 37% των χρωμικών ανιόντων.

5.7 7^{ος} ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ

Κατά τον έβδομο κύκλο, πραγματοποιήθηκαν κινητικές της προσρόφησης των χρωμικών ιόντων, παρουσία λύματος πρωτοβάθμιας βαθμίδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων και στα τέσσερα εξεταζόμενα τροποποιημένα ορυκτά.

Το μίγμα διαλύματος–ορυκτού αφέθηκε για 24 ώρες υπό ανακίνηση σε 800 rpm ώστε να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της απομάκρυνσης.

Κατά τη διάρκεια των 24 αυτών ωρών λαμβάνονταν δείγματα 5ml, με τη χρήση πιπέτας, από το μίγμα διαλύματος χρωμίου – ορυκτού, ανά τακτά χρονικά διαστήματα: 0, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180, 210, 240, 360 και 1440min. Τα δείγματα που παρελήφθησαν φυγοκεντρήθηκαν (για να απομακρυνθεί τυχόν στερεό που παραλήφθηκε μαζί με την υγρή φάση) και αραιώθηκαν κατάλληλα. Πραγματοποιήθηκε μελέτη της κινητικής της αντίδρασης και για τα 4 ορυκτά.

Στους παρακάτω πίνακες, αναφέρονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων και στα 4 τροποποιημένα ορυκτά, το % ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων καθώς και το q_e (mg/g).

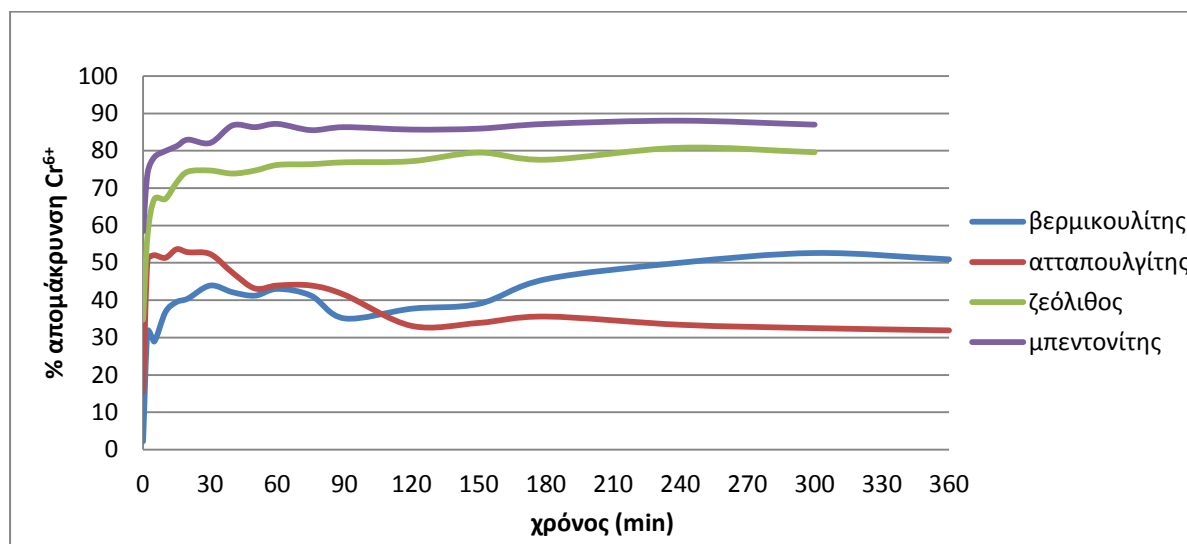
Πίνακας 5.7.1: Αποτελέσματα της μελέτης κινητικής της απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία λύματος, στο τροποποιημένο ζεόλιθο και βερμικουλίτη.

t (min)	ΖΕΟΛΙΘΟΣ		ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ	
	Μέσος όρος % απομάκρυνσης Cr ⁺⁶	Μέσος όρος q _e	Μέσος όρος % απομάκρυνσης Cr ⁺⁶	Μέσος όρος q _e
0	34,8	0,93	2,2	0,05
2	57,5	1,52	31,6	0,72
5	67	1,77	28,9	0,66
10	67,1	1,87	36,8	0,84
15	71,5	1,94	39,5	0,9
20	74,4	1,99	40,4	0,92
30	74,7	1,96	43,9	1
40	73,9	1,97	42,1	0,96
50	74,7	1,97	41,2	0,94
60	76,2	2,01	43	0,98
75	76,4	2,02	41,2	0,94
90	76,9	2,03	35,1	0,8
120	77,2	2,04	37,7	0,86
150	79,5	2,1	36	0,82
180	77,6	2,05	45,6	1,04
240	80,8	2,13	50	1,14
300	79,6	2,1	52,6	1,2
360	-	-	50,9	1,16
1440	95,23	2,38	86,08	2,15

Πίνακας 5.7.2: Αποτελέσματα της μελέτης κινητικής της απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων, παρουσία λύματος, στο τροποποιημένο ατταπουλγίτη και μπεντονίτη.

t (min)	ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ		ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	
	Μέσος όρος % απομάκρυνσης Cr ⁺⁶	Μέσος όρος q _e	Μέσος όρος % απομάκρυνσης Cr ⁺⁶	Μέσος όρος q _e
0	15,5	0,37	58,43	1,375
2	50,8	1,212	73,98	1,735
5	52	1,241	78,26	1,835
10	51,3	1,225	79,95	1,875
15	53,6	1,279	81,23	1,905
20	52,8	1,26	82,98	1,945
30	52,3	1,248	82,1	1,925
40	47,3	1,129	86,81	2,035
50	43,1	1,029	86,33	2,025
60	43,9	1,047	87,2	2,045
75	43,9	1,047	85,53	2,005
90	41,4	0,988	86,33	2,025
120	33,1	0,79	85,68	2,01
150	33,9	0,809	85,93	2,015
180	35,6	0,849	87,2	2,55
240	33,4	0,797	88,06	2,065
300	32,5	0,775	87	2,5
360	31,9	0,761		
1440	65,6	1,64	95,79	2,39

Από τους πίνακες 5.7.1 και 5.7.2, εξάγεται το ακόλουθο διάγραμμα:



Διάγραμμα 5.7.1 : Το ποσοστό % απομάκρυνσης χρωμικών ιόντων συναρτήσει του χρόνου (min)

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.7.1, ο τροποποιημένος μπεντονίτης έχει πολύ μεγάλη αποτελεσματικότητα, όσον αφορά στη προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων,

καθώς επέρχεται ισορροπία στα 40 πρώτα λεπτά, με ποσοστό απομάκρυνσης 86,8%. Η συγκεκριμένη τιμή δεν αποκλίνει πάνω από 1,5% από τις υπόλοιπες τιμές, και τελικά υπάρχει 95,8% προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων, παρουσία λύματος.

Ο ατταπουλγίτης, έχει υψηλά ποσοστά την πρώτη χρονική περίοδο 120 λεπτών, με μέσο όρο απομάκρυνσης 48,4%. Στα πρώτα 10 λεπτά έχουμε ραγδαία προσρόφηση χρωμικών στο τροποποιημένο ορυκτό, λόγω αυξημένης διαθεσιμότητας των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Όμως, στο διάστημα 120 έως 360 λεπτά, ήτοι 4 ώρες, υπάρχει πτώση και αποκατάσταση ισορροπίας στην προσρόφηση των χρωμικών, με μέσο όρο απομάκρυνσης 33%. Τελικά, η συνύπαρξη τροποποιημένου ατταπουλγίτη και διαλύματος χρωμικών ιόντων με λύμα, επιφέρει απομάκρυνση χρωμικών κατά 65,6%.

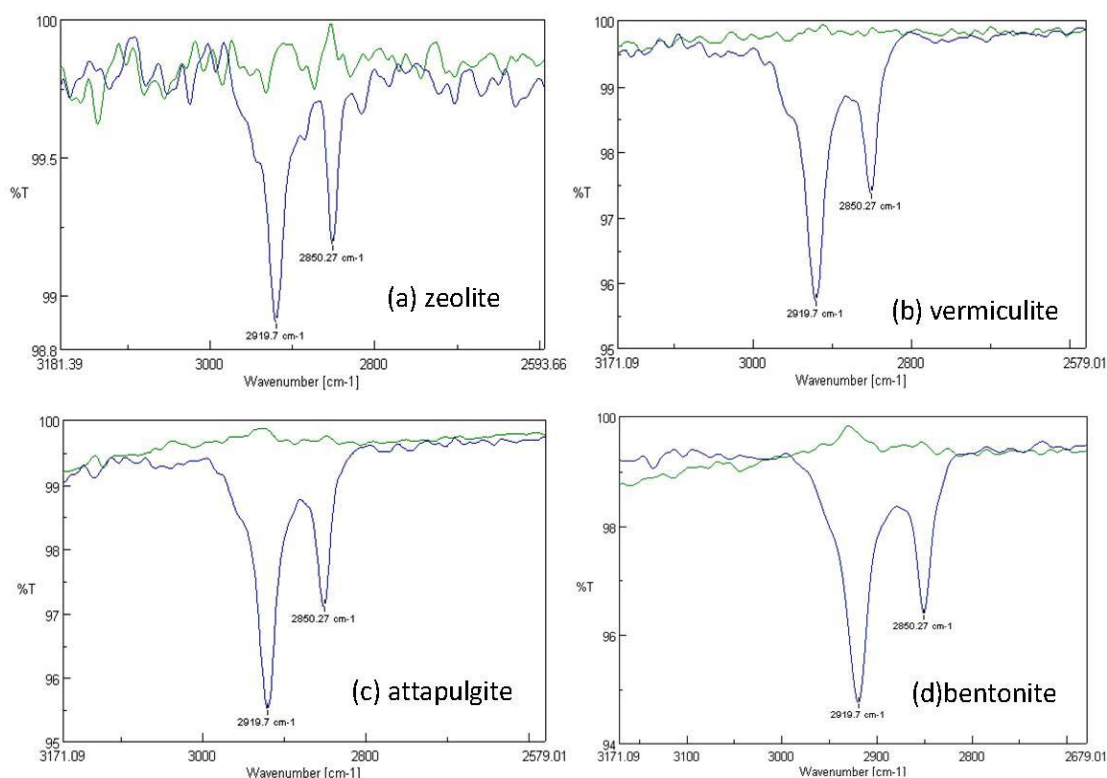
Ο τροποποιημένος βερμικουλίτης σταθεροποιεί το ποσοστό απομάκρυνσης χρωμικών στα 210 λεπτά και αποκαθίσταται ισορροπία, με απόκλιση της τάξεως του 3,9% από τις τιμές απομάκρυνσης για τις δύο επόμενες ώρες. Για 1440 λεπτά (1 ημέρα) ανάδευσης του τροποποιημένου βερμικουλίτη με το διάλυμα, υπάρχει 86% απομάκρυνση των ιόντων χρωμίου.

Τέλος, ο τροποποιημένος ζεόλιθος προσροφά σχεδόν αμέσως, από τα 15 πρώτα λεπτά, με ποσοστό 71,5%, και για τα επόμενα 285 λεπτά με ποσοστό 79,6%, ώστε τελικά να πραγματοποιείται 95,23%.

5.8 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

5.8.1 FTIR ΑΝΑΛΥΣΗ

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



Εικόνα 5.8.1: Φάσμα FT-IR του φυσικού (πράσινο φάσμα) και του τροποποιημένου (μπλε φάσμα) (a) ζεόλιθου, (b) βερμικουλίτη, (c) ατταπουλγίτη, (d) μπεντονίτη.

Οι πιο έντονες ζώνες απορρόφησης που παρατηρούνται στα φάσματα FTIR του τροποποιημένου ζεόλιθου για την βέλτιστη συγκέντρωση HDTMA-Br στην στερεά φάση, εμφανίζονται στην εικόνα 5.8.1 (παρατηρούνται δύο διακριτές ζώνες, στα $\sim 2,919$ και ~ 2850 cm^{-1}). Αυτές οι ζώνες συνδέονται με τους ασύμμετρους και συμμετρικούς C-H τρόπους επιμήκυνσης με δόνηση των ομάδων CH₂ στις αλυσίδες θουαμίνης.^[18]

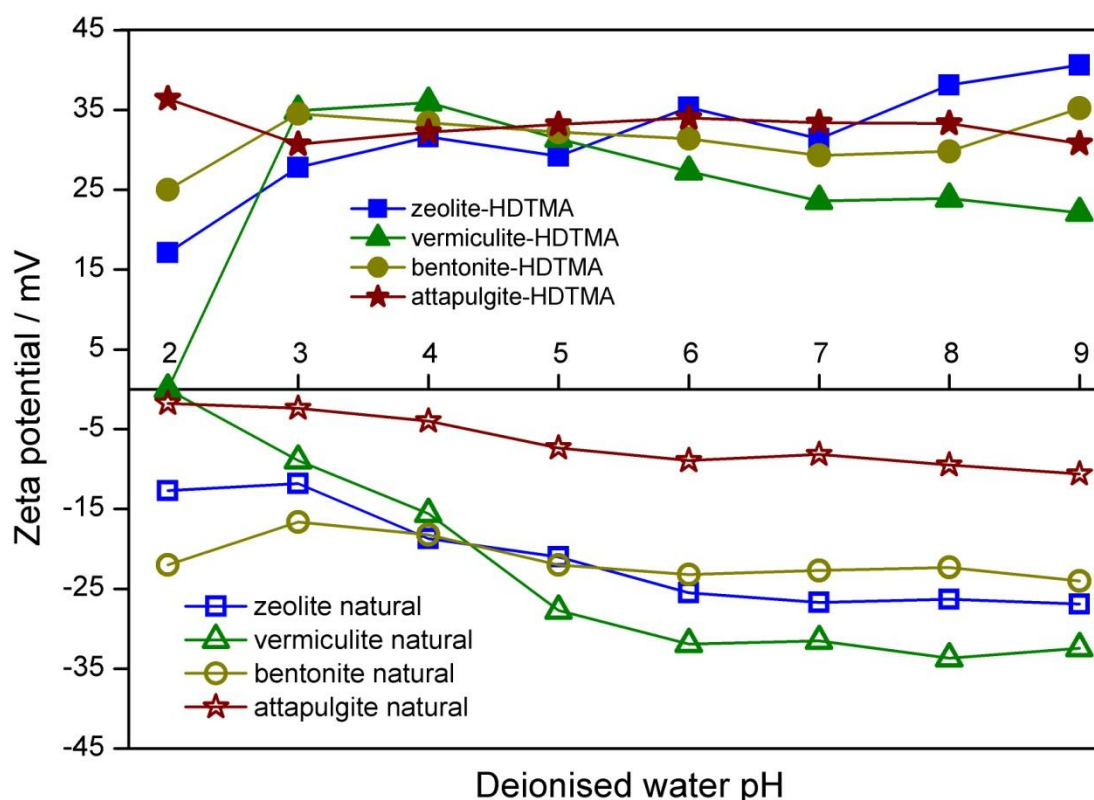
Για λόγους σύγκρισης, το φάσμα FTIR του φυσικού ζεόλιθου (πράσινο φάσμα) στην ίδια φασματική περιοχή δεν αποκαλύπτει καθόλου κορυφές, υποδεικνύοντας τη μη τροποποίηση του ορυκτού. Συμπερασματικά, παρατηρώντας το φάσμα FT-IR του HDTMA-Br (μπλε φάσματα στην εικόνα 5.8.1), οι χαρακτηριστικές κορυφές, οι οποίες

μας δείχνουν το κατά πόσο τροποποιήθηκε το ορυκτό μας είναι οι εκείνες οι οποίες εμφανίζονται στην περιοχή 2800 – 3000 cm^{-1} .

5.8.2 Zeta-Potential

Οι μετρήσεις του ζ-δυναμικού δείχνουν την αλλαγή του αρνητικού επιφανειακού φορτίου των ορυκτών σε θετικό, μετά από τροποποίηση και αποδεικνύουν την αποτελεσματικότητά τους στην προσρόφηση ανιονικών ομάδων.^{[11][12][16]}

Η τροποποίηση του ορυκτού εξαρτάται από το pH του διαλύματος, όπου η διαδικασία τροποποίησης λαμβάνει χώρα.



Εικόνα 5.8.2: Μέτρηση ζήτα-δυναμικού σε φυσικά και τροποποιημένα ορυκτά στο pH τροποποίησης (pH=3 για το βερμικουλίτη και μπεντονίτη, pH=8 για τον ατταπουλιγίτη και pH=9 για το ζεόλιθο), συναρτήσει του pH διαλύματος απιονισμένου νερού.^[22]

Όσον αφορά στην ικανότητα προσρόφησης του χρωμίου σε κατάσταση ισορροπίας ως συνάρτηση του pH της τροποποίησης για τα τροποποιημένα ορυκτά, οι βέλτιστες τιμές pH ήταν 3 για το βερμικουλίτη και το μπεντονίτη, 8 για τον ατταπουλιγίτη και 9 για το ζεόλιθο.^[22] Μια μελέτη της μεταβολής του δυναμικού ζήτα, ως συνάρτηση του pH τροποποίησης, έδειξε ότι στο ίδιο pH, οι τιμές του ζήτα-δυναμικού (όλες άνω 35mV) μεγιστοποιήθηκαν για κάθε ορυκτό. Έτσι, η υψηλότερη προσρόφηση χρωμίου ελήφθη για το ίδιο pH, στους οποίους παρατηρήθηκαν οι ανώτατες τιμές ζ-δυναμικού.

Οι μετρήσεις του ζήτα-δυναμικού συναρτήσει του pH σε απιονισμένο νερό διεξήχθησαν επίσης για τα φυσικά και τροποποιημένα ορυκτά, κατά την αντίστοιχη

βέλτιστη τιμή pH τροποποίησης του κάθε ορυκτού. Όπως φαίνεται στην εικόνα 5.8.2, όλα τα φυσικά ορυκτά που εξετάστηκαν, παρουσίασαν αρνητικές τιμές ζήτα λόγω του αρνητικού φορτίου στην επιφάνειά τους, σε μία ευρεία περιοχή του pH του διαλύματος (δηλ. 2-10). Αντιθέτως, τα τροποποιημένα ορυκτά έδειξαν θετικές τιμές ζήτα, γεγονός το οποίο επαληθεύει ότι η διαδικασία τροποποίησης ήταν επιτυχής. Οι θετικά φορτισμένες επιφάνειες έχουν την ικανότητα να προσροφούν είδη ανιόντων, όπως τα Cr(VI), μέσω αντιδράσεων εξουδετέρωσης. Ο κύριος μηχανισμός αυτής της διαδικασίας είναι η δημιουργία υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων και η συγγένεια μεταξύ των θετικά φορτισμένων ομάδων της επιφάνειας και των ανιόντων. Έχει προταθεί ότι η προσρόφηση των τεταρτοταγών αμινών σε ορυκτά, όπως ο μοντμοριλλονίτης, συνεπάγεται τουλάχιστον 3 τύπους αλληλεπιδράσεων, ανταλλαγή κατιόντων, προσρόφηση ζευγών ιόντων και αλληλεπιδράσεις ουράς-ουράς.^[23] Μια δεύτερη έρευνα υπέδειξε πως τα μόρια του HDTMA-Br αρχικά διεισδύουν στην ενδιάμεση επιφάνεια, με μηχανισμούς ανταλλαγής κατιόντων και έπειτα προσροφώνται στην εξωτερική επιφάνεια με υδρόφοβους δεσμούς, συντελώντας τελικά στη θετική φόρτιση της επιφάνειας.^[24] Παρόμοιοι μηχανισμοί προσρόφησης υποστηρίζονται από μετρήσεις ζήτα δυναμικού σε τροποποιημένους ζεόλιθους και μπεντονίτες.^{[24][25][26]} Οι μεταβαλλόμενες τιμές ζήτα, ανάλογα με το pH, υποδηλώνουν ότι η έλξη μεταξύ Cr(VI) και των θετικά φορτισμένων επιφανειακών θέσεων του βερμικουλίτη είναι ηλεκτροστατική.^{[24][27]} Το ισοηλεκτρικό σημείο του βερμικουλίτη παρατηρήθηκε σε pH = 2, τόσο για τη φυσική όσο και για την τροποποιημένη μορφή, που δείχνει ότι η διαδικασία τροποποίησης δεν μεταβάλλει το pH στο οποίο το ισοηλεκτρικό σημείο συνέβη. Το γεγονός αυτό συμφωνεί με αντίστοιχες έρευνες.^[28] Επιπροσθέτως, η εικόνα 5.8.2 δείχνει ότι οι τιμές ζήτα των τροποποιημένων ορυκτών υποβάλλονται σε μικρότερες διακυμάνσεις με τις διακυμάνσεις pH, σε σύγκριση με φυσικές ανόργανες ουσίες. Κατά συνέπεια, τροποποιημένα ορυκτά αναμένεται να έχουν υψηλότερη σταθερότητα σε ένα μεγάλο εύρος pH. Όπως φαίνεται στην εικόνα 5.8.2, η τιμή του ζ-δυναμικού μεγιστοποιείται σε pH ίσο με 4 για το βερμικουλίτη, 9 για τον ζεόλιθο και μπεντονίτη και 2 για τον ατταπουλγίτη. Το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης του Cr(VI) λαμβάνει χώρα σε pH=4 για όλα τα τροποποιημένα ορυκτά. Επομένως, στην περίπτωση του βερμικουλίτη η υψηλότερη τιμή ζ-δυναμικού και προσρόφησης εμφανίζονται και οι δύο σε pH=4. Ωστόσο, στην περίπτωση των τριών άλλων ορυκτών, η υψηλότερη τιμή προσρόφησης χρωμίου αντιστοιχεί σε pH = 4, και έτσι δεν συμπίπτει με την τιμή του pH της μέγιστης τιμής ζήτα (δηλ. pH = 9). Το τελευταίο οφείλεται στο γεγονός ότι σε χαμηλό pH, μόνο μια θέση ανταλλαγής απαιτείται για να προσροφηθεί ένα ανιόν χρωμίου, ενώ σε υψηλότερες pH, δύο θέσεις ανταλλάσσονται με ένα ανιόν χρωμίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 5^{ΟΥ} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. Barkat M., Nibou D., Chegrouche S., Mellah A. 2009. "Kinetics and thermodynamics studies of chromium(VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions". Elsevier. 48:38-47.
2. Opiso E., Sato T., Yoneda T. 2009. "Adsorption and co-precipitation behavior of arsenate, chromate, selenate and boric acid with synthetic allophone-like materials." Elsevier. 170:79-86.
3. Leyva-Ramos R., Jacobo-Azuara A., Diaz-Flores P.E., Guerrero-Coronado R.M., Mendoza-Barron J., Berber-Mendoza M.S. 2008. "Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite". Elsevier. 330:35-41.
4. Zeng Y., Woo H., Lee G., Park J. 2010. "Adsorption of Cr(VI) on hexadecylpyridinium bromide (HDPB) modified natural zeolites". Elsevier. 130:83-91.
5. Jianwei L., Yanhui Z., Yunqing X., Yu L. 2011. "Adsorption of Cr(VI) onto cetylpyritinium bromide modified zeolites: Effects of surfactant loading, solution pH, ionic strength and coexisting anions". 183-185:1772-1776.
6. Sarkar B., Xi Y., Megharaj M., Gummuluru S.R., Rajarathnam D., Naidu R. 2010. "Remediation of hexavalent chromium through adsorption by bentonite based Arquad @HT-75 organoclays". Elsevier. 183:87-97.
7. Chmielewska E., Jesenak K., Gaplovska K. 2002. "Arsenate and chromate removal with cationic surfactant loaded and cation-exchanged clinoptilolite-rich tuff vs montmorillonite". Collection Czech Chemical Communication. 68:923-836.
8. Maryuk O., Pikus S., Olszewska E., Majdan M., Skrzypek H., Zieba E. 2005. "Benzyltrimethyloctadecylammonium bentonite in chromates adsorption". Elsevier. 59:2015-2017.
9. Majdan M., Pikus S., Rzaczyńska Z., Iwan m., Maryuk O., Kwiatkowski R., Skrzypek H. 2006. "Characteristics of chabazite modified by hexadecyltrimethylammonium bromide and of its affinity toward chromates". Elsevier. 791:53-60.
10. Zeng Y., Woo H., Lee G., Park J. 2010. "Removal of chromate from water using surfactant modified Pohang clinoptilolite and Haruna chabazite". Elsevier. 257:102-109.
11. Moussavi G., Talebi S. 2011. "Comparing the efficacy of a novel waste-based adsorbent with PAC for the simultaneous removal of chromium(VI) and cyanide from electroplating wastewater". Elsevier. CHERD-897.
12. Mozgawa W., Krol M., Bajda T. 2011. "IR spectra in the studies of anion sorption on natural sorbents". Elsevier. 993:109-114.
13. Schick J., Caillet PH., Paillaud J., Patrin J., Freitag St., Mangold Cl. 2011. "Phosphate uptake from water on a surfactant-modified Zeolite and Ca-zeolites". Springer. J porous matter.

14. Gladysz Agn., majdan M., Pikus St., sternik D. 2012. "Simultaneous adsorption of chromium(VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA-BR". Elsevier. 179:140-150.
15. Haggerty Gr., Bowman r. 1994. "Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite". Environmental Science&Technology. 28:452-458.
16. Li Zh., Anghel I., Bowman R. 1998. "Sorption of oxyanions by surfactant-modified zeolite". Journal of Dispersion Science and Technology.19:6,843-857.
17. Majdan M., Maryuk O., Gladysz A., Pikus St., Kwiatkowski R. 2008. "Spectral characteristics of the bentonite loaded with benzyldimethyloctadecylammonium chloride, hexadecyltrimethylammonium bromide and dimethyldioctadecylammonium bromide". Journal of Molecular Chemistry. 874:101-107.
18. Majdan M., Maryuk O., Pikus St., Olszewska El., Kwiatkowski R., Skrzypek H. 2005. "Equilibrium, FTIR, scanning electron microscopy and small wide angle X-ray scattering studies of chromates adsorption on modified bentonite". Elsevier. 740:203-211.
19. Dultz St., An J., Riebe B. 2012, "Organic cation exchanged montmorillonite and vermiculite as adsorbents for Cr(VI): Effect of layer charge on adsorption properties." Elsevier. Appl. Clay Science.
20. Chen L., Liang H., lu Y., Cui Ch., Yu Sh. 2011. "Synthesis of an attapulgite clay@carbon Nanocomposite Adsorbent by a hydrothermal carbonization process and their application in the removal of toxic metal ions from water". Langmuir. 27:8998-9004.
21. Li Zh., Kniola W. 2003. "Removal of anionic contaminants using surfactant-modified palygorskite and sepiolite". Clays and Clay Minerals. 51:445-451.
22. Thanos A., Katsou E., Malamis S., Psarras K., Pavlatou E. A., Haralambous K.J. 2012. "Evaluation of modified mineral performance for chromate sorption from aqueous solutions". Elsevier, Chemical Engineering Journal. 211-212:77-88.
23. Z.Z. Zhang, D.L. Sparks, N.C. Scrivner.1993."Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays." Environ. Science Technology.27Q1625-1631
24. Tabak, N. Baltas, B. Afsin, M. Emirik, B. Caglar, E. Eren, Adsorption of reactive red 120 from aqueous solutions by cetylpyridinium-bentonite, J. Chem. Technol. Biotechnol. 85 (2010) 1199-1207.
25. J. Warchoł, P. Misaelides, R. Petrus, D. Zamboulis, Preparation and application of organo-modified zeolitic material in the removal of chromates and iodides, J. Hazard. Mater. B137 (2006) 1410-1416.
26. C.C. Wang, L.C. Juang, C.K. Lee, T.C. Hsu, J.F. Lee, H.P. Chao, Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite, J. Colloid Interface Sci. 280 (2004) 27-35.

27. A. Bingol, H. Uzun, Y.K. Bayhan, A. Karagunduz, A. Cakici, B. Keskinler. 2004. "Removal of chromates anions from aqueous stream by a cationic surfactant-modified yeast". *Bioresour. Technology*.94:245-249.
28. O. Duman, S. Tunc, Electrokinetic properties of vermiculite and expanded vermiculite: effects of pH, clay concentration and mono- and multivalent electrolytes, *Sep. Sci. Technol.* 43 (2008) 3755-3776

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο : ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

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

6.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η εργασία αυτή έδειξε ότι η τροποποίηση ορυκτών με τη χρησιμοποίηση οργανικών ουσιών μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς για τον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων που έχουν ρυπανθεί με εξασθενές χρώμιο ή άλλου είδους ανιόντα, καθώς και ότι υπάρχει η συνδυαστική δυνατότητα απομάκρυνσης χρωμικών, παρουσία αυτών.

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

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ζεόλιθος και ο μπεντονίτης κρίνονται τα πιο αποτελεσματικά ορυκτά, με μέσο όρο απομάκρυνσης ανιόντων χρωμίου 95,23% και 95,79% αντίστοιχα. Ο ατταπουλγίτης έχει μέτριο μέσο όρο προσρόφησης 65,5%, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα τρία ορυκτά, ενώ ο τροποποιημένος βερμικουλίτης παρουσιάζει ικανοποιητική ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ανιόντων, με μέσο όρο απομάκρυνσης 86,08%.

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης του χρωμίου στα τροποποιημένα ορυκτά, σε υδατικό διάλυμα με λύμα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, αναδεικνύει πως στα αρχικά στάδια προσρόφησης (5-20 min) πραγματοποιείται ραγδαία πρόσληψη των χρωμικών ανιόντων από τον τροποποιημένο ζεόλιθο και μπεντονίτη, που ακολουθείται από μία πιο σταδιακή προσρόφηση προσεγγίζοντας την ισορροπία. Στη περίπτωση του τροποποιημένου βερμικουλίτη, η ισορροπία προσεγγίζεται μετά το πέρας των 3 ωρών, αυξανόμενης σταδιακά της απομάκρυνσης των χρωμικών ανιόντων. Τέλος, ο ατταπουλγίτης παρουσιάζει γρήγορη πρόσληψη των χρωμικών ανιόντων, ενώ με την πάροδο του χρόνου το ποσοστό αυτό μειώνεται, μέχρι αποκατάστασης τελικής ισορροπίας στα 180 λεπτά.

Όσον αφορά στις επιπτώσεις που έχει η παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων στην προσρόφηση των χρωμικών, εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

- Παρουσία **φωσφορικών** ανιόντων, σε εύρος συγκεντρώσεων 0-100 mg.L⁻¹, η προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων δεν επηρεάζεται αισθητά, τα φωσφορικά ανιόντα δεν δρουν ανταγωνιστικά ως προς την προσρόφηση των χρωμικών στη συγκεκριμένη κλίμακα συγκεντρώσεων και τα τροποποιημένα

ορυκτά δεν παρουσιάζουν εκλεκτικότητα ως προς την απομάκρυνση των ανιόντων στο διάλυμα.

- Παρουσία **θειικών** ανιόντων, σε εύρος συγκεντρώσεων $0-2000 \text{ mg.L}^{-1}$, η προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων στον τροποποιημένο ζεόλιθο, ατταπουλγίτη και μπεντονίτη επηρεάζεται, καθιστώντας τα θειικά ανιόντα ανταγωνιστικά ως προς τις θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια των τριών ορυκτών. Αντίθετα, στον τροποποιημένο βερμικουλίτη, η ύπαρξη θειικών ανιόντων δεν εμποδίζει την προσρόφηση των χρωμικών, αλλά αντιθέτως συμβάλλει θετικά στη δέσμευση των χρωμικών.
- Παρουσία **κυανουούχων** ανιόντων, σε εύρος συγκεντρώσεων $0-20 \text{ mg.L}^{-1}$, η δέσμευση των χρωμικών ανιόντων δεν επηρεάζεται αρνητικά στον τροποποιημένο ζεόλιθο, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη, και τα κυανουούχα δεν θεωρούνται ανταγωνιστικά, ενώ στον τροποποιημένο βερμικουλίτη παρατηρείται μια αξιολογίσιμη ανταγωνιστικότητα.
- Παρουσία **ανθρακικών** ανιόντων, σε εύρος συγκεντρώσεων $0-800 \text{ mg.L}^{-1}$, η προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων μειώνεται στον τροποποιημένο μπεντονίτη, βερμικουλίτη και ζεόλιθο, όπου τα ανθρακικά ιόντα δρουν εξαιρετικά ανταγωνιστικά ως προς την απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων. Μόνο στην περίπτωση του ατταπουλγίτη η παρουσία των ανθρακικών ανιόντων δεν φαίνεται να δρα ανταγωνιστικά ως προς τη ρόφηση των χρωμικών εφόσον η επί τοις εκατό δεσμευτική ικανότητα του ατταπουλγίτη ως προς αυτά παραμένει ουσιαστικά σταθερή.
- Παρουσία **νιτρικών** ανιόντων, σε εύρος συγκεντρώσεων $0-100 \text{ mg.L}^{-1}$, η προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων δυσχεραίνεται και μειώνεται στον τροποποιημένο βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη, εκτός από την περίπτωση του ζεολίθου όπου παραμένει σταθερή για όλες τις διαφορετικές συγκεντρώσεις νιτρικών.
- Παρουσία **χλωρικών** ανιόντων, σε εύρος συγκεντρώσεων $0-1000 \text{ mg.L}^{-1}$, υπάρχουν μεταβολές σε όλα τα τροποποιημένα ορυκτά, πλην της περίπτωσης του βερμικουλίτη, όπου η ικανότητα δέσμευσης των χρωμικών μπορεί να θεωρηθεί εν τέλει σταθερή.

6.2 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Η συγκεκριμένη διεργασία για την απομάκρυνση Cr(VI) με ταυτόχρονη παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων, θα μπορούσε να υιοθετηθεί σε βιομηχανική κλίμακα για την εφαρμογή της σε υγρά απόβλητα. Θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί τροποποιημένος με HDTMA-Br ζεόλιθος ή μπεντονίτης, εφόσον έχουν τα υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης ανιόντων, στις κατάλληλες συνθήκες, σε κάποιο από τα στάδια της βιολογικής επεξεργασίας που ακολουθείται στη βιομηχανία όπως στη ΔΠΚ (Δεξαμενή Πρωτοβάθμιας Καθίζησης) ή απευθείας στο βιολογικό αντιδραστήρα.

Έτσι, θα επέλθει δέσμευση των ιόντων βαρέων μετάλλων, παράλληλα με δέσμευση υπόλοιπων ανιόντων, των οποίων η παρουσία σε συγκεκριμένες περιπτώσεις, μπορεί

να θεωρηθεί εξίσου τοξική και επιβλαβής, για το περιβάλλον αλλά και για ζωντανούς οργανισμούς.

6.3 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

Μετά το πέρας της παρούσης έρευνας, αναδύονται πολλές σκέψεις και προτάσεις για μελλοντική έρευνα, όπως:

- Θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μελέτη της συμπεριφοράς της απομάκρυνσης των χρωμικών ανιόντων σε ευρύτερη κλίμακα συγκεντρώσεων των ανταγωνιστικών ιόντων και ποσότητας των τροποποιημένων ορυκτών, ώστε να καλύπτεται κάθε πιθανή εφαρμογή σε πραγματικούς χώρους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.
- Μία άλλη πρόταση είναι να πραγματοποιηθούν πειράματα σε λύματα βιομηχανιών με υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου, για να διαπιστωθεί μια περαιτέρω συμπεριφορά των τροποποιημένων ορυκτών σε διαλύματα με υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου και υπό διαφορετικές συνθήκες και παρουσία ενδεχομένων διαφορετικών ανταγωνιστικών ιόντων.
- Εξαιτίας της δέσμευσης των χρωμικών ανιόντων, τα ορυκτά μετά τη χρήση τους είναι επιβαρυμένα με σημαντικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Θα μπορούσε έτσι να πραγματοποιηθεί περαιτέρω έρευνα σχετικά με την πιθανή αναγέννηση του επιβαρυμένου ορυκτού με χρώμιο, η οποία θα επιτρέψει τη μετέπειτα επαναχρησιμοποίησή τους.
- Θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μελέτη, σχετικά με την εξακρίβωση των μηχανισμών δέσμευσης των χρωμικών ιόντων από τα τροποποιημένα ορυκτά, προς την κατεύθυνση του πόσο επηρεάζει το μοριακό βάρος ή η ιοντική ισχύς ή το μέγεθος των ιόντων ενός διαλύματος.
- Τέλος, ενδιαφέρον θα είχε η μελέτη δέσμευσης από τροποποιημένα ορυκτά, όχι απαραίτητα βαρέων μετάλλων, αλλά ανιόντων και ενώσεων, που υπάρχουν σε λύματα κατοικιών και γραφείων, ώστε ίσως να μπορούσε (λόγω χαμηλού κόστους και ευκολίας της διεργασίας), να εφαρμοσθεί πιλοτικά σε εστίες, κτίρια, γραφεία, πολυκατοικίες ή και σε δήμους, σαν ένα πρώτο ελεγχόμενο στάδιο απόρριψης των λυμάτων. Πιο συγκεκριμένα, προτείνεται η εγκατάσταση κατάλληλων φίλτρων, πριν την απόρριψη του λύματος σε αποχετευτικές εγκαταστάσεις (βόθροι) και γενικότερα πριν την τελική διάθεσή τους.