ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΡΑΚΟΠΟΥΛΟΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
ΑΙΚ. ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥΣ

ΑΘΗΝΑ 2012

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή μελετώνται οι τεχνικές απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από το υδάτινο περιβάλλον, με έμφαση σε αυτές που βασίζονται σε τροποποιημένα φυσικά ορυκτά.

Το χρώμιο και οι ενώσεις του είναι τοξικές για τους ανθρώπους και τα οικοσυστήματα. Η ρύπανση του περιβάλλοντος από το χρώμιο αναγνωρίζεται πλέον ως παγκόσμιο, διάχυτο και χρόνιο πρόβλημα. Το χρώμιο απαντάται στο φυσικό περιβάλλον στην τρισθενή και στην εξασθενή του μορφή. Το εξασθενές χρώμιο βρίσκεται στη φύση κυρίως με τη μορφή χρωμικών CrO_4^{-2} / $HCrO_4^{-}$ και διχρωμικών $Cr_2O_7^{2-}$ ανιόντων.

Τα επίπεδα του εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον άρχισαν να αυξάνουν σημαντικά μετά την έναρξη της βιομηχανικής επανάστασης. Στις μέρες μας, η παρουσία του χρωμίου στο περιβάλλον είναι ιδιαίτερα έντονη και οφείλεται κατά το μεγαλύτερο ποσοστό σε ανθρωπογενείς βιομηχανικές δραστηριότητες (μεταλλουργία, βυρσοδεψία, μονάδες ηλεκτροστατικής βαφής κ.ά.) και κατά ένα μικρότερο μέρος σε αποσαθρώσεις πετρωμάτων που λαμβάνουν μέρος στη φύση. Αποτέλεσμα αυτών των διεργασιών είναι η δημιουργία ενός υψηλού αποθέματος χρωμίου στα ύδατα, στα εδάφη και τα θαλάσσια ιζήματα. Παρατηρείται, επίσης, ότι ακόμα και σε περιοχές με ελάχιστες εκλύσεις χρωμίου, παρουσιάζονται υψηλά όρια συγκέντρωσής του κυρίως λόγω της εξαιρετικής διαλυτότητάς του η οποία ευνοεί τη μεταφορά του μέσω πάσης μορφής ύδατος (ποτάμια, λίμνες, θάλασσες και υπόγεια νερά).

Σε αντίθεση με το τρισθενές χρώμιο το οποίο σε χαμηλές τουλάχιστον συγκεντρώσεις δεν είναι τοξικό και αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό, το εξασθενές χρώμιο είναι εξαιρετικά τοξικό για τον άνθρωπο και το περιβάλλον και συνδέεται άμεσα με μηχανισμούς καρκινογένεσης.

Το εξασθενές χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της κατάποσης, της εισπνοής και της δερματικής επαφής. Οι επαγγελματικές δραστηριότητες αποτελούν την κύρια πηγή έκθεσης του ανθρώπου στο εξασθενές χρώμιο. Η «συμβίωση» του ανθρώπου με το εξασθενές χρώμιο είναι συνδεδεμένη με μεταλλάξεις, καρκινογενέσεις, δερματολογικές παθήσεις, νεφρική ανεπάρκεια, ηπατικά προβλήματα, βλάβες του DNA και γενικότερη υποβάθμιση του επιπέδου ζωής του. Επίσης, ευπαθή στην έκθεση εξασθενούς χρωμίου θεωρούνται πολλά οικοσυστήματα και πληθυσμοί άγριας ζωής.

Η Ε.Ε. και τα κράτη-μέλη της ξεχωριστά, έχουν ήδη αναλάβει δράση για τη μείωση των εκπομπών και της ευρείας χρήσης του εξασθενούς χρωμίου με νομοθετικές διατάξεις. Ωστόσο, στα υδατικά συστήματα., έχουν νομοθετηθεί όρια συγκέντρωσης του χρωμίου. Νέες εργαστηριακές μελέτες και νομοθετικές διατάξεις υποδεικνύουν ότι το όριο του εξασθενούς χρωμίου στο πόσιμο νερό πρέπει να μειωθεί περαιτέρω.

Οι ερευνητές έχουν δείξει μεγάλο ενδιαφέρον στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου όπως η μέθοδος της χημικής καταβύθισης, της θρόμβωσης – κροκίδωσης, της

αποσκλήρυνσης με υδροξείδιο του ασβεστίου, της αναγωγής, της φωτοκαταλυτικής αναγωγής, του διαχωρισμού με μεμβράνες, της ηλεκτροχημικής κροκίδωσης, της ιοντοεναλλαγής, της προσρόφησης, όπως βιολογικές μέθοδοι αναγωγής και ρόφηση. Η χημική καταβύθιση περιλαμβάνει δύο στάδια. Στο πρώτο πραγματοποιείται η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο και στο δεύτερο λαμβάνει χώρα η απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου. Στην κροκίδωση – θρόμβωση ακολουθείται η ίδια πειραματική διαδικασία όπως και στην προηγούμενη μέθοδο.

Οι διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες θεωρούνται πολύ αποτελεσματικές τεχνικές απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Έχουν μελετηθεί διαφόρων τύπων μεμβρανών όπως ανόργανων, πολυμερικών και υγρών. Ταξινομούνται με βάση το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης. Οι μεμβράνες υπερδιήθησης, νανοδιήθησης, μικροδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης, απομακρύνουν ένα μεγάλο ποσοστό εξασθενούς χρωμίου, το οποίο ξεπερνά το 95%. Η τεχνική της ηλεκτροδιάλυσης είναι μια μέθοδος διαχωρισμού με μεμβράνες η οποία απομακρύνει ένα μεγάλο ποσοστό του εξασθενούς χρωμίου.

Επιπροσθέτως, η αναγωγή με συμβατικές ηλεκτροχημικές και βιολογικές μεθόδους όπως και η φωτοκαταλυτική αναγωγή είναι μέθοδοι απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου σε δυο στάδια. Η φωτοκαταλυτική αναγωγή πραγματοποιείται με τη βοήθεια φωτοκαταλυτών, όπως η τιτανία και θεωρείται ως μία πολλά υποσχόμενη τεχνική απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου σύμφωνα με διάφορους ερευνητές. Επιπλέον, μια άλλη μέθοδος απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου είναι η ηλεκτροχημική κροκίδωση. Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει την ηλεκτροχημική παραγωγή αποσταθεροποιητικών – κροκιδωτικών παραγόντων. Οι βιολογικές μέθοδοι αναγωγής απομακρύνουν το εξασθενές χρώμιο μέσω της αναγωγής του σε τρισθενές, διεργασία που λαμβάνει χώρα στα κύτταρα.

Οι τεχνικές, οι οποίες έχουν μελετηθεί εκτενέστερα στη διεθνή βιβλιογραφία, είναι η προσρόφηση και η ιοντοεναλλαγή. Οι δυο αυτές τεχνικές είναι παρόμοιες. Έχει μελετηθεί πληθώρα προσροφητικών υλικών από τους ερευνητές, όπως ο ενεργός άνθρακας, οι πολυμερικές ρητίνες, τα βιομηχανικά παραπροϊόντα, τα αγροτικά παραπροϊόντα και διάφορα βιολογικά προσροφητικά. Πολλά από τα προσροφητικά υπόκεινται σε τροποποίηση της επιφάνειας με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους και την αύξηση των ικανοτήτων προσρόφησης. Ο ενεργός άνθρακας χρειάζεται τροποποίηση με επιφανειοδραστικές ουσίες. Υπό όξινες συνθήκες, το ποσοστό προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου είναι μεγαλύτερο από 95%. Οι ρητίνες (χυτοζάνη, χιτίνη), βρέθηκαν ότι έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν το εξασθενές χρώμιο σε ποσοστό μεγαλύτερο του 98%. Τα βιομηχανικά και τα αγροτικά απόβλητα δεν θεωρούνται αξιόλογες επιλογές λόγω των χαμηλών ποσοστών προσρόφησης. Αντίθετα, τα βιολογικά προσροφητικά θεωρούνται από τους ερευνητές αξιόλογα υλικά προσρόφησης, τα οποία επιτυγχάνουν ποσοστά προσρόφησης της τάξεως του 90% από το υδατικό περιβάλλον.

Επίσης, πολυάριθμες πειραματικές μελέτες απομάκρυνσης χρησιμοποιούν ορυκτά χαμηλού κόστους όπως αργυλοπυριτικά ορυκτά (μπετονίτης, βερμικουλίτης) και ζεόλιθους για την απομάκρυνση των χρωμικών. Τα εν λόγω ορυκτά αποφέρουν υψηλά

ποσοστά δέσμευσης μόνο έπειτα από κατάλληλη τροποποίηση με οργανικές επιφανειοδραστικές ενώσεις όπως το HDTMA-Br. Ο κύριος μηχανισμός τροποποίησης του ορυκτού με οργανικές ενώσεις είναι η ιοντοεναλλαγή. Εναλλάσσονται δυο ιόντα αντίθετου φορτίου. Η ιοντοεναλλαγή πραγματοποιείται σε δυο φάσεις, στην υγρή και στη στερεή φάση.

Εκτός από την τροποποίηση του ορυκτού με οργανικές ενώσεις, έχει μελετηθεί βιβλιογραφικά η τροποποίησή τους με δισθενή σίδηρο και με σίδηρο μηδενικού σθένους. Η διεργασία πραγματοποιείται σε δυο στάδια. Πρώτα πραγματοποιήθηκε η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) και έπειτα η ιζηματοποίηση του Cr(III) και του Fe(III) με τη μορφή υδροξειδίων του καθενός ή μείγμα υδροξειδίων του Cr(III)/Fe(III)

Συμπεραίνεται ότι η επιλογή της κατάλληλης μεθόδους εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο απόβλητο, το επενδυτικό κεφάλαιο, το κόστος λειτουργίας, η ελαστικότητα και η αξιοπιστία της μονάδας και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

ABSTRACT

In this work we study the technologies available for removing hexavalent chromium from the aquatic environment, with emphasis on those based on modified natural minerals.

Chromium and its compounds are toxic to humans and ecosystems. Environmental pollution by chromium is now recognized as a global, diffuse and chronic matter. Chromium occurs in the trivalent and the hexavalent form. Hexavalent chromium is found in nature mainly in the form of chromate CrO4-2 / HCrO4 - dichromate and $Cr_2O_7^{2-}$ anions.

The levels of hexavalent chromium in the environment began to increase significantly after the start of the industrial revolution. Nowadays, the presence of chromium in the environment is particularly strong due to a greater percentage of anthropogenic industrial activities (metallurgy, leather, powder coating plant, etc.) and much less due to weathering rocks that take place in nature. The result of these processes is the creation of a high stock of chromium in water, soils and marine sediments. It has been observed that even in areas with few chromium releases, high levels of concentration are found, mainly because of its excellent solubility which favors transfer via all forms of water (rivers, lakes, oceans and groundwater).

In contrast to trivalent chromium which in low concentrations is not toxic and is an essential element for the human body, hexavalent chromium is extremely toxic to humans and the environment and is directly linked to mechanisms of carcinogenesis.

Hexavalent chromium enters the human body through ingestion, inhalation and skin contact. Working activities are the main source of human exposure to hexavalent chromium. The "symbiosis" between man and hexavalent chromium is associated with mutations, carcinogenesis, dermatological diseases, kidney failure, DNA damage and general deterioration of the quality of life. In addition, susceptible to exposure to hexavalent chromium are many ecosystems and wildlife populations.

The EU and its Member States individually, have already taken action to reduce emissions and the widespread use of hexavalent chromium by law. After laboratory experiments limits of concentration of chromium in aquatic systems have been legislated. However, new laboratory studies and laws indicate that the limit of chromium must be further reduced.

Researchers have shown great interest in the removal of hexavalent chromium. Various techniques of removal of hexavalent chromium have been developed such as the method of chemical precipitation, coagulation – flocculation, lime softening, reduction, photocatalytic reduction, membrane separation, electrochemical flocculation, ion exchange, adsorption, and also biological methods of reduction and adsorption. The chemical precipitation is divided into two stages. In the first stage, the reduction of hexavalent chromium to trivalent chromium takes place and in the second the removal of

trivalent chromium. In flocculation – coagulation, the same experimental procedure is followed as in the previous method.

Membrane separation processes are very effective techniques for the removal of hexavalent chromium. The membranes are classified according to the pore size of the membrane. Thus there are ultrafiltration membranes, nanofiltration, microfiltration and reverse osmosis. Membranes remove a large percentage of hexavalent chromium, which exceeds 95%. The electrodialysis is a method which uses membrane separation techniques. It removes a large percentage of hexavalent chromium and is used in the desalination of brackish water.

Furthermore, the conventional chemical electrochemical and biological reduction and the photocatalytic reduction are methods of removal of hexavalent chromium in two stages. The photocatalytic reduction is effected by using photocatalysts such as titania and is regarded as a promising removal technique of hexavalent chromium by various researchers. Furthermore, another method of removal of hexavalent chromium is the electrochemical flocculation. This technique involves the electrochemical generation destabilizing - flocculants agents. The biological reduction methods remove hexavalent chromium by reduction in trivalent, a process that occurs in human cells.

The techniques, which have been studied extensively in the international bibliography, are the adsorption and ion exchange. These two techniques are similar. Many adsorbents have been studied by researchers, such as activated carbon, polymeric resins, industrial products, agricultural products and various organic adsorbents. Many adsorbents are subjected to modification to improve their properties and increase their adsorption capacity. The activated carbon needs to be modified with surfactants. Under acidic conditions, the rate of adsorption of hexavalent chromium is greater than 95%. The resins (chitosan, chitin), were found to have the ability to remove the hexavalent chromium of more than 98%. Industrial and agricultural waste is not considered to be valuable options because of low rates of adsorption. Instead, the organic adsorbents are considered by researchers to be remarkable adsorbent materials, which achieve adsorption rates of 90% from the aqueous environment.

In addition, numerous experimental studies use low cost minerals removals such as aluminosilicate minerals (bentonite, vermiculite) and zeolites for the removal of chromate anions. These minerals generate high capture rates after suitable modification with organic surfactants such as HDTMA-Br. The main mechanism to modify the mineral with organic compounds is ion exchange by alternating two ions of opposite charge. The ion exchange is carried out in two phases, the liquid and solid phase.

Apart from modifying the mineral with organic compounds, studies have presented efforts to modify them with ferrous and zero valent iron. The process takes place in two stages. First the reduction of Cr (VI) to Cr (III) and then the precipitation of the Cr (III) and Fe (III) in the form of hydroxides of either or a mixture of hydroxides of Cr (III) / Fe (III).

Concluding for the selection of appropriate methods must be taken into consideration several factors such as the initial concentration of the metal in the waste, the capital investment, operating costs, flexibility and reliability of the plant and the environmental impact.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ
ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

1.1. Εισαγωγή…….. 13
1.2. Χρώμιο και ενώσεις του χρωμίου..... 14
1.2.1 Ιστορικό……...……..... 14
1.2.2 Στοιχειακό / Μεταλλικό χρώμιο…….…….. 15
1.2.3 Οξειδωτικές καταστάσεις χρωμίου…….……..... 16
1.2.4 Σταθερά και Ραδιενεργά Ισότοπα…….…… 19
1.2.5 Βασικά χαρακτηριστικά των Ενώσεων χρωμίου…….…… 20
1.3 Χημεία χρωμίου..... 20
1.3.1 Τρισθενές χρώμιο……..... 23
1.3.2 Εξασθενές χρώμιο……...……..... 25
1.4 Το χρώμιο στο φυσικό περιβάλλον……...…… 27
1.4.1 Το Cr στα υδατικά συστήματα……...……..... 27
1.4.2 Το χρώμιο στα εδαφικά συστήματα……...……..... 29
1.4.3 Το χρώμιο στα ατμοσφαιρικά συστήματα…...…….. 31
1.5 Μεταφορά και τύχη του χρωμίου στο περιβάλλον……..... 33
1.6 Παραγωγή και χρήσεις χρωμίου……...…… 35
1.6.1 Ενώσεις εξασθενούς χρωμίου…...…… 37
1.7 Εκπομπές, Έκθεση και διασπορά χρωμίου……...…… 41
1.7.1 Εκπομπές χρωμίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση……...……. 44
1.8 Επιπτώσεις του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία……...…… 48
1.8.1 Βασικές έννοιες τοξικολογίας……...…… 48
1.8.2 Τοξικές επιδράσεις του εξασθενούς χρωμίου…...…… 48
1.8.3 Μηχανισμός καρκινογένεσης……...……. 49
1.8.4 Φωτοτοξικότητα……...……. 50
1.8.5 Εξασθενές χρώμιο στο πόσιμο νερό……...……..... 51
1.9 Ρυθμιστικό πλαίσιο – Ισχύουσα Νομοθεσία…...……..... 52
1.10 Βιβλιογραφία……..... 62

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

2.1 Εισαγωγή……. 64
2.2 Μέθοδοι χημικής καταβύθισης……..... 68
2.2.1 Κροκίδωση – Θρόμβωση…..…… 69
2.2.2 Αποσκλήρυνση με υδροξείδιο του ασβεστίου……..... 69
2.3 Διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες…… 69
2.3.1 Υπερδιήθηση……...…..... 75
2.3.2 Αντίστροφη ώσμωση……..... 76
2.3.3 Νανοδιήθηση…… 77
2.3.4 Διεργασίες μεμβρανών με επιφανειακά δραστικές ουσίες……..... 77

2.3.5 Ηλεκτροδιάλυση…… 80
2.4 Αναγωγή Cr(VI) με Χημικές, Ηλεκτροχημικές και Βιολογικές Μεθόδους…… 81
2.4.1 Συμβατικές μέθοδοι……... 81
2.4.2 Ηλεκτροχημική Κροκίδωση……..... 82
2.4.3 Φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI)……..... 85
2.4.4 Βιολογικές μέθοδοι αναγωγής του Cr(VI)……...……..... 87
2.5 Προσρόφηση-Ιοντοεναλλαγή……...…… 88
2.5.1 Εισαγωγικές Έννοιες…….. 88
2.5.2 Ισόθερμες προσρόφησης…… 91
2.5.3 Ιοντοεναλλαγή…… 97
2.6 Προσροφητικά υλικά…… 99
2.6.1 Ενεργός άνθρακας…….. 99
2.6.2 Πολυμερικές ρητίνες……. 101
2.6.3 Χαμηλού Κόστους Προσροφητικά Υλικά……..... 103
2.6.4 Βιορόφηση…… 105
2.7 Αξιολόγηση των μεθόδων απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου……..... 116

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΟΡΥΚΤΑ

3.1 Εισαγωγή……..... 125
3.2 Πυριτικά…… 125
3.3 Ζεόλιθοι…… 126
3.3.1 Γενικές πληροφορίες……..…….…..... 126
3.3.2 Κρυσταλλική Χημεία και δομή των ζεόλιθων…… 127
3.4 Μπετονίτης……... 128
3.5 Βερμικουλίτης……..... 129
3.6 Απομάκρυνση Cr(VI) με φυσικά ορυκτά τροποποιημένα με οργανικές ενώσεις…… 130
3.6.1 Εισαγωγικά στοιχεία…..…… 130
3.6.2 Μηχανισμοί τροποποίησης ορυκτών με HDTMA – Br και δέσμευσης χρωμικών ανιόντων……... 134
3.6.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση δέσμευσης χρωμικών με οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά…… 136
3.7 Απομάκρυνση Cr(VI) με φυσικά ορυκτά τροποποιημένα με Fe(II) και Fe^0…… 141
3.7.1 Εισαγωγικά στοιχεία…… 141
3.7.2 Προυποθέσεις και τάση οξειδοαναγωγής…… 144
3.7.3 Είδη και μορφές ZVI που χρησιμοποιείται προς αναγωγή του Cr(VI)……... 145
3.7.4 Ανάλυση μηχανισμού αναγωγής Cr(VI) με Fe^0……..... 146
3.7.5 Βιβλιογραφική ανασκόπηση δέσμευσης χρωμικών με φυσικά ορυκτά τροποποιημένα με σίδηρο μηδενικού σθένους (Fe^0 -ZVI)……. 149
3.7.6 Ειδικές περιπτώσεις διάβρωσης σιδήρου…… 151
3.8 Τεχνολογία PRB……... 152
3.9 Σύγκριση τεχνολογιών – Συμπεράσματα……. 153

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1 Γενικά συμπεράσματα……..... 163

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1 Ιδιότητες Στοιχειακού Χρωμίου…..…… 16
Πίνακας 1.2 Οι οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου και παραδείγματα ενώσεων…….. 17
Πίνακας 1.3 Ισότοπα και χρόνος ημιζωής…….. 19
Πίνακας 1.4 Ευρωπαϊκές χώρες με τις κυριότερες άμεσες ή έμμεσες εκπομπές εκπομπές χρωμίου στα ύδατα……..... 44
Πίνακας 1.5 Κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται άμεσα ή έμμεσα χρώμιο στα ύδατα…….. 45
Πίνακας 1.6 Ευρωπαϊκές χώρες με τις κυριότερες εκπομπές χρωμίου στην ατμόσφαιρα……..... 47
Πίνακας 1.7 Κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται χρώμιο στην ατμόσφαιρα……..... 47
Πίνακας 1.8 Οριακές τιμές που ισχύουν στην Ελλάδα…..…… 59
Πίνακας 1.9 Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ)….…… 61
Πίνακας 2.1 Απομάκρυνση Cr (VI) με διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες……. 79
Πίνακας 2.2 Ηλεκτροκροκίδωση για την αναγωγή εξασθενούς χρωμίου……..... 84
Πίνακας 2.3 Φυσική και Χημική ρόφηση…….. 89
Πίνακας 2.4 Η ταξινόμηση των πόρων σύμφωνα με το μέγεθός τους…….. 90
Πίνακας 2.5 Βιομηχανικά παραπροιόντα …… 104
Πίνακας 2.6 Βιολογικά προσροφητικά……..... 106
Πίνακας 2.7 Αγροτικά παραπροιόντα……..... 111
Πίνακας 2.8 Άλλα προσροφητικά…… 114
Πίνακας 2.9 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα προσροφητικών…… 117
Πίνακας 3.1 Μέση σύσταση του γήινου φλοιού της Γης σε περιεκτικότητα % κ.β…….. 125
Πίνακας 3.2 Οργανικές κατιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ως τροποποιητές του φορτίου επιφανείας των φυσικών ορυκτών……..... 132
Πίνακας 3.3 Οργανικές ενώσεις που δεσμεύονται μέσω επιφανειοδραστικά τροποποιημένων ορυκτών……... 133
Πίνακας 3.4 Συνήθεις οργανικοί ρυπαντές οι οποίοι δύνανται να μετασχηματισθούν με νανοσωματίδια σιδήρου (nanoscale iron particles)…….. 143

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.2.1 Μεταλλικό χρώμιο……... 18
Σχήμα 1.2.2 Κροκοίτης $PbCrO_4$……... 18
Σχήμα 1.3.1 Διάγραμμα Frost για τα χημικά είδη του χρωμίου (Cr) σε όξινο διάλυμα.……..... 21
Σχήμα 1.3.2 Εξάρτηση του οξειδωτικού δυναμικού του Cr(VI) από το pH …...……... 22
Σχήμα 1.3.3 Διάγραμμα Pourbaix Cr σε σε αραιό υδατικό διάλυμα 10^{-6}M σε Cr, παρουσία αέρα και απουσία οποιουδήποτε συμπλοκοποιητικού μέσου, εκτός από το OH^- ή H_2O.…… 23
Σχήμα 1.3.4 Από αριστερά προς τα δεξιά χρωμικό (CrO_4^{2-}), διχρωμικό ($Cr_2O_7^-$) και υδροχρωμικό ανιόν…….…..... 25
Σχήμα 1.3.5 Διάγραμμα κατανομής των χημικών μορφών του εξασθενούς χρωμίου σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-6} M σε Cr(VI) και σε τιμές pH 1 – 14……... 26
Σχήμα 1.4.1 Ο Οξειδοαναγωγικός κύκλος του χρωμίου……... 31
Σχήμα 1.6.1 Δείγμα χρωμίτη, $Fe(Mg)Cr_2O_4$ (ορυκτό τρισθενούς χρωμίου)……..... 36
Σχήμα 1.6.2 Χρωμικό κάλιο (K_2CrO_4)……. 39
Σχήμα 1.6.3 Διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$).……. 39
Σχήμα 1.6.4 Τριοξείδιο του χρωμίου ή χρωμικός ανυδρίτης (CrO_3)……..... 40
Σχήμα 1.6.5 Χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2).…….. 41
Σχήμα 1.7.1 Εκτιμάται ότι σε περίπου 80 διαφορετικές επαγγελματικές κατηγορίες, οι εργαζόμενοι εκτίθενται στο εξασθενές χρώμιο……... 42
Σχήμα 1.7.2 Ανθρωπογενείς πηγές χρωμίου στο περιβάλλον….……. 43
Σχήμα 1.7.3 Ποσοστό % άμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στα ύδατα ανά δραστηριότητα……... 46
Σχήμα 1.7.4 Ποσοστό % έμμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στα ύδατα ανά δραστηριότητα…… 46
Σχήμα 1.8.1 Απορρόφηση Cr(VI) από το ριζικό σύστημα και μετατροπή /αποθήκευση Cr(III)…….. 50
Σχήμα 2.1.1 Κατανομή ανόργανων χημικών ειδών Cr(III) σε συνάρτηση με το pH (υπολογισμοί με χρήση μοντέλου χημικής ισορροπίας όταν το διάλυμα βρίσκεται σε ισορροπία με στερεό $Cr(OH)_{3(s)}$……..... 64
Σχήμα 2.1.2 Διάγραμμα E- pH του χρωμίου……..... 65
Σχήμα 2.1.3 Διάγραμμα διαλυτότητας τρισθενούς χρωμίου σε ισορροπία με στερεό $Cr(OH)_{3(s)}$ στους 25^0C…….. 65
Σχήμα 2.1.4 Σχετική κατανομή χημικών μορφών Cr(VI) σε υδατικό σύστημα σε συνάρτηση με το pH και τη συγκέντρωση Cr(VI)……... 66
Σχήμα 2.3.1 Ααπλοποιημένο διάγραμμα λειτουργίας μεμβρανών…….. 70
Σχήμα 2.3.2 Σχηματική αναπαράσταση των τεσσάρων βασικών διεργασιών μεμβρανών……..... 72
Σχήμα 2.3.3 Μεμβράνες υγρού γαλακτώματος (Emulsion Liquid Membranes, ELM)…….. 73
Σχήμα 2.3.4 Υποστηριγμένες υγρές μεμβράνες (Supported Liquid Membranes,

SLM)……..... 74
Σχήμα 2.3.5 Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού μεταφοράς του Cr(VI), μέσω μεμβράνης υγρού γαλακτώματος (liquid surfactant membrane - LSM)…….. 75
Σχήμα 2.3.6 Σχηματική παράσταση φαινομένου ώσμωσης και αντίστροφης ώσμωσης…….. 76
Σχήμα 2.3.7 Αρχή λειτουργίας της ηλεκτροδιάλυσης. AM:Μεμβράνη διέλευσης ανιόντων.CM:Μεμβράνη διέλευσης κατιόντων……... 80
Σχήμα 2.3.8 Εικονική απεικόνιση του φαινομένου της φωτοκατάλυσης…… 85
Σχήμα 2.5.1 Πρότυπα διαγράμματα ισόθερμων ρόφησης αερίων……... 92
Σχήμα 3.1 Απεικόνιση των τριών διαφορετικών μηχανισμών χημικής δέσμευσης μέσω του επιφανειοδραστικά τροποποιημένου ορυκτού……... 138
Σχήμα 3.2 Απεικόνιση του μοντέλου κελύφους-πυρήνα των νανοσωματιδίων του σιδήρου (zero-valent iron nanoparticles)…….. 142

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1
ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

1.1 Εισαγωγή

Το χρώμιο είναι ένα μέταλλο που χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλές χημικές και μεταλλουργικές βιομηχανίες. Με την προσθήκη χρωμίου σε μεταλλικά κράματα αυξάνεται η αντοχή των μετάλλων στην οξείδωση και τη διάβρωση. Το χρώμιο χρησιμοποιείται, κυρίως, στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα, στην παραγωγή μη σιδηρούχων κραμάτων για επικαλύψεις μεταλλικών επιφανειών (ηλεκτροστατική βαφή), στην παραγωγή χρωστικών, στη βυρσοδεψία για την κατεργασία δερμάτων, στην παραγωγή καταλυτών, στην επεξεργασία μεταλλικών επιφανειών, στη βιομηχανία του τσιμέντου και σε πυρίμαχα υλικά [1].

Το χρώμιο εμφανίζεται σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις. Από αυτές το εξασθενές χρώμιο έχει χαρακτηριστεί ως πιθανό καρκινογόνο και δυνητικός ρυπαντής του εδάφους και των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων. 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 και έχει αποτελέσει αντικείμενο ερευνητικών μελετών, ρυθμιστικών διατάξεων και νομικών διαμαχών [1].

Λόγω των ποικίλων βιομηχανικών εφαρμογών του, η ρύπανση των εδαφών και των υδάτων με χρώμιο αποτελεί πλέον σημαντικό πρόβλημα παγκοσμίως. Για περισσότερο από έναν αιώνα, στο βιομηχανικό περιβάλλον χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες ενώσεων εξασθενούς χρωμίου και έχει διαπιστωθεί ότι λόγω της μη ορθολογικής διαχείρισης (διαρροές, πλύσιμο και άδειασμα δεξαμενών, απορρίψεις στο έδαφος κλπ) έχουν ρυπανθεί εδάφη και υπόγεια ύδατα.

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

Το χρώμιο εισέρχεται επίσης στον ανθρώπινο οργανισμό με τη διαδικασία της εισπνοής. Όμως, ο συγκεκριμένος τρόπος έκθεσης συνδέεται με βιομηχανικές διεργασίες και πρακτικές (συγκόλληση, κοπή, θέρμανση κραμάτων χρωμίου κλπ), οι οποίες δημιουργούν ατμούς και αιωρούμενα σωματίδια εξασθενούς χρωμίου και όχι με το εξασθενές χρώμιο των υδάτων και των εδαφών.

Η οριοθέτηση, αξιολόγηση και αποκατάσταση ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο περιοχών είναι ένα εξαιρετικά σύνθετο πρόβλημα με οικονομικές και κοινωνικές διαστάσεις. Σχετικά με την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και την εξυγίανση υπόγειων υδροφόρων οριζόντων, έχουν αναπτυχθεί τεχνολογίες οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν σε in situ (απευθείας εφαρμογή στην περιοχή) και σε ex situ (άντληση και επεξεργασία). Έτσι η πρόληψη παρέχει τη μεγαλύτερη αξία μείωσης του κινδύνου έκθεσης σε εξασθενές χρώμιο Cr (VI) [1].

Με βάση τις ενδείξεις και τις πρόσφατες επιστημονικές έρευνες κρίνεται ως αναγκαία η αξιολόγηση και η εξέταση όλων των στοιχείων τα οποία σχετίζονται με την παρουσία του χρωμίου στο πόσιμο νερό, έτσι ώστε να γίνει αναθεώρηση της ισχύουσας νομοθεσίας με ακόλουθη θέσπιση αυτόνομων ορίων για το εξασθενές χρώμιο, τα οποία θα εξασφαλίσουν την προστασία της ανθρώπινης υγείας [2].

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζονται αναλυτικά τα κύρια χαρακτηριστικά και ζητήματα που συνδέονται με το χρώμιο. Αναλυτικότερα, εξετάζονται, η χημεία των ενώσεων του χρωμίου, η παραγωγή και οι χρήσεις του, οι πηγές ρύπανσης, η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον, η μεταφορά και η τύχη του χρωμίου στο περιβάλλον, η τοξικότητά του, οι επιπτώσεις του στην ανθρώπινη υγεία και η ισχύουσα για το χρώμιο νομοθεσία.

1.2 Χρώμιο και Ενώσεις του Χρωμίου

1.2.1 Ιστορικό

Σύμφωνα με ευρήματα αρχαιολόγων στην Κίνα (Δυναστεία Qin) τα οποία χρονολογούνται γύρω στα τέλη του 3^{ου} αιώνα π.Χ., οξείδια του χρωμίου χρησιμοποιήθηκαν από τους Κινέζους στα όπλα τους ως υλικό επικάλυψης με σκοπό την αύξηση της αντοχής. Παρόλο που τα αντικείμενα αυτά παρέμειναν θαμμένα για παραπάνω από 2000 χρόνια, δεν υπήρχαν σημάδια διάβρωσης λόγω της επικάλυψης του μπρούντζου με χρώμιο [3].

Στην Ευρώπη, οι πρώτες αναφορές στο χρώμιο εμφανίζονται τον 18ο αιώνα. Το 1761, ο Johann Gottlob Lehmann ανακάλυψε ένα πορτοκαλί-κόκκινο ορυκτό στα ορυχεία Beresof στα Ουράλια Όρη το οποίο το ονόμασε «κόκκινος μόλυβδος της Σιβηρίας». Αν και αναγνωρίστηκε λανθασμένα, ως ένωση μολύβδου με βασικά συστατικά το σελήνιο και τον σίδηρο, το μετάλλευμα ήταν κροκοίτης, δηλαδή χρωμικός μόλυβδος, με χημικό τύπο $PbCrO_4$ [1].

Το 1770, ο Peter Simon Pallas επισκέφθηκε την ίδια τοποθεσία με τον Lehmann και ανακάλυψε πως από το σπάνιο αυτό ορυκτό μπορούσε να παρασκευαστεί με κονιορτοποίηση μια φωτεινή χρωστική. Η χρήση του «κόκκινου μολύβδου της Σιβηρίας» ως χρωστική ουσία αναπτύχθηκε ραγδαία.

Το 1797, ο Louis Nicolas Vauquelin έλαβε δείγματα μεταλλεύματος κροκοίτη από τα οποία απομόνωσε ένα οξείδιο αγνώστου μετάλλου έπειτα από ανάμειξη κροκοίτη με υδροχλωρικό οξύ. Το 1798, ο Vauquelin κατάφερε να απομονώσει το μεταλλικό χρώμιο, με θέρμανση του οξειδίου (Cr_2O_3)του χρωμίου με ξυλάνθρακα (χημική αναγωγή). Το νέο αυτό στοιχείο το ονόμασε chromium από την ελληνική λέξη «χρώμα» επειδή οι ενώσεις του έχουν λαμπερά και διαφορετικά χρώματα. Επίσης, ο Vauquelin συνέδεσε το χρώμα πολύτιμων λίθων με το χρώμιο και εντόπισε ίχνη χρωμίου σε πολύτιμους λίθους, όπως το ρουμπίνι και το σμαράγδι.

Λίγα χρόνια αργότερα ο Γερμανός χημικός Tassaert ανακάλυψε ότι το χρώμιο υπάρχει και σε ένα άλλο μετάλλευμα, το οποίο σήμερα είναι γνωστό ως χρωμίτης, $FeCr_2O_4$.

Κατά τη διάρκεια του 1800, το χρώμιο χρησιμοποιήθηκε κυρίως ως συστατικό παρασκευής χρωμάτων. Αρχικά, ο κροκοίτης από τη Ρωσία ήταν η κύρια πηγή. Το 1827 όμως, ένα μεγαλύτερο απόθεμα χρωμίτη ανακαλύφθηκε στην πολιτεία του Μέριλαντ, στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής. Έτσι, οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής αναδείχθηκαν ως ο μεγαλύτερος παραγωγός προϊόντων χρωμίου έως το 1848, όπου μεγάλα αποθέματα χρωμίου, βρέθηκαν κοντά στην Προύσα της Τουρκίας. Το 1906 άρχισε η εξόρυξη $FeCr_2O_4$ στην Ινδία και στη Νότιο Αφρική. Παρόλο που αρχικά οι ενώσεις του χρωμίου χρησιμοποιήθηκαν ως χρωστικές, το χρώμιο βρήκε εφαρμογή στη βυρσοδεψία και στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών. Το 1865, το χρώμιο βρήκε εφαρμογή στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα, όμως η χρήση του σε μεγάλη κλίμακα για αυτόν το σκοπό έλαβε χώρα στις αρχές του 1900. Από το 1920, αναπτύχθηκαν οι διεργασίες επιμεταλλώσεων και ηλεκτραπόθεσης και το χρώμιο βρίσκει πλέον ευρεία εφαρμογή στις διεργασίες αυτές [1].

Σήμερα, τα μεταλλικά κράματα χρωμίου αντιπροσωπεύουν το 85% της χρήσης του. Το υπόλοιπο χρησιμοποιείται στη χημική βιομηχανία και στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών [3].

1.2.2 Στοιχειακό / Μεταλλικό Χρώμιο (Elemental/Metallic Chromium)

Το χρώμιο είναι χημικό στοιχείο μετάπτωσης με σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό 24. Βρίσκεται στην ομάδα 6B του περιοδικού πίνακα. Σε κανονικές συνθήκες ($20^oC–25^oC$), το μεταλλικό χρώμιο είναι ένα στοιχειακό μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης, άοσμο, σκληρό, με χρώμα γκρι του ατσαλιού. Το χρώμιο με στίλβωση δίνει μια όμορφη μεταλλική λάμψη. Γι' αυτό το λόγο και χρησιμοποιείται στη βιομηχανία προς παρασκευή εντυπωσιακών μεταλλικών αντικειμένων. Οι ενώσεις του είναι συνήθως τοξικές. Τα χαρακτηριστικά του στοιχειακού χρωμίου περιλαμβάνονται στον Πίνακα 1.1 [4].

Επίσης, είναι αξιοσημείωτο για τις μαγνητικές του ιδιότητες: είναι το μόνο στερεό στοιχείο μετάπτωσης που μπορεί, όταν βρίσκεται στη φύση ελεύθερο, να μην έλκεται μαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου (ή χαμηλότερη). Πάνω από τους 38^oC, το χρώμιο έρχεται σε παραμαγνητική κατάσταση [3].

Πίνακας 1.1 Ιδιότητες Στοιχειακού Χρωμίου [4]

1.2.3 Οξειδωτικές Καταστάσεις Χρωμίου (Oxidation States)

Γενικές		**Φυσικές**	
Όνομα	Χρώμιο	Φάση	στερεή
Σύμβολο	Cr	Πυκνότητα (στους 20°C)	7.19 g/cm^{3}
Μαζικός αριθμός	52	Πυκνότητα υγρού (στο σημείο τήξης)	6.3 g/cm^{3}
Ατομικός αριθμός	24	Σημείο τήξης	2180 K, 1907 ^{o}C
Κατηγορία στοιχείου	Στοιχείο	Ατομική ακτίνα	0.185 nm
Ομάδα, Περίοδος, Τομέας	6,4,d	Ομοιοπολική ακτίνα	0.118 nm
Ατομικό Βάρος	51.996g/mol	Ακτίνα Van der Waals	0.127 nm
		Ακτίνα ιονισμού	0.0623 nm
		Ατομικός όγκος	7.23 cm^{3}/mol
Ηλεκτρικές		**Θερμικές**	
Αριθμοί οξείδωσης	6,5,4,3,2,1,-1,-2	Σημείο βρασμού	2944 K, 2671 ^{o}C, 4840 ^{o}F
Ισότοπα	26	Θερμότητα τήξης	21,0 kJ/mol
Ηλεκτραρνητικότητα (κλίμακα Pauling)	1.66	θερμότητα εξάτμησης	339.5 kJ/mol
Απόλυτη Ηλεκτραρνητικότητα (ev)	3.72	ειδική θερμοχωρητικότητα (25°C)	23.35 kJ/mol
Δυναμικό (V)	-0,71		
Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση	[Ar] 3d^{5} 4s^{1}		
Ηλεκτρόνια ανά στοιβάδα	2,8,13,1		
Ενέργειες Ιονισμού	1^{ου}: 652.9 kJ/mol , 2^{ου}: 1590.6 kJ/mol, 3^{ου} :2987 kJ/mol		

Τα στοιχεία μετάπτωσης εμφανίζονται σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις. Το χρώμιο έχει αριθμούς οξείδωσης από -2 μέχρι +6 (Πίνακας 1.2).

Πίνακας 1.2 Οι οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου και παραδείγματα ενώσεων [4]

Οξειδωτική κατάσταση	Παράδειγμα ένωσης Ονοματολογία	Χημικός τύπος
-2	Καρβονύλιο του χρωμικού(-II) νατρίου	$Na_2[Cr(CO)_5]$
-1	Καρβονύλιο του χρωμικού(-I) νατρίου	$Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$
0	Στοιχειακό χρώμιο Καρβονύλιο του χρωμίου (0)	Cr^0 $Cr(CO)_6$
+1	Διπυριδινικό χρώμιο (=L)	$[Cr(L)_3]$
+2	Οξείδιο του χρωμίου (II) Φθοριούχο χρώμιο (II) Χλωριούχο χρώμιο (II) Θειούχο χρώμιο (II)	CrO CrF_2 $CrCl_2$ CrS
+3	Οξείδιο του χρωμίου (III) Φθοριούχο χρώμιο (III) Χλωριούχο χρώμιο (III) Υδροξείδιο του χρωμίου (III)	Cr_2O_3 CrF_2 $CrCl_2$ $Cr(OH)_3$
+4	Οξείδιο του χρωμίου (IV) Φθοριούχο χρώμιο (IV)	CrO_2 CrF_4
+5	Χρωμικό βάριο Πένταφθοριούχο χρώμιο	$Ba_3(CrO_4)_2$ CrF_5
+6	Χρωμικό βάριο Χρωμικό ανιόν Διχρωμικό νάτριο Διχρωμικό ανιόν	$BaCrO_4$ CrO_4^{-2} $Na_2Cr_2O_7$ $Cr_2O_7^{2-}$

Οι διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις παίζουν σημαντικό ρόλο όταν πρόκειται να προσδιοριστούν ποιες ενώσεις χρωμίου που σχηματίζονται στο περιβάλλον. Το χρώμιο εμφανίζεται με αριθμούς οξείδωσης -2, -1, 0, +1 σε συνθετικές οργανικές ενώσεις χρωμίου, όπως καρβονύλια, διπυριδίνες χρωμίου και οργανομεταλλικά σύμπλοκα. Στο φυσικό περιβάλλον, το χρώμιο εμφανίζεται σε τρεις οξειδωτικές καταστάσεις και αυτές είναι:

Cr (0) στο μεταλλικό και φυσικό χρώμιο
Cr (III) κυρίως σε ενώσεις χρωμίου (Cr^{3+})
Cr (VI) σε χρωμικές (CrO_4^{-2}) και διχρωμικές ($Cr_2O_7^{2-}$) ενώσεις

Το στοιχειακό χρώμιο Cr (0) σπανίως συναντάται στη φύση, αλλά υπάρχουν αναφορές ότι είναι δυνατό να συμβεί (εγκλείσματα μεταλλικού χρωμίου σε μετεωρίτες, διαμάντια).

Σχήμα 1.2.1 *Μεταλλικό χρώμιο* [5]

Το τρισθενές χρώμιο είναι η πλέον σταθερή μορφή χρωμίου στη φύση με κυριότερο ορυκτό, τον χρωμίτη $Fe(Mg)Cr_2O_4$, που αποτελεί και το βασικό μετάλλευμα χρωμίου. Το τρισθενές χρώμιο είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο διατροφής του ανθρώπου για την ενεργοποίηση της ινσουλίνης. Το εξασθενές χρώμιο απαντά σε σπάνια ορυκτά, από τα οποία το γνωστότερο είναι ο κροκοίτης, με χημικό τύπο $PbCrO_4$ (χρωμικός μόλυβδος). Γενικότερα, όμως η ύπαρξη εξασθενούς χρωμίου στη φύση είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας. [5]

Σχήμα 1.2.2 *Κροκοίτης $PbCrO_4$* [5]

1.2.4 Σταθερά και Ραδιενεργά Ισότοπα (Stable and Radioactive Isotopes)

Έως σήμερα υπάρχουν 26 γνωστά ισότοπα χρωμίου (Πίνακας 1.3) εκ των οποίων τα τρία είναι σταθερά ισότοπα το^{52}Cr,^{53}Cr και το ^{54}Cr με το πρώτο από τα τρία να υπερισχύει σε ποσοστό ισοτοπικής αναλογίας από τα άλλα δύο (83,789%). Το δεύτερο έχει ποσοστό ισοτοπικής αναλογίας 9.509%, το τρίτο έχει ποσοστό ισοτοπικής αναλογίας 2.465%. Η ισοτοπική αναλογία των σταθερών ισοτόπων του χρωμίου μπορεί να μεταβληθεί. Δηλαδή ένα ισότοπο μπορεί να εμπλουτισθεί σε σχέση με την σταθερά που αντιπροσωπεύει την φυσική του αφθονία. Υπάρχουν πολλές περιβαλλοντικές και γεωλογικές διεργασίες που ελέγχουν την κλασμάτωση των ισοτόπων του χρωμίου, όπως οι αντιδράσεις εναλλαγής των ισοτόπων, η προσρόφηση και η εκρόφηση, η εξάτμιση, η συμπύκνωση, η τήξη και η κρυστάλλωση. Από τα ραδιενεργά, το ^{50}Cr έχει διάρκεια ημιζωής παραπάνω από $1,8 \cdot 10^{17}$ χρόνια και μπορεί να θεωρηθεί σχεδόν σταθερό. Το ^{51}Cr έχει διάρκεια ημιζωής: 27,7 μέρες και όλα τα υπόλοιπα ισότοπα έχουν διάρκεια ημιζωής μικρότερη από 24 ώρες και η πλειοψηφία αυτών να έχει διάρκεια ημιζωής μικρότερη του ενός δευτερόλεπτου [4].

Πίνακας 1.3 Τα ισότοπα του χρωμίου και ο χρόνος ημιζωής [4]

Ισότοπα Cr	Χρόνος ημιζωής ($t_{1/2}$)
42	-
43	0.21 s
43 (meta state)	0.21 s
43 (meta state 0.00 MeV)	0.21 s
44	0.53 s
45	0.05 s
46	0.26 s
47	0.51 s
48	21.56 h
49	42.3 min
50	$1,8 * 10^{17}$ χρόνια (Σχετικά σταθερό)
51	27,7025 μέρες
52	σταθερό
53	σταθερό
54	Σταθερό
55	3,497 min
56	5.94 min
57	21.1 s
58	7.0 s
59	0.74 s
60	0.57 s
61	0.27 s
62	0.19 s
63	0.19 s
64	0.11 s
65	-
66	-
67	-

1.2.5 Βασικά Χαρακτηριστικά των Ενώσεων Χρωμίου (Characteristics of Chromium Compounds)

Οι περισσότερες ενώσεις χρωμίου χαρακτηρίζονται από έντονα χρώματα. Το χρώμιο μπορεί να εμφανισθεί σε διάφορες ενώσεις με αριθμούς οξείδωσης από -2 έως +6. Ωστόσο οι πιο συνήθεις είναι οι ενώσεις του δισθενούς χρωμίου Cr(II) (ισχυρά αναγωγικές, ασταθείς παρουσία οξυγόνου), του τρισθενούς χρωμίου Cr(III) (οι πλέον σταθερές ενώσεις του χρωμίου) και του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) (χρωμικά και διχρωμικά άλατα: σταθερές ενώσεις και σχετικώς ισχυρά οξειδωτικά). Τα χρώματα των ενώσεων του χρωμίου και των διαλυμάτων τους ουσιαστικά καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα: από το ιώδες (άλατα του Cr (III) έως το βαθύ κόκκινο (ορισμένες ενώσεις του Cr(VI)).

Το χρώμιο μπορεί να σχηματίσει ενώσεις με μια ποικιλία αμετάλλων (οξυγόνο, φθόριο, χλώριο κ.ά) και με πολυατομικά ανιόντα (π.χ. νιτρικά, θειικά) σχηματίζοντας σχετικά σταθερές, διαλυτές και αδιάλυτες ενώσεις. Οι πιο συνήθεις είναι οι ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου, όπως το τριβρωμιούχο χρώμιο (αδιάλυτο στο νερό), το νιτρικό χρώμιο (διαλυτό στο νερό), το υδροξείδιο του χρωμίου (αδιάλυτο στο νερό) και το οξείδιο του χρωμίου (αδιάλυτο στο νερό). Στη χημική βιομηχανία, οι περισσότερες ενώσεις χρωμίου παράγονται από το διχρωμικό νάτριο που αποτελεί και την κύρια πρώτη ύλη. Τα χημικά τα οποία παρασκευάζονται από διχρωμικό νάτριο, περιλαμβάνουν το χρωμικό οξύ, το οξείδιο του χρωμίου και το διχρωμικό κάλιο. [4]

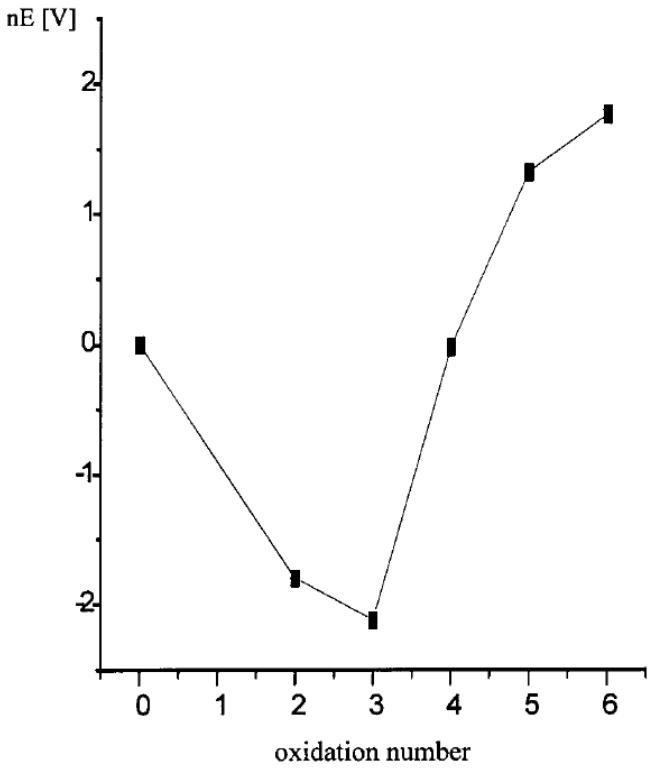
Όλες οι ενώσεις χρωμίου είναι σημαντικά πυκνότερες από το νερό με ειδικό βάρος που κυμαίνεται από 1.77 (για το ένυδρο θειικό χρώμιο) έως 6.10 (για το σεληνιούχο χρώμιο (II)). Επομένως, τα κορεσμένα πυκνά διαλύματα ενώσεων χρωμίου τείνουν να βυθίζονται στη στήλη των υπογείων υδάτων.

1.3 Χημεία Χρωμίου

Όπως έχει αναφερθεί το χρώμιο έχει αριθμούς οξείδωσης από -2 έως +6. Στο περιβάλλον, το χρώμιο απαντά μόνο σε δυο σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις, την τρισθενή και την εξασθενή μορφή. Από τις διάφορες καταστάσεις οξείδωσης του χρωμίου, το Cr (III) είναι το σταθερότερο (Σχήμα 1.3.1) και για τη μετατροπή του σε χαμηλότερες ή υψηλότερες καταστάσεις οξείδωσης απαιτείται σημαντική ενέργεια. [6]

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

Το Cr (VI) σε όξινα διαλύματα παρουσιάζει ένα πολύ υψηλό θετικό οξειδοαναγωγικό δυναμικό (E^0 ανάμεσα στο 1.33 και 1.38 Volt, Σχήμα 1.3.1), γεγονός το οποίο δείχνει ότι είναι ισχυρό οξειδωτικό και ασταθές παρουσία των δοτών ηλεκτρονίων.



Σχήμα 1.3.1 *Διάγραμμα Frost για τα χημικά είδη του χρωμίου (Cr) σε όξινο διάλυμα* [6]

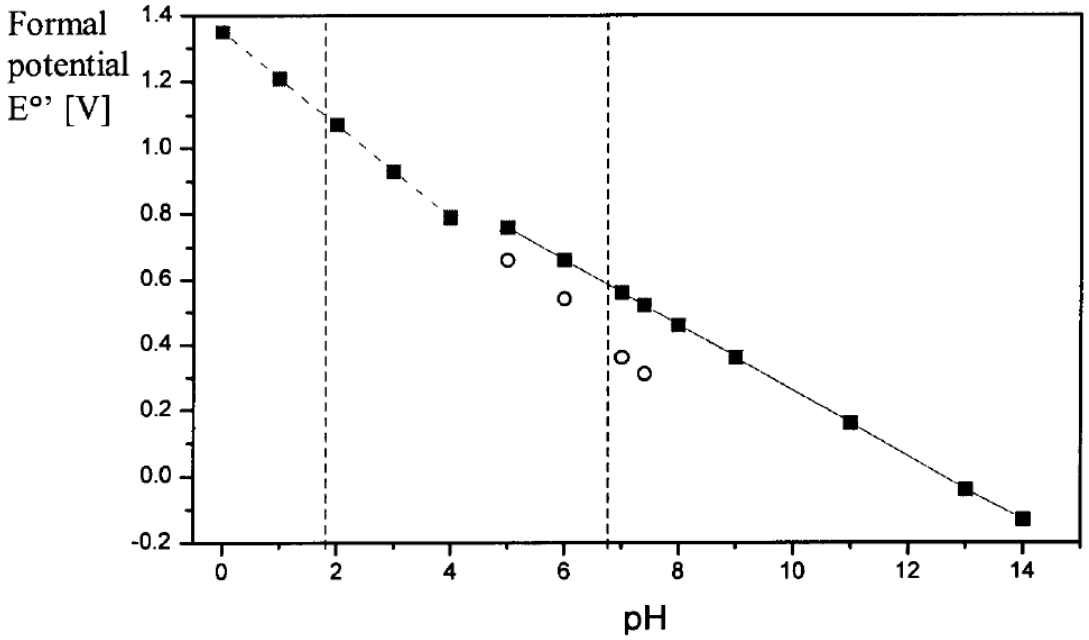
Επειδή η αναγωγή του $HCrO_4^-$ συνοδεύεται με κατανάλωση H^+ σύμφωνα με την αντίδραση (1), με τη μείωση της οξύτητας μειώνεται και το κανονικό δυναμικό όπως απεικονίζεται στο σχήμα 1.3.2

$$\mathbf{HCrO_4^- + 7H^+ + 3e^- \leftrightarrow Cr^{3+} + 4H_2O} \qquad (1)$$

Σε πιο αλκαλικά διαλύματα η αναγωγή των CrO^{4-} δημιουργεί OH^- σύμφωνα με την αντίδραση (2)

$$\mathbf{CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \leftrightarrow Cr(OH)_3 + 5\ OH^-} \qquad (2)$$

και οδηγεί στη μείωση του δυναμικού. Η κλίση της ευθεία του Ε συναρτήσει του pH είναι ίση με -0,13 όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3.2 και αποσταθεροποιείται η οξειδωτική κατάσταση του τρισθενούς χρωμίου ως προς την εξασθενή κατάσταση του χρωμίου. Στην πραγματικότητα, η κλίση της ευθείας του Ε συναρτήσει του pH, στις ελαφρώς όξινες και ελαφρώς αλκαλικές περιοχές, είναι εντονότερη από ότι προκύπτει από την εξίσωση (2) λόγω της παραγωγής των δι- και μόνο- υδροξο συμπλόκων, $Cr(OH)_2^+$ (aq) και $Cr(OH)^{2+}$ (aq) αντί του σχηματισμού $Cr(OH)_3$ (aq) (ανοικτοί κύκλοι του σχήματος 1.3.2, βλέπε επίσης σχήμα 1.3.3). [6]

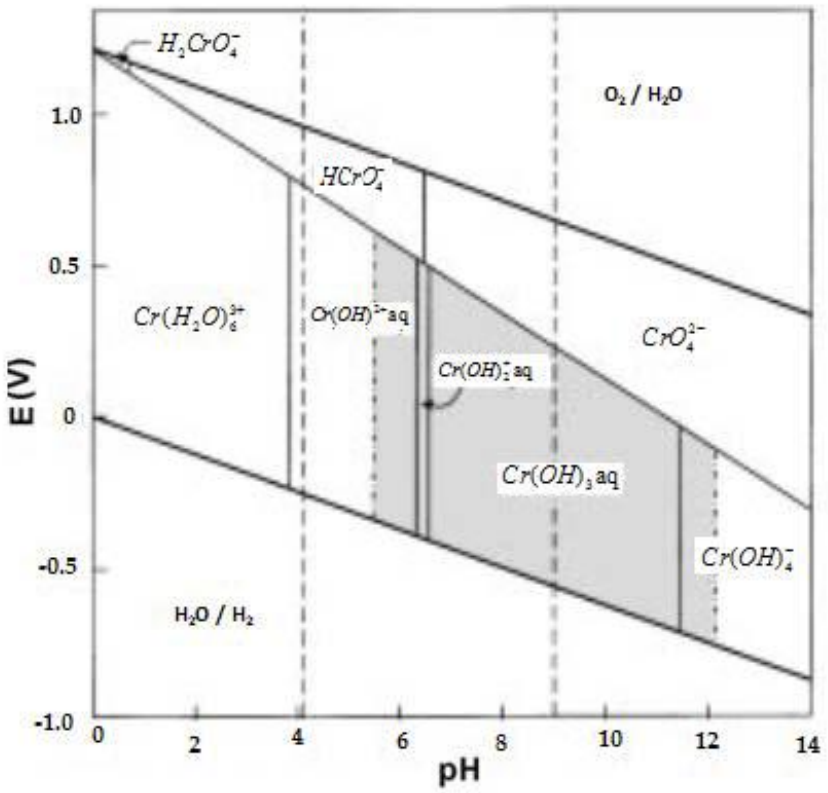


Σχήμα 1.3.2 *Εξάρτηση του οξειδωτικού δυναμικού του Cr(VI) από το pH όπως υπολογίζεται από την αντίδραση 1(διακεκομμένη γραμμή) και από την αντίδραση 2 (συνεχόμενη γραμμή). Οι ανοικτοί κύκλοι επεξηγούν την επίδραση της υδρόλυσης του* $Cr(OH)_3$ *που παράγει το* $(OH)_2^+$ *και το* $Cr(OH)^{2+}(aq)$*. Οι κάθετες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα όρια pH στα φυσικά νερά.*[6]

Εξετάζοντας την ισορροπία του τρισθενούς χρωμίου και του εξασθενούς χρωμίου σε αεριζόμενα διαλύματα, θα πρέπει να τονιστεί ο καθοριστικός ρόλος που διαδραματίζουν το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Η οξείδωση των ενώσεων του τρισθενούς χρωμίου σε ενώσεις εξασθενούς χρωμίου, είναι δύσκολη σε όξινο περιβάλλον απαιτώντας ισχυρά οξειδωτικά και εύκολη σε αλκαλικό περιβάλλον επιτελούμενη ακόμα και από τον ατμοσφαιρικό αέρα. [7]

Ωστόσο, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η δημιουργία συμπλόκων ενώσεων τρισθενούς χρωμίου και εξασθενούς χρωμίου και ο σχηματισμός πολυπυρηνικών συμπλόκων τόσο του Cr (III) όσο και του Cr (VI).

Η παρουσίαση των συνθηκών του pH και του δυναμικού οξείδωσης, σύμφωνα με τις οποίες κάθε χημικό είδος είναι θερμοδυναμικά σταθερό, γίνεται με τη βοήθεια του διαγράμματος Pourbaix. Το διάγραμμα Pourbaix για το χρώμιο σε αραιά υδατικά διαλύματα, παρουσία αέρα και απουσία οποιουδήποτε συμπλοκοποιητικού μέσου, εκτός από το OH^- ή H_2O, φαίνεται στο Σχήμα 1.3.3. Στα διαγράμματα Pourbaix δεν λαμβάνεται υπόψη η κινητική των αντιδράσεων και έτσι όταν το χρώμιο εισάγεται ή υπάρχει στο φυσικό περιβάλλον η πραγματική του χημική μορφή, μπορεί να εμφανίζεται διαφορετική από αυτή που παρουσιάζεται στο διάγραμμα.



Σχήμα 1.3.3. *Διάγραμμα Pourbaix Cr σε σε αραιό υδατικό διάλυμα $10^{-6}M$ σε Cr, παρουσία αέρα και απουσία οποιουδήποτε συμπλοκοποιητικού μέσου, εκτός από το OH^- ή H_2O. Οι κάθετες διακεκομένες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα όρια pH στα φυσικά νερά. Η γκρί περιοχή απεικονίζει την περιοχή σταθερότητας του στερεού $Cr(OH)_{3(s)}$* [8]

Ιδιαίτερα στα νερά, η επικρατούσα χημική μορφή εξαρτάται από το δυναμικό. Αυτές οι δυο διαφορετικές μορφές εμφανίζουν διαφορετικές ιδιότητες όπως φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, φορτίο, κινητικότητα στο περιβάλλον, χημική και βιοχημική συμπεριφορά, βιοδιαθεσιμότητα και τοξικότητα. Το εξασθενές χρώμιο είναι η πιο τοξική και κινητική μορφή και επικρατεί σε οξειδωτικό σε αντίθεση με το λιγότερο τοξικό τρισθενές χρώμιο που επικρατεί σε αναγωγικό περιβάλλον [8].

1.3.1. Τρισθενές χρώμιο Cr (III)

Η παρουσία του τρισθενούς χρωμίου, η συγκέντρωση και οι χημικές μορφές με τις οποίες εμφανίζεται σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον εξαρτώνται από διάφορες χημικές και φυσικές διεργασίες, όπως η υδρόλυση, ο σχηματισμός συμπλόκων, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και η προσρόφηση.

Απουσία συμπλοκοποιητικών παραγόντων (πλην του H_2O και OH^-), το Cr(III) εμφανίζεται ως $Cr(H_2O)_6^{3+}$, εξα – υδάτο χρώμιο 3^+ και ως προϊόντα της υδρόλυσης του [6].
Το $Cr(H_2O)_6^{3+}$ είναι ένα μετρίως ισχυρό οξύ (pK~4) και οι μη πρωτονισμένες μορφές του, οι οποίες συμβολίζονται χάριν απλότητας ως $CrOH^{2+}$ (aq), $Cr(OH)_2^+$(aq) και $Cr(OH)_3$(aq) κυριαρχούν διαδοχικά μεταξύ των τιμών pH 4 έως 10.

$$Cr\,(H_2O)_6^{3+} + H_2O \leftrightarrow Cr(OH)(H_2O)_5^{2+} + H_3O^+ \qquad (3)$$

$$Cr(OH)(H_2O)_5^{2+} + H_2O \leftrightarrow Cr(OH)_2(H_2O)_4^+ + H_3O^+ \qquad (4)$$

$$Cr(OH)_2(H_2O)_4^+ + H_2O \leftrightarrow Cr(OH)_3\,(aq) + H_3O^+ \qquad (5)$$

Το $Cr(OH)_3$ (υδροξείδιο του Cr (III)) είναι ελάχιστα διαλυτό στην περιοχή του pH από 5.5 ως 12 (ελάχιστο ανάμεσα σε pH 6.5 και 11.5) και η περιοχή αυτή συμπίπτει σε σημαντικό βαθμό με την περιοχή pH των φυσικών υδάτων. Κατά συνέπεια, τα ύδροξυ – σύμπλοκα $CrOH^{2+}$ (aq) $Cr(OH)^+_2$ (aq) αναμένονται να είναι οι κυρίαρχες μορφές του Cr(III) στο περιβάλλον.[8]

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

$$Cr(OH_3)\,(s) + 2\,H_2O \leftrightarrow Cr(OH)_4^- + H_3O^+ \qquad (6)$$

Στα πιο πυκνά διαλύματα Cr(III) (με συγκέντρωση, C $>10^{-6}$ M) μπορεί επίσης, να εμφανιστούν και τα πολυπυρηνικά προιόντα 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 σύνταξης = 6) οκταεδρικής δομής, όπως νερό, αμμωνία ουρία, αιθυλενοδιαμίνη και με φυσικές ή συνθετικές οργανικές ενώσεις. Τα σύμπλοκα που σχηματίζει το τρισθενές χρώμιο με υποκαταστάτες πλην του OH^-, όταν αυτοί είναι σε μορφή διακριτών μορίων ή ιόντων, αυξάνουν την διαλυτότητά του.

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

Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους Cr(VI)/Cr(III) είναι αρκετά υψηλό, έτσι ώστε δεν υπάρχουν πολλά οξειδωτικά στα φυσικά συστήματα που μπορούν να οξειδώσουν το Cr(III) σε Cr(VI). Η οξείδωση του Cr(III) από το διαλυμένο οξυγόνο σε κανονική

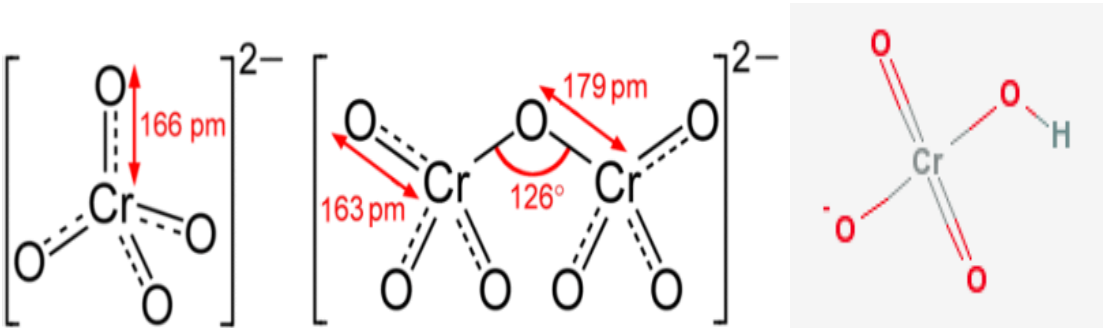
θερμοκρασία έχει αναφερθεί ως αμελητέα επειδή η ταχύτητα της αντίδρασης οξείδωσης είναι μικρή και το γεγονός αυτό επιτρέπει στο Cr(III) να συμμετέχει σε άλλες ταχύτερες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται ταυτόχρονα όπως η προσρόφηση ή ιζηματοποίηση.

Η παρουσία οξειδίων του μαγγανίου θεωρείται η αιτία οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου στα φυσικά περιβαλλοντικά συστήματα. Η αντίδραση της οξείδωσης περιλαμβάνει τρία στάδια:

(1) Προσρόφηση Cr(III) σε επιφανειακές θέσεις MnO_2
(2) Οξείδωση του Cr (III) σε Cr(VI) από Mn(IV)
(3) Εκρόφηση των προϊόντων της αντίδρασης Cr(VI) και Mn(II) [8]

1.3.2 Εξασθενές Χρώμιο

Το Cr(VI) απαντάται ως χρωμικό ανιόν $HCrO_4^-/CrO_4^{2-}$ ή ως διχρωμικό ανιόν $Cr_2O_7^-$ (Σχήμα 1.3.4)



Σχήμα 1.3.4 *(από αριστερά προς τα δεξία) χρωμικό (CrO_4^{2-}), διχρωμικό ($Cr_2O_7^-$) και υδροχρωμικό* ανιόν. [5], [9]

Οι μορφές αυτές είναι διαλυτές στο νερό και οι σχηματισμός κάθε μιας εξαρτάται από το pH και από την συνολική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Η εξάρτηση των μορφών αυτών από το pH φαίνεται στο Σχήμα 1.3.5.

Το H_2CrO_4 ανήκει στα ισχυρά οξέα και για pH > 1 επικρατούν οι μη πρωτονιωμένες μορφές:

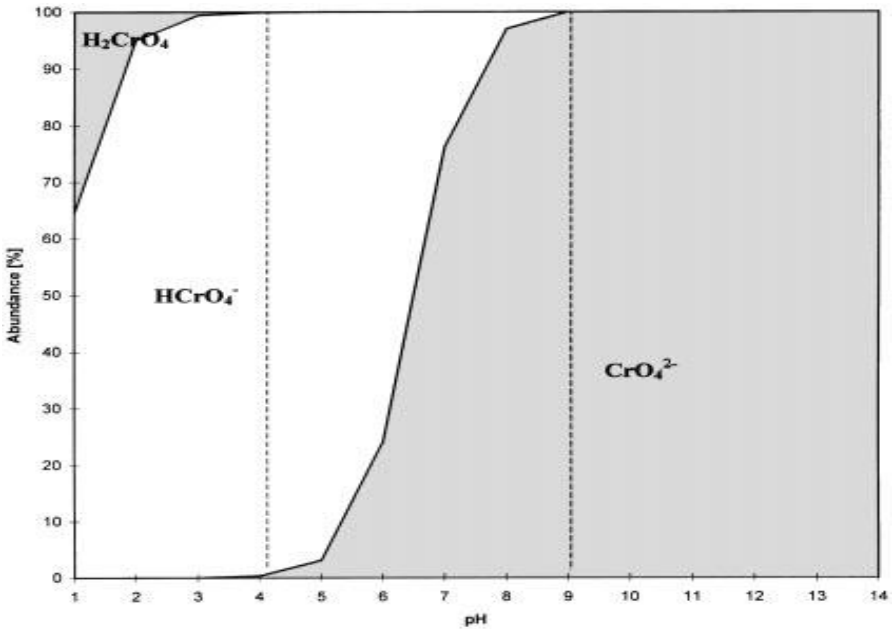
$$H_2CrO_4 \leftrightarrow H^+ + HCrO_4^- \qquad k_7 = 10^{-0.75} \qquad (7)$$

$$H_2CrO_4^- \leftrightarrow H^+ + CrO_4^{2-} \qquad k_8 = 10^{-6.45} \qquad (8)$$

Για τιμές pH μεγαλύτερες από 7 κυρίαρχη μορφή είναι μόνο τα χρωμικά (CrO_4^{2-}) ιόντα σε όλο το εύρος της συγκέντρωσης του διαλύματος.

Στην περιοχή pH μεταξύ 1 και 6, το $HCrO_4^-$ είναι η κυρίαρχη μορφή του εξασθενούς χρωμίου μέχρι συγκέντρωσης 10^{-2} M, όπου σε μεγαλύτερη συγκέντρωση συμπυκνώνεται, αποδίδοντας το πορτοκαλο – κόκκινο διχρωμικό ιόν.

$$2\ HCrO_4^- \leftrightarrow Cr_2O_7^{-2} + H_2O \qquad K = 10^{2,2} \qquad (9)$$



Σχήμα 1.3.5 *Διάγραμμα κατανομής των χημικών μορφών του εξασθενούς χρωμίου 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* [6].

Εντός των φυσιολογικών ορίων του pH των φυσικών υδάτων, τα ιόντα CrO_4^{2-}, $HCrO_4^-$ και $Cr_2O_7^{-2}$ είναι οι μορφές που αναμένονται να υπάρχουν (βλ. Σχήμα 1.3.5). Αυτές οι μορφές αποτελούν πολλές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, οι οποίες είναι αρκετά διαλυτές και, επομένως, εμφανίζουν κινητικότητα στο περιβάλλον. Ωστόσο, τα οξυανιόντα του εξασθενούς χρωμίου μπορούν εύκολα να αναχθούν σε τρισθενείς μορφές από δότες ηλεκτρονίων, όπως η οργανική ύλη ή άλλες ανόργανες αναγωγικές ενώσεις, οι οποίες υπάρχουν στο έδαφος, το νερό και την ατμόσφαιρα [6].

1.4 Το Χρώμιο στο Φυσικό Περιβάλλον

Η ρύπανση των εδαφών και των υπόγειων υδάτων με εξασθενές χρώμιο είναι σήμερα ένα σημαντικό πρόβλημα παγκοσμίως. Η έκταση του προβλήματος είναι κυρίως αποτέλεσμα της χρήσης ενώσεων χρωμίου σε πολυάριθμες βιομηχανικές εφαρμογές (μεταλλουργία, χημική βιομηχανία, βιομηχανία επιμεταλλώσεων, χρωμάτων, και χρωστικών, βυρσοδεψία, βιομηχανία πυρίμαχων υλικών συντηρητικών ξύλων, παρεμποδιστών διάβρωσης κ.α) όμως μπορεί επίσης να οφείλεται στη φυσική παρουσία του χρωμίου σε υπερβασικά πετρώματα εμπλουτισμένα σε χρώμιο όπως π.χ ο σερπεντίνης. Παρόλο που οι αυξημένες συγκεντρώσεις χρωμίου στο έδαφος και στα υπόγεια νερά συνδέονται συνήθως με ανθρωπογενείς εκλύσεις, έχουν επίσης παρατηρηθεί αυξημένες συγκεντρώσεις από τη διάλυση χρωμίου φυσικής προέλευσης. Έτσι, τόσο οι ανθρωπογενείς όσο και φυσικές πηγές μπορούν να οδηγήσουν σε αυξημένα επίπεδα εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος και τα φυσικά νερά [10].

1.4.1 Το Cr στα Υδατικά Συστήματα

Το χρώμιο προέρχεται από φυσικές πηγές, όπως η αποσάρθρωση των πετρωμάτων, οι ατμοσφαιρικές συμπυκνώσεις και η ξηρή απόθεση από την ατμόσφαιρα καθώς και οι απορροές από τα επίγεια συστήματα (έδαφος). Η συγκέντρωση του χρωμίου στα ποτάμια και στις λίμνες είναι συνήθως περιορισμένη στα 0.5 – 100 nM, ενώ στα θαλάσσια ύδατα, οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 0.1 – 16 nM. Η συγκέντρωση του χρωμίου σε ρυπασμένες περιοχές μπορεί να είναι υψηλότερη.

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

Οι χημικές μορφές του χρωμίου που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα εξαρτάται από το χαρακτήρα των βιομηχανικών διεργασιών που χρησιμοποιούν το χρώμιο. Στα φυσικά νερά, το χρώμιο εμφανίζεται και στις δυο σταθερές καταστάσεις οξείδωσης του, ως τρισθενές χρώμιο και ως εξασθενές χρώμιο. Η παρουσία και η αναλογία αυτών των δυο μορφών εξαρτάται από διάφορες διεργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν: τη χημική και φωτοχημική οξειδοαναγωγική μετατροπή, και τις αντιδράσεις καταβύθισης/ διαλυτοποίησης και προσρόφησης / εκρόφησης.

Κάτω από ανοξικές ή υποξικές συνθήκες, το τρισθενές χρώμιο αναμένεται να είναι η μόνη μορφή. Όπως προβλέπεται από θερμοδυναμικούς υπολογισμούς στα οξυγονωμένα υδατικά διαλύματα, κυρίαρχο είδος είναι το τρισθενές χρώμιο σε pH≤6, ενώ όταν το pH≥7 πρέπει να κυριαρχούν τα ιόντα CrO_4^{2-}. Στις ενδιάμεσες τιμές του pH, η αναλογία τρισθενούς χρωμίου / εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση του O_2.

Στα οξυγονωμένα επιφανειακά ύδατα, ρόλο δεν παίζουν μόνο το pH και η συγκέντρωση του O_2, αλλά εξίσου σημαντικό ρόλο παίζουν: η φύση και η συγκέντρωση των

αναγωγικών ενώσεων, των μεσολαβητών οξείδωσης και των συμπλοποιητικών παραγόντων. Σε αυτούς τους παράγοντες φαίνεται να οφείλεται η εμφάνιση σημαντικών ποσοτήτων Cr(VI) σε πολλά οξυγονωμένα επιφανειακά ύδατα.

Όπως έχει αναφερθεί, στα επιφανειακά νερά, το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές χρώμιο παρουσία του δισθενούς σιδήρου, ή παρουσία του υδρογόνου, ή παρουσία οργανικής ύλης. Επίσης, έχει προταθεί η μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων. Σε συνθήκες που συνήθως επικρατούν στα φυσικά ύδατα το Cr (III) οξειδώνεται εύκολα σε εξασθενές χρώμιο παρουσία οξειδίων μαγγανίου.

Από την ανάλυση των χημικών μορφών (speciation) του τρισθενούς χρωμίου στα επιφανειακά φυσικά ύδατα φαίνεται ότι τα υδατο/και υδροξυ – σύμπλοκα είναι κυρίαρχα στις συνθήκες που επικρατούν στα φυσικά ύδατα, παρόλο που το τρισθενές χρώμιο παρουσιάζει την τάση να σχηματίζει πολλά διαφορετικά σύμπλοκα με φυσικές οργανικές ύλες, όπως τα αμινοξέα, φουλβικά, τα χουμικά και άλλα οξέα.[6]

Η συμπλοκοποίηση του τρισθενούς χρωμίου μειώνει την καταβύθιση του $Cr(OH)_3$ (aq) που είναι αναμενόμενη στις συνθήκες pH που επικρατούν στα φυσικά νερά (Σχήμα 1.3.3), όμως στα περισσότερα από αυτά τα σύμπλοκα, το τρισθενές χρώμιο ακινητοποιείται από τις μακρομοριακές ενώσεις και απομακρύνεται έτσι από τα διαλύματα.[11]

Επιπλέον, τα ύδατο / και υδροξυ – σύμπλοκα του τρισθενούς χρωμίου έχουν μια ισχυρή τάση να προσροφώνται σε φυσικά στερεά, τα οποία συμβάλλουν στη μείωση της κινητικότητα και της βιοδιαθεσιμότητας του τρισθενούς χρωμίου στα ύδατα.

Τα σύμπλοκα που σχηματίζει το τρισθενές χρώμιο με οργανικούς υποκαταστάτες δεν οξειδώνονται τόσο εύκολα, όπως τα ανάλογα ύδατο / και υδροξυ – σύμπλοκα του, πράγμα που σημαίνει ότι η τρισθενής κατάσταση σταθεροποιείται καλύτερα από άλλους υποκατάστατες εκτός από το H_2O OH^- . Σε αντίθεση, με τα σύμπλοκα του τρισθενούς χρωμίου, τα χημικά είδη του εξασθενούς χρωμίου προσροφώνται ασθενώς από τις ανόργανες επιφάνειες και αποτελούν τις μορφές χρωμίου με τη μεγαλύτερη κινητικότητα στο περιβάλλον.

Η φύση και η συμπεριφορά των διαφόρων μορφών χρωμίου 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 που προέρχονται από διάφορες βιομηχανικές πηγές.

Η παρουσία και η συγκέντρωση των μορφών χρωμίου σε απορριπτόμενα υγρά απόβλητα εξαρτώνται κυρίως από τις ενώσεις του χρωμίου που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογική διεργασία, στο pH και στα οργανικά ή ανόργανα απόβλητα της διεργασίας.

Το εξασθενές χρώμιο απαντάται κυρίως σε απόβλητα μεταλλουργικών βιομηχανιών, βιομηχανιών επεξεργασίας μεταλλικών επιφανειών (επιμετάλλωση χρωμίου με σκληρό

περίβλημα), βιομηχανιών παραγωγής πυρίμαχων και βιομηχανιών εφαρμογής και παραγωγής αντιδιαβρωτικών χρωστικών ουσιών.

Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III) απαντάται κυρίως σε απόβλητα από βυρσοδεψεία, κλωστοϋφαντουργίες και βιομηχανίες διακοσμητικών επιμεταλλώσεων

Η παρουσία των διαφόρων ανόργανων και οργανικών υποκαταστατών, καθώς και η τιμή του pH στα απόβλητα καθορίζει τις μορφές του χρωμίου, επηρεάζοντας έτσι τη διαλυτότητα, τη ρόφηση και τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Για παράδειγμα στα απόβλητα των βυρσοδεψείων αν και η πιο αναμενόμενη μορφή χρωμίου, είναι το τρισθενές χρώμιο, οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, που συμβαίνουν στην ιλύ μπορεί να αυξήσουν την συγκέντρωση των εξασθενών μορφών Cr. Υπό συνθήκες ελαφρώς όξινου ή ουδέτερου pH σε αυτόν τον τύπο αποβλήτων το δυσδιάλυτο $Cr(OH)_3$ (aq) θα πρέπει να είναι η επικρατούσα μορφή. Όμως ένα υψηλό περιεχόμενο οργανικής ύλης που μπορεί να προέρχεται από την επεξεργασία της πρώτης ύλης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία διαλυτών οργανικών συμπλόκων τρισθενούς χρωμίου [6].

1.4.2 Το Χρώμιο στα Εδαφικά Συστήματα

Η κύρια πηγή χρωμίου στα εδαφικά συστήματα είναι η αποσάθρωση των πρωτογενών ορυκτών. Η μέση τιμή του στα διάφορα είδη εδαφών κυμαίνεται από 0.02 – 58 μmol/g. Αυξημένες τιμές τοπικής συγκέντρωσης χρωμίου στα εδάφη οφείλονται στην απόθεση και έκπλυση ατμοσφαιρικών σωματιδίων που περιέχουν χρώμιο όπως επίσης σε απόθεση ιλύων και αποβλήτων από βιομηχανικές δραστηριότητες. Στα εδάφη το χρώμιο 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 χρωμίου στα υπόγεια ύδατα ή την πρόσληψη του από τα φυτά.

Η κυρίαρχη μορφή χρωμίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH: σε όξινα εδάφη (pH<4) κυριαρχεί το $Cr(H_2O)_6^{-3}$ ενώ σε εδάφη με pH<5,5 κυρίαρχη μορφή είναι τα προϊόντα της υδρόλυσης και κυρίως το $CrOH^{2+}$(aq). Και οι δυο αυτές μορφές προσροφώνται εύκολα σε μακρομοριακά αργιλικά ορυκτά. Η διαδικασία αυτή ενισχύεται από την αύξηση του pH, γεγονός που αποδίδεται είτε στην αύξηση του αρνητικού φορτίου του αργιλικού ορυκτού είτε στην αποπρωτονίωση των ομάδων υποκατάστασης των αργίλων. Τα χουμικά οξέα κατατάσσονται μεταξύ των ενώσεων που διαθέτουν ομάδες δότες ηλεκτρονίων σχηματίζοντας σταθερά σύμπλοκα τρισθενούς χρωμίου, και ειδικά στην περίπτωση που σχηματίζονται χηλικά σύμπλοκα. Η προσρόφηση τρισθενούς χρωμίου στα χουμικά οξέα το ακινητοποιεί και το καθιστά αδιάλυτο και αδρανές. Αυτή η διεργασία είναι αποτελεσματική σε pH εντός του εύρους 2.7 – 4.5.

Σε αντίθεση, οι ευκίνητοι υποκαταστάτες όπως το κιτρικό οξύ, το διαιθυλενοτριαμινοπενταοξικό οξύ (DTPA) και τα φουλβικά οξέα σχηματίζουν με το τρισθενές χρώμιο διαλυτα σύμπλοκα που διαμεσολαβούν στη μετεγκατάσταση και την οξείδωση του σε εξασθενές χρώμιο. Σε πιο αλκαλικά διαλύματα (pH=7 – 10), η ιζηματοποίηση του $Cr(OH)_3$ (aq) ανταγωνίζεται αποτελεσματικά με τις αντιδράσεις συμπλοκοποίησης.

Σε ουδέτερα έως αλκαλικά εδάφη, το εξασθενές χρώμιο υπάρχει ως επί το πλείστον ως διαλυτές χρωμικές ενώσεις (πχ Na_2CrO_4), αλλά και ως δυσδιάλυτες χρωμικές ενώσεις (π.χ. ενώσεις όπως $CaCrO_4$, $BaCrO_4$, $PbCrO_4$). Σε πιο όξινα εδάφη (pH<6) κυρίαρχη μορφή είναι το $HCrO_4^-$ (Σχήμα 1.3.5).

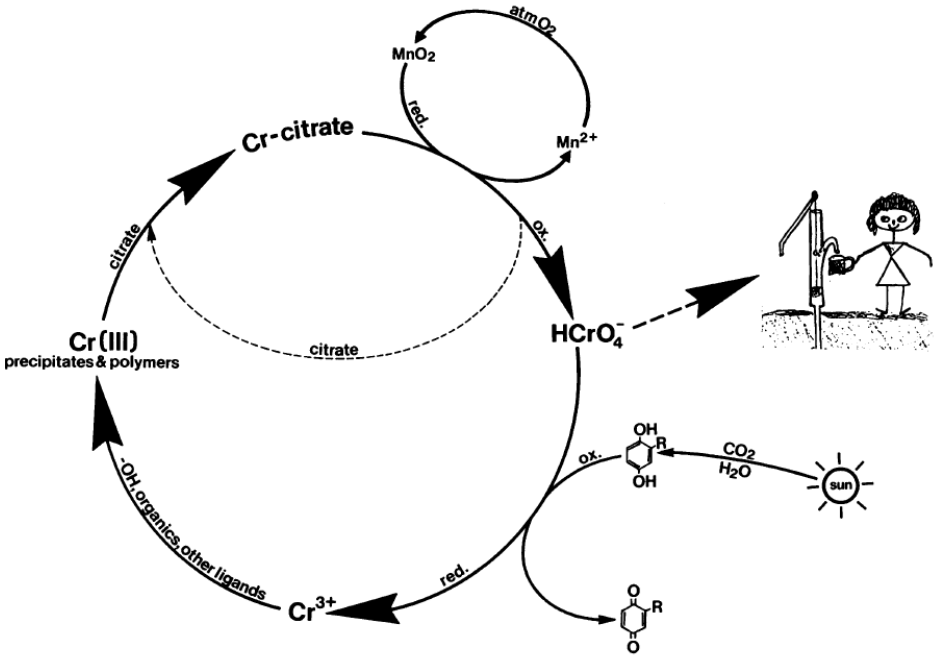
Τα CrO_4^{-2} και $HCrO_4^-$ ιόντα είναι οι μορφές του χρωμίου στο έδαφος με τη μεγαλύτερη κινητικότητα. Μπορούν εύκολα να προσλαμβάνονται από τα φυτά και να εκχυλίζονται εύκολα στα βαθύτερα εδαφολογικά στρώματα προκαλώντας έτσι ρύπανση των επιφανειακών και υπογείων υδάτων.

Μερικές μικρές ποσότητες του εξασθενούς χρωμίου 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 γαιτίτη, FeO(OH), τα οξείδια του αργιλίου και άλλα κολλοειδή 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 [8].

Οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής μπορούν να μετατρέψουν το τρισθενές χρώμιο σε εξασθενές χρώμιο και αντίστροφα. Οι διαδικασίες αυτές εξαρτώνται από το pH, τη συγκέντρωση του οξυγόνου, την παρουσία των κατάλληλων αναγωγικών μέσων και διαμεσολαβητών που ενεργούν ως καταλύτες ή υποκαταστάτες (Σχήμα 1.3.6.). Οι ευκίνητες μορφές του εξασθενούς χρωμίου (CrO_4^{-2} και $HCrO_4^-$) μπορούν να αναχθούν με διάφορα οργανικά αναγωγικά. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι η αντίδραση αυτή μπορεί να καταλυθεί από Fe(II) ή S^{2-}. Η διαδικασία αυτή, που ονομάζεται αποχρωμίωση (dechromication) θεωρείται ζωτικής σημασίας, γιατί χωρίς αυτή, θεωρητικά, όλο το ατμοσφαιρικό οξυγόνο θα μπορούσε να καταναλωθεί για την οξείδωση του φυσικού τρισθενούς χρωμίου του φλοιού της γης, γεγονός το οποίο θα αποτελούσε απειλή για τη ζωή στη γη [6],[11].

Στον κύκλο του χρωμίου, η μεταφορά του τρισθενούς χρωμίου στην περιοχή της οξείδωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο με τη διαμεσολάβηση ενός ευκίνητου υποκαταστάτη όπως τα φουλβικά ή τα κιτρικά άλατα. Η διαδικασία της οξείδωσης εμφανίζεται κυρίως σε περιοχές που αποτελούνται από υδροξείδια και οξείδια του Mn(III,IV). Η ανηγμένη μορφή του Mn(II) οξειδώνεται εύκολα από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο για να ξανασχηματιστεί MnO_2 [6].

Ο συνδυασμός των διεργασιών οξείδωσης, αναγωγής και συμπλοκοποίησης στον κύκλο του χρωμίου στο έδαφος παρουσιάζεται στο σχήμα 1.4.1 Μια πιο λεπτομερής ανάλυση των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο κύκλος μπορεί επίσης να θεωρηθεί ως ο κύκλος της οξείδωσης των οργανικών ενώσεων από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο που καταλύεται από τα Cr(VI)/Cr(III). Δεδομένου ότι η οργανική ουσία που παράγεται άμεσα ή έμμεσα, μέσω της φωτοσύνθεσης, ο κύκλος του χρωμίου μπορεί να θεωρηθεί ως εργασία σε αντίθετη κατεύθυνση, δηλαδή ως μια από τις πιθανές πορείες της κατανάλωσης της ενέργειας που συσσωρεύεται από την φωτοσύνθεση [6].



Σχήμα 1.4.1 *Ο Οξειδοαναγωγικός κύκλος του χρωμίου* [11].

1.4.3 Το Χρώμιο στα Ατμοσφαιρικά Συστήματα

Το χρώμιο απαντά στην ατμόσφαιρα σε στερεά ή σε υγρή κατάσταση. Το 60 – 70 % της συνολικής ποσότητας του χρωμίου στην ατμόσφαιρα προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές και το 30 – 40 % της συνολικής ποσότητας από φυσικές πηγές [12].

Οι κύριες ανθρώπινες δραστηριότητες που συμβάλλουν στην αύξηση του χρωμίου στην ατμόσφαιρα είναι: οι μεταλλουργικές βιομηχανίες, η παραγωγή πυρίμαχων τούβλων, η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, η καύση και η παραγωγή χρωμίου όπως και η παραγωγή χρωμικών και διχρωμικών αλάτων, χρωστικών ουσιών, τριοξειδίου του χρωμίου και αλάτων χρωμίου. Άλλες πιθανές πηγές του ατμοσφαιρικού χρωμίου οι οποίες έχουν όμως μικρότερη σημασία είναι οι βιομηχανίες: τσιμέντου, η παραγωγή του φωσφορικού οξέος με θερμικές διεργασίες και η καύση των απορριμμάτων και ιλύος.

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

Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις του χρωμίου (5 – 13 pg/m^3) έχουν παρατηρηθεί πάνω από το νότιο Πόλο. Οι μέσες τιμές των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων αυτού του μετάλλου είναι εντούτοις, πολύ υψηλότερες και κυμαίνονται από 1 ng/m^3 σε αγροτικές

περιοχές, έως 10 ng/m^3 σε ρυπασμένες αστικές περιοχές. Η συγκέντρωση του χρωμίου σε κάποια χρονική στιγμή και περιοχή, εξαρτάται από την ένταση των βιομηχανικών διεργασιών, την εγγύτητα της περιοχής στις πηγές την ποσότητα του χρωμίου που απελευθερώνεται και τις μετεωρολογικές συνθήκες [6].

Το χρώμιο σχηματίζει συνήθως ιοντικές ενώσεις, των οποίων οι πιέσεις των ατμών τους θα μπορούσαν να αγνοηθούν και να θεωρηθεί ότι τα είδη χρωμίου σε αέρια κατάσταση δεν υπάρχουν στις περιβαλλοντικές ατμοσφαιρικές θερμοκρασίες και το χρώμιο απαντά στην ατμόσφαιρα υπό μορφή μορίων και σταγονιδίων αερολύματος. Τα σωματίδια χρωμίου που εκπέμπονται από διάφορες πηγές διαφέρουν σημαντικά ως προς το μέγεθος (0.2 – 50 μm).

Το μέγεθος των σωματιδίων ελέγχει τη δυνατότητα μετακίνησης τους στην ατμόσφαιρα: τα μικρότερα σωματίδια που παράγονται από την καύση του άνθρακα ή από την παραγωγή χρωμικών αλάτων και πυρίμαχων (διάμετρος σωματιδίων < 1mm), μπορούν να μεταφερθούν σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Τα μεγαλύτερα σωματίδια αποτίθενται τοπικά και μετακινούνται στα διάφορα περιβαλλοντικά μέσα. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι σημαντικό όταν εξετάζονται οι τοξικές επιδράσεις του χρωμίου. Διαπιστώθηκε ότι μόνο τα σωματίδια με διάμετρο από 0.2 έως 10 μm είναι αναπνεύσιμα, και η κατακράτηση τους στον πνεύμονα αποτελεί κίνδυνο καρκινογένεσης.

Όπως και σε άλλα περιβαλλοντικά μέσα (έδαφος και νερό) έτσι και στην ατμόσφαιρα, οι δύο σταθερές καταστάσεις οξείδωσης του χρωμίου που υπάρχουν είναι το τρισθενές χρώμιο και το εξασθενές χρώμιο. Αν και η χημεία του ατμοσφαιρικού χρωμίου συνδέεται με σταγονίδια και σωματίδια, τα τελευταία δεν συμβάλλουν στις χημικές αντιδράσεις που ελέγχουν την εμφάνιση και την αναλογία των αυτών μορφών χρωμίου. Η χημεία του χρωμίου στην ατμόσφαιρα μοιάζει με αυτήν των υδάτινων συστημάτων και οι αντιδράσεις καταβύθισης (ιζηματοποίησης), συμπλοκοποίησης και οξείδωσης επηρεάζουν την αφθονία και την αναλογία των μορφών χρωμίου.

Η μόνη διαφορά σε σχέση με τα φυσικά νερά, στηρίζεται στο pH το οποίο είναι πιο όξινο (pH~1) για τα χαρακτηριστικά ατμοσφαιρικά αερολύματα, ενώ είναι συγκρίσιμο (pH~5) για τα χαρακτηριστικά σύννεφα και τα σταγονίδια. Στις χαμηλότερες τιμές pH, οι κυρίαρχες μορφές του τρισθενούς χρωμίου είναι: $Cr(H_2O)_6^{+3}$, $CrOH^{2+}$ (Σχήμα 1.3.3), ενώ το εξασθενές χρώμιο εμφανίζεται κυρίως ως $HCrO_4^-$ και $Cr_2O_7^{2-}$ (Σχήμα 1.3.5). Το $Cr_2O_7^{2-}$ κυριαρχεί σε αερολύματα με αυξημένες συγκεντρώσεις Cr (VI). Το ποσό του ατμοσφαιρικού εξασθενούς χρωμίου στα σταγονίδια μπορεί να μειωθεί από το σχηματισμό δυσδιάλυτων χρωμικών αλάτων με ορισμένα ιόντα μετάλλων όπως Pb^{2+}, Cu^{2+} και Zn^{2+}[12].

Σε σταγονίδια με υψηλότερες τιμές pH, καταβυθίζεται το $Cr(OH)_3$ (aq). Όταν είναι παρούσες ενώσεις σιδήρου σχηματίζονται μικτά υδροξείδια, όπως $(Cr,Fe)(OH)_3$. Παρουσία χλωρίου ή φθορίου σχηματίζονται μικτά χλώρο- και φθόρο- σύμπλοκα του χρωμίου τα οποία αυξάνουν τη διαλυτότητα του.

Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα βρέθηκε ότι η ανάλυση που έγινε για την αναλογία Cr(III)/Cr(VI) σε απαέρια χρωμίου συγκόλλησης έδειξαν ότι ανέρχεται περίπου σε 0.3. Η κυριαρχία του εξασθενούς χρωμίου θεωρήθηκε πως προέρχεται από ατμοσφαιρικές διεργασίες οξείδωσης, που λαμβάνουν χώρα σε σωματίδια αερολυμάτων μετά την εκπομπή χρωμίου. Αντίθετα, υπολογιστικά μοντέλα που έγιναν οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι οι συνήθεις ατμοσφαιρικές συνθήκες ευνοούν την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο [2]. Έτσι περαιτέρω έρευνα θεωρείται απαραίτητη ώστε να συμπεριληφθούν τυχόν σημαντικές φωτοχημικές οξειδώσεις και φαινόμενα ή συνθήκες που αγνοήθηκαν.

1.5 Μεταφορά και Τύχη του Χρωμίου στο Περιβάλλον

Η ατμόσφαιρα είναι μια σημαντική οδός για τη μεταφορά του χρωμίου σε μεγάλες αποστάσεις, στα διάφορα οικοσυστήματα. Τα σωματίδια του ατμοσφαιρικού αέρα που περιέχουν χρώμιο μεταφέρονται σε διαφορετικές αποστάσεις από τον άνεμο, πριν αποτεθούν ή παρασυρθούν από τις ατμοσφαιρικές συμπυκνώσεις σε χερσαίες και υδάτινες επιφάνειες. Οι αποστάσεις εξαρτώνται από τις μετεωρολογικές συνθήκες, την τοπογραφία και τη βλάστηση. Η υγρή και η ξηρά απόθεση χρωμίου από την ατμόσφαιρα επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος των σωματιδίων, ενώ η χημική του μορφή έχει μικρότερη σημασία.

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

Η αποτελεσματική προσρόφηση των μετάλλων από τα εδάφη τείνει να περιορίσει την εισαγωγή του χρωμίου από την ατμόσφαιρα. Η απόρριψη όμως των βιομηχανικών αποβλήτων αυξάνει σημαντικά τη συγκέντρωση του χρωμίου στο έδαφος και συνήθως συνοδεύεται από τη ρύπανση των υπογείων υδάτων. Όπως προαναφέρθηκε, το εξασθενές χρώμιο είναι η μορφή του με τη μεγαλύτερη κινητικότητα στα χερσαία και υδάτινα συστήματα, ενώ το τρισθενές χρώμιο γενικά δεν μετακινείται σε μεγάλες αποστάσεις, λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς του και της τάσης να προσροφάται σε τιμές pH οι οποίες είναι χαρακτηριστικές στα εδάφη και στα νερά στη φύση. Η οξειδοαναγωγική μετατροπή του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές χρώμιο μπορεί να αυξήσει τη μεταφορά του χρωμίου από το έδαφος στα υδάτινα συστήματα. Υπάρχουν δυο βασικοί τρόποι με τους οποίους το χρώμιο κινείται από τα επίγεια συστήματα προς τα υδάτινα συστήματα: η επιφανειακή απορροή και η μεταφορά του μέσω του εδάφους στα υπόγεια ύδατα. Εκτός από το εξασθενές χρώμιο, το διαλυτό συμπλοκοποιημένο τρισθενές χρώμιο με οργανικούς υποκαταστάτες μπορεί να μεταφερθεί στα υπόγεια ύδατα ή και μεταξύ διαφορετικών υδατικών συστημάτων.[6]

Λαμβάνοντας υπόψη τη μεταφορά του χρωμίου στα φυσικά νερά, διακρίνονται τρία υποσυστήματα (τα ποτάμια, οι λίμνες και το νερό των ωκεανών). Οι διαδρομές της μεταφοράς ελέγχονται από τις συγκεκριμένες συνθήκες που επικρατούν σε αυτά τα υποσυστήματα, όπως η θερμοκρασία, το βάθος, ο βαθμός της ανάμειξης, οι συνθήκες οξείδωσης και η ποσότητα της οργανικής ύλης. Ο μηχανισμός μεταφοράς των μετάλλων στα ποτάμια συνδέεται κυρίως με τα αιωρούμενα σωματίδια. Το πόσο του διαλυμένου χρωμίου στο νερό του ποταμού μειώνεται κατά τη διέλευση του μέσω των θολών παράκτιων συστημάτων. Το χρώμιο εισέρχεται στο νερό των ωκεανών με δυο βασικούς τρόπους: από τους ποταμούς και ατμοσφαιρικά. Οι δυο τρόποι εισόδου ενώ είναι ποσοτικά συγκρίσιμοι, οδηγούν όμως σε διαφορετικές κατανομές χρωμίου. Οι ατμοσφαιρικές εισροές εξαπλώνονται πιο ομοιόμορφα ενώ οι εισροές ποταμών εξαρτώνται τόσο από τις διεργασίες απομάκρυνσης χρωμίου στις εκβολές όσο και από την κυκλοφορία των ωκεάνιων υδάτων.[11]

Στα νερά των ωκεανών και της θάλασσας το καταβυθισμένο και το διαλυμένο χρώμιο βρίσκονται σε ισορροπία. Το διαλυμένο χρώμιο απομακρύνεται από την ωκεάνια υδάτινη στήλη μέσω της ενσωμάτωσης του σε ύλη βιολογικής προέλευσης κυρίως στους πυριτικούς και ανθρακούχους σκελετούς, και με την προσρόφηση σωματίδια του ιζήματος. Η διαλυτοποίηση αυτού του δεσμευμένου χρωμίου λαμβάνει χώρα τόσο σε όλη την υδάτινη στήλη όσο και στη διεπιφάνεια νερού ιζήματος με αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό του νερού πυθμένα με διαλυμένο χρώμιο. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιείται σε ανοξικές λεκάνες και σε ζώνες χωρίς οξυγόνο, όπου η αυξανόμενη απομάκρυνση του χρωμίου μπορεί να οφείλεται στην προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου πάνω στο ίζημα. Η επαναδιάλυση του τρισθενούς χρωμίου από τα ιζήματα μπορεί να προκύψει από την οξείδωση του, η οποία πραγματοποιείται κυρίως παρουσία διοξειδίου του μαγγανίου.[10]

Οι λίμνες, σε σύγκριση με τους ωκεανούς, χαρακτηρίζεται από υψηλότερη βιολογική δραστηριότητα, από μεγαλύτερη αναλογία ιζήματος προς υδάτινη επιφάνεια και από πολύ διαφορετικές συνθήκες ανάμειξης. Αυτά τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα οδηγούν σε αρκετά διαφορετικές συνθήκες μετακίνησης του χρωμίου, στις λίμνες σε σχέση με αυτές στους ωκεανούς. Τα υψηλά επίπεδα οργανικής ύλης αποτελούν τα αναγωγικά και συμπλοκοποιητικά μέσα, τα οποία ευνοούν την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο, το οποίο στη συνέχεια καθιζάνει ή προσροφάταιι γρήγορα από τα ορυκτά του ιζήματος. Το χρώμιο που περιέχεται στα ιζήματα μπορεί να επανακινητοποιηθεί στο νερό των πόρων μέσω της οξείδωσης ή μέσω της διαλυτοποίησης των ιζημάτων του τρισθενούς χρωμίου. Οι πιο σύνθετες διαδρομές μεταφοράς έχουν αναφερθεί σε εποχιακά ανοξικές λίμνες, στις οποίες το νερό του πυθμένα το καλοκαίρι γίνεται ανοξικό λόγω της υψηλής βιολογικής παραγωγικότητας και της θερμική διαστρωμάτωσης. Σε τέτοιου τύπου λίμνες, τόσο η συγκέντρωση όσο και η διάκριση χημικών μορφών του χρωμίου βρέθηκαν να ποικίλλουν σε συνάρτηση με το βάθος και την εποχή. Παρατηρήθηκε μια γενική μείωση στη συγκέντρωση εποχιακού διαλυμένου χρωμίου μεταξύ του Ιουνίου και Σεπτεμβρίου. Επίσης βρέθηκε ότι οι περιοχές επικράτησης του Cr(III) και του Cr(VI), διαχωρίζονται στις επιφανειακές, όπου κυριαρχεί το Cr(VI) και τα βαθιά στρώματα, όπου κυρίαρχη μορφή είναι το Cr(III). Αυτή η συμπεριφορά είναι σύμφωνη με αυτή που αναμένεται από την εποχιακή αύξηση της

θερμοκρασίας, η οποία συνοδεύεται από μια σταδιακή μείωση του pH, και κυρίως μείωση του περιεχόμενου οξυγόνου: το οξυγονωμένο μέσο ευνοεί το Cr(VI), ενώ υπό ανοξικές συνθήκες, το Cr(III) είναι το κύριο χημικό είδος. Το φαινόμενο που παρατηρείται το καλοκαίρι ερμηνεύεται από την πραγματοποίηση μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης που παράγει Cr(III), το οποίο ακολούθως δεσμεύεται σε σωματίδια.

Κατά συνέπεια, το τρισθενές χρώμιο αφαιρείται από την υδάτινη στήλη, αποτρέποντας την περαιτέρω μεταφορά του στο οικοσύστημα της λίμνης.

Οι υδατικοί οργανισμοί μπορούν επίσης να διαδραματίσουν ρόλο στη μεταφορά μετάλλων. Το πλαγκτόν στις παράκτιες περιοχές μπορεί να έχει μια ποσοτική επίδραση της μεταφοράς χρωμίου στους ωκεανούς. Οι μεγάλης έκτασης καλλιέργειες ζωοπλαγκτόν και φυτοπλαγκτόν μπορούν να απορροφήσουν ένα μέρος αυτού του μετάλλου. Επιπλέον, μπορεί να συσσωματωθεί με στερεές αποκρίσεις ή νεκρούς οργανισμούς και να ενσωματωθεί στο ίζημα. Η μεταφορά χρωμίου μέσω της τροφικής αλυσίδας δεν οδηγεί σε ποσοτική μετάθεση του, διότι το ποσοστό του μεταλλικού περιεχομένου σε ένα οικοσύστημα που αφαιρείται ή εισάγεται από τους οργανισμούς είναι συνήθως μικρό. Αξίζει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι η βιοδιαθεσιμότητα της εξασθενούς ανιοντικής μορφής είναι μεγαλύτερη από αυτή της τρισθενούς και διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση του μετάλλου αυτού από τα συστήματα νερών και εδαφών.

1.6 Παραγωγή και Χρήσεις Χρωμίου

Το χρώμιο εξάγεται από τα ορυκτά του, κυριότερο από τα οποία είναι ο χρωμίτης. Η μοναδική πηγή χρωμίου είναι τα χρωμίουχα μέλη της ομάδας των σπινελλίων: $R^{2+}R_2^{3+}O_4$ (όπου R^{2+} είναι τα μέταλλα Mg, Fe^{2+}, Mn, Zn, Ni και R^{3+} τα μέταλλα Cr, Al, Fe^{3+}, Ti, V^{3+}). Ο γενικός τύπος του χρωμίτη είναι: $(Fe^{2+}, Mg)O(Cr, Al, Fe^{3+})_2O_3$. Η περιεκτικότητα των φυσικών χρωμιτών σε Cr_2O_3 κυμαίνεται στο 40–60%. Ως όριο εκμεταλλευσιμότητας τους θεωρείται η περιεκτικότητα τους σε χρώμιο να ανέρχεται περίπου στο 30%. [13]

Γενικά, η μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίου χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία για την παραγωγή σιδηροχρωμίου, χρωμιοχάλυβα, και κραμάτων (Fe–Ni / Cu–Cr). Το χρώμιο χρησιμοποιείται επίσης στη χημική βιομηχανία για την παραγωγή χρωμιούχων αλάτων, στις επιχρωμιώσεις, στην χρωματουργία και στην υφαντουργία. Επίσης, χρησιμοποιείται για την παραγωγή πυρίμαχων υλικών, όπως για παράδειγμα για την παραγωγή πυρίμαχων τούβλων με μαγνήσιο, και άμμων χυτηρίων. [13]

Σχήμα 1.6.1 *Δείγμα χρωμίτη, Fe(Mg)Cr2O4 (ορυκτό τρισθενούς χρωμίου)* [5]

Το 2009 η παγκόσμια εξόρυξη/παραγωγή χρωμίτη ανήλθε σε περίπου 18,9 εκατομμύρια τόνους. Το 95.2% χρησιμοποιήθηκε στη μεταλλουργία, το 2,2% σε χυτήρια, το 1.6% στη χημική βιομηχανία και το 0.8% σε πυρίμαχα υλικά. [16]

Το 2011 η εξόρυξη χρωμίτη παγκοσμίως υπολογίζεται ότι ανέρχεται σε περίπου 24 εκατομμύρια τόνους [14].

Αποτελεί μεταλλευτική δραστηριότητα περίπου 20 χωρών, αλλά το 80% της παραγωγής χρωμίτη συγκεντρώνεται σε τέσσερις χώρες: στη Νότιο Αφρική (>45%), το Καζακστάν, την Ινδία και σε μικρότερη έκταση την Τουρκία [1].

Σύμφωνα με πρόσφατα στοιχεία της Υπηρεσίας Γεωλογικών Ερευνών των ΗΠΑ (US Geological Survey) τα παγκόσμια αποθέματα χρωμίτη υπερβαίνουν τους 12 δισεκατομμύρια τόνους και επαρκούν να καλύψουν τη ζήτηση για αιώνες. Το 95% των αποθεμάτων αυτών βρίσκεται στη νότια Αφρική και στο Καζακστάν [16].

Τα κυριότερα κοιτάσματα στον κόσμο είναι στη Νότιο Αφρική (Bushveld), στη Ζιμπάμπουε (Great Dyke), στην Μονάτνα των ΗΠΑ (Stillwater). Στην Ελλάδα κοιτάσματα υπάρχουν στο Βούρινο και στο Ξερολίβαδο Κοζάνης και στο Βέρμιο [13].

Το χρώμιο παράγεται σε δύο μορφές: ως σιδηροχρώμιο και ως μεταλλικό χρώμιο με αναγωγή του Cr_2O_3[1].

Το σιδηροχρώμιο παράγεται με αναγωγή του χρωμίτη, $FeCr_2O_4$, με κοκ σε καμίνους ηλεκτρικού τόξου. Με την αντικατάσταση του κοκ (αναγωγικό μέσο) με σιδηροπυρίτιο παράγεται σιδηροχρώμιο με μικρή περιεκτικότητα άνθρακα. Το κράμα αυτό (Fe-Cr) χρησιμοποιείται απευθείας ως πρόσθετο για την παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα και σκληρών χρωμιοχάλυβων [1].

Το μεταλλικό χρώμιο μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιόντας ως πρώτη ύλη οξείδιο του χρωμίου (ΙΙΙ), Cr_2O_3. Το Cr_2O_3 παρασκευάζεται με οξείδωση (με αέρα) του χρωμίτη,

$FeCr_2O_4$ με σύντηξη με μίγμα Na_2CO_3 και $NaNO_3$ ή με υπεροξείδιο του νατρίου, Na_2O_2. Το λαμβανόμενο τήγμα διαλύεται στο νερό και παρέχει Na_2CrO_4 το οποίο στη συνέχεια ανάγεται με άνθρακα σε Cr_2O_3 [1,7].

Το Cr_2O_3, με αργιλιοθερμική διεργασία ανάγεται από το μεταλλικό αργίλιο το οποίο οξειδώνεται σε οξείδιο του αργιλίου [1]:

$$Cr_2O_3 + Al \leftrightarrow 2Cr + Al_2O_3$$

Το Cr_2O_3 ανάγεται επίσης σε μετάλλικο χρώμιο από το πυρίτιο [1]:

$$Cr_2O_3 + 3Si \leftrightarrow 4Cr + 3SiO_2$$

Η μεγαλύτερη ποσότητα του χρωμίου χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία για την παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα. Με την 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. Υποκατάστατο χρωμίου για την παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα δεν υπάρχει [14]. Το χρώμιο σχηματίζει μια αδρανή επικάλυψη Cr_2O_3, 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 [5].

1.6.1 Ενώσεις Εξασθενούς Χρωμίου

Το Cr(VI) έχει πολλές βιομηχανικές χρήσεις. Οι μεταλλοβιομηχανίες χρησιμοποιούν πολλές ενώσεις του Cr(VI) ως επιστρώσεις προστασίας μεταλλικών επιφανειών από τη διάβρωση (anti-corrosion and conversion coatings). Στη συγκεκριμένη διεργασία, τμήμα της μεταλλικής επιφάνειας μετατρέπεται με χημικό ή ηλεκτροχημικό τρόπο σε αδρανή επίστρωση. Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση (electrolytic plating/electroplating) επιτυγχάνεται με την παροχή συνεχούς ρεύματος σε ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιέχει μεταλλικά ιόντα και το υπόστρωμα (συνήθως μεταλλικό) το οποίο πρόκειται να επικαλυφθεί. Το μεταλλικό υπόστρωμα λειτουργεί ως κάθοδος, και έλκει τα ιόντα του διαλύματος. Σιδηρούχα και μη σιδηρούχα υποστρώματα επικαλύπτονται με ένα πλήθος μετάλλων όπως αλουμίνιο, ορείχαλκος, κάδμιο, χαλκός, χρώμιο, χρυσός, άργυρος, μόλυβδος, νικέλιο, πλατίνα, σίδηρος, κασσίτερος και ψευδάργυρος. Τυπική είναι διεργασία Cronak για επιφάνειες ψευδαργύρου ή καδμίου κατά την οποία το αντικείμενο εμβαπτίζεται για 5-10 s σε διάλυμα 182 g $Na_2Cr_2O_7$. $2H_2O$/L και 6 mL πυκνού H_2SO_4/L.

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

και ο χρωμικός ψευδάργυρος. Για την ίδια διεργασία χρησιμοποιείται και το τριοξείδιο του χρωμίου.

Τα χρωμικά συχνά χρησιμοποιούνται ως χρωστικές στη φωτογραφία. Ο χρωμικός μόλυβδος ($PbCrO_4$), γνωστός ως κίτρινο του χρωμίου (Chrome Yellow) αποτελεί μια εξαιρετικής ποιότητας κίτρινη χρωστική, χρησιμοποιείται στο χρωματισμό του βινυλίου, των ελαστικών (rubber) και του χαρτιού αλλά λόγω της μεγάλης τοξικότητάς του η χρήση του πλέον αποθαρρύνεται. Επίσης οι ενώσεις του Cr(VI) χρησιμοποιούνται σε βαφές υφασμάτων και δέρματος, σε χρωστικές και τυπογραφικά μελάνια. Εκτεταμένη χρήση των αλάτων του Cr(VI) (κυρίως του χρωμικού νατρίου και αμμωνίου) γίνεται στη βυρσοδεψία για την κατεργασία δερμάτων (δέψη, leather tanning). Η δέψη με χρωμικά είναι ταχύτερη από τη δέψη με φυτικές τανίνες και τα δέρματα που παράγονται με αυτόν τον τρόπο έχουν μεγαλύτερη αντοχή και είναι ιδανικά για δερμάτινες τσάντες και ρούχα.

Επίσης, το εξασθενές χρώμιο χρησιμοποιείται πολύ στην κλωστοϋφαντουργία, στο φινίρισμα, στις βαφές των ρούχων, στον καθαρισμό, στην απολίπανση και άλλες επεξεργασίες. Οι ιλύες που προκύπτουν από την επεξεργασία αποβλήτων συγκεντρώνουν την μεγαλύτερη ποσότητα τοξικών ουσιών στις βιομηχανίες και περιέχουν χλωριωμένα οργανικά, βαρέα μέταλλα όπως το Hg, Ba, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn κ.α. Τα πιο συχνά εμφανιζόμενα βαρέα μέταλλα είναι ο Cu και το Cr, με εντονότερη εμφάνισή τους στις μονάδες επεξεργασίας μαλλιού. Η διαδικασία παραγωγής ενός ρούχου ή δέρματος απορρίπτει επίσης μεγάλα ποσά τοξικών ουσίων με την μορφή υδατικών αποβλήτων.
Ενώσεις του Cr(VI) χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά ξύλου. Το 1996, το 52% της παραγωγής των ενώσεων Cr στις ΗΠΑ χρησιμοποιούνταν στην παρασκευή ενός συντηρητικού ξύλου, του χρωμιωμένου αρσενικικού χαλκού (chromated copper arsenate, CCA). Το CCA είναι μίγμα χρωμικών αλάτων, οξειδίου του χαλκού και οξειδίου του αρσενικού (As_2O_5). Τα χρωμικά, βασικά δρουν με τα χημικά στερεωτικά μέσα (chemical fixing) του χαλκού και αρσενικού, τα οποία δρουν ως μυκητοκτόνα / βακτηριοκτόνα και ως εντομοκτόνα, αντίστοιχα [15]. Η χρήση του εξασθενούς χρωμίου σε συντηρητικά ξύλου αυξήθηκε πολύ από το 1970 – 2000 . Το 2003 σταμάτησε η χρήση των ενώσεων του εξασθενούς χρωμίου σε συντηρητικά ξύλου που χρησιμοποιείται για κατοικίες. Επίσης, ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία νερού, σε χημοκές αναλύσεις , σε χημικές συνθέσεις και στην παραγωγή πυροτεχνικών ουσιών (φωτοβολίδες, πυροτεχνήματα).

Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου που κυρίως χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές είναι: το χρωμικό ασβέστιο, το τριοξείδιο του χρωμίου, το χρωμικό και διχρωμικό κάλιο, ο χρωμικός μόλυβδος, χρωμικό στρόντιο και ο χρωμικός ψευδάργυρος. Οι ενώσεις εξασθενούς χρωμίου είναι σχετικά ισχυρά οξειδωτικά και διαβρωτικά.

Το χρωμικό ασβέστιο ($CaCrO_4$) χρησιμοποιείται κυρίως παρεμποδιστής διάβρωσης και σε ηλεκτρικές στήλες [15].

Το χρωμικό κάλιο το οποίο χρησιμοποιείται στην παραγωγή χρωστικών και σε διεργασίες βαφής και στη κλωστοϋφαντουργία. Είναι κίτρινο κρυσταλλικό στερεό, διαλυτό στο νερό, αλλά αδιάλυτο στην αιθανόλη [15].

Σχήμα 1.6.2 *Χρωμικό κάλιο (K_2CrO_4)* [5]

Το διχρωμικό κάλιο όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα έχει έντονο κοκκινο – πορτοκαλί χρώμα. Αν και σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές έχει αντικατασταθεί από το χρωμικό νάτριο, χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή χρωστικών και συντηρητικών ξύλου.

Σχήμα 1.6.3 *Διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$)* [5]

Το διχρωμικό κάλιο είναι διαλυτό στο νερό και στη μεθανόλη. Αντιδρά έντονα (εκρηκτικά) με υδραξίνη, οξικό ανυδρίτη, βόριο,πυρίτιο κ.α. [15].

'Αλλη μία ένωση του Cr(VI) που παρουσιάζει ενδιαφέρον, είναι το τριοξείδιο του χρωμίου (ανυδρίτης του χρωμικού οξέος, CrO_3) το οποίο διαλύεται εύκολα στο νερό παρέχοντας χρωμικό οξύ. Το CrO_3 είναι εξαιρετικά ισχυρή οξειδωτική ένωση και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη χρήση της διότι η επαφή της με οργανικά υλικά προκαλεί ανάφλεξη. Ο ανυδρίτης του χρωμικού οξέος φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.

Σχήμα 1.6.4 *Τριοξείδιο του χρωμίου ή χρωμικός ανυδρίτης (CrO_3)* [5]

Το τριοξείδιο του χρωμίου (ανυδρίτης χρωμικού οξέος) χρησιμοποιείται κυρίως σε επιχρωμιώσεις και σε άλλες επεξεργασίες μεταλλικών επιφανειών (αυτοκινητοβιομηχανίες, βιομηχανίες πολεμικών αεροσκαφών, στην παραγωγή συντηρητικών ξύλου και στην παραγωγή οργανικών αντιδραστηρίων και καταλυτών).

Ο χρωμικός μόλυβδος όπως αναφέρθηκε χρησιμοποιείται σε χρωστικές, τυπογραφικά μελάνια και στον χρωματισμό βινυλίου, ελαστικών και χαρτιού.[15]

Ο χρωμικός ψευδάργυρος ($ZnCrO_4$), κρυσταλλικό στερεό κίτρινου χρώματος χρησιμοποιείται ως παρεμποδιστής διάβρωσης και επίσης σε βαφές, βερνίκια και ελαιοχρώματα. Είναι αδιάλυτος σε ψυχρό νερό και στην ακετόνη. Σε θερμό νερό διαλύεται ελαφρώς. Είναι διαλυτός σε οξέα και σε υγρή αμμωνία.

Το χρωμικό στρόντιο ($SrCrO_4$) χρησιμοποιείται ως παρεμποδιστής διάβρωσης, για τη βελτιστοποίηση μεταλλικών επιφανειών, σε διεργασίες επίστωσης επιφανειών αλουμινίου, για τον χρωματισμό χρωμιούχου πολυβινυλίου, σε πυροτεχνικά σκευάσματα και σε ηλεκτροχημικές διεργασίες για τον έλεγχο θειικών ιόντων. [15]

Ενδιαφέρουσα επίσης ένωση του Cr(VI) είναι το χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2) λόγω της πτητικότητάς του. Είναι ένα έντονα κόκκινο υγρό με σημείο βρασμού 117°C, πυκνότητα 1,91 g/mL και σε εμφάνιση θυμίζει το υγρό βρώμιο. Αντιδρά έντονα με το νερό παρέχοντας χρωμικό οξύ και αέριο HCl. Παρασκευάζεται με απευθείας επίδραση πυκνού θειικού οξέος σε στερεό μίγμα NaCl και $K_2Cr_2O_7$. Η αντίδραση αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση χλωριούχων αλάτων σε στερεή κατάσταση από τους παραγόμενους κόκκινους ατμούς. Ωστόσο απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή λόγω της πιθανότητας εισπνοής των ατμών του χλωριούχου χρωμυλίου, γεγονός το οποίο συνεπάγεται την απευθείας μεταφορά του τοξικότατου Cr(VI) στους πνεύμονες, που αποτελεί και τον πιο επικίνδυνο για την υγεία τρόπο εισόδου του στον οργανισμό.[5]

Σχήμα 1.6.5 *Χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2)* [5]

1.7 Εκπομπές, Έκθεση και Διασπορά Χρωμίου

Ο αριθμός οξείδωσης του χρωμίου έχει σημαντικές επιπτώσεις για τη μεταφορά και την τύχη του Cr. Οι περισσότεροι άνθρωποι εκτίθενται μόνο στο τρισθενές χρώμιο (η απαραίτητη μορφή) από τα τρόφιμα και σε μικρότερο βαθμό από το νερό. Ο αέρας έχει μια σχετικά μικρή συμβολή, εκτός από τον αέρα που υπάρχει κοντά σε ορισμένες βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Η χαρακτηριστική καθημερινή λήψη χρωμίου σε έναν ενήλικα κυμαίνεται από 0,03 σε 0,1 χιλιοστόγραμμα, το 90% της οποίας προέρχεται από τα τρόφιμα. Εντούτοις, τα βρέφη μέχρι 6 μηνών που τρέφονται αποκλειστικά με γάλα σε σκόνη λαμβάνουν πάνω από το 99% της δόσης χρωμίου από το νερό που χρησιμοποιείται για να διαλύσει τη σκόνη. Αυτό το παράδειγμα εξηγεί την άποψη ότι τα επίπεδα των ουσιών στο πόσιμο νερό, ενώ θεωρούνταν ασφαλή για τους ενήλικες, ενδέχεται να είναι επικίνδυνα για τα μωρά που τρέφονται αποκλειστικά με γάλα σε σκόνη, των οποίων η λήψη θρεπτικών συστατικών βασίζεται εξ' ολοκλήρου στο πόσιμο νερό. Έτσι, θα πρέπει να εξακριβώνεται η ποιότητα του νερού του δικτύου τροφοδοσίας. Καμιά επίπτωση δεν έχει αναφερθεί από τις συνηθισμένες εκθέσεις στο τρισθενές χρώμιο. Η Εθνική Ακαδημία Επιστημών στις ΗΠΑ θεωρεί ως επαρκή αλλά ασφαλή λήψη χρωμίου τα 0,05 έως 0,20 χιλιοστόγραμμα την ημέρα.

Το χρώμιο(VI), όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα έχει πολλές βιομηχανικές εφαρμογές. Έκθεση του γενικού πληθυσμού σε εξασθενές χρώμιο πραγματοποιείται μέσω της εισπνοής, με το πόσιμο νερό μέσω κατάποσης ή μέσω δερματικής επαφής με προϊόντα που περιέχουν ενώσεις εξασθενούς χρωμίου. Οι κάτοικοι περιοχών που γειτνιάζουν με βιομηχανικές εγκαταστάσεις, που χρησιμοποιούν ενώσεις εξασθενούς χρωμίου, εμφανίζουν αυξημένο κίνδυνο έκθεσης σε εξασθενές χρώμιο.

Η έκθεση σε εξασθενές χρώμιο από επαγγελματικές δραστηριότητες γίνεται κυρίως μέσω εισπνοής και δερματικής επαφής. Οι εργαζόμενοι σε εγκαταστάσεις παραγωγής χρωμικών εκτίθενται σε διάφορες ενώσεις εξασθενούς και τρισθενούς χρωμίου ανάλογα με την βιομηχανική εγκατάσταση.

Οι εργαζόμενοι σε βιομηχανικές μονάδες παραγωγής χρωστικών χρωμίου εκτίθενται σε διαλυτές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου. Οι εργαζόμενοι σε επιμεταλλώσεις, επίσης,

εκτίθενται σε διαλυτές ενώσεις εξασθενούς χρωμίου και νικελίου. Στις εγκαταστάσεις παραγωγής σιδηροχρωμίου οι εργαζόμενοι εκτίθενται σε τρισθενές και εξασθενές χρώμιο. Η επαγγελματική έκθεση είναι μεγαλύτερη από την έκθεση που δεν σχετίζεται με τις επαγγελματικές δραστηριότητες.

Επίσης, το εξασθενές χρώμιο χρησιμοποιείται σε πύργους ψύξης εγκαταστάσεων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας για να αποτρέπεται η διάβρωση στους σωλήνες ψύξεως. Οι διαρροές από τους πύργους ψύξης μπορεί να αποτελέσει μια σημαντική πηγή έκθεσης σε εξασθενές χρώμιο στις περιοχές που γειτνιάζουν με τις εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Επίσης, εξασθενές χρώμιο ελευθερώνεται κατά την αποτέφρωση των δημοτικών απορριμμάτων και κατά τη διάθεση ιλύος και αποβλήτων από διεργασίες ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων και εξευγενισμού του ορυκτού χρωμίτη.

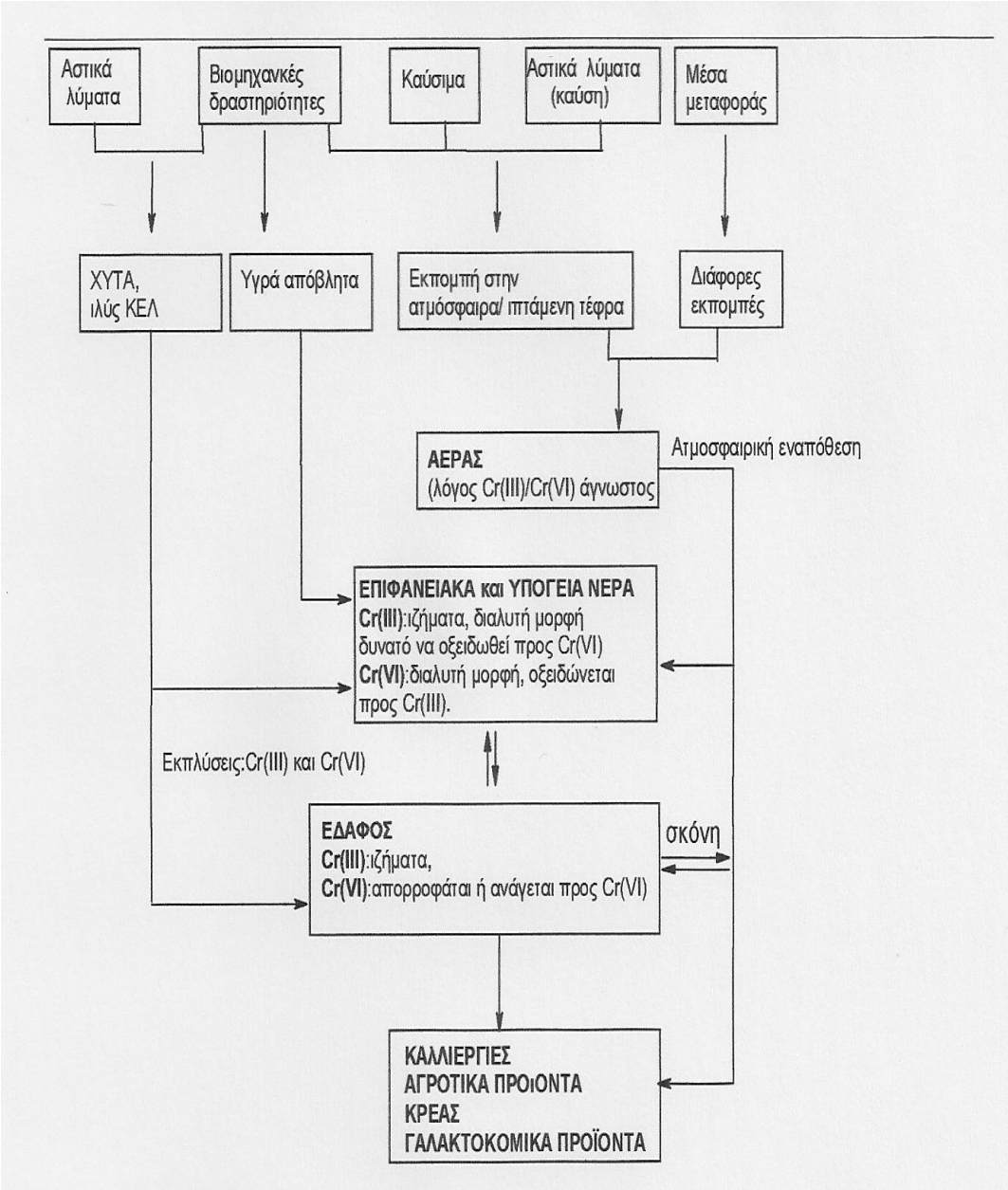
Σχήμα 1.7.1: *Εκτιμάται ότι σε περίπου 80 διαφορετικές επαγγελματικές κατηγορίες, οι εργαζόμενοι εκτίθενται στο εξασθενές χρώμιο. Στις συγκολλήσεις έχουν παρατηρηθεί περιστατικά οξείας έκθεσης μέσω εισπνοή.*[5]

Τα στερεά απόβλητα που περιέχουν εξασθενές χρώμιο μπορεί να αποτελέσουν κίνδυνο όταν απορρίπτονται σε περιοχές υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, επειδή αυτή η μορφή του χρωμίου είναι πολύ ευκίνητη στα υπόγεια νερά, ενώ αντιθέτως, το τρισθενές χρώμιο δεν είναι. Οι συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου μπορούν να φτάσουν σε υψηλά επίπεδα σε οποιεσδήποτε από τις προαναφερθείσες βιομηχανικές εγκαταστάσεις και στις περιοχές που γειτνιάζουν με τέτοιες βιομηχανικές μονάδες.

Η παραγωγή του χάλυβα, η καύση του άνθρακα και του πετρελαίου, καθώς και η παραγωγή χημικών χρωμίου ελευθερώνουν το μεγαλύτερο ποσοστό χρωμίου στον αέρα. Οι διαδικασίες ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, τα βυρσοδεψία και οι διεργασίες παραγωγής υφάνσιμων υλών αποτελούν τους μεγαλύτερους καταναλωτές νερού. Οι

βιομηχανίες παρασκευής χημικών χρωμίου και οι εγκαταστάσεις εξευγενισμού του ορυκτού χρωμίτη είναι οι μεγαλύτερες πηγές στερεών αποβλήτων που περιέχουν χρώμιο και συνεπώς παραγωγοί υγρών αποβλήτων με μεγάλες περιεκτικότητες χρωμίου.

Στον σχήμα 1.7.2 παρουσιάζονται οι πηγές χρωμίου και η διαθεσιμότητα των διαφόρων μορφών του στο περιβάλλον [20].



Σχήμα 1.7.2: *Ανθρωπογενείς πηγές χρωμίου στο περιβάλλον* [20].

1.7.1 Εκπομπές Χρωμίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση

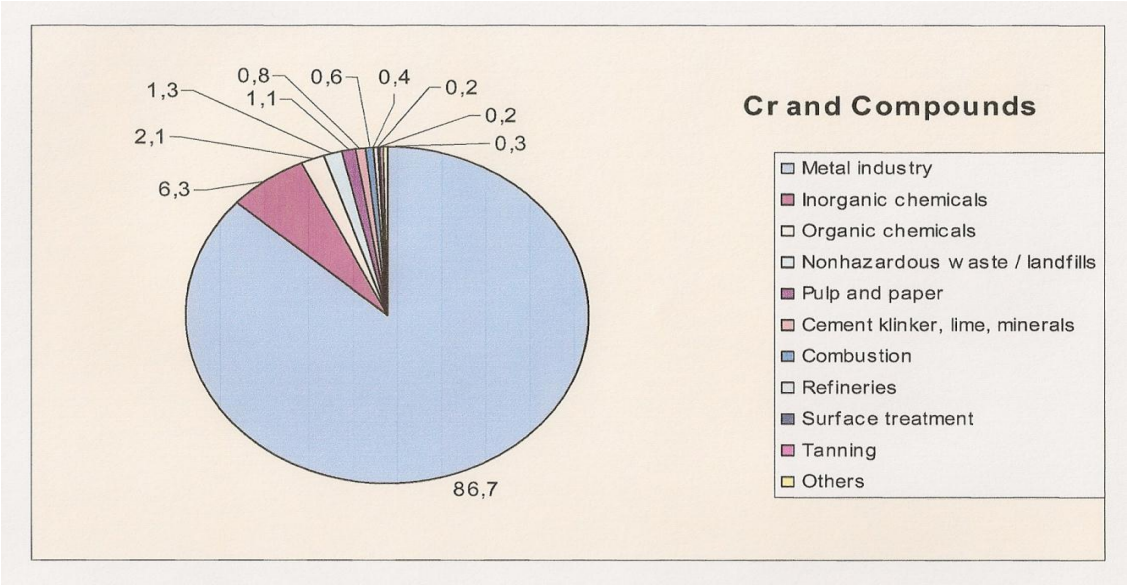
Στον πίνακα 1.4 παρουσιάζονται τα Κράτη Μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης που κυρίως συνεισφέρουν σε άμεσες ή έμμεσες εκπομπές χρωμίου στα ύδατα και αναφέρονται αναλυτικά το ποσοστά των άμεσων και έμμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στα ύδατα [17]. Στον Πίνακα 1.5 παρουσιάζονται οι δραστηριότητες με τις κυριότερες άμεσες ή έμμεσες εκπομπές χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στα ύδατα [17]. Επίσης οι δραστηριότητες με τις κυριότερες άμεσες ή έμμεσες εκπομπές χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στα ύδατα, απεικονίζονται στα σχήματα 1.7.3 και 1.7.4 αντίστοιχα.

Πίνακας 1.4 Ευρωπαϊκές χώρες με τις κυριότερες άμεσες ή έμμεσες εκπομπές εκπομπές χρωμίου στα ύδατα [17].

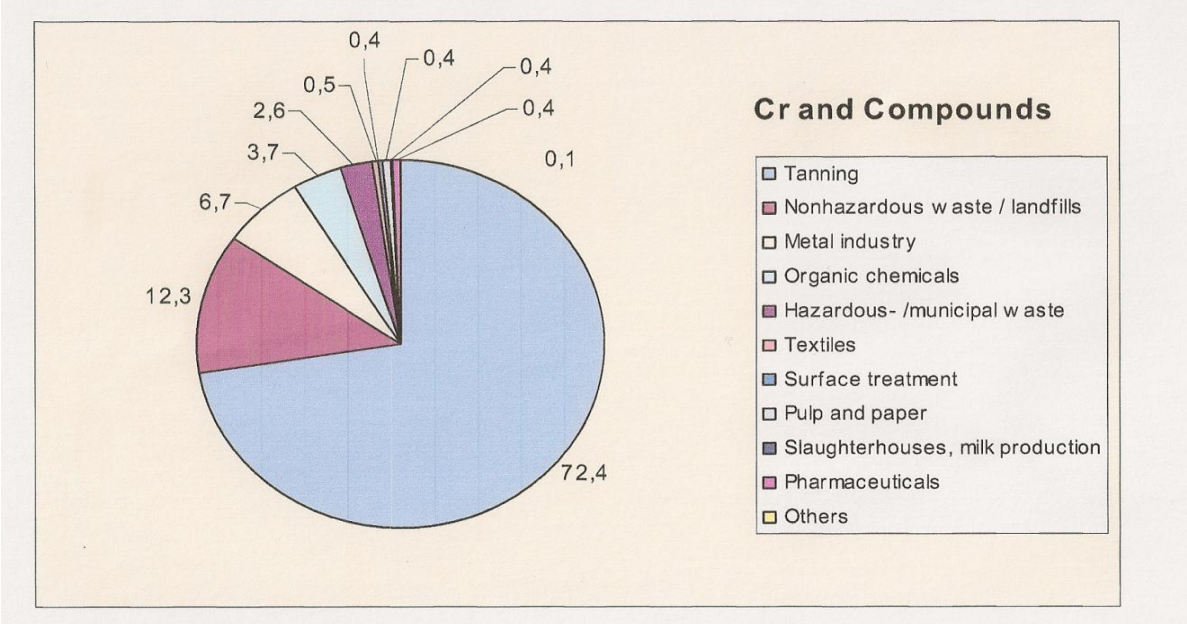
Χώρα	Ποσοστό % άμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στα ύδατα	Χώρα	Ποσοστό % έμμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στα ύδατα
Γαλλία	79,3	Ιταλία	46,9
Ιταλία	14,2	Ηνωμένο Βασίλειο	40,0
Γερμανία	1,8	Γαλλία	7,2
Ηνωμένο Βασίλειο	1,1	Ισπανία	2,0
Ισπανία	0,7	Γερμανία	1,9
Ελλάδα	0,7	Ουγγαρία	1,4
Φινλανδία	0,5	Βέλγιο	0,4
Πορτογαλία	0,4	Πορτογαλία	0,1
Ολλανδία	0,3	Αυστρία	0,1
Σουηδία	0,3	Ελλάδα	0,0
Συνολικό ποσοστό %	99,3		100
Συνολικές Εκπομπές (τόνοι)	998		252

Πίνακας 1.5 Κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται άμεσα ή έμμεσα χρώμιο στα ύδατα [17].

Δραστηριότητα	Ποσοστό % άμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου ανά δραστηριότητα	Δραστηριότητα	Ποσοστό % έμμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου ανά δραστηριότητα
Παραγωγή/μεταποίηση μετάλλων	86,7	Βυρσοδεψεία	72,4
Ανόργανα χημικά	6,3	Μη επικίνδυνα απόβλητα/ΧΥΤΑ	12,3
Οργανικά χημικά	2,1	Παραγωγή/μεταποίηση μετάλλων	6,7
Μη επικίνδυνα απόβλητα/ΧΥΤΑ	1,3	Οργανικά χημικά	3.7
Βιομηχανία χαρτιού/ χάρτοπολτου	1,1	Επικίνδυνα/αστικά απόβλητα	2,6
Βιομηχανία τσιμέντου/ασβέστου/ορυκτών	0,8	Υφαντουργεία	0,5
Καύση	0,6	Επεξεργασία επιφανειών	0,4
Διυλιστήρια	0,4	Βιομηχανία χάρτιου/ χάρτοπολτου	0,4
Επεξεργασία επιφανειών	0,2	Σφαγεία/Γαλακτοκομικά	0,4
Βυρσοδεψεία	0,2	Φαρμακευτικά	0,4
Συνολικό ποσοστό %	99,7		99,9
Συνολικές Εκπομπές (τόνοι)	998		252



Σχήμα 1.7.3: *Ποσοστό % άμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στα ύδατα ανά δραστηριότητα*[17].



Σχήμα 1.7.4: *Ποσοστό % έμμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στα ύδατα ανά δραστηριότητα* [17].

Στη συνέχεια, τον πίνακα 1.6 παρουσιάζονται τα Κράτη Μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης που κυρίως συνεισφέρουν σε εκπομπές χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στην ατμόσφαιρα και αναφέρονται αναλυτικά το ποσοστά τους [17]. Στον Πίνακα 1.7 παρουσιάζονται οι δραστηριότητες με τις κυριότερες εκπομπές χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στην ατμόσφαιρα [17].

Πίνακας 1.6 Ευρωπαϊκές χώρες με τις κυριότερες εκπομπές χρωμίου στην ατμόσφαιρα [17].

Χώρα	Ποσοστό % εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στην ατμόσφαιρα
Ισπανία	36,0
Γερμανία	11,5
Ιταλία	9,9
Ηνωμένο Βασίλειο	9,8
Βέλγιο	7,1
Γαλλία	7,0
Φινλανδία	5,3
Πορτογαλία	4,9
Ελλάδα	2,7
Σουηδία	2,5
Συνολικό ποσοστό %	96,7
Συνολικές Εκπομπές (τόνοι)	223

Πίνακας 1.7 Κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται χρώμιο στην ατμόσφαιρα [17].

Δραστηριότητα	Ποσοστό % εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου ανά δραστηριότητα
Παραγωγή/μεταποίηση μετάλλων	57,7
Καύση	21,4
Βιομηχανία τσιμέντου/ασβέστου/ορυκτών	5,3
Διυλιστήρια	4,9
Ανόργανα χημικά	4,2
Οργανικά χημικά	2,7
Επικίνδυνα/αστικά απόβλητα	2,3
Επεξεργασία επιφανειών	0,8
Παραγωγή κωκ	0,6
Βιομηχανία χαρτιού/ χαρτοπολτού	0,1
Συνολικό ποσοστό %	100,0
Συνολικές Εκπομπές (τόνοι)	223

1.8 Επιπτώσεις του Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία

Το παράδοξο του χρωμίου είναι ότι θεωρείται βασικό διατροφικό στοιχείο και ταυτόχρονα στοιχείο μεγάλης επικινδυνότητας, ανάλογα με τον αριθμό οξείδωσής του.

Το μεταλλικό χρώμιο φαίνεται να είναι βιολογικά αδρανές και γι' αυτό δεν έχει αναφερθεί καμιά επίπτωση. Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), είναι απαραίτητο για την υγεία των ανθρώπων, ενώ όλες οι τυπικές εκθέσεις θεωρούνται ασφαλείς. Θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, αφού φαίνεται να συμμετέχει στον παράγοντα ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF). Ο παράγοντας GTF μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Έλλειψη χρωμίου, όπως παρατηρήθηκε σε πειραματόζωα, προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα. Ενδείκνυται η πρόσληψη 30 έως 50 μg Cr(III) ημερησίως, ενώ ποσότητες μέχρι και 200 μg δεν υπάρχουν πληροφορίες ότι προκαλούν προβλήματα υγείας. Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι υπεύθυνες για την πλειονότητα των δυσμενών στην υγεία επιπτώσεων του χρωμίου [18].

1.8.1 Βασικές Έννοιες Τοξικολογίας

Η τοξικότητα είναι η ιδιότητα μιας ουσίας να προκαλέσει εμφάνιση αρνητικών επιδράσεων και συμπτωμάτων. Η ένταση των συμπτωμάτων εξαρτάται από τον τρόπο έκθεσης του οργανισμού, το βαθμό έκθεσης, τα χαρακτηριστικά της ουσίας και τα χαρακτηριστικά του οργανισμού [19]. Οι κύριοι τρόποι έκθεσης του ανθρώπου σε επικίνδυνες ουσίες είναι: η κατάποση (τροφή / νερό), η εισπνοή (μέσω αναπνοής) και προσρόφηση μέσω του δέρματος. Βάσει της χρονικής διάρκειας έκθεσης ενός οργανισμού σε μια επικίνδυνη ουσία διακρίνονται τρία είδη τοξικότητας: η οξεία τοξικότητα (<5% της συνολικής διάρκειας ζωής), υποχρόνια τοξικότητα (5 – 20%) και η χρόνια τοξικότητα (>20% της συνολικής διάρκειας ζωής).

1.8.2 Τοξικές Επιδράσεις του Εξασθενούς Χρωμίου, Cr(VI)

Το εξασθενές χρώμιο έχει χαρακτηριστεί ως αποδεδειγμένο καρκινογόνο μέσω της εισπνοής [18]. Ο καρκίνος του πνεύμονα είναι πλέον γνωστό ότι είναι μια πιθανή συνέπεια της εισπνοής ενώσεων χρωμίου Cr(VI). Η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA) των ΗΠΑ τοποθετεί το εξασθενές χρώμιο στην πρώτη από τις τέσσερις κατηγορίες στη σειρά κατάταξης των ουσιών με βάση την καρκινογόνο τους ισχύ και το ταξινομεί στην ομάδα Α, το οποίο σημαίνει ότι έχει μεγάλη καρκινογόνο ισχύ. Τα περιστατικά που έχουν καταγραφεί σε εργαζομένους στις βιομηχανίες χημικών χρωμίου στις ΗΠΑ, 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). Υπάρχουν αρκετά πειραματικά δεδομένα ότι ενώσεις του Cr(VI) καταστρέφουν το DNA

και προκαλούν μεταλλάξεις (εμβρυικές δυσμορφίες). Άλλες μελέτες, σε πειραματόζωα δείχνουν ότι αυτή η μορφή χρωμίου μπορεί να προκαλέσει και προβλήματα αναπαραγωγής.

Επίσης, εισπνοή σωματιδίων που περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει έλκος, αιμορραγία, κνησμό και φτέρνισμα [5].

Σε αντίθεση με την αποδεδειγμένη καρκινογόνο δράση του εξασθενούς χρωμίου με την εισπνοή, ανάλογη δράση του εξασθενούς χρωμίου με την κατάποση δεν έχει άμεσα αποδειχθεί κυρίως λόγω της δυσκολίας να αναπτυχθούν μοντέλα που να βασίζονται σε πειραματόζωα και να μιμούνται αξιόπιστα την ανθρώπινη κατάσταση καθώς και της έλλειψης ενδελεχών επιδημιολογικών μελετών. [20]

Παρά τις εγγενείς αδυναμίες και ασάφειες των επιδημιολογικών και τοξικολογικών ερευνών, φαίνεται ότι έχουν συγκεντρωθεί αρκετές ενδείξεις που να υποδεικνύουν ότι το εξασθενές χρώμιο μπορεί να είναι καρκινογόνο και με την κατάποση [2].

Κατάποση υψηλών ποσοτήτων Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των νεφρών και του ήπατος, έλκος στομάχου και γαστρεντερικό ερεθισμό, ακόμα και θάνατο.

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

1.8.3 Μηχανισμός Καρκινογένεσης

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". 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) [5].

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

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 (H_2O_2), 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 H_2O_2 μπορούν να δημιουργήσουν τις ρίζες OH· με αντιδράσεις (τύπου αντίδρασης Fenton, δηλ. της αντίδρασης Fe(II) με το H_2O_2) όπως:

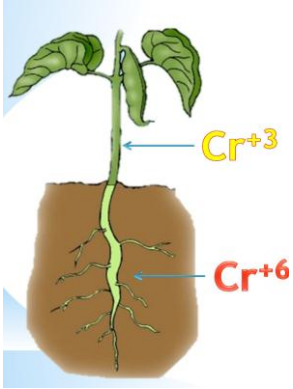
$$Cr(III) + H_2O_2 \longrightarrow Cr(IV) + OH^- + OH\cdot$$
$$Cr(IV) + H_2O_2 \longrightarrow Cr(V) + OH^- + OH\cdot$$

Οι ρίζες $OH^{\cdot}$ προκαλούν οξειδωτικές βλάβες στο DNA και συγκεκριμένα παρέχουν την οξειδωμένη μορφή της γουανοσίνης, την 8-υδροξυδεοξυ-γουανοσίνη (8-OHdG) [5].

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. 'Ετσι, 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) [5].

1.8.4 Φυτοτοξικότητα

Η ρύπανση του εδάφους και των νερών (επιφανειακών ή/και υπογείων) με χρώμιο, εξαιτίας ανθρωπογενών δραστηριοτήτων προκαλεί σειρά προβλημάτων τόσο στη γεωργία όσο και την κτηνοτροφία. Οι ενώσεις του χρωμίου, ιδιαίτερα του Cr(VI), θεωρούνται πολύ τοξικές για τα φυτά με αποτελέσματα που αφορούν στην μειωμένη απόδοση της παραγωγής, την κακή ανάπτυξη των φύλλων και των ριζών του φυτού κ.ά.



Σχήμα 1.8.1: *Απορρόφηση Cr(VI) από το ριζικό σύστημα και μετατροπή/αποθήκευση Cr(III)*

Η τοξικότητα του Cr(VI) οφείλεται στη μεγάλη του διαλυτότητά στο νερό και διαπερατότητα των κυτταρικών μεμβρανών, με αποτέλεσμα την απορρόφηση από το ριζικό σύστημα του φυτού όπου μετατρεπόμενο σε Cr(III) εγκλωβίζεται στα χυμοτόπια των ριζικών κυττάρων όπου και κυρίως εναποτίθεται. Τα φυτά που έχουν τη δυνατότητα της βιοσυσσώρευσης του χρωμίου είναι πολύ λίγα και εξωτικά. Γενικά, η περιεκτικότητα των φυτών σε χρώμιο κυμαίνεται από 0,006–18 mg/kg και εξαρτάται από την περιεκτικότητα του εδάφους σε χρώμιο [20].

1.8.5 Εξασθενές Χρώμιο στο Πόσιμο νερό

Η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στο υδάτινο περιβάλλον μπορεί να είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας και βιομηχανικής ρύπανσης αλλά μπορεί να οφείλεται και σε γεωλογικούς σχηματισμούς όπως είναι τα σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα και οι οφιόλιθοι.

Όπως αναφέρεται στα κύρια συμπεράσματα της συνδιάσκεψης για το εξασθενές χρώμιο στο νερό που οργανώθηκε από το ΥΠΕΚΑ, την ειδική γραμματεία Υδάτων σε συνεργασία με το Υπουργείο Υγείας και Κοινωνικής Αλληλεγγύης στις 15 Ιανουαρίου 2011, από τις πρόσφατες διεθνείς μελέτες (τοξικολογικές, επιδημιολογικές) φαίνεται ότι έχουν συγκεντρωθεί αρκετές ενδείξεις που να υποδεικνύουν ότι το εξασθενές χρώμιο μπορεί να είναι καρκινογόνο και με την κατάποση και οδηγούν προς την κατεύθυνση της θεώρησης του εξασθενούς χρωμίου ως καρκινογόνο ουσία μέσω της κατάποσης. Ο επικεφαλής της Διεθνούς Υπηρεσίας Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC, International Agency for Research on Cancer) του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO, World Health Organization) παρουσίασε τη συνολική εκτίμηση για το εξασθενές χρώμιο, η οποία περιέχεται στον υπό δημοσίευση τόμο 100 των Μονογραφιών της IARC, ο οποίος κάνει ανασκόπηση των καρκινογόνων ουσιών. Η εκτίμηση του IARC είναι ότι χημικές ενώσεις που περιέχουν εξασθενές χρώμιο είναι καρκινογόνες για τον άνθρωπο.

Επίσης, κρίθηκε ότι είναι βάσιμες οι απόψεις που υποστηρίζουν την αναγκαιότητα αναθεώρησης της νομοθεσίας για το πόσιμο νερό και της θέσπισης αυτόνομων ορίων για το εξασθενές χρώμιο. Υπήρξε συμφωνία ότι τα υπάρχοντα διεθνή όρια για το ολικό χρώμιο, τα οποία είναι 100 μg/L στις ΗΠΑ (EPA), 50 μg/L στην ΕΕ (Οδηγία για το

Πόσιμο Νερό), και επίσης 50 μg/Lαπό τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO), δεν είναι βέβαιο ότι εγγυώνται την προστασία της δημόσιας υγείας [2].

Σύμφωνα με τις ενέργειες που προωθούνται από το Εθνικό Κέντρο Περιβαλλοντικής Υγείας του Υπουργείου Υγείας των ΗΠΑ θεωρείται ότι τα όρια στο πόσιμο νερό πρέπει να αντικατοπτρίζουν και την ηλικία και ευαισθησία διαφόρων ομάδων του πληθυσμού που εκτίθενται σε καρκινογόνες ουσίες. Με βάση τη λογική αυτή, η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA) της Καλιφόρνιας έχει πρόσφατα προτείνει τη θέσπιση αυτόνομων και αυστηρών ορίων για το εξασθενές χρώμιο. Η πρόσφατη έκθεση της Υπηρεσίας, τον Δεκέμβριο του 2010, προτείνει ως Στόχο για τη Δημόσια Υγεία (Public Health Goal) το όριο των 0.02 μg/ L για το εξασθενές χρώμιο στο πόσιμο νερό. Το όριο αυτό υπολογίζεται με βάση τη «μία στο εκατομμύριο» επικινδυνότητα, δηλαδή εάν ένα εκατομμύριο άνθρωποι πιουν επί 70 έτη πόσιμο νερό με αυτή τη συγκέντρωση σε εξασθενές χρώμιο, τότε αναμένεται να προκύψει μια επιπλέον περίπτωση καρκίνου σε αυτό τον πληθυσμό από έκθεση στο εξασθενές χρώμιο. Ο στόχος αυτός των 0.02 μg/ L σε καμία περίπτωση δεν μπορεί και δεν έχει νόημα να ταυτιστεί με το όριο στο πόσιμο νερό, το οποίο μπορεί, καθώς αναφέρεται σε επιτρεπόμενη και όχι διαχρονική συγκέντρωση, να είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο, ενώ ταυτόχρονα να παρέχει την απαιτούμενη ασφάλεια.

Έχει διαπιστωθεί, ότι η οξειδο-αναγωγική συμπεριφορά το χρωμίου στο υδάτινο περιβάλλον (αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές και οξείδωση του τρισθενούς σε εξασθενές) είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη και εξαρτώμενη από τη συνεργιστική δράση και άλλων ρυπαντών βιομηχανικής ή γεωργικής προέλευσης. Η μελέτη των πολύπλοκων αυτών διεργασιών είναι αναγκαία προκειμένου να εξηγηθεί η συχνά παρατηρούμενη σταθερότητα του εξασθενούς χρωμίου παρά τη διαδεδομένη εντύπωση ότι στην εξασθενή του μορφή το χρώμιο είναι ασταθές. Ιδιαίτερα πολύπλοκη είναι επίσης η χημεία του χρωμίου στον ανθρώπινο οργανισμό, με συνέπεια να υπάρχουν επαρκείς λόγοι για να αμφισβητηθεί η επικρατούσα άποψη περί ολικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου κατά την κατάποσή και μετέπειτα κυκλοφορία του στον ανθρώπινο οργανισμό [2].

1.9 Ρυθμιστικό Πλαίσιο – Ισχύουσα Νομοθεσία

Παρακάτω παρατίθεται συνοπτική περιγραφή των νομοθετημένων ορίων, οδηγιών και των αποφάσεων που ισχύουν στην Ευρώπη, στην Ελλάδα και στις ΗΠΑ για το χρώμιο και πιο συγκεκριμένα για το εξασθενές χρώμιο.

- **ΟΔΗΓΙΑ 96/61 ΕΚ (IPPC)**

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

προκειμένου να επιτευχθεί ένα υψηλό επίπεδο προστασίας και αποκατάστασης του περιβάλλοντος από τα επικίνδυνα χημικά τοξικά προϊόντα. Μέσα από την συγκεκριμένη Οδηγία, προβλέπεται ο συνδυασμός της οικονομικής ευημερίας των επιχειρήσεων με την μείωση της σπατάλης των φυσικών πόρων και ενέργειας καθώς και τον περιορισμό της έκθεσης σε επικίνδυνες ουσίες και εκπομπές χημικού και τοξικού τύπου. Τα βασικά στοιχεία της Οδηγίας, είναι τα εξής [26]:

- 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 ζωνών οργανισμών σε εξασθενές χρώμιο. Για αυτόν το λόγο η παράβαση της νομοθεσίας αυτής μπορεί να επιφέρει ακόμα και τη διακοπή λειτουργίας της συγκεκριμένης βιομηχανικής μονάδας.

- **ΑΠΟΦΑΣΗ 2000/479/ΕΚ (EPER)**

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

- **ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 (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 μπουν 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 (VI επί του συνολικού βάρους της κονίας επί ξηρού.

Στο Προσάρτημα I του κανονισμού στο Σημείο 28κατηγορία 1, όπου αναγράφονται όλες οι καρκινογόνες ουσίες, αναφέρεται και το τριοξείδιο του χρωμίου, ένωση στην οποία το χρώμιο κατέχει οξειδωτική βαθμίδα +6, δηλαδή είναι εξασθενές. Στο Προσάρτημα II, σημείο 28- κατηγορία 2, αναφέρονται ως καρκινογόνες όλες οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, εξαιρουμένων ελάχιστων περιπτώσεων εκ των οποίων και το χρωμικό βάριο. Εν συνεχεία του ιδίου Προσαρτήματος, αναφέρονται ως καρκινογόνες ουσίες, το χρωμικό χρώμιο και το διχλωριούχο χρωμύλιοοξυχλωριούχο χρώμιο. [27]

- **Occupational Safety and Health Administration**

Σύμφωνα με τον οργανισμό OSHA, ο οποίος εντάσσεται στο Υπουργείο Εργασίας των Ηνωμένων Πολιτειών, εκδόθηκε στις 28 Φλεβάρη του 2006 στην Αμερική επιτρεπόμενο όριο έκθεσης (PEL) για το εξασθενές χρώμιο. Ο οργανισμός μειώνει το ανώτατο όριο έκθεσης των εργαζομένων στο εξασθενές χρώμιο εντός εργασιακών χώρων, στα 5 μg ανά κυβικό μέτρο (m^3) αέρα κατά τη διάρκεια ενός 8ώρου. Αυτή η δραστική μείωση του ανώτατου ορίου επηρεάζει κάθε βιομηχανική διαδικασία που θα μπορούσε να προκαλέσει εκπομπή εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) στον αέρα, όπως επιχρωμίωση, προσθήκη χρωμικών ως αντιδιαβρωτικό σε πάσης φύσεως επικαλύψεις επιφανειών, επιμετάλλωση επιφανειών με απόθεση χρωμικών χρήση χρωμικού οξέος, απελευθέρωση σωματιδίων κατά τη διάρκεια της τήξης του μεταλλεύματος χρωμικού σιδήρου, συγκόλληση, καθώς και σε νέες κατεργασίες των υλικών που περιέχουν χρώμιο. Το όριο αυτό ισχύει για όλες τις μορφές του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI), συμπεριλαμβανομένων του τριοξειδίου του χρωμίου, του χρωμικού οξέος και των χρωμικών. Ο OSHA θέτει αυτό το νέο όριο για το εξασθενές χρώμιο, 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. [23]

- **U.S. Environmental Protection Agency**

Σύμφωνα με τους κανονισμούς του Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ έχει θεσπιστεί:

- Για τις υδατοδιαλυτές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) , όπως ο CrO, το TLVείναι 50 μg·(ως Cr)
- Για αδιάλυτες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) το TLV είναι 10 μg·.
- Για τα εισπνεόμενα σωματίδια (particulates) εξασθενούς χρωμίου δίδεται το όριο RfC0.1 μg/m, βασισμένο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια.
- Για τα εισπνεόμενα σωματίδια (chromic acid mists and dissolved Cr(VI)) δίδεται το όριο RfC= 0.008 μg/m, βασισμένο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ανθρώπους.
- Η αναφερόμενη δόση (RfD=Reference Dose) για το εξασθενές χρώμιο (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.[24]

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

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

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

- Παρακολούθηση της έκθεσης των εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο Cr(VI)
- Καθιέρωση ξεχωριστής ρύθμισης στους τομείς, όταν τα επίπεδα του [1]εξασθενούς χρωμίου (VI) αναμένονται να υπερβούν τα PEL
- Πρόβλεψη αναπνευστήρων για τους εργαζομένους που εκτίθενται σε όρια ανώτερα από το PEL
- Παροχή άλλων μέσων ατομικής προστασίας, ανάλογα με τις ανάγκες προστασίας των ματιών και του δέρματος, σε συνδυασμό με την αλλαγή δωματίων και τις εγκαταστάσεις του πλυσίματος.
- Καθιέρωση και καταγραφή των οικιακών δραστηριοτήτων με σκοπό τον έλεγχο των διαρροών και των απορρίψεων του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI)
- Παροχή ιατρικής παρακολούθησης στους εργαζομένους που εκτίθενται πάνω από τα όρια του PEL, που παρουσιάζουν σημάδια ή συμπτώματα έκθεσης στο εξασθενές χρώμιο (VI), ή σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης
- Επιμόρφωση των εργαζομένων για τους κινδύνους του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) καθώς και χρήση σημάτων και ετικετών για την κοινοποίηση των κινδύνων.
- Καταγραφή γεγονότων έκθεσης, επίβλεψης και εκπαίδευσης των εργαζομένων αναφορικά με το εξασθενές χρώμιο

Το επίπεδο δράσης PEL είναι το όριο που καθορίζει την συνεχής παρακολούθηση που είναι απαραίτητη, είναι το 50% του PEL ή 2,5 μg . Ωστόσο, εάν οι συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) αποδειχθεί ότι είναι μικρότερο από το όριο του 0,5 μg m3 υπό όλες τις αναμενόμενες συνθήκες, τότε ο κανόνας OSHA δεν ισχύει καθόλου σε αυτήν την περίπτωση. [25]

---

[1] TLV=threshold limit value, δλδ τιμή κατώτατου ορίου

[2] R fC= Reference Concentration, δλδ συγκέντρωση αναφοράς

- **ΟΔΗΓΙΑ 2000/53/ΕΚ End of Life Vehicles**

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

Το όριο για το εξασθενές χρώμιο Cr (VI) εμποδίζει αποτελεσματικά τη χρήση την μετατροπή των επιχρισμάτων του χρωμίου με σκοπό την ενίσχυση της αντοχής στη διάβρωση για εξαρτήματα κατασκευασμένα από γαλβανισμένο ατσάλι, το οποίο είναι ένα ευρέως διαδεδομένο υλικό στην αυτοκινητοβιομηχανία. Ενώ δύο εξαιρέσεις επιτρέπουν την προσωρινή συνεχόμενη χρήση του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) για την πρόληψη της διάβρωσης στα καινούρια αυτοκίνητα, η βιομηχανία έχει αρχίσει ήδη μια σημαντική προσπάθεια αντικατάστασης του Cr (VI) από C(III). Η μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές θα βοηθήσει στις επιστρώσεις του γαλβανισμένου χάλυβα και σε άλλες εφαρμογές επίστρωσης ψευδαργύρου στα οχήματα. Η νομοθετική οδηγία ELV ισχύει για κάθε όχημα στο δρόμο ή τον εξοπλισμό (συμπεριλαμβανομένων των ρυμουλκούμενων) ικανή να αναπτύξει ταχύτητα μεγαλύτερη των 25 χλμ / ώρα. Ωστόσο, εξαιρεί τα οχήματα παντός εδάφους, αυτοκινητάμαξες, οχήματα εξόρυξης και γεωργικού εξοπλισμού, καθώς και ιστορικά αυτοκίνητα. Υπάρχουν κάποιες εξαιρέσεις από την οδηγία, οι οποίες έγιναν αποδεκτές. Μερικές από αυτές είναι μόνιμες και άλλες είναι προσωρινές. Δεν έχουν ολοκληρωθεί ακόμα οι συζητήσεις και οι έρευνες σχετικά με τη βελτίωση της συγκεκριμένης οδηγίας. Η παρούσα επίσης, επιτρέπει τη χρήση **εξαιρετικά χαμηλής** ποσότητας (0.4% wt) χρωμίου. [29]

- **ΟΔΗΓΙΑ 2002/95/ΕΚ σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (RoHs Restriction of Hazardous substances)**

Η οδηγία RoHS (2002/95/ΕΚ), είναι μια προσπάθεια να μειωθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις αποβλήτων που προέρχονται από τον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό () περιορίζοντας αυστηρά τη χρήση μολύβδου, υδραργύρου, καδμίου, του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) και δύο βρωμιούχων επιβραδυντικών πυρκαγιάς. Η οδηγία RoHs είναι η βελτιωμένη μορφή της οδηγίας . Κάθε προϊόν που περιέχει πάνω από ένα καθορισμένο ποσό από οποιαδήποτε από αυτές τις ουσίες σε ένα «ομοιογενές υλικό» απαγορεύεται η πώληση του στην Ευρωπαϊκή Ένωση μετά την 1 Ιουλίου 2006. Οι μέγιστες τιμές συγκέντρωσης (για τα ομοιογενή υλικά) είναι παρόμοιες με αυτές της προηγούμενης οδηγίας ELV. Πολλές εξαιρέσεις της οδηγίας RoHS ορίζονται στην ίδια την οδηγία. Η RoHs δεν ισχύει για ορισμένες ειδικές εξαιρέσεις που αφορούν το εξασθενές χρώμιο Cr (VI). 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. [28]

- **ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ**

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.

Με την οδηγία 98/83/ΕΚ έχει θεσπιστεί ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό τα 50 μg/L. Στην Ελλάδα η εναρμόνιση της Οδηγίας 98/83 στο εθνικό δίκαιο έγινε με την ΚΥΑ Υ2/2600/2001-ΦΕΚ 892 Β'/ 11-7-01. 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 μg/L, θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου (USEPA.) [26]

- **ΚΥΑ 4859 /726**

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.

Σύμφωνα με την Κοινή Υπουργική Απόφαση 4859 /726, λαμβάνονται μέτρα και περιορισμούς σχετικά με την προστασία του υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορίζει οριακές τιμές ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο 2 της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976. Η παρούσα

Απόφαση εφαρμόζεται στα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα και στα εσωτερικά παράκτια ύδατα. Οι οριακές τιμές πρέπει να εφαρμόζονται υποχρεωτικά από τις βιομηχανικές μονάδες της Ελλάδας, που διαχειρίζονται επικίνδυνα απόβλητα. Οι οριακές δίδονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1.8 Οριακές τιμές που ισχύουν στην Ελλάδα [30]

		Τύπος Μέσης Τιμής	**Συγκέντρωση (mg/L)**	**Πρέπει να τηρούνται από την**
Βιομηχανική εγκατάσταση	Λίμνες	Μήνας Μέρα	0.6 1.2	01.01.2004 01.01.2004
Βιομηχανική εγκατάσταση	Ποτάμια	Μήνας Μέρα	1.0 2.0	01.01.2004 01.01.2004
Βιομηχανική εγκατάσταση	Παράκτια ύδατα	Μήνας Μέρα	1.5 3.0	01.01.2004 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.[30]

- **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/L (άρθρο παρ. 4.1 πίνακας 5 της απόφασης). Άρα πρέπει όλες οι περιβαλλοντικές μελέτες να έχουν όριο εκπομπής των αποβλήτων των εργοστασίων στον Ασωπό για το χρώμιο στα 50 μg/L. Επίσης, τα αντίστοιχα όρια για λίμνες είναι 0,6 mg/L μηνιαία και 1,2 mg/L ημερήσια και για τα παράκτια νερά 1,5 mg/L μηνιαία και 3,0 mg/L ημερήσια.[31]

- **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 βιοσυσσωρευσή 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 (ποσότητα της ουσίας, 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.[32]

- **ΚΥΑ** 20488/2010 (ΦΕΚ Β΄749 /31.5.2010)

Με την Κοινή Υπουργική Απόφαση υπ’ αριθμόν 20488 “Καθορισμός Περιβαλλοντικών προτύπων στον ποταμό Ασωπό και Οριακών Τιμών Εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στην λεκάνη απορροής του Ασωπού”, όπως δημοσιεύτηκε στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, αριθμός φύλλου 749, 31 Μαΐου 2010, Τεύχος Β΄, θεσπίζονται οριακές τιμές εκπομπών ουσιών στα απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανικές και λοιπές δραστηριότητες που αναπτύσσονται εντός της λεκάνης απορροής του ποταμού Ασωπού. Στο Παράρτημα Β στον Πίνακα 5 για το εξασθενές χρώμιο ορίζονται τα 30 μg/ L και για το ολικό χρώμιο τα 200μg/ L. Στο Παράρτημα Α της Απόφασης περιλαμβάνονται τα Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ) που

έχουν θεσπισθεί σε επίπεδο Ευρωπαϊκής Ένωσης (Οδηγία 2008/105/ΕΚ). Τα ισχύοντα για το χρώμιο περιλαμβάνονται στον Πίνακα 1.9

Πίνακας 1.9 Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ) [33]

Παράμετρος	Μονάδα	Ετήσια Μέση Συγκέντρωση	Μέγιστη Επιτρεπόμενη Συγκέντρωση
Χρώμιο Ολικό	μg/l	23 (<40mg $CaCO_3$/l) 42 (40-50mg $CaCO_3$/l) 50 (>50mg $CaCO_3$/l)	110
Χρώμιο VI	μg/l	3	11

- **ΚΥΑ** 145116/02-02-2011 (ΦΕΚ Β΄ 354/2011)

Με την Κοινή Υπουργική Απόφαση υπ’ αριθμόν 145116 “Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις”, όπως δημοσιεύτηκε στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, αριθμός φύλλου 354, 8 Μαρτίου 2011, Τεύχος Β, ορίζεται στο Παράρτημα ΙΙ, Πίνακα 4 ως μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση για το χρώμιο τα 0,1 mg/L.[34]

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (1^{ου} Κεφαλαίου)

1. Jacobs, J.A.,. Testa, S.M, Overview of Chromium (VI) in the Environment. Backround and History, In Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian, C.P., eds (2005) Chromium (VI) Handbook. CRC Press. Ch,1.
2. Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής >Γραφείο Τύπου> Δελτίο Τύπου> ΘΕΜΑ: Κύρια Συμπεράσματα της Συνδιάσκεψης για το εξασθενές χρώμιο στο νερό (7/2/2011). http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=362&sni%5B524%5D=806&language=el-GR
3. Wikipedia, the free encyclopedia, chromium http://en.wikipedia.org/wiki/Chromium
4. W.E. Motzer, Chemistry, Geochemistry, and Geology of Chromium and Chromium Compounds, In Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian, C.P., eds.2005, Chromium(VI) Handbook, CRC Press. Ch,2.
5. Ν. Θωμαίδης, Θ. Βαλαβανίδης, Κ. Ευσταθίου Η χημική ένωση του μήνα, Εξασθενές χρώμιο και οι ενώσεις του. http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm
6. Kotas J., Stasicka Z, 2000. Chromium Occurrence in the Environment and methods of its speciation , Environmental Pollution
7. Χατζηιωάννου Θ.Π. (1972) Ποιοτική ανάλυση και Χημική Ισορροπία, Αθήνα.
8. Richard C.F., Bourg A.C.M. 1991. Aqueous Geochemistry of Chromium: A review, Wat. Pes . 25 (7), p. 807 – 816
9. The Pubchem Project http://pubchem.ncbi.nim.nih.gov/image/structurefly.cgi?cid=107815&width=700&height=700
10. Stanin, F.T. The transport and Fate of Chromium (VI) in the Environment, In Guerin, J., Jacobs, J.A., Avakian, C.P., eds (2005) Chromium (VI) Handbook CRC Press. Ch.5.
11. Bartlett R.J., 1991 "Chromium Cycling in Soils and Water: Links, Gaps and Methods" Environmental Health Perspectives Vol.92, 17 – 24.
12. Seigneur, C., Constantinous E., 1995. "Chemical Kinetic Mechanism for Atmospheric Chromium" Environ Sci. Technol. Vol. 29, 222 – 231.
13. Τμήμα Γεωλογίας Αριστοτελείου Πανεπιστημιίου Θεσσαλονίκης, Σχολή Θετικών Επιστημών http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf_theory/chrom.pdf
14. Εξορύξεις μεταλλευμάτων παγκοσμίως http://minerals.usg.gov/minerals/pubs/commodity/chromium/mineral
15. National Toxicology Program / Chromium Hexavalent Compounds, Report on Carcinogens, Twelveth Edition (2011). http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/twelfth/profiles
16. Papp. J.F., USGS Minerals Yearbook: Chromium, U.S. Department of Interior (2005-2007-2009) http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/chromium/myb1-2009-chrom.pdf
17. Brand R., Pulles T. Gljswljk R.V. Fribourg-Blanc B., Courbet C., (2004) EPER Review Report http://www.eper.cec.eu.it
18. Guertin, J. Toxicity and Health Effects of Chromium (All oxidation States), In Guertin, J, Jacobs J.A., Avakian, C.P., eds. (2005), Chromium (VI) Handbook, CRC, Press. Ch.6
19. Γιδαράκος Ε., Επικίνδυνα Απόβλητα, Θεσσαλονίκη, Εκδ. Ζυγός (2006)
20. Ένωση Ελλήνων Χημικών (2007), Επιστημονικό Τμήμα Περιβάλλοντος, Υγείας και Ασφαλείας της Εργασίας, Θέσεις για την επικινδυνότητα παρουσίας Cr (VI) στα υπόγεια νερά. http://asopossos.files.wordpress.com/2007/12/enosiellinonximikon-chromiuminfo27112007.pdf
21. ΟΔΗΓΊΑ 96/61/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 24ης Σεπτεμβρίου 1996 σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης. Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L 257, 26-40 της 10.10.1996 http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1996:257:0026:0040:EL:PDF
22. ΑΠΟΦΑΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ της 17ης Ιουλίου 2000 περί υιοθέτησης ενός ευρωπαϊκού μητρώου ρυπογόνων εκπομπών (EPER) σύμφωναμε το άρθρο 15 της οδηγίας 96/61/ΕΚ του Συμβουλίου σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης (IPPC), Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L 192,36-43, της 28/7/2000. http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2000:192:0036:0043:EL:PDF
23. OSHA, Health Effects of Hexavalent Chromium. http://www.osha.gov/SLTC/hexavalentchromium/index.html

24. US EPA Chromium Compounds
http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/chromium.html#ref7
25. Hazmat-Alternatives.com.
http://www.hazmat-alternatives.com/Regs-US-OSHA_Cr6PEL.php
26. ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 27ης Ιανουαρίου 2003 σχετικά με την ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L330, 32-54, 5/12/98
http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EL:PDF.
27. ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 18ης Δεκεμβρίου 2006 για την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων (REACH) και για την ίδρυση του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Χημικών Προϊόντων καθώς και για την τροποποίηση της οδηγίας 1999/45/ΕΚ και για την κατάργηση του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 793/93 του Συμβουλίου και του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1488/94 της Επιτροπής καθώς και της οδηγίας 76/769/ΕΟΚ του Συμβουλίου και των οδηγιών της Επιτροπής 91/155/ΕΟΚ, 93/67/ΕΟΚ, 93/105/ΕΚ και 2000/21/ΕΚ, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, L 396, 1-853, 30/12/2006.
28. ΟΔΗΓΙΑ 2002/95/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 27ης Ιανουαρίου 2003 σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L37, 19-23, 13/2/2003.
http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:037:0019:0023:el:PDF
29. ΟΔΗΓΙΑ 2000/53/ΕΚ End of Life Vehicles_Οδηγία 2000/53/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ, της 18ης Σεπτεμβρίου 2000, για τα οχήματα στο τέλος του κύκλου ζωής τους Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L269, 34-43, 21/10/2000.
http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32000L0053:EL:HTML
30. Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 4859/726: "Μέτρα και περιορισμοί σχετικά με την προστασία υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ", Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 253, σελ. 4847, 9/3/2001 (PDF αρχείο 283 ΚΒ).
31. Κοινή Υπουργική Απόφαση ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103: 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). Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 1866, σελ. 25329, 12/12/2003.
32. Οδηγία 76/464/ΕΟΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ,της 4ης Μαΐου 1976 περί ρυπάνσεως που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που εκχέονται στο υδάτινο περιβάλλον της Κοινότητας, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων N129/23, 139-144, 18/5/1976.
http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=DD:15:01:31976L0464:EL:PDF
33. Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 20488/19/5/2010: Καθορισμός ποιοτικών περιβαλλοντικών προτύπων στον ποταμό Ασωπό και οριακών τιμών εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στη λεκάνη απορροής του Ασωπού Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 749, σελ. 9409, 31/5/2010.
http://www.elinyae.gr/el/lib_file_upload/749b_10.1275556743250.pdf
34. Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 145116/02-02-2011: Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις, Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 354, σελ. 5229, 8/3/2011.
http://www.elinyae.gr/el/lib_file_upload/749b_10.1275556743250.pdf

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

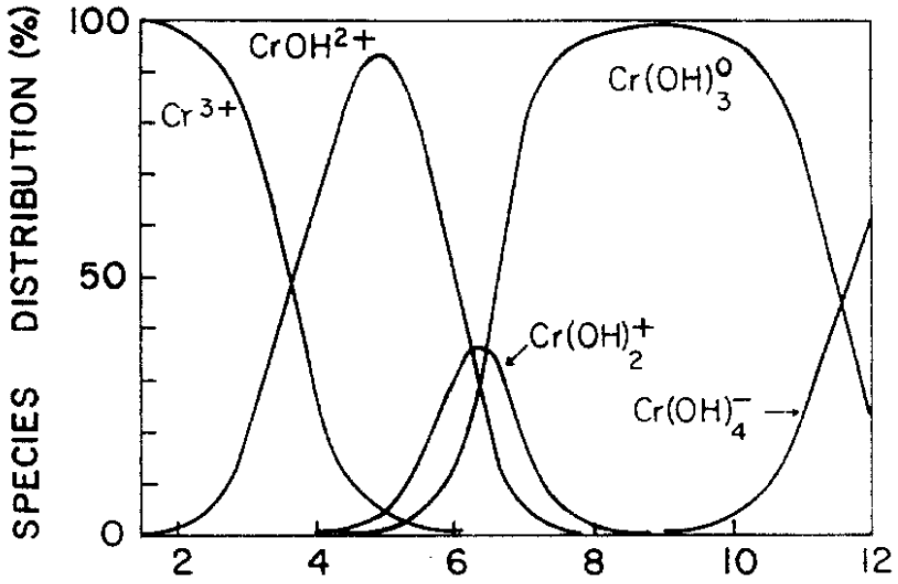
2.1 Εισαγωγή

Η χημική μορφή του χρωμίου καθορίζει την τοξικότητα, την κινητικότητα και την αποτελεσματικότητα και εφαρμοσιμότητα της μεθόδου επεξεργασίας.

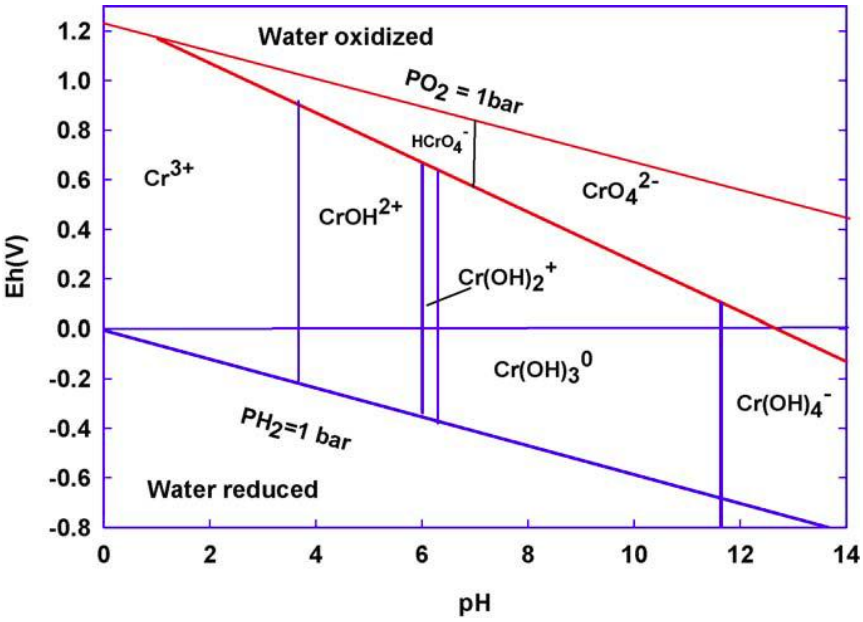
Όπως έχει αναφερθεί στα υδατικά συστήματα το χρώμιο απαντάται ως Cr(III) ή ως Cr(VI). Το Cr(III) απαντάται ως κατιόν και το υδροξύ σύμπλοκο του είναι αδιάλυτο. Το Cr(VI) απαντάται ως χρωμικό $HCrO_4^-$ / CrO_4^{2-} ή ως διχρωμικό $Cr_2O_7^-$ ιόν. Οι μορφές αυτές είναι διαλυτές στο νερό και ο σχηματισμός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

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

$Cr^{+3} \rightarrow Cr(OH)^{+2} \rightarrow Cr(OH)_2^{+} \rightarrow Cr(OH)_3^{0} \rightarrow Cr(OH)_4^{-}$



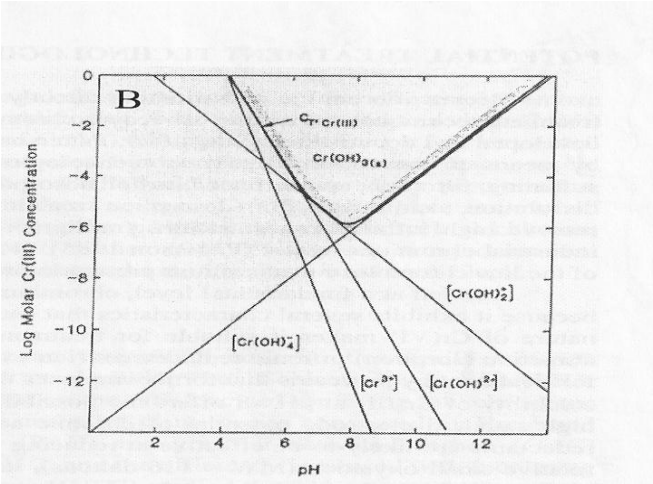
Σχήμα 2.1.1: *Κατανομή ανόργανων χημικών ειδών Cr(III) σε συνάρτηση με το pH (υπολογισμοί με χρήση μοντέλου χημικής ισορρπίας όταν το διάλυμα βρίσκεται σε ισορροπία με στερεό $Cr(OH)_{3(s)}$* [1]



Σχήμα 2.1.2: *Διάγραμμα Ε- pH του χρωμίου* [2]

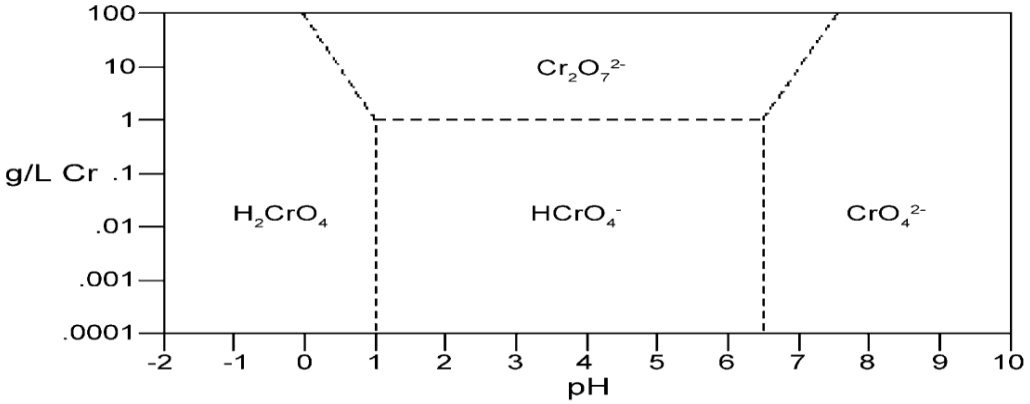
Αυτές οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης προσδιορίζουν την ιοντική κατάσταση του ενυδατωμένου Cr(III), με το ιοντικό φορτίο να αλλάζει από +3 σε 1 σε τιμές pH=4 έως pH=10.

Σε τιμές pH από 6 έως 8, συνήθεις τιμές pH των φυσικών υδάτινων αποταμιευτών, η επικρατούσα ενυδατωμένη μορφή είναι η $Cr(OH)_3^0$. Σε αυτές τις τιμές pH το Cr(III) παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα, η οποία ελέγχεται από το στερεό $Cr(OH)_3(s)$ με (Ksp≈ 10^{-30}). Σε τιμή pH =8 παρουσιάζεται η ελάχιστη διαλυτότητα του Cr (III), όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1.3.



Σχήμα 2.1.3: *Διάγραμμα διαλυτότητας τρισθενούς χρωμίου σε ισορροπία με στερεό $Cr(OH)_{3(s)}$ στους 25^0C* [3]

Σε αντιθέση με το Cr(III), το Cr(VI) είναι πολύ ευδιάλυτο. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, το Cr(VI) υπάρχει στα ύδατα με τη μορφή του διπρωτικού χρωμικού οξέος H_2CrO_4 (με pKa_1=0,81, pKa_2=6,49). Συνεπώς, στους φυσικούς υδάτινους αποταμιευτές δυο είδη οξυανιόντων Cr(VI) επικρατούν, το μονοσθενές $HCrO_4^-$, για τιμές pH μικρότερες από 6,5 και το δισθενές CrO_4^{2-} για τιμές pH μεγαλύτερες από 6,5. Ένα ακόμη είδος ανιόντων Cr(VI), τα διχρωμικά ($Cr_2O_7^{2-}$), επικρατούν για συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου μεγαλύτερες από 1.000 mg/L (Σχήμα 2.1.4). Είναι όμως απίθανο οποιαδήποτε πηγή πόσιμου ύδατος να περιέχει τόσο υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI). Όμως είναι πιθανό οι συγκεντρώσεις Cr(VI) στην επιφάνεια ενός μέσου επεξεργασίας να είναι αρκετά υψηλή ώστε να ευνοείται η εμφάνιση διχρωμικών ιόντων.



Σχήμα 2.1.4: *Σχετική κατανομή χημικών μορφών Cr(VI) σε υδατικό σύστημα σε συνάρτηση με το pH και τη συγκέντρωση Cr(VI)* [3]

Το χρώμιο χρησιμοποιείται είτε άμεσα είτε έμμεσα σε πολλές παραγωγικές διεργασίες, για τον λόγο αυτό και λαμβάνοντας υπ' όψιν τις συνέπειες του για το περιβάλλον αλλά και για την ανθρώπινη υγεία έχουν αναπτυχθεί και τεκμηριωθεί τεχνικές απομάκρυνσης ή ανάκτησης του χρωμίου από βιομηχανικά λύματα.

Οι μηχανισμοί της απομάκρυνσης χρωμίου με συμβατικές τεχνολογίες επεξεργασίας όπως η χημική αναγωγή, η συσσωμάτωση, η επεξεργασία με υδροξείδιο του ασβεστίου, η διήθηση και η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα περιλαμβάνουν αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, ιζηματοποίησης- διάλυτοποίησης και προσρόφησης- εκρόφησης. Αυτές οι τεχνολογίες επεξεργασίας απομακρύνουν αποτελεσματικά υψηλές συγκεντρώσεις (mg ανά L) του Cr(III), του Cr(VI) ή και των δύο από βιομηχανικά απόβλητα που περιέχουν χρώμιο. Όμως, λίγες μόνο μελέτες έχουν ερευνήσει την επεξεργασία των χαμηλών συγκεντρώσεων χρωμίου που παρουσιάζονται στις πηγές πόσιμων υδάτων.

Η χημεία των ενυδατωμένων συμπλόκων του χρωμίου εμφανίζει πλεονεκτήματα καθώς παρουσιάζει αρκετά χαρακτηριστικά που μπορούν να τύχουν εκμετάλλευσης για επεξεργασία. Η ιοντική φύση του Cr(VI) το καθιστά κατάλληλο για επεξεργασία με διεργασίες που βασίζονται στην ηλεκτροστατική έλξη (ρόφηση) ή στην αντικατάσταση ιόντων (ιοντοεναλλαγή). Η μεταλλική του «συμπεριφορά» το καθιστά επίσης κατάλληλο για επεξεργασία από διεργασίες συμπλοκοποίησης που ακινητοποιούν το χρώμιο σε χηλικές σύμπλοκες ενώσεις. Η χαμηλή διαλυτότητα του Cr(III) σε pH≈8 δίνει τη

δυνατότητα επεξεργασίας με καταβύθιση. Το σχετικά υψηλό ηλεκτροδιακό δυναμικό του χρωμικού οξέος (E^0= +1.195V) υποδηλώνει ότι αρκετά αναγωγικά μέσα δρουν αποτελεσματικά στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Παρόλο που το Cr(VI) είναι σχετικά μικρό οξυανιόν (MW= 116 daltons), το δισθενές αρνητικό φορτίο του σε pH>6,5 το καθιστά κατάλληλο για φυσικοχημικό διαχωρισμό με φορτισμένες πολυμερικές μεμβράνες. Οι τεχνικές που έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση χαμηλών συγκεντρώσεων Cr(VI) (μg ανά L) περιλαμβάνουν την χρήση μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης, νανοδιήθησης και ηλεκτροδιαπίδυσης, ιοντοεναλλακτικές μεθόδους, χρήση ενεργού άνθρακα, και συμβατικές μεθόδους όπως θρόμβωση-κροκίδωση, χημική αναγωγή, προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου, κ.α. [3]

Σε ότι αφορά τις διάφορες τεχνολογίες αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων νερών, ακολουθώντας μια προσέγγιση βασισμένη στην επικινδυνότητα του εξασθενούς χρωμίου (εισπνοή / κατάποση), οι στρατηγικές αποκατάστασης που έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί έως σήμερα διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: i) τις τεχνικές μείωσης της τοξικότητας του χρωμίου, ii) τις τεχνικές απομάκρυνσης χρωμίου και iii) τις τεχνικές περιορισμού της ρύπανσης χρωμίου [4]. Οι τεχνολογίες αποκατάστασης διακρίνονται επίσης σε επί-τόπου τεχνολογίες (in-situ) και μη (ex-situ).

i) Οι μέθοδοι μείωσης της τοξικότητας του Cr(VI) βασίζονται κυρίως στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Το εξασθενές χρώμιο μετατρέπεται σε τρισθενές χρώμιο, το οποίο έως κάποιες συγκεντρώσεις δεν είναι τοξικό για τον οργανισμό. Η μετατροπή του Cr(VI) σε Cr(III) πραγματοποιείται φυσικά ή με παρέμβαση στις περιβαλλοντικές συνθήκες, αυξάνοντας π.χ. την βιολογική δραστηριότητα (βακτηρίων, αλγών, φυτών) ή μεταβάλλοντας γεωχημικές διεργασίες. Αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) πραγματοποιείται επίσης με την προσθήκη χημικών, όπως ψηγμάτων σιδήρου [4].

ii) Οι τεχνολογίες περιορισμού έχουν ως στόχο να εμποδίσουν την εξάπλωση των ρυπαντών. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνουν την σταθεροποίηση ή στερεοποίηση, την βιοσταθεροποίηση, την φυτοεξυγίανση, την καταβύθιση, τον εγκλωβισμό (με καλύμματα ή φράγματα μικρής διαπερατότητας) και την υαλοποίηση του εδάφους. Κάποιες επί-τόπου τεχνολογίες στοχεύουν με την παρεμβολή διαπερατών φραγμάτων (με κατάλληλα αντιδρώντα συστατικά) κατάντη της πηγής, στη διέλευση καθαρού νερού εμποδίζοντας τη μετανάστευση του Cr(VI). Πάντως με τις τεχνικές αυτές δεν γίνεται προσπάθεια μείωσης της συγκέντρωσης στην ρυπασμένη περιοχή [4].

iii) Οι τεχνολογίες απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου μπορούν να είναι φυσικές, χημικές ή βιολογικές και εφαρμόζονται in-situ και ex-situ. Περιλαμβάνουν κλασσικές τεχνικές όπως η εκσκαφή και διάθεση εκτός ρυπασμένου χώρου του εδαφικού υλικού (όταν πρόκειται για ρυπασμένα εδάφη) ή τη μέθοδο άντλησης και επεξεργασίας (pump and treat) όταν πρόκειται για υπόγεια ύδατα. Ορισμένες τεχνικές στοχεύουν πρώτα στη μεταφορά του Cr(VI) από το έδαφος σε ρεύμα υγρού διαλύματος με έκπλυση

εδάφους (soil flushing), ή πλύση εδάφους (soil washing) ή με χρήση εκχυλιστικών μέσων και στην μετέπειτα επεξεργασία του υγρού μετά από άντληση. Άλλες στοχεύουν στη συγκέντρωση του Cr(VI) σε μικρότερο όγκο, ή σε περιορισμένο χώρο με ηλεκτροκινητικές μεθόδους ή με τη μέθοδο της φυτοεξυγίανσης

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζονται εν συντομία οι κυριότερες τεχνολογίες απομάκρυνσης Cr(VI) από υδατικά διαλύματα (υδατικά απόβλητα και νερά). Μερικές από τις τεχνολογίες που αναφέρονται θεωρούνται πλέον συμβατικές, ενώ άλλες βρίσκονται σε ερευνητικό στάδιο και δεν έχουν εφαρμοσθεί σε μεγάλη κλίμακα. Οι κυριότερες από τις μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τα νερά και τα υγρά απόβλητα είναι: η χημική καταβύθιση, οι διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες, (αντίστροφη ώσμωση, υπερδιήθιση, νανοδιήθηση) η ιοντοεναλλαγή, ηλεκτροκινητική εκχύλιση, η ηλεκτροχημική καταβύθιση, η ηλεκτροδιαπίδυση η προσρόφηση, η βιορόφηση, η εκφύσηση με αέρα, η εκφύσηση με ατμό κ.α. [2],[5].

Στην συνέχεια εξετάζονται ορισμένες από τις κυριότερες τεχνολογίες απομάκρυνσης Cr(VI) με στόχο την επισήμανση πρόσφατων ερευνητικών πληροφοριών στην περιοχή αυτή. Ιδιαίτερη έμφαση δίδεται στην τεχνολογία της προσρόφησης επειδή έχει εξελιχθεί σε ιδιαίτερα «σημαντική» τεχνολογία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

2.2 Μέθοδοι Χημικής Καταβύθισης

Η χημική καταβύθιση υπήρξε ανέκαθεν η περισσότερο χρησιμοποιούμενη μέθοδος απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. Συνήθως επιτυγχάνεται η καταβύθιση του Cr(III) ως $Cr(OH)_3$, $FeCr_2O_4(s)$, ή $Fe_xCr_y(OH)_3(s)$ ή και ως θειούχου, ανθρακικού και φωσφορικού άλατος του χρωμίου. Η διαλυτότητα του Cr(III) ρυθμίζει την κινητικότητά του.

Η ιζηματοποίηση/ 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 προσρόφησή του. Η φυσική καταβύθιση του Cr (VI) δεν αποτελεί κύριο μηχανισμό απομάκρυνσής του στα φυσικά νερά. Σε απόβλητα, όμως με μεγάλη συγκέντρωση χρωμικών έχει παρατηρηθεί σχηματισμός ιζήματος $CaCrO_4$ κατά τους καλοκαιρινούς μήνες [4].

Κατά την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών απόβλήτων, η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου είναι μια διεργασία δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο περιλαμβάνεται η αναγωγή του Cr (VI) σε όξινες συνθήκες (συνήθως σε pH 2-3). Ακολουθεί η καταβύθιση του Cr(III) σε pH 8-10. Τα αναγωγικά που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι το διοξείδιο του θείου, θειώδες νάτριο, όξινο θειώδες νάτριο και θειικός σίδηρος (II) [5].

Στην επεξεργασία νερού, στις μεθόδους καταβύθισης συμπεριλαμβάνονται η κροκίδωση / θρόμβωση και η αποσκλήρυνση με προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου.

Το μειονέκτημα της μεθόδου χημικής καταβύθισης είναι η παραγωγή ιλύος, που περιέχει μεγάλο ποσοστό εξασθενούς χρωμίου. Έτσι το πρόβλημα μετατίθεται στην επεξεργασία και διάθεση του στερού αυτού αποβλήτου, οπότε το κόστος αυτής της μεθόδου παρουσιάζεται ακόμα υψηλότερο.

2.2.1 Κροκίδωση - Θρόμβωση (*coagulation/flocculation*)

Η διεργασία της κροκίδωσης/θρόμβωσης στην επεξεργασία πόσιμου νερού χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των κολλοειδών. Με την συμβατική κροκίδωση απομακρύνεται το 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 χρήση θειικού αργιλίου ή τρισθενούς θειικού σιδήρου ως κροκιδωτικού καθώς τα χρωμικά και διχρωμικά ιόντα είναι ιδιαίτερα διαλυτά. Για την αποτελεσματική απομάκρυνση του Cr(VI) με καταβύθιση υδροξειδίου απαιτείται αρχικά αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) με τη χρήση αναγωγικών όπως ο δισθενής θειικός σίδηρος, το δισουλφιδικό νάτριο ή το δισθενές χλωρίδιο του κασσίτερου [3].

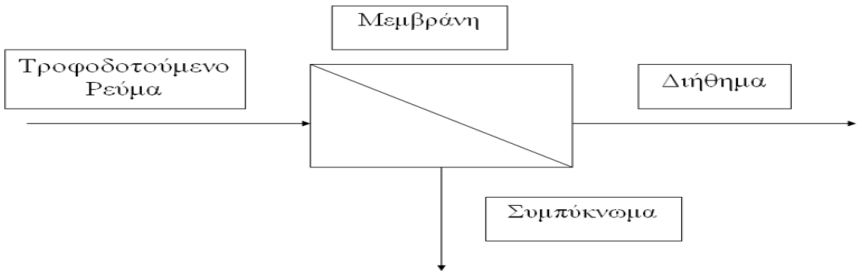
2.2.2 Αποσκλήρυνση με υδροξείδιο του ασβεστίου (*lime softening*)

Η αποσκλήρυνση με $Ca(OH)_2$ μπορεί να απομακρύνει αποτελεσματικά το Cr(III) αλλά οι απομακρύνσεις του Cr(VI) είναι πολύ χαμηλές. Η προσθήκη αναγωγικών μέσων είναι απαραίτητη για την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Όμως ο ρυθμός και η αποτελεσματικότητα αναγωγής του Cr(VI) ευνοούνται σε συνθήκες χαμηλού ή ουδέτερου pH, ενώ οι υψηλές τιμές pH που επικρατούν στις διεργασίες αποσκλήρυνσης παρεμποδίζουν τις αντιδράσεις αναγωγής του Cr(VI). Επιπροσθέτως παρόλο που το Cr(VI) μπορεί να αναχθεί σε Cr(III) και να απομακρυνθεί στη συνέχεια με καταβύθιση, το υπολειμματικό στερεό $Cr(OH)_3$ πιθανόν να επαναδιαλυτοποιηθεί προς σχηματισμό ενυδατωμένου Cr(III). Συνεπώς μια ατελής απομάκρυνση Cr(III) μπορεί να επιτρέψει επανοξείδωση του σε Cr(VI) παρουσία οξειδωτικών μέσων όπως το χλώριο, οι χλωραμίνες και το όζον. Έτσι η επίτευξη επιπέδων συγκέντρωσης χρωμίου χαμηλότερης από $10 mg \cdot L^{-1}$ με χρήση $Ca(OH)_2$ θα ήταν δύσκολη [3].

2.3 Διεργασίες Διαχωρισμού με Μεμβράνες

Η τεχνολογία διαχωρισμού με μεμβράνες έχει προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην επεξεργασία ρυπασμένων νερών και αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Στη βιβλιογραφία, αντί του όρου *διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες (membrane separation processes)* χρησιμοποιείται πολλές φορές με την ίδια σημασία ο όρος *διεργασίες διήθησης μέσω μεμβρανών (membrane filtration processes)*. Η χρήση μεμβρανών είναι μια τεχνική που έχει επίσης μελετηθεί για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου [6].

Μια μεμβράνη αποτελεί ένα επιλεκτικό φράγμα που επιτρέπει διαμέσου των πόρων της τη διέλευση ορισμένων συστατικών του τροφοδοτούμενου ρεύματος, ενώ κατακρατεί τα υπόλοιπα συστατικά του τροφοδοτούμενου ρεύματος. Το ρεύμα που διαπερνάει τη μεμβράνη ονομάζεται διήθημα, ενώ το ρεύμα που κατακρατείται ονομάζεται συμπύκνωμα. Στην πράξη, οι μεμβράνες είναι τοποθετημένες σε ένα κλειστό δοχείο και σχηματίζουν τη λεγόμενη μονάδα (module).



Σχήμα 2.3.1: *Απλοποιημένο διάγραμμα λειτουργίας μεμβρανών*

Η κατηγοριοποίηση των μεμβρανών μπορεί να γίνει βάσει τριών παραμέτρων:

- του μεγέθους των πόρων της μεμβράνης ή των μορίων που απομακρύνονται
- του υλικού κατασκευής των μεμβρανών
- της διάταξης των μεμβρανών

Το διαφορετικό μέγεθος των πόρων των μεμβρανών είναι αυτό που σε μεγάλο βαθμό καθορίζει ποιες ουσίες διαπερνούν τη μεμβράνη και ποιες συγκρατούνται και επομένως προσδιορίζει το είδος της διεργασίας που λαμβάνει χώρα. Το υλικό κατασκευής είναι αυτό που καθορίζει τις ιδιότητες της μεμβράνης και το πώς αντιδρά όταν έρχεται σε επαφή με το τροφοδοτούμενο ρεύμα. Όσον αφορά στη διάταξη, έχουν κατασκευασθεί διάφορες διατάξεις για τις μονάδες των μεμβρανών που εμφανίζουν ποικίλα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.

Διακρίνονται τρεις διαφορετικοί μηχανισμοί διαχωρισμού ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του συστατικού που διαχωρίζεται και το είδος της μεμβράνης:

1. Διαχωρισμός που οφείλεται στη διαφορά μεγέθους
2. Διαχωρισμός που οφείλεται στη διαφορά διαλυτότητας και διάχυσης των διαφόρων συστατικών
3. Διαχωρισμός που οφείλεται στη διαφορά ηλεκτρικού φορτίου των διαφόρων συστατικών [7].

Οι τρεις διαφορετικοί μηχανισμοί αντιστοιχούν σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες μεμβρανών: Ο μηχανισμός παρεμπόδισης λόγω μεγέθους οφείλεται σε πορώδεις μεμβράνες. Ο μηχανισμός διαχωρισμού με διάλυση/διάχυση οφείλεται σε μη πορώδεις ή πυκνές μεμβράνες. Ο μηχανισμός διαχωρισμού λόγω ηλεκτρικού φορτίου οφείλεται σε ιοντοεναλλακτικές μεμβράνες. Οι μεμβράνες μικροδιήθησης, υπερδιήθησης και νανοδιήθησης είναι πορώδεις μεμβράνες, ενώ οι μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης είναι πυκνές μεμβράνες.

Οι πορώδεις μεμβράνες παρουσιάζουν στην επιφάνεια τους πόρους, οι οποίοι ανάλογα με το μέγεθος τους διακρίνονται σε μακροπόρους (διάμετρος >50 nm), μεσοπόρους (διάμετρος 2-50 nm) και μικροπόρους (διάμετρος <2nm).

Οι μεμβράνες διακρίνονται σε ομογενείς και μη ομογενείς ή ανισότροπες. Οι ομογενείς μεμβράνες αποτελούνται από ενός είδους πολυμερούς και μπορεί να είναι πορώδεις ή μη πορώδεις. Οι ανισότροπες μεμβράνες διακρίνονται σε ασύμμετρες (δύο στρώματα ίδιου πολυμερούς) και σύνθετες (δύο στρώματα με διαφορετική σύσταση)

Οι συνθετικές μεμβράνες διακρίνονται σε συνθετικές οργανικές (που έχουν και τις περισσότερες εφαρμογές) και ανόργανες. Οι οργανικές παράγονται από πολυμερή υλικά όπως πολυακριλονιτρίλιο, πολυσουλφονικά, πολυαιθυλένιο κ.α. Οι ανόργανες είναι κυρίως μεμβράνες από πορώδη κεραμικά υλικά που παράγονται με θερμική επεξεργασία κόνεων οξειδίων, νιτριδίων, καρβιδίων μετάλλων (αργιλίου, ζιρκονίου, τανταλίου). [7]

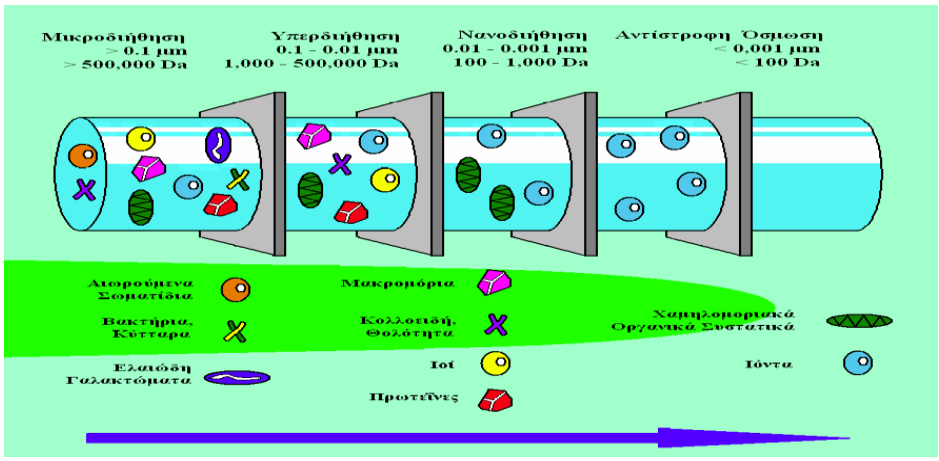
Μια άλλη διάκριση μεμβρανών από γεωμετρική σκοπιά είναι σε επίπεδες και σε κυλινδρικές. Οι κυλινδρικές διακρίνονται σε μεμβράνες σωληνωτής μορφής και σε μεμβράνες κοίλων ινών. Οι μεμβράνες σωληνωτής μορφής έχουν εσωτερική διάμετρο μεγαλύτερη από 3mm. Οι μεμβράνες κοίλων ινών έχουν εξωτερική διάμετρο 80 έως 500 nm (0,08-0,5 mm).

Οι μεμβράνες διαχωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες βάσει του μεγέθους των πόρων της μεμβράνης που παραπέμπουν σε τέσσερις διαφορετικές διεργασίες μεμβρανών όπου ωθούσα δύναμη είναι η διαφορά πίεσης μεταξύ των δυο πλευρών της μεμβράνης. Αυτές είναι οι εξής:

- Μικροδιήθηση (Microfiltration)
- Υπερδιήθηση (Ultrafiltration)
- Νανοδιήθηση (Nanofiltration)
- Αντίστροφη Όσμωση (Reverse Osmosis) [7]

και παρουσιάζονται στο σχήμα 2.3.2.

Σύμφωνα με πρόσφατη (του 2008) βιβλιογραφική ανασκόπηση των Owlad και Aroua [6] έχουν χρησιμοποιηθεί διάφοροι τύποι μεμβρανών όπως ανόργανες, πολυμερικές και υγρές μεμβράνες για την απομάκρυνση του Cr(VI) από συνθετικά υδατικά διαλύματα με συγκεντρώσεις Cr(VI)που κυμαίνονται από 0,2-100 mg L^{-1}.



Σχήμα 2.3.2: *Σχηματική αναπαράσταση των τεσσάρων βασικών διεργασιών μεμβρανών [8]*

- **Ανόργανες Μεμβράνες**

Οι ανόργανες μεμβράνες είναι από τα πιο σημαντικά πορώδη υλικά λόγω της υψηλής χημικής και θερμικής τους σταθερότητας. Στην πλειοψηφία τους οι ανόργανες μεμβράνες έχουν σωληνοειδή μορφή.

Στην βιβλιογραφική ανασκόπηση των Owlad και Aroua [6] αναφέρεται ότι οι Pugazhenthi et al. (2005) παρασκεύασαν μια υποστηριζόμενη μεμβράνη υπερδιήθησης άνθρακα τροποποιημένη αρχικά με νίτρωση αέριας φάσης με χρήση NOx (μίγματος NO και NO_2) στους 250 ^oC και με αμίνωση με διάλυμα υδραζίνης [3], την οποία χρησιμοποίησαν για την απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικό διάλυμα.. Οι πόροι της μη τροποποιημένης μεμβράνης, της νιτρωμένης και της αμινωμένης βρέθηκαν αντίστοιχα 2.0, 2.8 και 3.3 nm. Η ροή διηθήματος της τροποποιημένης μεμβράνης βρέθηκε διπλάσια από αυτή της μη τροποποιημένης και τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν 96% για τη μη τροποποιημένη, 84% για την τροποποιημένη με νίτρωση και 88% για την τροποποιημένη με αμινωση. [9]

Οι Dzyazko et al. (2007) χρησιμοποίησαν κεραμικές μεμβράνες οι οποίες είχαν ως συστατικό τους ένυδρο διοξείδιο του ζιρκονίου (hydrated zirconium hydroxide,HZD) για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από αραιά υδατικά διαλύματα. [10].

- **Πολυμερικές Μεμβράνες**

Οι πολυμερικές μεμβράνες έχουν αποκτήσει σήμερα μεγάλο ενδιαφέρον στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων γιατί διευκολύνουν την απομάκρυνση και ανάκτηση τόσο των διαλυμένων ρυπαντών όσο και του διαλύτη δηλαδή του νερού.

Ο Aroua et al. (2007) μελέτησαν την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από συνθετικά αραιά υδατικά διαλύματα με ενισχυμένη μέσω πολυμερών υπερδιήθηση. Χρησιμοποίησαν τρία υδατοδιαλυτά πολυμερή και συγκεκριμένα χυτοζάνη (chitosan),

πολυαιθυλενοιμίνης (PEI) και πηκτίνη. Χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακής κλίμακας σύστημα υπερδιήθησης με μεμβράνες πολυσουλφόνης κοίλων ινών και μελετήθηκε η επίδραση του pH και του πολυμερούς στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου και στην ροή του περάσματος (διηθήματος). Βρέθηκε ότι το pH είναι η παράμετρος που καθορίζει την απομάκρυνση των χρωμικών ειδών [11].

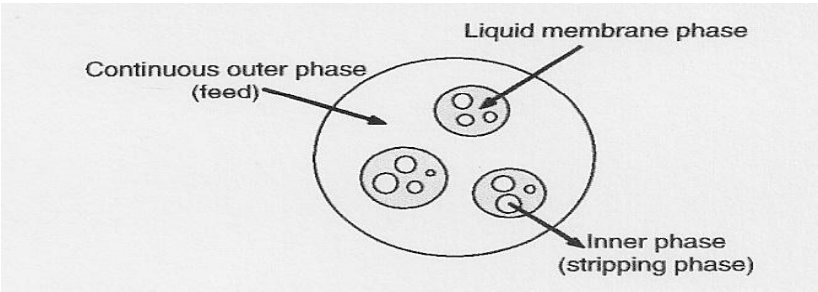
Οι Muthukrishnan και Guha (2008) μελέτησαν την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου με διάφορες πολυαμιδικές μεμβράνες νανοδιήθησης σε διαφορετικές τιμές pH και διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης στο τροφοδοτούμενο ρεύμα. Βρέθηκε ότι με την αύξηση του pH του τροφοδοτούμενου ρεύματος αυξάνεται και το ποσοστό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου [12].

Ανάλογα, οι Hafiane et al (2000) που χρησιμοποίησαν μεμβράνη λεπτού φίλμ πολυαμιδίου και κατάληξαν ότι καλύτερη απομάκρυνση χρωμίου πραγματοποιείται σε αλκαλικό pH [13].

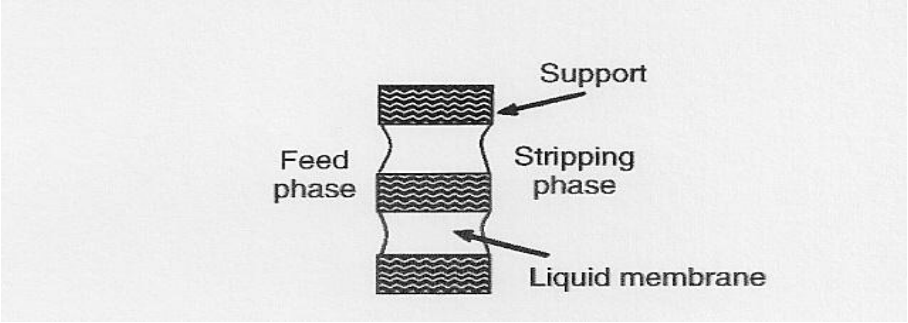
Σε άλλη μελέτη, (Bohdziewicz, 2000) χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες ινών πολυακρυλονιτριλίου για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από υπόγεια νερά μέσω συμπλοκοποίησης με χλωριούχο εξα-δεκυλοπυριδίνιο. Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν ότι ένα σύστημα συμπλοκοποίησης – υπερδιήθησης αποτελεί αποτελεσματική τεχνική απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου [14].

- **Υγρές Μεμβράνες**

Υπάρχουν δυο βασικές κατηγορίες υγρών μεμβρανών, οι μεμβράνες υγρού γαλακτώματος (Emulsion Liquid Membranes, ELM) και οι υποστηριγμένες υγρές μεμβράνες (Supported Liquid Membranes, SLM). Ωθούσα δύναμη διαχωρισμού είναι η διαφορά συγκέντρωσης. Στα βασικά πλεονεκτήματα υγρών μεμβρανών συγκαταλέγονται οι μεγάλες ταχύτητες διαχωρισμού, η δυνατότητα ανάκτησης, η υψηλή τους εκλεκτικότητα και η εμπορική διαθεσιμότητα εκχυλιστικών μέσων [6,15].



Σχήμα 2.3.3: Μεμβράνες υγρού γαλακτώματος (Emulsion Liquid Membranes, ELM) *[15]*



Σχήμα 2.3.4: Υποστηριγμένες υγρές μεμβράνες (Supported Liquid Membranes, SLM) *[15]*

Οι μεμβράνες υγρού γαλακτώματος χρησιμοποιούν επιφανειακές δυνάμεις για να διατηρηθεί μια μη αναμίξιμη στοιβάδα μεταξύ δυο αναμίξιμων φάσεων, του τροφοδοτούμενου ρεύματος και του φορέα αναγέννησης (stripping factor). Συστατικά γνωστά ως «μεταφορείς» (carriers) μεταφέρουν μέσω της ενδιάμεσης φάσης τα διαλυμένα μεταλλικά ιόντα από την μια υγρή φαση στην άλλη που περιέχει τον φορέα αναγέννησης, που συνήθως είναι διάλυμα NaOH [6].

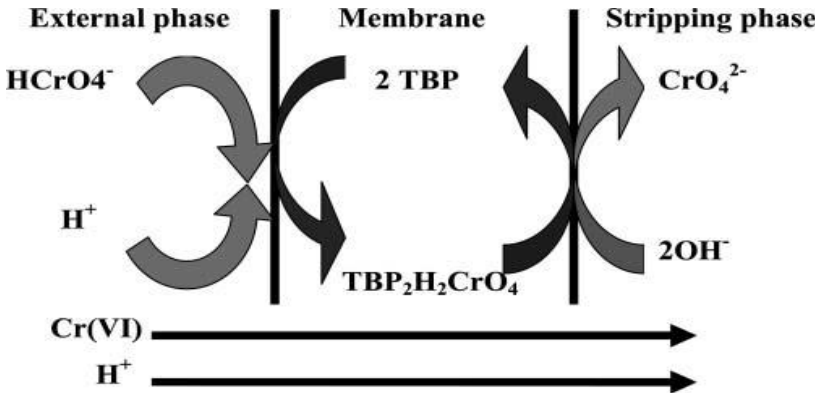
Οι υποστηριγμένες υγρές μεμβράνες αποτελούνται από ένα πολυμερές υποστήριγμα εμποτισμένο με πυκνό διάλυμα μεταφορέα. Με τη χρήση μεμβρανών SLM, η εκχύλιση και η αναγέννηση συνδυάζονται σε διεργασία ενός σταδίου.

Κύριο μειονέκτημα των υγρών μεμβρανών είναι το πρόβλημα σταθερότητάς (σταθερότητα της διεπιφάνειας των υγρών) τους. Έχουν γίνει αρκετές μελέτες απομάκρυνσης και συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου με τη χρήση υγρών μεμβρανών. Σε ορισμένες από αυτές, για την εκχύλιση Cr (VI), αναφέρεται η χρήση πρωτοταγών και δευτεροταγών αμινών (Adogen 382 και Adogen 283), τριτοταγών αμινών (trioctylamine, Alamine 336) και τεταρτοταγών αμινών (Aliguat 221 και Aliguat 336) [15].

Οι μεμβράνες υγρού γαλακτώματος ή μεμβράνες επιφανειοδραστικών ουσιών (liquid surfactant membrane LSM) αποτελούν μια αποτελεσματική χαμηλού κόστους μέθοδο διαχωρισμού του εξασθενούς χρωμίου.

Οι Chiha et al. (2006) χρησιμοποίησαν μεμβράνες υγρού γαλακτώματος σε διεργασία διαλείποντος έργου για την εκχύλιση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα θειικού οξέος [16].

Οι Yilmaz et al. (2008) μετέφεραν ιόντα εξασθενούς χρωμίου από υδατικό διάλυμα σε υγρή μεμβράνη που περιέχει ως μεταφορέα p-tert-butylcalixarene dioxaoctylamide [17].



Σχήμα 2.3.5: *Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού μεταφοράς του Cr(VI), μεσω μεμβράνης υγρού γαλακτώματος (liquid surfactant membrane - LSM) [16]*

Οι Venkateswaran και Palanivelu (2005) χρησιμοποίησαν επίπεδη υποστηριγμένη υγρή μεμβράνη εμποτισμένη με TBP (tri-n-butyl phosphate) ως μεταφορέα και βρήκαν ότι ο φορέας δεν παρουσίασε σημαντική απώλεια της διαπερατότητάς του και της μεταφορικής ικανότητάς του με την επαναχρησιμοποίηση (ακόμα και μετά από δέκα χρήσεις) [18].

Πρόσφατα έχει αναπτυχθεί μια νέα κατηγορία υγρών μεμβρανών, οι μεμβράνες ενσωματωμένου πολυμερούς (PIM=Polymer Inclusion Membranes), οι οποίες είναι λεπτά υμένια που παρασκευάζονται από οργανικά διαλύματα, τρι–οξικής κυτταρίνης. Το διάλυμα περιέχει το μεταφορέα ιόντων και τον πλαστικοποιητή μεμβράνης (ο-νιτρο-φαίνθλο αλκυλαιθέρες).

Οι Kozlowski και Walkowiak (2002) χρησιμοποίησαν τέτοιου τύπου μεμβράνη και επέτυχαν μείωση της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου από 1.0 σε 0.0028 ppm σε έξι ώρες [19].

Οι Gherasim et al. (2011) χρησιμοποίησαν μήτρα πολυβινυλοχλωριδίου (PVC) με Aliguat 336 ως μεταφορέα ανιόντων χωρίς πλαστικοποιητή και μελέτησαν την επίδραση διαφόρων παραμέτρων όπως του ποσοστού μεταφορέα και του pH στη μεταφορά του εξασθενούς χρωμίου. Μεμβράνη με 40% Aliguat / 60% PVC απομακρύνει όλο το εξασθενές χρώμιο από διαλύματα με συγκέντρωση $10^{(-3)}$ mol/L. σε 3 ώρες [20].

Η χρήση υγρών μεμβρανών για τον διαχωρισμό και την ανάκτηση εξασθενούς χρωμίου έχει προκαλέσει ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια κυρίως γιατί επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση χρωμικών ιόντων σε ηλεκτρολυτικές διεργασίες.

2.3.1 Υπερδιήθηση

Η υπερδιήθηση είναι τεχνική διαχωρισμού με μεμβράνες όπου ωθούσα δύναμη είναι η διαφορά πίεσης. Οι μεμβράνες υπερδιήθησης απομακρύνουν τα συστατικά του διαλύματος (βαρέα μέταλλα, μακρομόρια) τα οποία έχουν διαστάσεις μεγαλύτερες από το μέγεθος των πόρων τους. Οι πόροι στις μεμβράνες υπερδιήθησης είναι 5 – 20 nm. Οι

μεμβράνες υπερδιήθησης απομακρύνουν μακρομόρια με μοριακό βάρος στη περιοχή 1.000 – 100.000.

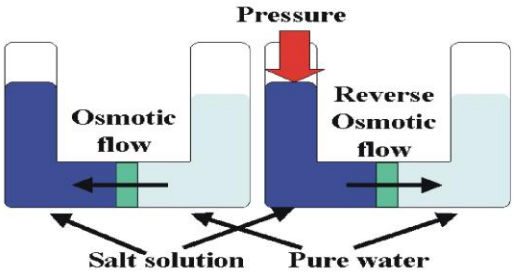
Σε ότι αφορά την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, υπάρχουν ορισμένες ερευνητικές μελέτες όπου χρησιμοποιούν διεργασία συνδυασμένης συμπλοκοποίησης (με διαλυτό μακρο – υποκαταστάτη) – υπερδιήθησης [14, 21, 22, 23].

Γενικά, η υπερδιήθηση αν και έχει ορισμένα πλεονεκτήματα όπως χαμηλή εφαρμοσμένη πίεση, μειωμένη απαίτηση σε χώρο, η έμφραξη των μεμβρανών υπερδιήθησης εμποδίζει την διάδοση της εφαρμογής του συστήματος αυτού στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Η έμφραξη αυξάνει το λειτουργικό κόστος, μειώνει τη ροή διήθησης και αυξάνει τη διαφορά πίεσης.

2.3.2 Αντίστροφη ώσμωση (Reverse Osmosis, RO)

Η αντίστροφη ώσμωση είναι μια διεργασία διαχωρισμού μεμβρανών με ωθούσα δύναμη την πίεση, η οποία επιτρέπει τον διαχωρισμό των διαλυμένων συστατικών ενός υδατικού διαλύματος. Είναι μια μέθοδος αντίστροφη της φυσικοχημικής διεργασίας της ώσμωσης. Όταν υδατικά διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης διαχωρίζονται από ημιπερατή μεμβράνη, τότε ο διαλύτης (το νερό) από το διάλυμα μικρότερης συγκέντρωσης διέρχεται διαμέσου της μεμβράνης στο διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης έως ότου επιτευχθεί κατάσταση ισορροπίας (ωσμωτική ισορροπία), η οποία χαρακτηρίζεται από την υψηλότερη στάθμη του διαλύματος μεγαλύτερης συγκέντρωσης. Η διαφορά στάθμης αντιστοιχεί στην ωσμωτική πίεση του συστήματος. Αν εφαρμοσθεί πίεση μεγαλύτερη της ωσμωτικής στο διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης τότε το φαινόμενο της ώσμωσης αντιστρέφεται και ο διαλύτης διέρχεται διαμέσου της μεμβράνης από το διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης προς το διάλυμα μικρότερης συγκέντρωσης (Σχήμα 2.3.6). [6]

Σύμφωνα με πρόσφατες βιβλιογραφικές έρευνες, με την αντίστροφη ώσμωση, μπορεί να επιτευχθεί εξαιρετική απομάκρυνση του τρισθενούς και του εξασθενούς χρωμίου. [7] [8].



Σχήμα 2.3.6: *Σχηματική παράσταση φαινομένου ώσμωσης και αντίστροφης ώσμωσης*

Σε μια μελέτη των Hafez et al., 2002 επιτεύχθηκε 99% απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από διαλύματα με συγκέντρωση μεγαλύτερη των 1000 mgL^{-1}. Η πίεση

λειτουργίας ήταν 16 bar. Σε μεταγενέστερη μελέτη των Hafez και El. Manharawat (2004), επιτευχθεί με τροποποίηση της μεθόδου, ποσοστό απομάκρυνσης 99.5 % με αντίστροφη ώσμωση χαμηλής πίεσης (LPROM). [110,111]

Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των μεμβρανών, η αντίστροφη ώσμωση λειτουργεί αποδοτικά σε pH 3 – 11 και πίεση 4.5 – 15 bar. Στα πλεονεκτήματα της αντίστροφης ώσμωσης περιλαμβάνονται ο υψηλός ρυθμός ροής, το υψηλό ποσοστό απόρριψης αλάτων, αντοχή στην επίδραση μικροοργανισμών, τη χημική σταθερότητα, τη μηχανική αντοχή και στην αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Στα μειονεκτήματα συγκαταλέγονται το υψηλό λειτουργικό κόστος και η ενδεχόμενη μη αναστρέψιμη έμφραξη των μεμβρανών.

2.3.3 Νανοδιήθηση

Οι ιδιότητες των μεμβρανών νανοδιήθησης βρίσκονται μεταξύ των μεμβρανών υπερδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης. Παρόλο που με τη διεργασία της νανοδιήθησης θα μπορούν να απομακρυνθεί αποτελεσματικά το εξασθενές χρώμιο, δεν βρέθηκαν αρκετές δημοσιευμένες μελέτες στην περιοχή αυτή, εκτός από αυτές που έχουν ήδη αναφερθεί των Muthukrishnan και Guha (2008) [12] και Hafiane et al. (2000) [13].

2.3.4 Διεργασίες μεμβρανών με επιφανειακά δραστικές ουσίες

- **Ενισχυμένη Υπερδιήθηση μέσω Μικκυλίων**

Την τελευταία δεκαετία, οι ερευνητικές προσπάθειες της χρήσης και της βελτίωσης συστημάτων διαχωρισμού τα οποία βασίζονται σε τασιενεργά παρουσιάζει συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον. Ως αποτέλεσμα έχουν αναπτυχθεί διεργασίες τέτοιου τύπου διαχωρισμού όπως: η ενισχυμένη υπερδιήθηση μέσω μικκυλίων (ΕΥΜΜ) (micellar – enhanced ultrafiltration, MEUF), η μέσω ηλεκτρολύτη ενισχυμένη υπερδιήθηση (polyelectrolyte enhanced ultrafiltration, PEUF) και τροποποιήσεις των μεθόδων αυτών, όπως η εκχύλιση μικκυλίων συνδυασμένη με υπερδιήθηση, η αποβολή ιόντων και η τροποποιημένη με επιφανειοδραστικές ουσίες υπερδιήθηση. Οι μέθοδοι αυτές παρουσιάζουν ενδιαφέρον στην απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων και οργανικών ρύπων από υδατικά διαλύματα [37].

Ως ενισχυμένη υπερδιήθηση μέσω μικκυλίων ορίζεται η τεχνική η οποία μπορεί να διαχωρίσει τη φάση των μικκυλίων χρησιμοποιώντας μεμβράνες με μέγεθος πόρων μικρότερο από τη διάμετρο των μικκυλίων.

Η επιφανειοδραστική ουσία με αντίθετο ηλεκτρικό φορτίο από τα μεταλλικά ιόντα που πρόκειται να απομακρυνθούν, προστίθενται στο υδατικό ρεύμα τροφοδοσίας που περιέχει τα ιόντα αυτά. Όταν η συγκέντρωση της επιφανειοδραστικής ένωσης είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου (Critical Micelle Concentration – CMC) δημιουργεί συσσωματώματα 50 – 150 μονομερών τα οποία ονομάζονται μικκύλια (micelles). Κατά αυτόν τρόπο τα μεταλλικά ιόντα δεσμεύονται με ηλεκτροστατικές

δυνάμεις στην επιφάνεια του μικκυλίου. Όταν το υδατικό ρεύμα τροφοδοσίας διέρχεται από τη μεμβράνη με πόρους μικρότερους από τη διάμετρο των μικκυλίων, η μεμβράνη συγκρατεί τα μεταλλικά ιόντα που έχουν δεσμευτεί στα μικκύλια. Σε τέτοιου τύπου διεργασία είναι σημαντικό να γίνεται ανάκτηση της επιφανειοδραστικής ουσίας ώστε να είναι δυνατή η επαναχρησιμοποίηση της. Αυτό καθιστά τη διεργασία ασφαλή και οικονομική.

Έχει αναφερθεί [24] εφαρμογή της MEUF για την απομάκρυνση χρωμικών ιόντων, CrO_4^{2-} με τη χρήση δυο κατιοντικών τασιενεργών ουσιών, βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλαμμώνιο (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) και χλωριούχο κετυλοπυριδίνιο (cetylpyridinium chloride, CPC). Για όλα τα συστήματα που εξετάστηκαν, χρησιμοποιήθηκαν συγκεντρώσεις των δυο παραπάνω επιφανειοδραστικών ουσιών μεγαλύτερες από την κρίσιμη συγκέντρωση. Η απομάκρυνση των χρωμικών και των δυο τασιενεργών συστήματων έφτασε το 99.5%. Η αύξηση στην ιοντική ισχύ προκάλεσε μείωση στην συγκράτηση των χρωμικών και στην συγκέντρωση της τασιενεργούς ουσίας στο διήθημα [24].

Οι Ghosh, G και Bhattacharya (2006) χρησιμοποίησαν την χλωριούχο κετυλοπυριδίνιο (CPC) σε διεργασία MEUF και μελέτησαν την επίδραση διαφόρων μεταβλητών στην κατακράτηση της τασιενεργούς ουσίας, των χρωμικών ιόντων όπως επίσης και στη ροή διηθήματος. Με την αύξηση της συγκέντρωσης CPC, παρατηρήθηκε μείωση της ροής λόγω της αυξημένης αντίστασης του στρώματος συσσωμάτωσης μικκυλίων, MAL (Micellar Aggregation Layer). Με την αύξηση της πίεσης παρατηρήθηκε μείωση της συγκράτησης των ιόντων. Επίσης παρατηρήθηκε μείωση της ροής του περάσματος με την αύξηση της συγκέντρωση των χρωμικών που αποδόθηκε στη δομή των μικκυλίων μετά από την προσρόφηση των χρωμικών ιόντων [25].

Η ενισχυμένη μέσω πολυηλεκτρολύτη υπερδιήθηση είναι μια διεργασία στην οποία ένα υδατοδιαλυτό πολυμερές ή πολυηλεκτρολύτης με φορτίο αντίθετο από αυτό του ιόντος – στόχου (δηλαδή του ιόντος προς απομάκρυνση), προστίθενται στο ρεύμα τροφοδοσίας. Το ιόν – στόχος δεσμεύεται ή προσροφάται στον πολυηλεκτρολύτη και μέσω υπερδιήθησης συγκρατείται το πολυμερές.

Πρόσφατες μελέτες απομάκρυνσης χρωμίου από υδατικά διαλύματα με εφαρμογή της PEUF είναι των Aroua et al., 2007, που χρησιμοποίησαν τρία υδατοδιαλυτά πολυμερή και συγκεκριμένα χυτοζάνη (chitosan), πολυαιθυλενοιμίνη (PEI) και πυκτίνη [11] και των Canizares et al., 2008 που χρησιμοποίησαν poly(diallyldimethylammonium chloride (PDADMAC) [26].

Στον πίνακα 2.1 αναφέρονται συνοπτικά τα αποτελέσματα απομάκρυνσης Cr (VI), με διάφορες διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες.

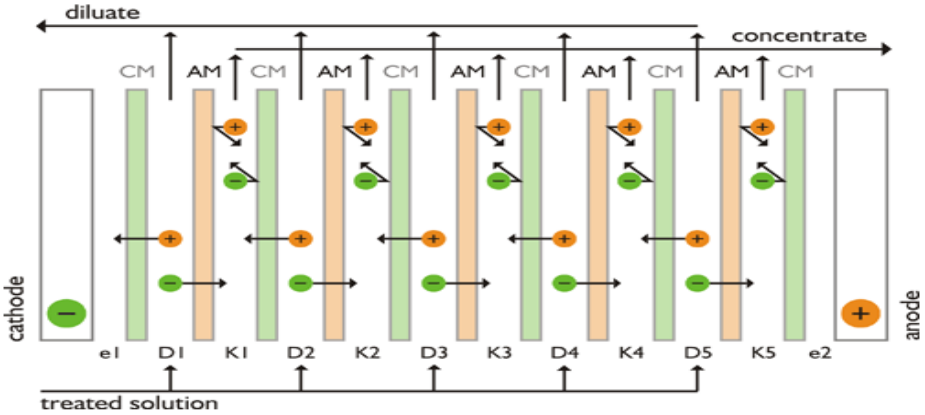
Πίνακας 2.1 Απομάκρυνση Cr (VI) με διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες

Χαρακτηριστικά μεμβράνης	Συγκέντρωση χρωμίου	Πειραματικές συνθήκες	Απόδοση	Βιβλιογραφικές πηγές
Αντίστροφη ώσμωση (RO)				
16 bar membrane	<1000 mg/l	-	99.9%	[110]
7 bar membrane	16 – 21 mg/l	NaCl 42 – 53 mg/l	99.8%	[111]
Υπερδιήθηση (ultrafiltration UF)				
Μεμβράνες από πολυακρυλονιτρίλιο	0.07 mg/dm^3	17.5% ΠΑ pH=6.0	98% ανάκτηση	[14]
Νιτρωμένη αμινώμενη μεμβράνη άνθρακα	-	-	96% απόρριψη (μη τροποποιημένη) 84% απόρριψη (νιτρωμένη) 88% απόρριψη (αμινομένη)	[9]
Μεμβράνη υπερδίηθησης από πολυβινυλαλκοόλη	200 ppm	pH=6.0 100% CA 2 wt%PVA	93% απόρριψη	[22]
γ – Al_2O_3 μεμβράνες υπεριδιήθησης	Cr (III) 0.5 ppm	-	10 ppb απέμειναν στην εισχώρηση (permeate)	[23]
Νανοδιήθηση (NF)				
Μεμβράνη νανοδιήθηση	1 mM	pH=7.0	77% ανάκτηση	[13]
Μεμβράνη νανοδιήθησης I	5 – 2000 mg/l	pH 2.0 – 11.0	84% - 99.7% απόρριψη	[12]
Μεμβράνη νανοδιήθησης II	5 – 2000 mg/l	pH 2.0 – 11.0	47% - 94.5% απόρριψη	[12]
Διαχωρισμός της επιφανειοδραστικής				
Κατιοντικές επιφανειοδραστικές - βρωμιούχο κετυλτριμεθυλαμμονίου και χλωριούχο κετυλπυριδινίου	-	30°C	>99% απόρριψη	[24]
Επιφανειοδραστική χλωριούχο κετυλπυριδίνιο	0.1 – 1.5 mM	CPC 30 mM	98% ανάκτηση	[25]

2.3.5 Ηλεκτροδιάλυση

Η ηλεκτροδιάλυση ή ηλεκτροδιαπίδηση (electrodialysis) είναι μια ηλεκτροχημική μέθοδος διαχωρισμού των διαλυτών συστατικών του ύδατος με μεμβράνες ηλεκτροδιάλυσης υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Όταν υδατικό διάλυμα με υψηλή συγκέντρωση ιόντων εκτεθεί σε ένα ηλεκτρικό πεδίο, τότε παρατηρείται κίνηση των κατιόντων προς την κάθοδο και των ανιόντων προς την άνοδο.

Ανάμεσα στα ηλεκτρόδια τοποθετούνται εναλλάξ μεμβράνες ηλεκτροδιάλυσης από τις οποίες οι μισές είναι διαπερατές σε ανιόντα και οι υπόλοιπες σε κατιόντα, δημιουργώντας εναλλακτικά διαμερίσματα με μεγαλύτερη και μικρότερη της αρχικής συγκέντρωσης αλάτων. Η αρχή λειτουργίας της ηλεκτροδιάλυσης παρουσιάζεται στο σχήμα 2.3.7.



Σχήμα 2.3.7: *Αρχή λειτουργίας της ηλεκτροδιάλυσης. AM:Μεμβράνη διέλευσης ανιόντων.CM:Μεμβράνη διέλευσης κατιόντων [27]*

Οι μεμβράνες ηλεκτροδιάλυσης είναι αδιαπέραστες από το νερό αλλά επιτρέπουν τη διέλευση ιονιζόμενων ομάδων. Για την κατασκευή τους χρησιμοποιούνται συνήθως κατιοντικές ή ιοντικές ρητίνες ιοντοεναλλαγής. [28] [29]

Η ηλεκτροδιάλυση χρησιμοποιείται κυρίως για αφαλάτωση υφάλμυρων υδάτων και για την προσυγκέντρωση του θαλάσσιου ύδατος για την παραγωγή αλατιού. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι έχει τύχει εφαρμογής και στην απομάκρυνση εξασθενούς και τρισθενούς χρωμίου από υγρά βιομηχανικά απόβλητα [29].

Οι Nataraj et al. (2007) μελέτησαν την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου με μεμβράνες ηλεκτροδιάλυσης πολυβινυλοχλωριδίου σε διαφορετικές συνθήκες (δυναμικό, pH, αρχική συγκέντρωση Cr, ταχύτητα ροής). Επιτυγχάνονται ικανοποιητικά αποτελέσματα με μικρές αρχικές συγκεντρώσεις (<10 ppm) [30].

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι πρόσφατες μελέτες [30,31,32,33,34,35] ασχολούνται με την πιθανή εφαρμογή της ηλεκτροδιάλυσης στην απομάκρυνση/ανάκτηση εξασθενούς χρωμίου από υγρά βιομηχανικά απόβλητα με στόχο την επαναχρησιμοποίηση.

Γενικά, η ηλεκτροδιάλυση είναι μια διεργασία που απαιτεί προσεκτική λειτουργία και περιοδική συντήρηση μεμβρανών. Είναι μια σχετικά ακριβή διεργασία λόγω του υψηλού κόστους των μεμβρανών και της υψηλής κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας. Εν τούτοις, υπάρχουν ενδείξεις ότι υπάρχουν πιθανές εφαρμογές της στην επεξεργασία αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις χρωμικού οξέος. Επίσης, προσφέρει το πλεονέκτημα της ανάκτησης Cr με την παραγωγή ρεύματος υψηλής συγκέντρωσης [36].

2.4 Αναγωγή Cr(VI) με Χημικές, Ηλεκτροχημικές και Βιολογικές Μεθόδους

Το εξασθενές χρώμιο, σε αντίθεση με το τρισθενές χρώμιο, δεν σχηματίζει αδιάλυτες ενώσεις σε υδατικά διαλύματα. Έτσι για να σχηματισθεί η στερεά φάση του χρωμίου ώστε να διαχωριστεί από το υδατικό μέσο, απαιτείται μεταβολή της οξειδωτικής του κατάστασης. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο απλοποιεί την απομάκρυνση του από υγρά απόβλητα και μειώνει την κινητικότητα και τοξικότητά του.

Στην ενότητα αυτή περιγράφονται συνοπτικά οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου και οι οποίες διακρίνονται σε χημικές, ηλεκτροχημικές και βιολογικές. [38]

2.4.1 Συμβατικές μέθοδοι

Οι συμβατικές μέθοδοι αναγωγής περιλαμβάνουν τη χρήση ενώσεων θείου και σιδήρου.

- **Ενώσεις Θείου**

Για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν εξασθενές χρώμιο, η τυπική διαδικασία που ακολουθείται, περιλαμβάνει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο και ακολούθως την καταβύθιση του ως υδροξείδιο του τρισθενούς χρωμίου. Τα αναγωγικά που συνήθως χρησιμοποιούνται, είναι το αέριο υδροξείδιο του θείου και το διθειώδες νάτριο σε όξινο διάλυμα. Τα δυο αυτά αντιδραστήρια σχηματίζουν το ίδιο αναγωγικό, θειώδες οξύ όπως φαίνονται στις αντιδράσεις (1) και (2)

$$SO_2\,(g) + H_2O \rightarrow H_2SO_3\,(aq) \qquad (1)$$

$$NaHSO_3\,(aq) + H^+\,(aq) \rightarrow H_2SO_3\,(aq) + Na^+\,(aq) \qquad (2)$$

Θεωρητικά για την αναγωγή 1 kg εξασθενούς χρωμίου, απαιτούνται 3 kg διθειώδους νατρίου και 2– 3 kg θειικού οξέος. Σε pH 2.5, η αντίδραση (3) πραγματοποιείται σχεδόν ακαριαία.

$$4CrO_4^{2-} + 6NaHSO_3(aq) + 3H_2SO_4(aq) + 8\,H^+ \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3\,(aq) + 3NaSO_4\,(aq) + 10H_2O \qquad (3)$$

Με την επακόλουθη επεξεργασία με υδροξείδιο του νατρίου, καταβυθίζεται ως υδροξείδιο του τρισθενούς χρωμίου (ΙΙΙ)

$$Cr_2(SO_4)_3\ (aq) + 6NaOH \rightarrow 2Cr(OH)_3\ (s) + 3Na_2SO_4(aq) \qquad (4)$$

Επειδή όπως έχει ήδη αναφερθεί, το μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ιλύος και έχουν αναπτυχθεί νέες τεχνολογίες αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου.

- **Ενώσεις σιδήρου**

Όταν χρησιμοποιούνται ενώσεις σιδήρου για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, η αντίδραση πραγματοποιείται συνήθως σε όξινες συνθήκες. Σε χαμηλές τιμές pH , ο δισθενής και ο τρισθενής σίδηρος εμφανίζονται ως ελεύθερα ιόντα σε υδατικό διάλυμα. Για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο (και την επακόλουθη καταβύθιση του) συνήθως χρησιμοποιούνται χλωριούχος σίδηρος (ΙΙ), $FeCl_2$ και θειικός σίδηρος (ΙΙ), $FeSO_4$. Σε υδατικά διαλύματα, ο δισθενής σίδηρος εμφανίζεται ως ιόν έως τιμή του pH ίση με 4.7 ενώ ο τρισθενής σίδηρος απαιτεί χαμηλότερο pH για να παραμείνει διαλυμένος. Σύμφωνα με την πρόσφατη βιβλιογραφική ανασκόπηση των Barrera – Diaz C.E et al. 2012, σε σχετικές πρόσφατες μελέτες, αναφέρεται ότι για την επιτάχυνση του ρυθμού της αντίδρασης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο σε υδατικά διαλύματα, το pH χρειάζεται να έχει τιμές μικρότερες από 3.

Τα αναγωγικά που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι θειικός σίδηρος (ΙΙ) και θειώδες νάτριο. Αυτές οι μέθοδοι έχουν και μειονεκτήματα τα οποία είναι τα ακόλουθα:
Όταν χρησιμοποιείται θειικός σίδηρος ως αναγωγικό σχηματίζεται στερεό υδροξείδιο του σιδήρου (ΙΙΙ), το οποίο πρέπει στη συνέχεια να απορριφθεί. Με τη χρήση θειώδους νατρίου στις όξινες συνθήκες σχηματίζεται διοξείδιο του θείου το οποίο είναι τοξικός, με έντονη οσμή αέριος ρύπος. Επίσης, και τα δυο αναγωγικά, δεν θεωρούνται κατάλληλα για την επεξεργασία αραιών διαλυμάτων εξασθενούς χρωμίου επειδή απαιτείται η χρήση υπερβολικών ποσοτήτων χημικών.

2.4.2 Ηλεκτροχημική Κροκίδωση

Η εφαρμογή των ηλεκτροχημικών μεθόδων ελκύουν τελευταία μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον γιατί πρόκειται για «καθαρές τεχνολογίες». Το κύριο αντιδραστήριο είναι το ηλεκτρόνιο το οποίο θεωρείται «καθαρό αντιδραστήριο».

Η διεργασία της ηλεκτροχημικής κροκίδωσης ή ηλεκτροκροκίδωσης περιλαμβάνει την ηλεκτροχημική παραγωγή αποσταθεροποιητικών (κροκιδωτικών) παραγόντων, οι οποίοι εξουδετερώνουν το ηλεκτρικό φορτίο των ρυπαντών του υδατικού διαλύματος, από την ηλεκτροοξείδωση της θυσιαζόμενης ανόδου η οποία είναι συνήθως από σίδηρο ή αργίλιο. Στην κάθοδο ελευθερώνεται υδρογόνο το οποίο βοηθά στην επίπλευση των συσσωματωμάτων, διεργασία γνωστή ως ηλεκτροεπίπλευση.

- **Ηλεκτρόδια σιδήρου**

Η χρήση ηλεκτροδίων σιδήρου οδηγεί στην απελευθέρωση ιόντων δισθενούς σιδήρου στο διάλυμα λόγω της ανοδικής πόλωσης του ηλεκτροδίου χάλυβα άνθρακα. Όταν το pH του διαλύματος κυμαίνεται σε τιμές μεταξύ 6 – 8, τα ιόντα του δισθενούς σιδήρου σχηματίζουν αδιάλυτα χημικά είδη πάνω στα οποία προσροφώνται τα ιόντα εξασθενούς χρωμίου και απομακρύνονται από το διάλυμα. Με τη χρήση ηλεκτροδίων σιδήρου λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις:

Στην άνοδο:

$$Fe\ (s) \rightarrow Fe^{2+}\ (aq) + 2e^-$$

Στην κάθοδο:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-\ (aq) + H_2\ (g)$$

Η ολική αντίδραση στη κύρια μάζα του διαλύματος:

$$Cr_2O^-_7\ (aq) + 14H^+\ (aq) + 6\ Fe^{2+}\ (aq) \rightarrow 2Cr^{3+}\ (aq) + 6\ Fe^{3+}\ (aq) + 7H_2O$$

$$Cr^{3+}\ (aq) + 3OH^- \rightarrow Cr\ (OH)_3\ (s)$$

Τα συστήματα αυτά έχουν υψηλές αποδόσεις (>90%) και οι περισσότερες ερευνητικές εργασίες αξιολογούν την επίδραση του pH, του χρόνου και την τάση/πυκνότητα του διοχετευμένου ρεύματος στην απομάκρυνση χρωμικών ιόντων. Η απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου με ηλεκτροκροκίδωση περιλαμβάνει δυο στάδια:

1. την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο στην κάθοδο ή από τα ιόντα του δισθενούς σιδήρου που σχηματίζονται από την οξείδωση της ανόδου και
2. την επακόλουθη συγκαταβύθιση των υδροξειδίων Fe^{3+} / Cr^{3+}.

Σε χαμηλές τιμές pH ευνοείται η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο αλλά στις συνθήκες αυτές δεν καταβυθίζονται τα υδροξείδια Fe (III) / Cr (III).

Η καταβύθιση ευνοείται σε τιμές pH μεγαλύτερες του 3 λόγω της διαλυτότητας των υδροξειδίων αυτών σε χαμηλές τιμές pH. Έχουν προταθεί δυο διαφορετικοί μηχανισμοί απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου με χρήση ηλεκτρονίων σιδήρου. Σε υψηλές τάσεις ρεύματος, το εξασθενές χρώμιο ανάγεται κατευθείαν στην κάθοδο και καταβυθίζεται μετέπειτα ως $Cr(OH)_3$. Σε χαμηλές τάσεις ρεύματος, γίνεται αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από ιόντα δισθενούς σιδήρου σύμφωνα με το νόμο Faraday και η διαλυμένη ποσότητα είναι δυο τάξεις μεγέθους υψηλότερη από αυτή σε υψηλές τάσεις.

- **Ηλεκτρόδια αργιλίου**

Η χρήση των ηλεκτροδίων αργιλίου οδηγεί στην παραγωγή κατιόντων αργιλίου τα οποία σχηματίζουν υδροξυλιώμενα είδη. Οι ρυπαντές του υδατικού διαλύματος αποσταθεροποιούνται και προσροφώνται στο στερεό $Al(OH)_3$ (s). Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:

Στην άνοδο:

$$Al\ (s) \rightarrow Al^{3+}\ (aq) + 3e^-$$

Στην κάθοδο:

$$3H_2O + 3e^- \rightarrow 3OH^-\ (aq) + 3/2\ H_2\ (g)$$

Η ολική ηλεκτροχημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στη κύρια μάζα του διαλύματος:

$$Al^{3+}\ (aq) + 3OH^-\ (aq) \rightarrow Al\ (OH)_3\ (s) + 3/2\ H_2\ (g)$$

Η ηλεκτροκροκίδωση με ηλεκτρόδια αργιλίου δεν φαίνεται ιδιαίτερα ελκυστική για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υγρά απόβλητα.

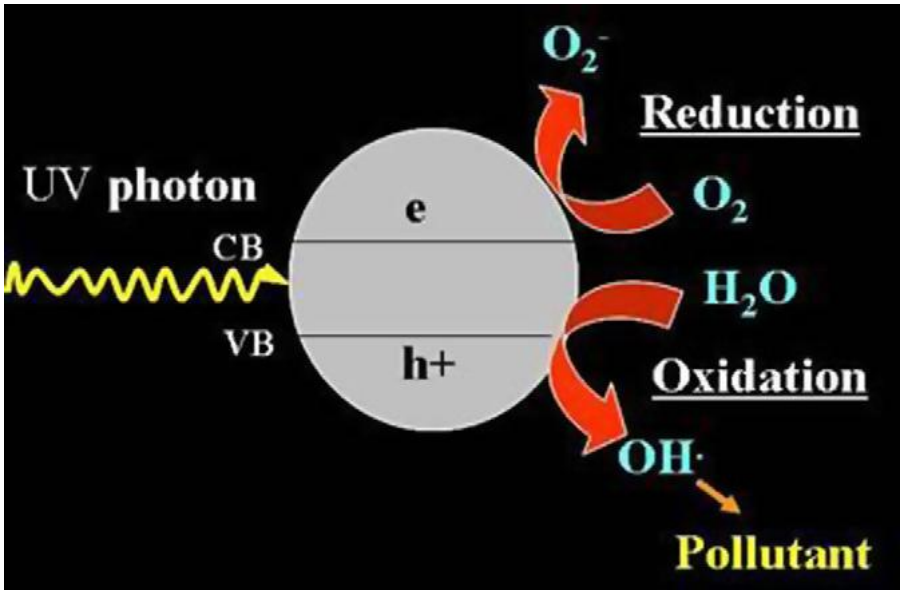
Πίνακας 2.2 Ηλεκτροκροκίδωση για την αναγωγή εξασθενούς χρωμίου

Υλικό ηλεκτροδίου	Ρεύμα /τάση/ πυκνότητα ρεύματος	Ρυθμός ροής/ χωρητικότητα αντιδραστήρα	Αποτελεσματικότητα επεξεργασίας	Τύπος αντιδραστήρα/ σύνδεση	Βιβλιογραφική αναφορά
Ηλεκτρόδια σιδήρου					
Ηλεκτρόδια σιδήρου – ανοξείδωτου χάλυβα	0.5 A	1000 ml	100%	Batch monopolar	[39]
Χάλυβας σιδήρου	0.5 – 0.2 A και 1 – 3 A	1200 ml	100%	Batch bipolar	[40]
Ανοξείδωτου χάλυβα	3.5 – 6.5 A	1800 ml	>90%	Batch connection unspecified	[41]
Ράβδοι χάλυβα	10 – 62 A/cm^2	2000 ml	≈ 100%	Batch monopolar	[42]
Ηλεκτρόδια αργιλίου					
Έλασμα αργιλίου	0 – 10 A, 10 – 24 V	540 ml	91.5%	Batch monopolar	[43]
Fe – Al	50 – 200 A/m^2	200 ml	100%	Semibatch monopolar	[44]
Fe/Al ανοξείδωτο χάλυβα	50 A/m^2	500 ml	39 – 99 %	Batch monopolar	[45]
Fe – Fe, Al – Al, Pt/Ti/Fe, Pt/Ti/Al	1 A/m^2	900 ml	<0.5 mg/l	Batch monopolar	[46]

Σύμφωνα με πρόσφατη μελέτη των Dementzi et al. (2011) όπου γίνεται σύγκριση της συμβατικής χημικής κροκίδωσης με ηλεκτρόδια σιδήρου επιτυγχάνεται αποτελεσματική μείωση του χρωμίου και με τις δύο μεθόδους. Όμως η ηλεκτροχημική κροκίδωση είναι ταχύτερη διεργασία και το συνολικό της κόστος είναι χαμηλότερο της συμβατικής κροκίδωσης [47].

2.4.3 Φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI)

Τα τελευταία χρόνια η εφαρμογή της διεργασίας της φωτοκατάλυσης σε περιβαλλοντικές εφαρμογές συγκεντρώνει έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον.



Σχήμα 2.3.8 Εικονική απεικόνιση του φαινομένου της φωτοκατάλυσης [48]

Σύμφωνα με το Σχήμα 2.3.8., η πρόπτωση πάνω σε ένα φωτοκαταλύτη που τις περισσότερες φορές είναι ένα ημιαγωγός (π.χ. TiO_2,) ακτινοβολίας είτε από μια μονάδα UV ή από τον ήλιο έχει ως αποτέλεσμα την ενεργοποίηση του. Η ενεργοποίηση αυτή είναι δυνατή μόνο στην περίπτωση που η προσπίπτουσα ενέργεια είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης ή ενέργεια κενής ζώνης (E_{bg}: Band Gap Energy). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους (valence band) στην ζώνη αγωγιμότητας (conduction band). Η μεταφορά αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας θετικά φορτισμένης οπής (hole, h^+) στην επιφάνεια του καταλύτη, κοντά στην VB, και ενός ηλεκτρόνιου. Αυτοί οι φορείς φορτίου οι οποίοι μεταναστεύουν στην επιφάνεια του ημιαγωγού μπορούν να οξειδώσουν ή να ανάγουν χημικά είδη στο διάλυμα με κατάλληλα οξειδοαναγωγικά δυναμικά.

Η φωτοδραστικότητα των συμπλόκων του εξασθενούς χρωμίου [Cr(VI)] σε φυσικά υδατικά συστήματα αποτελεί αντικείμενο υψηλού ενδιαφέροντος και μεγάλης περιβαλλοντικής σημασίας. Με την ηλιακή ακτινοβολία, διεξάγεται η φωτοαναγωγή του

μεταλλικού κέντρου την από οργανική ύλη και στην συνέχεια η αναγωγή του από το μοριακό οξυγόνο. Η φωτοαναγωγή συνοδεύεται από την ταυτόχρονη οξείδωση της οργανικής ύλης, η οποία έχει ρόλο δότη υποκαταστατών ή/και θυσιαζόμενων ηλεκτρονίων. Σε ευνοϊκές συνθήκες είναι δυνατόν να επιτευχθεί η ολική φωτοδιάσπαση των οργανικών ρύπων. [38], [49]

Πρόσφατες μελέτες αναφέρουν τη δυνατότητα της φωτοαναγωγής του εξασθενούς χρωμίου από οργανικά οξέα παρουσία Fe(III) σε ρόλο φωτοκαταλύτη. Ο ρυθμός αναγωγής του Cr(VI) σε φυσικά ύδατα παρουσία ηλιακού φωτός σχετίζεται με την ποσότητα του διαθέσιμου Fe(III), τη φύση του υποστρώματος της διαλυμένης οργανικής ύλης και τον τύπο του οργανικού οξέος.

Η υψηλή ταχύτητα της αντίδρασης οφείλεται στα προϊόντα, όπως Fe(II), $HO_2 / O_2^{\bullet -}$ ή $CO_2^{\bullet -}$, τα οποία καταλύουν την αντίδραση αναγωγής του Cr(VI), και παράγονται κατά την εξέλιξή της όταν το διάλυμα εκτίθεται στην ηλιακή ακτινοβολία [0,0]. Το σύστημα Fe(II)/Fe(III) λειτουργεί ως φωτοκαταλύτης αποσπώντας ηλεκτρόνια από το οργανικό οξύ και αποδίδοντάς τα στο Cr(VI). Ο φωτοκαταλυτικός κύκλος αποτελείται από τρία στάδια. Πρώτον, την απορρόφηση του φωτός από το σύστημα Fe(III)-οργανικού οξέος προς παραγωγή Fe(II), δεύτερον, την οξείδωση του Fe(II) σε Fe(III) από το Cr(VI) με ταυτόχρονη αναγωγή του στις ενδιάμεσες μορφές Cr(IV) και Cr(V) και τρίτον, την αναδιαμόρφωση του συστήματος Fe(III)-οργανικού οξέος.

Στην περίπτωση όπου η αναγωγή του Cr(VI) από οργανικά οξέα λαμβάνει μέρος στο έδαφος, τότε συνοδεύεται από την προσρόφηση του Cr(III) στο έδαφος. Τόσο η αναγωγή του Cr(VI) όσο και η προσρόφηση του Cr(III), επηρεάζονται από ποικίλους παράγοντες όπως ο τύπος του εδάφους, η σύστασή του και τα φυσικά χαρακτηριστικά του. Τα ιόντα των στοιχείων μετάπτωσης στα σωματίδια του εδάφους είναι υπεύθυνα για την καταλυτική αναγωγή του Cr(VI) από οργανικά οξέα. Τα ιόντα μαγγανίου Mn(II) αποτελούν τον καθοριστικό παράγοντα για τη γρήγορη αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, παρουσία οργανικών οξέων που περιέχουν ομάδες α-OH και χωρίς την παρουσία φωτός. Εντούτοις, σε συνθήκες παρουσίας φωτός, τα ιόντα σιδήρου είναι εκείνα που οδηγούν στη ταχύτατη αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές. [38], [50].

Υπάρχει ένας σημαντικός όγκος επιστημονικών δημοσιεύσεων σχετικών με τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) οι οποίες αναφέρονται σε πρόσφατες βιβλιογραφικές ανασκοπήσεις (review articles) των Barrera – Diaz C.E et al. 2012 [38, 48] και M.A. Barakat (2011).

Έχουν παρασκευασθεί και μελετηθεί διάφοροι τροποποιημένοι και μη ημιαγωγοί οι οποίοι χαρακτηρίζονται ως φωτοκαταλύτες. Η νανοτεχνολογία προσφέρει τη δυνατότητα διερεύνησης και περιβαλλοντικής εφαρμογής νέων πρωτότυπων υλικών και τεχνολογιών. Η ανάπτυξη περιβαλλοντικών τεχνολογιών που βασίζονται στη νανοτεχνολογία αναμένεται ότι θα χαρακτηρισθούν ως η νέα γενιά περιβαλλοντικών τεχνολογιών που θα βελτιώσουν και θα αντικαταστήσουν πολλές από τις συμβατικές στο άμεσο μέλλον.

Τα νανοσωματίδια και οι νανοΐνες διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2), επιδεικνύουν προηγμένη καταλυτική δράση σχετικά με τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI). Για παράδειγμα, παρατηρήθηκε ότι τα νανοσωματίδια TiO_2 έπειτα από τροποποίηση με το παράγωγο φουλλερενίου $C_{60}(CHCOOH)_2$, σημείωσαν υψηλότερη φωτοκαταλυτική δράση από τα μη τροποποιημένα, με αποτέλεσμα την αναγωγή του Cr(VI) στο 97%. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η βελτιωμένη δράση που παρατηρήθηκε μπορεί να αποδοθεί στην ενίσχυση του διαχωρισμού των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίου/οπής λόγω της τροποποίησης με το παράγωγο του C_{60}. Ένας επιπλέον αποδοτικός φωτοκαταλύτης με υψηλή δραστικότητα σχετικά με την αναγωγή των χρωμικών ανιόντων σε υδατικά διαλύματα παρουσία ακτινοβολίας UV, είναι ο $La_2Ti_2O_7$. Επίσης, παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα και δυνατότητα πολλαπλής ανακύκλωσης και θεωρείται κατάλληλος για την εξάλειψη του Cr(VI) σε όξινα (pH=2) και αραιά (dilute) διαλύματα [38,48,51,52,53].

Ο μηχανισμός φωτοκατάλυσης παρουσία σωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2), συμπεριλαμβάνει τη φωτοπαραγωγή ζευγών ηλεκτρονίων/οπών, τα οποία πρέπει να παγιδευτούν ώστε να μειωθεί ο ρυθμός επανασύνδεσης των φορτίων. Στην περίπτωση απουσίας οργανικών ενώσεων, τα υδροξείδια παίζουν το ρόλο παγίδας για τις οπές, οδηγώντας στο σχηματισμό ριζών υδροξυλίου (OH^-) που είναι ισχυρά οξειδωτικά μέσα. Αντίστοιχα, το ρόλο των παγίδων για τα ηλεκτρόνια έχουν τα προσροφημένα είδη οξυγόνου, τα οποία οδηγούν στο σχηματισμό ειδών υπεροξειδίου (O_2^-) που είναι ασταθή και μπορούν να μετασχηματισθούν με διάφορους τρόπους.

2.4.4 Βιολογικές μέθοδοι αναγωγής του Cr(VI)

Η μικροβιακή απομάκρυνση του Cr(VI) από διαλύματα περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: i) προσρόφηση χρωμίου στην κυτταρική επιφάνεια, ii) τη μετατόπιση του χρωμίου στο κύτταρο, και iii) την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) [38].

Έχουν αναφερθεί και μελετηθεί αρκετοί μικροοργανισμοί οι οποίοι επιτυγχάνουν ικανοποιητική αναγωγή εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Οι οργανισμοί αυτοί μπορεί να είναι αερόβια και αναερόβια βακτήρια, μύκητες, ζύμες και άλγη [38], [54].

Γενικά, οι βιολογικές μέθοδοι αναγωγής απαιτούν λιγότερα αντιδραστήρια από τις χημικές και ηλεκτροχημικές μεθόδους και κυρίως απαιτούν μόνο μια πηγή άνθρακα. Καταρχήν γίνεται απομόνωση των μικροοργανισμών, προσδιορισμός και χαρακτηρισμός της μικροβιακής κοινότητας η οποία μπορεί στη συνέχεια να πολλαπλασιασθεί. Η πηγή άνθρακα είναι απαραίτητη και αποτελεί σημαντική παράμετρο για την ανάπτυξη, δράση και δομή της μικροβιακής κοινότητας [54,55,56,57].

2.5 Προσρόφηση-Ιοντοεναλλαγή

2.5.1 Εισαγωγικές Έννοιες

Μια μέθοδος απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, η οποία συγκεντρώνει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών προσπαθειών τα τελευταία χρόνια είναι η προσρόφηση. Η προσρόφηση μορίων μπορεί να παρασταθεί με μια χημική αντίδραση της μορφής:

$$A + B \leftrightarrow AB$$

Όπου:
A:προσρόφημα
B: προσροφητής
AB: ένωση προσρόφησης

Ο όρος προσρόφηση χρησιμοποιείται για την έκφραση του φαινομένου της συγκρότησης / συσσώρευσης αερίων ή υγρών συστατικών μιγμάτων στην επιφάνεια ή και στην εσωτερική επιφάνεια στερεών με πόρους.

Γενικά υπάρχουν τρεις διαφορετικοί όροι που συνδέονται με το φαινόμενο αυτό:

Ο όρος "προσρόφηση" (adsorption) αναφέρεται στην συγκράτηση από την εξωτερική επιφάνεια.
Ενώ ο όρος "απορρόφηση" (absorption) αναφέρεται στη συγκράτηση στο εσωτερικό των στερεών.

Επειδή οι νόμοι που ισχύουν και για τα δυο φαινόμενα είναι γενικά ίδιοι και σπάνια είναι δυνατή η διαφοροποίησή τους χρησιμοποιείται ο γενικός όρος «ρόφηση» (sorption) που περιλαμβάνει κάθε είδος συγκράτησης ουσιών από την εξωτερική επιφάνεια στερεών ή υγρών ή μεσομορφών και από την εσωτερική επιφάνεια στερεών. Συχνά οι όροι ρόφηση + προσρόφηση χρησιμοποιούνται για να εκφράσουν το ίδιο φαινόμενο. Ανάλογα με τον τύπο και το είδος των δεσμών, η ρόφηση είναι δυνατόν να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες:

1. Φυσική ρόφηση: Στην φυσική ρόφηση, η συσσώρευση μια χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση δυνάμεων Van der Waals ή παρόμοιων δυνάμεων μεταξύ της χημικής ουσίας και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. Δεν παρατηρείται ανταλλαγή ηλεκτρονίων επιφάνειας και δεν υπάρχει συγκεκριμένη περιοχή συγκράτησης.

2. Χημική ρόφηση ή χημειορόφηση: Στην χημική ρόφηση, η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στη δημιουργία χημικών δεσμών (ανταλλαγή ηλεκτρονίων) μεταξύ της χημικής ουσίας και συγκεκριμένων περιοχών επιφάνειας.

3.Ηλεκτροστατική ρόφηση ή ρόφηση ανταλλαγής. Η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ

αυτής και των φορτισμένων λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας. Η ηλεκτροστατική ρόφηση συνήθως αναφέρεται ως ιοντοεναλλαγή. [112]

Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά για την διάκριση της φυσικής ρόφησης από την χημική ρόφηση είναι τα ακόλουθα:

Στην φυσική ρόφηση
α) η θερμότητα προσροφήσεως του αερίου είναι μικρή συνήθως 2 έως 3 φορές μικρότερη από την λανθάνουσα θερμότητα υγροποιήσεως και οπωσδήποτε μικρότερη από 20 kcal.
β) η διεργασία είναι αντιστρεπτή και ταχεία
γ) Ο αριθμός των προσροφημένων μορίων είναι σημαντικός μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες
δ) τα προσροφημένα μόρια σχηματίζουν μονοστοιβάδες σε χαμηλές συγκεντρώσεις και πολλαπλές στοιβάδες σε υψηλότερες
ε) η διεργασία δεν είναι ειδική υπό την έννοια ότι ένα αέριο προσροφάται σε διάφορα υποστρώματα (υλικά)
στ) δεν υπάρχει μεταφορά ηλεκτρονίων ακόμη και αν το μόριο του αερίου υποστεί πόλωση από το στερεό

Αντιθέτως στην χημική προσρόφηση,
α) η θερμότητα προσροφήσεως αερίου είναι μεγάλη συνήθως 2 ως 3 φορές μεγαλύτερη από την λανθάνουσα θερμότητα υγροποιήσεως και οπωσδήποτε μεγαλύτερη των 20 kcal
β) η διεργασία είναι μη αντιστρεπτή και σχετικά αργή
γ) ο αριθμός των προσροφημένων μορίων δεν μεταβάλλεται σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών
δ) τα προσροφημένα μόρια σχηματίζουν μονοστοιβάδα
ε) η διεργασία σε μεγάλο βαθμό ειδική, δηλαδή η χημικώς προσροφημένη ουσία προσροφάται επιλεκτικά σε συγκεκριμένα υποστρώματα
στ) Υπάρχει μεταφορά ηλεκτρονίων που οδηγεί στον σχηματισμό χημικού δεσμού αερίου – στερεού [58]

Συνοπτικά, οι κυριότερες διαφορές παρουσιάζονται στον πίνακα 2.3

Πίνακας 2.3: Φυσική και Χημική ρόφηση [59]

Παράμετρος	Φυσική ρόφηση	Χημική ρόφηση
Θερμοκρασία	Χαμηλή (<2 ή 3 φορές λανθάνουσας θερμότητας ή εξάτμισης	Υψηλή γενικά (>2 ή 3 φορές λανθάνουσας θερμότητας ή εξάτμισης)
Θερμότητα ρόφησης	2 – 6 kcal / mol	>20 kcal / mol
Ενέργεια ενεργοποίησης	Πολύ υψηλή	Συνήθως υψηλή
Επικάλυψη	Μονοστρωματική ή Πολυστρωματική	Μονοστρωματική
Εξειδίκευση	Ανεξάρτητη της φύσης των ροφημένων ουσιών	Εξειδικευμένη
Αντιστρεπτότητα	Αντιστρεπτή	Μη αντιστρεπτή

Σπουδαιότητα	Καθορισμός επιφάνειας και μεγέθους πόρων	Καθορισμός ενεργών κέντρων και επεξήγηση κινητικής
Ενθαλπία	Εξαρτάται από παράγοντες όπως η πολικότητα, η μοριακή μάζα (συνήθως κυμαίνεται από 5 – 40 kJ / mol)	Μεγάλο εύρος, εξαρτάται από την ισχύ του ιοντικού δεσμού (συνήθως 40 – 800 kJ / mol)

Το φαινόμενο της ρόφησης ουσιών σε στερεά μορφή έχει ως αίτιο της αυξημένης επιφανειακής ενέργειας των στερεών λόγω της μεγάλης τους επιφάνειας. Αυτό οδηγεί σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο σε προδιάθεση υποβάθμισης της αυξημένης αυτής ενέργειας: η ύλη μειώνει με αργό ρυθμό αυτήν 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 εσωτερική όταν περιλαμβάνει πόρους και εσοχές των οποίων το βάθος είναι πολύ μεγαλύτερο σε μέγεθος από το πλάτος (Greg and Sing, 1982). Ακόμη, επιφάνειες που έχουν καθαριστεί και επεξεργαστεί προσεκτικά δεν είναι λείες σε μικροσκοπικό επίπεδο, αλλά ανώμαλες παρουσιάζοντας κοιλάδες και κορυφές. 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 [60]

Το πορώδες είναι μια ιδιότητα των στερεών που οφείλεται στη δομή τους και εκφράζεται από την παρουσία ιόντων μεταξύ υπερμοριακών εσωτερικών δομών (supermolecular structures). Δεν θεωρείται ως ιδιότητα που την έχουν εξ αρχής οι διάφορες ουσίες: το πορώδες σχηματίζεται με την εφαρμογή διαφόρων τεχνικών. Πορώδες μπορεί να σχηματιστεί τόσο με την συνάθροιση (συγκόλληση) σωματιδίων όσο και με την απομάκρυνση μέρους της μάζας του στερεού ώστε να δημιουργηθούν κενά. Πολλοί από τους πόρους που δημιουργούνται κατά την συγκόλληση σωματιδίων είναι συγκρίσιμοι και μοιάζουν στο σχήμα με τα σωματίδια από τα οποία προήλθαν [60].

Πίνακας 2.4: Η ταξινόμηση των πόρων σύμφωνα με το μέγεθός τους [60]

Τύπος πόρων	Διάμετρος πόρων d (nm)
Μακροπόροι (macropores)	$d > 50$
Μεσοπόροι (mesopores)	$2 \leq d \leq 50$
Μικροπόροι (micropores)	$d < 2$
ultramicropores	$d < 0.7$
supermicropores	$0.7 < d_o^a < 2$

Τα προσροφημένα μόρια μεταφέρονται μέσω των μακροπόρων στους μεσοπόρους και τελικά εισέρχονται στους μικροπόρους. Οι μικροπόροι συνήθως αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της εσωτερικής επιφάνειας και συνεισφέρουν σε μεγάλο βαθμό στον ολικό όγκο των πόρων. Οι ελκτικές δυνάμεις είναι πιο ισχυρές και οι πόροι πληρούνται

σε χαμηλές σχετικές πιέσεις στο μικροπορώδες, και έτσι, το μεγαλύτερο ποσοστό της ρόφησης αερίων επιτυγχάνεται σε αυτό το εύρος. Ωστόσο, ο ολικός όγκος των πόρων και το μέγεθος τους καθορίζουν τη χωρητικότητα της ρόφησης [60].

2.5.2 Ισόθερμες προσρόφησης

Η διεργασία της προσρόφησης περιγράφεται από τις λεγόμενες ισόθερμες προσρόφησης. Ισόθερμη προσρόφησης ονομάζεται η μαθηματική σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης μιας ουσίας σε ένα διάλυμα και της συγκέντρωσης της στο προσροφητικό (στερεό) υλικό σε σταθερή θερμοκρασία και σε συνθήκες ισορροπίας. Η πλειοψηφία των ισόθερμων προσρόφησης μπορεί να ταξινομηθεί σε έξι τύπους:

Ισόθερμη τύπου I: Η ισόθερμη τύπου I είναι κοίλη προς τον άξονα P/Po και το Qe τείνει ασυμπτωτικά προς μια οριακή τιμή καθώς η σχετική πίεση τείνει στη μονάδα. Οι ισόθερμες αυτού του τύπου δίνονται από μικροπορώδη στερεά με σχετικά μικρή επιφάνεια, όπως ο ενεργοποιημένος άνθρακας και τα μοριακά κόσκινα. Η ισόθερμη τύπου I διατηρεί ακόμη το όνομα ισόθερμη Langmuir.

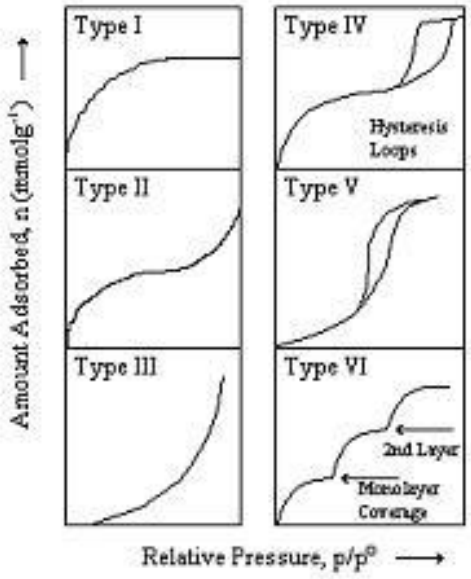
Ισόθερμη τύπου II: Η αντιστρεπτή ισόθερμη τύπου II λαμβάνεται από τα περισσότερα μικροπορώδη ή πορώδη στερεά. Η ισόθερμη αυτού του τύπου αντιπροσωπεύει μη διακριτή μονομοριακή – πολυμοριακή ρόφηση σε ετερογενή επιφάνεια. Το σημείο καμπής αναγνωρίστηκε από τους Emmett – Brunauer ως το τέρμα του σχηματισμού του μονομοριακού στρώματος και την αρχή δημιουργίας του πολυμοριακού στρώματος.

Ισόθερμη τύπου III: Η ισόθερμη τύπου III είναι κοίλη προς τον άξονα Qe σε όλη την κλίμακα και επομένως δεν διακρίνονται σημεία καμπής. Χαρακτηρίζεται από ενέργειες ρόφησης μικρότερες των ενεργειών υγροποίησης των προσροφημένων αερίων, δηλαδή από ασθενείς αλληλεπιδράσεις προσροφητών και προσροφούμενων σωμάτων. Αυτού του τύπου οι ισόθερμες είναι πολύ σπάνιες.

Ισόθερμη τύπου IV: Οι ισόθερμες τύπου IV λαμβάνονται από πολλούς μεσοπορώδεις βιομηχανικούς ροφητές. Η αύξηση της κλίσης σε ψηλότερες σχετικές πιέσεις δείχνει μια αυξημένη λήψη προσροφημένης ουσίας καθώς οι πόροι γεμίζουν. Όπως και στις ισόθερμες τύπου II, η καμπή στις ισόθερμες του τύπου αυτού δημιουργείται κοντά στην ολοκλήρωση της πρώτης μονοστοιβάδας. Ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο παίζουν οι βρόγχοι υστέρησης που εμφανίζονται όταν ο κλάδος της ισόθερμης ρόφησης δεν συμπίπτει με την ισόθερμη εκρόφησης. Οι βρόγχοι υστέρησης σχετίζονται με την τριχοειδή συμπύκνωση που λαμβάνει χώρα στους μεσοπόρους και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό μεγέθους πόρων.

Ισόθερμη τύπου V: Οι ισόθερμες V προκύπτουν από μικρές αλληλεπιδράσεις ροφητή – ροφημένης ουσίας της ίδιας μορφής με αυτές του τύπου III. Οι πόροι αυτής της μορφής είναι ίδιοι με αυτούς του προηγούμενου τύπου ισόθερμων. Εμφανίζονται και σε αυτόν τον τύπο βρόγχοι υστέρησης. Η έλξη ανάμεσα στην επιφάνεια και το αέριο είναι ασθενής και η υστέρηση συνδέεται κυρίως με το γέμισμα των μικροπόρων.

Ισόθερμη τύπου VI: Η ισόθερμη του τύπου VI αναφέρεται σε βηματική πολυστρωματική ρόφηση σε ομογενή μη πορώδη επιφάνεια. Το ύψος του βήματος αντιστοιχεί στη μονοστρωματική κάλυψη για κάθε ροφημένη στοιβάδα και στην απλούστερη περίπτωση παραμένει σταθερή για δυο ή περισσότερες στοιβάδες. [61]



Σχήμα 2.5.1: Πρότυπα διαγράμματα ισόθερμων ρόφησης αερίων [61]

- **Ισόθερμη Langmuir για Υγρά**

Η εξίσωση του Langmuir χρησιμοποιείται ευρέως στις επιστημονικές έρευνες για την ποσοτικοποίηση και τη σύγκριση της απόδοσης διαφόρων υλικών προσρόφησης και την εμπειρική περιγραφή των σχέσεων ισορροπίας μεταξύ της υγρής και της στερεής φάσης. Η ισόθερμη Langmuir βασίζεται στις παρακάτω παραδοχές:

1) Η προσρόφηση πρέπει να είναι μονοστρωματική.
2) Η προσρόφηση στην ισόθερμη Langmuir θεωρείται αντιστρεπτή διεργασία
3) Υπάρχει πρόσβαση σε έναν σταθερό αριθμό θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου και όλες οι θέσεις έχουν την ίδια ενέργεια. Η ενέργεια αυτή παραμένει σταθερή και δεν μεταβάλλεται καθ' όλη τη διάρκεια της φυσικής διεργασίας.

Αν οι ενεργείς θέσεις προσρόφησης δεν είναι ομοιογενείς τότε υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων που προσροφώνται σε γειτονικές θέσεις προσρόφησης στο στερεό. Όταν ένα ιόν καταλάβει μια θέση προσρόφησης, η διεργασία της προσρόφησης δεν συνεχίζεται. Η ισορροπία επιτυγχάνεται όταν ο ρυθμός της προσρόφησης των μορίων πάνω στην επιφάνεια είναι ίδιος με τον ρυθμό της εκρόφησης των μορίων από την επιφάνεια. Σε περιπτώσεις χαμηλών συγκεντρώσεων του υλικού προσρόφησης (μετάλλο), η εξισωση Langmuir μετασχηματίζεται στη γραμμική μορφή και επομένως ακολουθεί το νόμο του Henry, ενώ σε περιπτώσεις υψηλότερων συγκεντρώσεων, η προσρόφηση είναι μονοστρωματική. Η μη γραμμική μορφή της ισόθερμης εξίσωσης εκφράζεται παρακάτω:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Η γραμμική μορφή της παραπάνω ισόθερμης είναι η παρακάτω:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$$

όπου q_m είναι η μέγιστη προσροφούμενη συγκέντρωση μετάλλου στο στερεό – μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα (mg/g), q_e είναι η συγκέντρωση μετάλλου στη στερεά φάση στην ισορροπία (mg/g), C_e είναι η συγκέντρωση μετάλλου στην υγρή φάση στην ισορροπία (mg/l), K_L είναι η σταθερά της εξίσωσης Langmuir (l/mg) που αποτελεί μέτρο της συγγένειας μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και του προσροφητή. Η παράμετρος q_m της εξίσωσης Langmuir χρησιμοποιείται συχνά για τη σύγκριση της απόδοσης των διαφορετικών μέσων προσρόφησης, ενώ η παράμετρος K_L χαρακτηρίζει την αρχική κλίση της ισόθερμης. Με βάση βιβλιογραφικών πηγών και υπολογισμό της μεθόδου, μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα για την ισόθερμη Langmuir:
Η υψηλή τιμή στην παράμετρο q_m και η απότομη αρχική κλίση (K_L) στην ισόθερμη χαρακτηρίζει το αποτελεσματικό και αποδοτικό προσροφητικό. Σε διαφορετική περίπτωση, το προσροφητικό δεν είναι αποδοτικό. Η σταθερά q_m της εξίσωσης Langmuir εκφράζει τη δυνατότητα μονοστρωματικού κορεσμού του προσροφητή και εξαρτάται από τις παρακάτω παραμέτρους:

1) Το είδος του προσροφητή
2) Τη συγκέντρωση του προσροφητή
3) Το είδος του μετάλλου
4) Τη θερμοκρασία
5) Το pH
6) Τη σύσταση του διαλύματος
7) Τη διαθεσιμότητα των θέσεων προσρόφησης για την πρόσληψη του μετάλλου
8) Τη συγγένεια μεταξύ των ενεργών θέσεων και του μετάλλου.

Η αδιάστατη σταθερά R_L της εξίσωσης Langmuir δίνεται από τη σχέση:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{\delta 0}}$$

Ανάλογα με τις τιμές που προκύπτουν για την παράμετρο R_L η ισόθερμη μπορεί να χαρακτηριστεί ως γραμμική (R_L=1), μη ευνοϊκή (R_L>1), ευνοϊκή (0<R_L<1) και μη αντιστρεπτή (R_L=0). Μία ιδιαίτερα «ευνοϊκή» ισόθερμη προσρόφησης συνοδεύεται συνήθως από μία «μη ευνοϊκή» ισόθερμη εκρόφησης των προσροφημένων ουσιών κατά την αναγέννηση του προσροφητή [62, 63].

- **Ισόθερμη Freundlich**

Σε αντίθεση, με την προηγούμενη εξίσωση, η εξίσωση Freundlich βασίζεται στην παραδοχή της πολυστρωματικής προσρόφησης πάνω σε ετερογενείς επιφάνειες. Η απαιτούμενη ενέργεια μεταβάλλεται σε κάθε θέση προσρόφησης. Ενδέχεται κάποιες θέσεις προσρόφησης να απαιτούν μεγαλύτερα ποσά ενέργειας. Αρχικά καταλαμβάνονται οι θέσεις προσρόφησης που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη συγγένεια με την ισχύ των δεσμών προσρόφησης να μειώνεται καθώς αυξάνεται ο βαθμός πλήρωσης των ενεργών θέσεων. Η εξίσωση του Freundlich προσεγγίζει αυτή του Langmuir στην παραδοχή των μέτριων συγκεντρώσεων των ιόντων του μετάλλου. Η εξίσωση Freundlich δεν ακολουθεί το νόμο του Henry για χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλου. Επομένως, η εξίσωση Freundlich δεν μπορεί να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε πολύ χαμηλές και πολύ υψηλές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων. Η ισόθερμη Freundlich χρησιμοποιείται ευρέως για την περιγραφή ετερογενών συστημάτων προσρόφησης, καθότι δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την εξίσωση Langmuir. Η μη γραμμική μορφή της εξίσωσης περιγράφεται από τη σχέση:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

η γραμμική μορφή της οποίας είναι η ακόλουθη:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n}\ln C_e$$

Όπου K_F ($mg^{1-1/n}\ l^{1/n}/g$) και n αποτελούν παραμέτρους της εξίσωσης Freundlich. Η τιμή του n αντιστοιχεί στην κατανομή ενέργειας των ενεργών κέντρων του υποστρώματος ρόφησης και αποτελεί μέτρο της ενεργειακής ετερογένειας των θέσεων ρόφησης. Ο συντελεστής n δίνει μία ένδειξη για το πόσο «ισχυρή» είναι η προσρόφηση των ιόντων στο στερεό και αποτελεί μέτρο της συγγένειας (affinity) μεταξύ του μετάλλου και του προσροφητή. Οι βιβλιογραφικές πηγές, η υπολογιστική διαδικασία των παραμέτρων της εξίσωσης και η γραφική παράσταση της ισόθερμης εξήγαγαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς n, η ισόθερμη αποκλίνει από τη γραμμικότητα και αυξάνει ο βαθμός ετερογένειας του συστήματος. Υψηλότερη τιμή στην παράμετρο n αποτελεί ένδειξη ισχυρότερου δεσμού προσρόφησης. Η παράμετρος K_F δίνει μία ένδειξη της ικανότητας του στερεού για τη δέσμευση του μετάλλου. Οπότε χρειάζεται μια μεγάλη τιμή στην παράμετρο K_F [62,63].

- **Ισόθερμη Dubinin – Radushkevich**

Η εξίσωση Dubinin – Radushkevich (D-R) είναι πιο γενική από αυτή του Langmuir, καθότι δεν θεωρεί ομοιογενή επιφάνεια ούτε σταθερή ενέργεια προσρόφησης. Η εξίσωση Dubinin – Radushkevich (D-R) δεν δίνει τόσο ικανοποιητικά αποτελέσματα όσο η εξίσωση Langmuir. Η μη γραμμική μορφή της εξίσωσης δίνεται από τη σχέση:

$$q_e = q_m \exp\left(-\beta\varepsilon^2\right)$$

και η γραμμική μορφή της εξίσωσης είναι η ακόλουθη:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta\varepsilon^2$$

$$\text{Όπου, } \varepsilon = RT\ln\left(1+\frac{1}{C_e}\right)$$

όπου, R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων (J /mol K), T είναι η θερμοκρασία (K), C_e η συγκέντρωση της ουσίας στην υγρή φάση στην ισορροπία (g ουσίας/g διαλύματος), ε είναι το δυναμικό προσρόφησης (sorption potential) του Polanyi (J /mol), β (mol^2 /kJ) είναι παράμετρος που σχετίζεται με τη μέση ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης ανά mol μετάλλου καθώς αυτό μεταφέρεται από την υγρή στη στερεή φάση. Η μέση ενέργεια E (J /mol) μπορεί να υπολογιστεί βάσει την παρακάτω σχέση:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$$

Η εξίσωση του D-R εφαρμόζεται για να προσδιοριστεί κατά πόσο η προσρόφηση πραγματοποιείται με ιοντοεναλλαγή ή με κάποια άλλη μέθοδο. Σε περίπτωση που η τιμή της μέσης ελεύθερης ενέργειας E (mean free energy) κυμαίνεται μεταξύ 8 – 16 kJ/mol, τότε η προσρόφηση πραγματοποιείται κυρίως με ιοντοεναλλαγή. Το πορώδες είναι ένα πολύ σημαντικό παράγοντας για την γραφική παράσταση της ισόθερμης. Η χαρακτηριστική καμπύλη προσρόφησης που προκύπτει από την εφαρμογή της εξίσωσης D-R σχετίζεται με τη δομή του πορώδους του προσροφητικού υλικού. Η προσέγγιση του Polanyi για την προσρόφηση υποθέτει σταθερό όγκο θέσεων προσρόφησης κοντά στην επιφάνεια του προσροφητή και την ύπαρξη δυναμικού προσρόφησης σε αυτές τις θέσεις. Οι θέσεις προσρόφησης που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του στερεού χαρακτηρίζονται από το ίδιο δυναμικό προσρόφησης. Το τελευταίο εξαρτάται από το είδος του προσροφητή και του μετάλλου [63].

- **Ισόθερμη Temkin**

Η εξίσωση Temkin βασίζεται στην υπόθεση ότι η μείωση στην ενέργεια προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων είναι γραμμική και όχι λογαριθμική και ότι η ενέργεια δέσμευσης είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη. Συγκεκριμένα, η εξίσωση λαμβάνει υπόψη της τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του προσροφητή και των μεταλλικών ιόντων που προσροφώνται και στηρίζεται στην υπόθεση ότι η ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης είναι συνάρτηση της επιφανειακής πλήρωσης. Η ισόθερμη Temkin στις χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλου δεν ακολουθεί το νόμο του Henry. Η μη γραμμική μορφή της εξίσωσης δίνεται από τη σχέση:

$$q_e = \frac{RT}{b}\ln(AC_e)$$

ενώ η γραμμική έκφραση της εξίσωσης είναι

$$q_e = \frac{RT}{b}\ln A + \frac{RT}{b}\ln C_e$$

Όπου A είναι σταθερά προσρόφησης στην ισορροπία (l/mg), b αποτελεί παράμετρο που σχετίζεται με τη θερμότητα της προσρόφησης (J mol^{-1}). Οι παράμετροι A και b της προηγουμένης εξίσωσης προσδιορίζονται γραφικά.

- **Ισόθερμη Redlich-Peterson**

Η εξίσωση των Redlich και Peterson (R-P) περιλαμβάνει τρεις παραμέτρους που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των δεδομένων ισορροπίας σε όλο το εύρος των

συγκεντρώσεων των μεταλλικών ιόντων. Η εξίσωση συνδυάζει τα χαρακτηριστικά των Freundlich και Langmuir ισόθερμων και μπορεί να εφαρμοστεί τόσο σε ομοιογενείς όσο και σε ετερογενείς επιφάνειες. Η εξίσωση Redlich–Peterson εκφράζεται από τη σχέση:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^{\beta_{R-P}}}$$

όπου K_R (l/g), a_R (l/mg), β_{R-P} αποτελούν εμπειρικές παραμέτρους της εξίσωσης R-P, χωρίς κάποια φυσική σημασία. Η τιμή του εκθέτη β κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1 και εκφράζει το βαθμό ετερογένειας του συστήματος. Η εξίσωση Redlich – Peterson για β = 0 απλοποιείται σε γραμμική ισόθερμη, ενώ για β = 1 μετασχηματίζεται στην ισόθερμη Langmuir. Αυτό σημαίνει ότι η ρόφηση πραγματοποιείται σε ομοιογενή επιφάνεια. Στις υψηλές συγκεντρώσεις των ιόντων του μετάλλου, η ισόθερμη προσεγγίζει την ισόθερμη Freundlich, ενώ για χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων συγκλίνει στο νόμο του Henry [63].

- **Ισόθερμη Sips**

Προκειμένου να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της συνεχούς αύξησης της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται στη στερεά φάση με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου, όπως παρατηρείται κατά την εφαρμογή της εξίσωσης του Freundlich προτάθηκε η εξίσωση του Sips:

$$q_e = q_m \frac{(\alpha_s C_e)^{n_s}}{1 + (\alpha_s C_e)^{n_s}}$$

όπου, α_S (l mg^{-1}) και n_S αποτελούν παραμέτρους της εξίσωσης Sips. Η εξίσωση Sips αποτελεί ένα συνδυασμό των εξισώσεων Langmuir και Freundlich. Η εξίσωση εφαρμόζεται για πολυστρωματική και μονοστρωματική προσρόφηση. Η συμπεριφορά της ισόθερμης είναι παρόμοια με αυτή της ισόθερμης Freundlich με τη διαφορά ότι η εξίσωση Sips προβλέπει ένα πεπερασμένο όριο κορεσμού για υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλου. Όμως, σε χαμηλές συγκεντρώσεις μεταλλικών κατιόντων η εξίσωση του Sips μετασχηματίζεται στην ισόθερμη του Freundlich και δεν υπακούει το νόμο του Henry. Σε περιπτώσεις υψηλών συγκεντρώσεων μετάλλων, η εξίσωση προσεγγίζει την ισόθερμη του Langmuir εφαρμόζοντας την παραδοχή της μονοστρωματικής προσρόφησης όπως και στην Langmuir. Η σταθερά n_s της εξίσωσης του Sips αποτελεί την παράγοντα χαρακτηρισμού και του βαθμού ετερογένειας του συστήματος, καθώς υψηλές τιμές του n_s χαρακτηρίζουν συστήματα με υψηλό βαθμό ετερογένειας. Όμως, δεν υπάρχουν πληροφορίες για το είδος της ετερογένειας. Όταν n_s = 1, τότε η εξίσωση μετασχηματίζεται στην ισόθερμη Langmuir. Η εξίσωση Sips δεν εφαρμόζεται ικανοποιητικά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων [63].

- **Ισόθερμη Toth**

Η εξίσωση Toth χρησιμοποιείται για την περιγραφή της προσρόφησης σε ετερογενή συστήματα και περιγράφεται από τη σχέση:

$$q_e = \frac{q_m C_e}{\left(A_T + C_e^T\right)^{1/T}}$$

όπου A_T (mg l^{-1})^T και T είναι εμπειρικές σταθερές της εξίσωσης Toth. Η εξίσωση υποθέτει ασύμμετρή quasi-Gaussian κατανομή ενέργειας με το αριστερό μέρος της κατανομής να είναι πιο ευρύ, που σημαίνει ότι οι περισσότερες ενεργές θέσεις προσρόφησης έχουν ενέργεια χαμηλότερη από τη μέση ενέργεια προσρόφησης. Η εξίσωση Toth σε αντίθεση με άλλες ισόθερμες έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να εφαρμοστεί ικανοποιητικά τόσο σε πολύ χαμηλές όσο και σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλου. Η σταθερά T της εξίσωσης αποτελεί την παράμετρο χαρακτηρισμού της ετερογένειας του συστήματος και λαμβάνει τιμές μεταξύ 0 και 1 ($0 \leq T \leq 1$). Όταν T=1, η εξίσωση Toth μεταπίπτει στην εξίσωση Langmuir [63].

2.5.3 Ιοντοεναλλαγή

Η ιοντοεναλλαγή ορίζεται ως μια αμφίδρομη ανταλλαγή ιόντων ανάμεσα σε μια υγρή και στερεή φάση, χωρίς την αλλαγή σθένους της δομής του στερεού. Η ιοντοεναλλαγή είναι μια διαδικασία διάχυσης ιόντων αντίθετων φορτίων με σκοπό να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα μεταξύ των δυο φάσεων. Χρησιμοποιείται μια στερεή φάση η οποία περιέχει δεσμικές ομάδες που φέρουν ιοντικό φορτίο συνοδευόμενο από ανταλλάξιμα ιόντα αντίθετου φορτίου. Υπάρχει σε αυτή την περίπτωση η δυνατότητα να ανταλλάξουν τα ιόντα που περιέχονται στο πλέγμα της στερεής φάσης με κάποια ιόντα που περιέχονται διαλυμένα στην υγρή φάση. Οι ουσίες που παρουσιάζουν το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής ονομάζονται «ιοντοεναλλάκτες». Χωρίζονται σε διαφορετικές κατηγορίες ανάλογα με το φορτίο που εναλλάσσουν:

- ιοντοεναλλάκτες κατιόντων (εναλλαγή θετικού φορτίου ιόντων)

$$2NaX + CaCl_2\ (aq) \leftrightarrow CaX_2 + 2NaCl\ (aq)$$

- ιοντοεναλλάκτες ανιόντων (εναλλαγή αρνητικού φορτίου ιόντων)

$$2XCl + Na_2SO_4\ (aq) \leftrightarrow X_2SO_4 + 2NaCl\ (aq)$$

Οι ιοντοεναλλάκτες οφείλουν τις χαρακτηριστικές τους ιδιότητες τους σε ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό γνώρισμα της δομής τους. Αποτελούνται από ένα δίκτυο το οποίο είναι δομημένο με χημικούς δεσμούς ή ενέργεια πλέγματος. Αυτό το δίκτυο φέρει ένα θετικό ή αρνητικό πλεονάζον φορτίο το οποίο αντισταθμίζεται από ιόντα αντίθετου φορτίου τα οποία ονομάζονται ιόντα αντιστάθμισης ή αλλιώς εναλλάξιμα ιόντα. Τα ιόντα είναι ελεύθερα να κινούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα και εναλλάσσονται με άλλα ιόντα.

Στη βιβλιογραφία είναι ευρέως αποδεκτό ότι η ιοντοεναλλαγή μπορεί να θεωρηθεί ως ειδική περίπτωση προσρόφησης. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για πρακτικές εφαρμογές στις οποίες μπορεί να λαμβάνει χώρα τόσο ιοντοεναλλαγή όσο και συνήθης ρόφηση. Άλλωστε, τόσο στην ιοντοεναλλαγή όσο και στη προσρόφηση η μεταφορά μάζας από την υγρή στη στερεή φάση είναι κοινή, καθώς αποτελούν κυρίως διεργασίες διάχυσης (Inglezakis & Poulopoulos, 2006).

Το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής παρουσιάζει σημαντικές διαφορές σε σχέση με το φαινόμενο της φυσικής ρόφησης. Η ιοντοεναλλαγή περιλαμβάνει την εναλλαγή ιόντων και την αποκατάσταση της ιοντικής ισορροπίας, σε αντίθεση με την φυσική ρόφηση που περιλαμβάνει τη μεταφορά μιας ουσίας από την μια φάση στην άλλη και την

αποκατάσταση κάποιας ισορροπίας. Η ιοντοεναλλαγή είναι μια διαδικασία στοιχειομετρική. Κάθε ιόν που απομακρύνεται αμέσως αντικαθίσταται από κάποιο άλλο ιόν του ίδιου φορτίου. Στη φυσική ρόφηση, μια διαλυμένη ουσία λαμβάνεται από το στερεό χωρίς να αντικαθιστάται από κάποιο άλλο είδος. Στην ιοντοεναλλαγή, σημαντικό ρόλο παίζει η διάχυση και οι χημικοί παράγοντες παίζουν λιγότερο σημαντικό ρόλο, σε αντίθεση με την ρόφηση, όπου η διαλυμένη ουσία μπορεί να συγκρατείται από δυνάμεις που δεν είναι ηλεκτροστατικές και για να διασπαστούν αυτές οι δυνάμεις χρειάζονται μεγάλα ποσά θερμότητας.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την διεξαγωγή της διεργασίας αυτής είναι επί τω πλείστων ζεόλιθοι, ρητίνες, πολυστυρένιο και άλλα συνθετικά πολυμερή[6]. Σημαντικοί παράγοντες που παίζουν βασικό ρόλο στην σωστή εκτέλεση της μεθόδου της ιοντοεναλλαγής είναι η αναγέννηση της στήλης της ιοντοεναλλαγής, η συγκέντρωση των διαλυμάτων, ο ρυθμός παροχής των αποβλήτων, ο χρόνος παραμονής μέσα στην στήλη ιοντοεναλλαγής και η σύστασή τους. Η καταλληλότητα ενός υλικού ιοντοεναλλαγής εκτιμάται πειραματικά με την μέθοδο της προσρόφησης των αποβλήτων.

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

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

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

Σε πάρα πολλές έρευνες, έχουν χρησιμοποιηθεί πολλά είδη ρητίνων για να εξεταστεί η ανάκτηση του εξασθενούς χρωμίου. Σύμφωνα με την αναφορά του Owland (2008), οι ρητίνες Downex 4, και η aliquat 336 έδειξαν ότι παρουσιάζουν ένα πολύ καλό ποσοστό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Σε συμφωνία με προηγούμενες έρευνες. [6]

2.6 Προσροφητικά υλικά

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, ερυθρά ιλύς, ιλύες, γαιτίτης, σκωρία υψικαμίνου, διάφορα βιοροφητικά όπως άλγη, μύκητες, βακτήρια και φυτά.

2.6.1 Ενεργός άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας είναι το πιο διαδεδομένο προσροφητικό υλικό στα συστήματα επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων. Απαιτείται τροποποίησή του με άλλες χημικές ενώσεις με σκοπό τη βελτίωση της ικανότητας προσρόφησης βαρέων μετάλλων στην επιφάνεια του.Σύμφωνα με τη διαθέσιμη βιβλιογραφία, ο ενεργός άνθρακας απομακρύνει ένα μεγάλο ποσοστό βαρέων μετάλλων που κυμαίνεται στο 96%. Επίσης, έχει μελετηθεί η ικανότητα προσρόφησης δίχως το υλικό να υποστεί τροποποίηση της επιφάνειας. Το ποσοστό της απόμάκρυνσης έδειξε ότι είναι μικρότερο στην περίπτωση μη τροποποίησης του υλικού. Το κύριο μειονέκτημα του ενεργού άνθρακα είναι ότι το υλικό αυτό δεν είναι προσιτό για τις βιομηχανίες εξαιτίας του υψηλού κόστους.

Ο V.K. Garg et al (2004) συνέκριναν την δυνατότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από τα υδατικά διαλύματα με ενεργό άνθρακα τροποποιημένο με φορμαλδεΰδη και με θειικό οξύ. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα παρουσιάζει μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης που φτάνει και το 100% σε pH 3. Η απομάκρυνση πραγματοποιήθηκε δίχως να υποστεί το υλικό κάποιου είδους τροποποίησης. Το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης για το τροποποιημένο πριονίδι με θειικό οξύ είναι ίσο με 82% στο ίδιο pH ενώ το τροποποιημένο πριονίδι με φορμαλδεΰδη απομακρύνει το 60% του εξασθενούς χρωμίου στις ίδιες συνθήκες.[64]

Ο Lotfi Khezami και Richard Capart (2007) τροποποίησαν τον ενεργό άνθρακα με δυο διαφορετικές ουσίες με καυστικό κάλιο και φωσφορικό οξύ. Ο ενεργός άνθρακας τροποποιημένος με καυστικό κάλιο παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης ίση με 315 mg/g από τον ενεργό άνθρακα τροποποιημένο με φωσφορικό οξύ που είναι ίση με 186 mg/g. Το βέλτιστο pH της μεθόδου προσδιορίστηκε στην τιμή 3 δηλαδή μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα παρατηρείται σε όξινες συνθήκες όπως και στην προηγούμενη ερευνητική εργασία. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου μεταξύ 5 και 200 mg/l. Σε μικρές συγκεντρώσεις χρωμίου απομακρύνεται μεγαλύτερη ποσότητα εξασθενούς χρωμίου. [65]

Οι R. Ansari και N. Khoshbakht Fahim (2007) χρησιμοποίησαν ενεργό άνθρακα τροποποιημένο με πολυπυρρόλη. Εξετάστηκε, επίσης, η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου με ενεργό άνθρακα ο οποίος δεν έχει υποστεί καμιά τροποποίηση και συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο τροποποιημένος με πολυπυρρόλη ενεργός άνθρακας αποτελεί κατάλληλο, χαμηλού κόστους προσροφητικό Cr(VI) από όξινα ή ουδέτερα υδατικά διαλύματα. Η βέλτιστο pH προσδιορίστηκε στην τιμή 5. Σύμφωνα με την έρευνα, το ποσοστό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου ξεπερνάει το 97% και η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου που δίνει την μέγιστη απομάκρυνση ισούται με 80 ppm. Ο ενεργός άνθρακας χωρίς τροποποίηση δεν επιτυγχάνει μεγάλο ποσοστό απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου κοντά στο 50% σε pH<3. [66]

Οι Fethiye Gode et al. (2008) εξέτασαν τρεις διαφορετικές περιπτώσεις χρησιμοποιώντας το ίδιο ενεργό άνθρακα από κόκκινο πεύκο και σύγκριναν τα αποτελέσματα. Χρησιμοποίησαν μη τροποποιημένο ενεργό άνθρακα (SD), τροποποιημένο με τρυγικό οξύ (TASD) ενεργό άνθρακα και αποσταγμένο ενεργό άνθρακα από την βάση (BESD). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το βέλτιστο pH ήταν το 3 και για τα τρια συστήματα. Το ποσοστό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου ήταν 87.7% για το TASD, 70.6% για το BESD και 55.2 % για το SD. Η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην οποία παρουσιάζεται η μέγιστη προσρόφηση είναι 0,02 mmol. Η ποσότητα απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου για το μη τροποποιημένο (SD) πριονίδι, για το αποσταγμένο από την βάση και για το τροποποιημένο με τρυγικό οξύ ισούται με 8.3, 15.2 και 22.6 mg/g αντίστοιχα. [67].

Οι Guolin Huang et al. (2009) χρησιμοποίησαν ενεργούς άνθρακες τροποποιημένους με νιτρικό οξύ. Επίσης, σύγκριναν τα αποτελέσματα με κοκκώδη ενεργό άνθρακα που δεν έχει υποστεί κανένα είδους τροποποίηση. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ποσότητα απομάκρυνσης για τον τροποποιημένο ενεργό άνθρακα ισούται με 16.1 mg/g σε pH = 4, ενώ για τον μη τροποποιημένο κοκκώδη ενεργό άνθρακα ισούται με 6.4 mg/g. Χρησιμοποίησαν υδατικά διαλύματα με συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 25 mg/l.[68]

Οι S.S. Baral et al. (2008) χρησιμοποίησαν τον ενεργό άνθρακα από ένα άλλο είδους βιομάζα, τη φτέρη Salvinia cucullata. Η φτέρη τοποθετήθηκε σε φούρνο και τη υπέστησαν πύρωση σε θερμοκρασία 500 ^{o}C. Η πύρωση ενεργοποίησε το υλικό ώστε να παρουσιάσει μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης. Η ποσότητα προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα 156 mg/g. Η μέγιστη ποσότητα προσρόφησης παρατηρήθηκε σε pH 1.7, συγκέντρωση προσροφητικού 100 mg/l και συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου 205 mg/l. [69]

Οι Joanna Lach et al το (2007) εξέτασαν μια άλλη τροποποίηση των ενεργών ανθράκων ώστε να απομακρύνουν τα ιόντα του εξασθενούς χρωμίου. Οι ενεργοί άνθρακες τροποποιήθηκαν με φαινόλες. Το pH σε αυτή τη μέθοδο ρυθμίστηκε σε δυο τιμές, στο 6 και στο 9. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ποσοστό απομάκρυνσης ξεπερνά το 94% σε pH ίσο με 6. Επίσης, η πειραματική έρευνα έδειξε ότι η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου είναι μεγαλύτερη σε μικρότερες τιμές pH. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα

τροποποιημένα με φαινόλες υλικά έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν και τα ιόντα του τρισθενούς χρωμίου. [70]

Οι Liliana Giraldo-Gutierrez et al χρησιμοποίησαν δυο διαφορετικά υλικά. Χρησιμοποίησαν το ζαχαροκάλαμο και το πριονίδι. Χρησιμοποίησαν τον άνθρακα από αυτά τα υλικά, τον οποίο τροποποίησαν με φωσφορικό οξύ. Η απομάκρυνση του χρωμίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την εμφάνιση καρβοξυλικών ομάδων μέσα στο μίγμα. Το βέλτιστο pH σε αυτή τη μέθοδο είναι από 4 μέχρι 5. Η μέθοδος αυτή έχει την ικανότητα απομάκρυνσης ιόντων μολύβδου.[71]

Οι Dilek Duranoglu et al χρησιμοποίησαν τρεις διαφορετικούς τύπους ενεργών ανθράκων. Οι ενεργοί άνθρακες προήλθαν από το φλοιό φρούτου, από το πολυμερές ακρονιτρίλιο – διβινύλβενζόλιο και από άλλους ενεργούς άνθρακες που κυκλοφορούν στο εμπόριο (commercial). Ο ενεργός άνθρακας από το φλοιό του φρούτου ενεργοποιήθηκε με πυρόλυση στους 800°C. Ο ενεργός άνθρακας ο οποίος προήλθε από το πολυμερές προετοιμάστηκε σε δυο στάδια. Πρώτα, πραγματοποιήθηκε η οξείδωση του αέρα στους 300°C και τέλος απανθράκωση στους 850°C. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η μεγιστη ποσότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς πραγματοποιείται σε pH 2. Η ποσότητα απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου με χρήση ενεργού άνθρακα από φλοίο φρούτων, πολυμερές και εμπορίου βρέθηκε ότι είναι 143 mg/g, 83 mg/g and 150 mg/g αντίστοιχα.[72]

Οι Weifeng Liu et al χρησιμοποίησαν απόβλητα από το υδρόβιου φυτού (Trapa natans). Από τα απόβλητα του φυτού, χρησιμοποιήθηκε ο ενεργός άνθρακας. Ο ενεργός άνθρακας τροποποιήθηκε με σίδηρο προκειμένου να αυξηθεί η ικανότητα απομάκρυνσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το προσροφητικό υλικό απομάκρυνε ικανοποιητική ποσότητα εξασθενούς χρωμίου ίση με 11.83 mg/g. Τα απτελέσματα έδειξαν ότι η μέγιστη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιείται κάτω από όξινες συνθήκες (pH= 2 – 3). [73]

Οι Mojdeh Owlad et al χρησιμοποίησαν τον ενεργό άνθρακα από το κέλυφος του φοίνικα. Ο ενεργός άνθρακας έχει τροποποιήθηκε με πολυαιθυλενιμίνη. Μελετήθηκε η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου σε ένα εύρος pH μεταξύ 2 – 5. Η μέγιστη ποσότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα 228.2 mg/g σε pH ίσο με 3. [74]

Οι E. Pehlivan et al. (2011) χρησιμοποίησαν κοκκώδη άνθρακα και άνθρακα από βελανιδιά. Ήθελαν να εξετάσουν την απομάκρυνση των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο κοκκώδης άνθρακας έχει την ικανότητα να απομακρύνει 30.10 mg/g σε pH ίσο με το 2, ενώ η ποσότητα εξασθενούς χρωμίου που απομακρύνει η κοκκώδης άνθρακας από το δέντρο είναι 46.17 mg/g σε pH=2.5 [75]

2.6.2 Πολυμερικές ρητίνες

Οι ερευνητές έδειξαν έντονο ενδιαφέρον την προσροφητική ικανότητα των πολυμερών. Τα πολυμερή αυτά είναι με την μορφή ρητινών ή και διάφορα άλλα πολυμερή όπως η χιτίνη και η χυτοζάνη. Όπως έχει προαναφερθεί, οι ρητίνες είναι αξιόλογα προσροφητικά

υλικά αλλά και αξιόλογα υλικά ιοντοεναλλαγής. Βέβαια εξαιτίας του κόστους του υλικού (περιγραφή στο προηγούμενο κεφάλαιο), δεν έχουν χρησιμοποιηθεί σε μεγάλη κλίμακα αλλά μόνο σε ερευνητικούς σκοπούς.

Οι Fethiye Gode, Erol Pehlivan (2005) χρησιμοποίησαν δυο ρητίνες, την Lewatit MP 62 και την Lewatit MP 610. Οι δυο αυτές ρητίνες απέδειξαν ότι μπορούν να απομακρύνουν μεγάλη ποσότητα εξασθενούς χρωμίου. Η ποσότητα απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα 0,40 mmol/g για τη Lewatit MP 62 και 0,41 mmol/g για την Lewatit MP 610 αντίστοιχα. Η μέγιστη απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε σε pH 5. Η βέλτιστη συγκέντρωση απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου ρυθμίστηκε στα 100 ppm. [76]

Οι Zeng – Nian Shu et al (2007) χρησιμοποίησαν τη ρητίνη XSD-296 ως υλικό για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τα υδατικά συστήματα. Η ρητίνη τροποποιήθηκε με H_2SO_4, με HCl και με HAc – Nac, προκειμένου να μελετηθεί η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ρητίνη με το HAc – NAc απομάκρυνε τη μεγαλύτερη ποσότητα εξασθενούς χρωμίου σε pH ίσο με 2,6. Η ποσότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου βρέθηκε ίση με 235 mg/g. [77]

Οι Jianbing Zhou et al. (2010) παρασκεύασαν τέσσερα είδη μοντμοριλλονίτη. Ο κάθε μοντμοριλλονίτης τροποποιήθηκε με πολύ – υδροξύλιο του σιδήρου, πολύ – υδροξύλιο του σιδήρου / ζιρκονίας και με πολύ – υδροξύλιο της ζιρκονίας. Στην εργασία αυτή μελετήθηκαν τα παρακάτω συστήματα: Fe – Mt, $Fe/Zr_{(4:1)}$ – Mt, $Fe/Zr_{(1:1)}$ – Mt, και Zr – Mt. Το βέλτιστο pH απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου σε αυτή τη μέθοδο είναι το 3 και η μέγιστη ποσότητα απομάκρυνσης Cr(VI) υπολογίστηκε στα 22,35 mg / g για το σύστημα $Fe/Zr_{(4:1)}$ – Mt. Η ποσότητα απομάκρυνσης του συστήματος $Fe/Zr_{(1:1)}$ – Mt υπολογίστηκε στα 21,05 mg/g, η τιμή για το Zr – Mt βρέθηκε ίση με 18,00 mg/g και για το σύστημα Fe – Mt 15,00 mg/g. [78]

Οι G. N. Kousalya et al. (2010) χρησιμοποίησαν την χιτίνη (chitin) για να μελετήσουν την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Η χυτίνη τροποποιήθηκε με HCl, τροποποιήθηκε με χλωροοξικό οξύ (chloroacetic acid). Επίσης, μελετήθηκε η χυτίνη η οποία τροποποιήθηκε με χλωροοξικό οξύ και έπειτα με αιθυλενοδιαμύνη. Η μέγιστη ποσότητα εξασθενούς χρωμίου που απομακρύνθηκε είναι 2812 mg/kg, 3010 mg/kg και 3770 mg/kg. Η ποσότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου χωρίς το υλικό να υποστεί τροποποίηση βρέθηκε ίση με 2316 mg/kg. Το βέλτιστο pH σε αυτή τη μέθοδο κυμάνθηκε από 3 έως 5.[79].

Η Sufia Hena (2010) χρησιμοποίησε ένα συνθετικό εργαστηριακό πολυμερές, τη χυτοζάνη. Η χυτοζάνη τροποποιήθηκε με το πολυμερές πολύ 3 – μέθυλ θειοφαίνιο (poly 3-methyl thiophene polymer). Σύμφωνα με τα εργαστηριακά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, η μέγιστη απομάκρυνση παρατηρήθηκε στην τιμή του pH 2 και σε υψηλές θερμοκρασίες. Η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου βρέθηκε ίση με 200 mg/g και η βέλτιστη συγκέντρωση ρυθμίστηκε στα 100 mg/l. Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι πολύ οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον. [80]

Οι Ana Claudia Zimmermann et al. (2010) χρησιμοποίησαν το πολυμερές χυτοζάνη τροποποιημένο με τον σίδηρο για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα. Μετά από επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέγιστη απομάκρυνση πραγματοποιείται όταν η τιμή του pH ίσούται με 4.8 και η μέγιστη ποσότητα προσρόφησης υπολογίστηκε στα 295 mg / g. Σε αυτήν την τιμή pH, τα επικρατέστερα ιόντα του διαλύματος είναι τα $HCrO_4^-$. Συγκρίνοντας την παρούσα μέθοδο με την προηγούμενη, παρατηρείται μια μικρή διαφορά στο pH της μέγιστης απομάκρυνσης αλλά και οι δυο μέθοδοι απομακρύνουν την μέγιστη ποσότητα εξασθενούς χρωμίου σε όξινες συνθήκες [81].

Οι Li Niu et al. (2010) δοκίμασαν μια νέα ρητίνη που τροποποιήθηκε με αμίνη. Η νέα αυτή ρητίνη παρασκευάστηκε με πολυμερισμό χρησιμοποιώντας polyglycidyl methacrylate. Για την τροποποίηση χρησιμοποίηθηκε η αιθυλενοδιαμίνη. Η τροποποιημένη ρητίνη απομάκρυνε μεγάλη ποσότητα εξασθενούς χρωμίου. Το βέλτιστο pH αυτής της μεθόδου βρέθηκε ≤ 5. Η ποσότητα απομάκρυνσης αυτής της τεχνικής είναι ίση με 3.0 mg/g.[82]

Ο Taihong Shi et al. χρησιμοποίησαν τις ρυτίνες D301, D314 and D354 για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τα υδατικά διαλύματα. Ο κύριος μηχανισμός που έλαβε χώρα σε αυτή τη μελέτη είναι η ιοντοεναλλαγή. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε ένα εύρος pH από 1 έως 5 και η αρχική συγκέντρωση των χρωμικών ιόντων ρυθμίστηκε στα 100 ppm. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέγιστη ποσότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιείται σε pH από 2 – 3. Το ποσοστό απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου φθάνει το 99.4%. Η ποσότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου για την ρητίνη D301 υπολογίστηκε στα 152.52 mg/g, για την ρυτίνη D314 υπολογίστηκε στα 120.48 mg/g και για την ρυτίνη D354 υπολογίστηκε στα 156.25 mg/g.[83]

2.6.3 Χαμηλού Κόστους Προσροφητικά Υλικά

- **Βιομηχανικά Παραπροϊόντα**

Μια άλλη κατηγορία προσροφητικών με χαμηλό κόστος που έχει συγκεντρώσει σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τα υδατικά διαλύματα είναι τα βιομηχανικά απόβλητα ή παραπροιόντα

Στα πιο σημαντικά από αυτού του είδους τα προσροφητικά περιλαμβάνονται:

- η ιπτάμενη τέφρα
- η σκωρία υψικάμινων
- η ερυθρά ιλύς
- η λιγνίνη
- οι βιομηχανικές ιλύες και οι ιλύες επεξεργασίας αστικών λυμάτων
- απόβλητα ελαιουργική βιομηχανίας
- μεταχειρισμένα ελαστικά οχημάτων
- υπολείματα ιλών βιοαερίων [84]

Παρακάτω παρατίθεται πίνακας με βιομηχανικά παραπροιόντα που χρησιμοποιήσαν στη βιβλιογραφική αναφορά οι B. Saha και C. Orvig από τον πίνακα 8 της σελίδας 2968 [85] και τα βιομηχανικά παραπροιόντα που χρησιμοποιήθηκαν στις μελέτες που μελετήθηκαν:

Πίνακας 2.5: Βιομηχανικά παραπροιόντα

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ	**ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ**	**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΠΗΓΗ**
Υπολείμματα βιοαερίου	5.87 mg/g	[84]
Ιπτάμενη τέφρα	23.86 mg/g	[84]
Ιπτάμενη τέφρα	0.0005 mg/g	[84]
Ερυθρά ίλη	0.436 mmol/g	[84]
Ερυθρά ίλη	30.74 mmol/g	[84]
Μεταχειρισμένα ελαστικά	58.48 mg/g	[84]
Υδατική λάσπη pH ≤ 2 50 mg/l αρχική συγκέντρωση Cr (VI) $ZnCl_2$ ως μέσο ενεργοποίησης	17.88 mg/g (τροποποιημένη με πυρολουσίτη)	[86]
pH ≤ 2.5 Λάσπη από βυρσοδεψείο	70% (τροποποιημένη με H_2O_2) 24% (τροποποιημένη με σαπωνίνη)	[87]
Αλκαλικό περιβάλλον Ιπτάμενη τέφρα με πυρίτιο Ιπτάμενη τέφρα με ασβέστιο	>90% (ιπτάμενη τέφρα με πυρίτιο	[88]
pH=1.0 4.0 g/l Cr 30 ^oC εφημερίδες	55.06 mg/g απομάκρυνση	[89]
pH=2.0 5 g/l 60^oC 120 min χρόνος επαφής απόβλητα από εργοστάσιο παραγωγής ελεαιολάδου	18.69 mg/g ποσότητα απομάκρυνσης	[90]

Οι Eylem Kilic et al. (2011) χρησιμοποίησαν ιλύες από βυρσοδεψείο. Χρησιμοποίησαν δυο διαφορετικές μεθόδους προκειμένου να απομακρύνουν το εξασθενές χρώμιο. Η ιλύ τροποποιήθηκε με σαπωνίνη (φυτό) και με H_2O_2. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ίλυς με το υπεροξείδιο του υδρογόνου απομάκρυνε το 70% του εξασθενούς χρωμίου σε pH ίσο με το 2. Ενώ η τροποποίηση του υλικού με σαπωνίνη απομάκρυνε μόνο το 24%. Η

αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου οφείλεται στο οργανικό περιεχόμενο της ιλύος [86].

Οι Grigorios Itskos et al. (2010) ερεύνησαν την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιώντας διάφορα μεγέθη μορίων της ιπτάμενης τέφρας. Εξέτασαν δυο είδη τέφρας, τέφρα με πυρίτιο και ιπτάμενη τέφρα με ασβέστιο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όσο μικρότερο μέγεθος των μορίων, το ποσοστό της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου αυξήθηκε. Το ποσοστό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου ξεπέρασε το 90% σε αλκαλικό pH λόγω της παρουσίας υδροξυλικών ιόντων. Η τροποποιμένη ιπτάμενη τέφρα με το πυρίτιο απομάκρυνε μεγαλύτερο ποσοστό εξασθενούς χρωμίου από την ιπτάμενη τέφρα με το ασβέστιο. [87]

Οι Yijin Yang et al. το 2010 χρησιμοποίησαν ίλυ από τη βιολογική επεξεργασία λυμάτων. Η ιλύς έχει τροποποιήθηκε με πυρολουσίτη. Χρησιμοποιήθηκε $ZnCl_2$ ως μέσο ενεργοποίησης του υλικού. Η ποσότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου βρέθηκε ίση με 17,88 mg / g. Το βέλτιστο pH αυτής της μεθόδου είναι σε τιμές μικρότερες του 2. [88].

Οι Xue Song Wang, Zhi Zhong Li (2009) εξέτασαν τη δυνατότητα της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιώντας εφημερίδες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι εφημερίδες είχαν την δυνατότητα να απομακρύνουν το εξασθενές χρώμιο από τα υδατικά συστήματα αλλά δεν το πραγματοποίησαν σε ικανοποιητικό βαθμό. Η μέγιστη ποσότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε γύρω στο 55.06 mg/g σε pH ίσο με 1 [89].

Οι Emine Malkoc et al. (2006) χρησιμοποίησαν απόβλητα από βιομηχανία παρασκευής ελαιολάδου. Τα απόβλητα (στερεά υπολείμματα από τις ελιές) αποδείχτηκαν αξιόλογο υλικό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου και απομάκρυνε μεγάλη ποσότητα και βρέθηκε ίση με 18.69 mg/g. Το βέλτιστο pH που απομάκρυνε τη μέγιστη ποσότητα ιόντων εξασθενούς χρωμίου είναι το 2, η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 60 $^{\circ}$C, στα 5 g L^{-1} ρυθμίστηκε η συγκέντρωση του προσροφητικού και 120 min ο χρόνος επαφής [90].

Συμπερασματικά, υπάρχουν αρκετές μελέτες να χρησιμοποιηθούν τα παραπροϊόντα με σκοπό να απομακρυνθεί το εξασθενές χρώμιο από τα υδατικά διαλύματα. Όλες οι μέλετες που παρατέθηκαν επέδειξαν μεγάλη προσροφητική ικανότητα. Παρατηρήθηκε μεγάλο ποσοστό απομακρυνσης εξασθενούς χρωμίου ειδικά όταν το υλικό είναι τροποποιημένο με άλλες ουσίες.

2.6.4 Βιορόφηση

Μια άλλη κατηγορία προσροφητικών με χαμηλό κόστος είναι τα βιολογικά προσροφητικά. Η βιορόφηση βαρέων μετάλλων είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την απομάκρυνση τους από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα και τα φυσικά νερά. Τα συστήματα απομάκρυνσης μετάλλων με τη χρησιμοποίηση μικροοργανισμών είναι χαμηλού κόστους λόγω των μικρού κόστους των προσροφητικών. Η βιβλιογραφική

ανασκόπηση των B. Saha και C. Orvig (2010) στις ιδιότητες της βιορόφησης εξασθενούς χρωμίου από άλγη, βακτήρια, μήκυτες και αγροτικά παραπροιόντα. Η χημική τροποποίηση, η βελτιστοποίηση των παραμέτρων βιορόφησης, η συνδύασμενη χρήση βιοροφητικών και η μελέτη του μηχανισμού αποτελούν το κλειδί της μετάβασης της βιορόφησης από το μικρής κλίμακας εργαστηριακό σε μεγάλης κλίμακας βιομηχανικό επίπεδο [84]. Στον πίνακα 2.5 παραθέτονται τα βιολογικά προσροφητικά που έχουν μελετηθεί η προσροφητική τους ικανότητα ή το % απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου και αναφέρονται, όπως εμφανίζονται στους πίνακες 2,4,6 στις σελίδες 2966 και 2967, στην πρόσφατη βιβλιογραφική ανασκόπηση των B.Saha και C. Orvig.[84]

Πίνακας 2.6: Βιολογικά προσροφητικά [84]

Προσροφητικά	**Χωρητικότητα προσρόφησης/ποσοστό αποτελεσματικότητας**
Βακτήρια	
Βακτήρια ενεργούς ιλύος	3.2 mg/g*min
Aeromonas caviae	284.44 mg/g
Aeromonas caviae	124.46 mg/g
Bacillus circulans	34.5 mg/g
Bacillus megaterium (νεκροί)	30.7 mg/g
Bacillus coagulans (ζώντες)	39.9 mg/g
Bacillus coagulans (ζώντες)	23.8 mg/g
Bacillus licheniformis	69.35 mg/g
Bacillus thuringiensis	83.33 mg/g
Bacillus thuringiensis	72.99 mg/g
Βιοφίλμ του E. coli υποστηρίγμένο σε άνθρακα	97.70 mg/g
Corynebacterum glutamicum	95%
Chroococcus sp. HH-11	21.36 mg/g
E. coli ASU 7	64.36 mg/g
Nostoc muscorum	22.92 mg/g
Nostoc calciocola HH-12	12.23 mg/g
Ochrobactrum anthropi	86.20 mg/g
Pseudomonas sp.	95 mg/g
Phormidium sp.	24.3 mg/g
Pseudomonas aeruginosa και Baillus subtilis	1.44 mg/g
Staphylococcus xylosus	143 mg/g
Zoogloea ramigera	3.4 mg/g*min
Μύκητες	
Aspergillus niger	30.1 mg/g
Aspergillus flavus	0.335 mg/g
Aspergillus sydoni	9.07 mg/g
Aspergillus niger	17.61 mg/g
Aspergillus niger	117.33 mg/g
Aspergillus niger	29.3 %

Aspergillus niger MTCC2594	3.0 mg/g
Agaricus bisporus	8 mg/g
Candida intermedia	0.021 mg/g
Coriolus versicolor (HT)	62.89 mg/g
Coriolus versicolor (UT)	44.25 mg/g
Fusarium sp	50.25 mg/g
Lentinus sajor – cajus (μη επεξεργασμένο)	0.363 mmol/g
Lentinus sajor – cajus (ελεύθερα)	23.32 mg/g
Lentinus sajor – cajus (ακινητοποιημένα)	39.57 mg/g
Lentinus sajor – cajus (επεξεργασμένα μ ε θέρμανση)	0.613 mmol/g
Mucor hiemalis	53.5 mg/g
Neurospora crassa (προεπεξεργασία με AcOH)	15.85 mg/g
Penicillium janthinellum	9.35 mg/g
Penicillium purpurogenum	40 mg/g
Penicillium chrysogenum	40.3%
Rhizopus arrhizus	23.92 mg/g
Rhizopus arrhizus	8.4 mg/g*min
Rhizopus arrhizus	78 mg/g
Rhizopus arrhizus	23.88 mg/g
Rhizopus nigricans	49.81 mg/g
Rhizopus nigricans (πολυακρύλαμίδιο)	21.22 mg/g
Rhizopus oryzae	23.5%
Saccharomyces cerevisiae	44.2 %
Saccharomyces cerevisiae	0.56 mg/g
Saccharomyces cerevisiae	6.3 mg/g
Saccharomyces cerevisiae	32.6 mg/g
Saccharomyces cerevisiae	6.607 mg/g
Τροποποιημένη με επιφανειοδραστικές ουσίες μαγιά	94.34 mg/g
Βιομάζα από μύκητες τσαγιού (ζώντες οργανισμοί)	30.8%
Βιομάζα από μύκητες τσαγιού (με ξύρανση)	74.15 %
Trametes versicolor	32.2 %
Βιομάζα από μαγιά	86.95 mg/g
Yarrowia lipolytica (NCIM – 3589)	63.73 mg/g
Yarrowia lipolytica (NCIM – 3590)	46.09 mg/g
Άλγη	
Chlorella vulgaris	27.77 mg/g
Chlamydomonas reinhardetti	21.2 mg/g
Chlorella vulgaris	79.3 mg/g
Cystoseira indica	20.9 – 27.9 mmol/g

Cladophora albida	41.7 mmol/g
Fucus vesiculosus	0.82 mmol/g
Fucus spiralis	0.68 mmol/g
L. japonica	59.35 mg/g
Oedogonium hatei	31.0 mg/g
Padina (καφέ φύκι)	54.6 mg/g
Pilayella litoralis	90 μmol/g
P. yezoensis Ueda	56.32 mg/g
Palmaria palamata	0.65 mmol/g
Polysiphonia lanosa	0.88 mmol/g
Rhizoclonium heiroglyphicum	11.81 mg/g
Sargassum sp.	68.94 mg/g
Sargassum (καφέ φύκι)	31.7 mg/g
Scenedesmus obliqus	58.8 mg/g
Sargassum sp.	65 %
Sargassum siliquosum	66.4 mg/g
Spirogyra condensata	14.82 mg/g
Spirogyra sp.	14.7 mmol/g
Ulva lactuca	0.53 mmol/g
Ulva lactuca	92%
Ulva sp.	0.58 mmol/g
Turbinaria ornate	65%

Οι Ertugay και Bayhan (2007) χρησιμοποίησαν ένα είδους βιομάζα, το Agaricus bisporus. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ήταν αποτελεσματικό υλικό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από τα υδατικά συστήματα. Η μέγιστη απομάκρυνση παρατηρήθηκε σε pH = 1 και το ποσοστό απομάκρυνσης κυμαίνεται πάνω από το 90% [91].

Οι Kaustubha Mohanty et al. το 2005 χρησιμοποίησαν τη βιομάζα, Eichhornia crassipes. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, οι υδροξυλικές ομάδες έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου εξαιτίας της συγγένειας τους με το χρώμιο. Τα πειράματα σε αυτή τη μέθοδο διεξήχθησαν σε ένα μεγάλο εύρος pH ανάμεσα στο 1 και στο 5 όπου εμφανίζονται οι υδροξυλικές ομάδες. Το χρώμιο σε αυτή τη μέθοδο δεν ιζηματοποιήθηκε. Το ποσοστό απομάκρυνσης ξεπέρασε το 90% και η βέλτιστη τιμή του pH βρέθηκε ίση με 1. [92].

Οι Handan Ucun et al. (2008) χρησιμοποίησαν ένα νέο υλικό, το Pinus sylvestris Linn. Η απομάκρυνση του χρωμίου εξαρτήθηκε από τη θερμοκρασία. Το ποσοστό απομάκρυνσης αυξήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας. Απομάκρυνε μέχρι και το 84% των ιόντων εξασθενούς χρωμίου αλλά μπορούσε να αυξηθεί το ποσοστό περαιτέρω αν υπήρχε αύξηση περισσότερο της θερμοκρασία. Η ποσότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε ίση με 251 mg/g. Το βέλτιστο pH αυτής της μεθόδου είναι ≤2.5. [93].

Οι M. Yakup Arıca et al. Bayramoglu (2004) επέλεξαν τα μικροάλγη (Chlamydomonas reinhardtii) για να απομακρύνουν το εξασθενές χρώμιο. Τα φύκια τροποποιήθηκαν με οξύ, επεξεργάστηκαν με θερμότητα ενώ χρησιμοποιήθηκαν και μη επεξεργασμένα φύκια (φυσικά) προκειμένου να συγκριθεί η απομάκρυνση των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου. Η ποσότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε ίση με 18.2 mg/g για τα φυσικά, 25.6 mg/g για τα θερμικά επεξεργασμένα φύκια και 21.2 mg/g για τα τροποποιημένα φύκια με οξύ (HCl). Το βέλτιστο pH αυτής της μεθόδου είναι το 2 και η μέγιστη ποσότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου επιτυγχάνεται με τροποποίηση των φυκιών με οξύ. Επίσης, το υλικό μπορεί να ανακτηθεί σε ποσοστό ίσο με 96% εφόσον επεξεργαστεί με καυστικό νάτριο [94].

Οι Xue-Fei Sun et al. (2011) μελέτησαν την βιολογική απομάκρυνση των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου με αερόβια κοκκώδη ίλυ τροποποιημένη με πολυαιθυλενιμίνη. Η μέγιστη ποσότητα απομάκρυνσης για το εξασθενές χρώμιο βρέθηκε ίση με 348.125 mg/g και παρουσιάστηκε στην τιμή του pH ίσο με 5.2. Οι ομάδες των αμινών έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου [95].

Οι R. Sudha Bai, T. Emilia Abraham (2001) χρησιμοποίησαν ένα άλλο είδος βιομάζας ώστε να απομακρύνουν το εξασθενές χρώμιο. Χρησιμοποίησαν ένα είδος μανιταριού, το Rhizopus nigricans. Το μανιτάρι τροποποιήθηκε με τους εξής τρόπους: με βρομιούχο κετυλ τριμέθυλ αμμώνιο (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide), πολυαιθυλεναμίνη (PEI) και με αμινο προπυλ τριμεθοξύ του σιλανίου (Amino Propyl Trimethoxy Silane). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μανιτάρι τροποποιημένο με το APTS απομάκρυνε μεγαλύτερη ποσότητα (212 mg/g) εξασθενούς χρωμίου. Η ποσότητα απομάκρυνσης του τροποποιημένου μανιταριού με PEI βρέθηκε ίση με 150 mg/g και η ποσότητα απομάκρυνσης του τροποποιημένου μανιταριού με CTAB υπολογίστηκε στα 110 mg/g [96].

Ο Ensar Oguz (2004) χρησιμοποίησε μια άλλη βιομάζα, την Thuja oriantalis. Με τη βιομάζα μπόρεσε να απομακρύνει μεγάλη ποσότητα εξασθενούς χρωμίου σε pH ίσο με 1.5 και το ποσοστό απομάκρυνση είναι στο 95% [97].

Ο Shen Li et al (2008) χρησιμοποίησε ένα άλλο υλικό, το Synechococcus sp. Το υλικό τροποποιήθηκε με τον Ca – αλγινίτη. Όμως, το υλικό δεν τροποποιήθηκε σημαντικά. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου είναι μεγαλύτερη όταν το υλικό δεν τροποποιήθηκε. Το βέλτιστο pH είναι ≤ 3. Η ποσότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα 10 mg/g. Αυτή η μέθοδος είναι καταλληλότερη για την απομάκρυνση ιόντων μολύβδου [98].

Οι Xiaobing Jing, et al. (2010) χρησιμοποίησαν απόβλητα μανιταριού τροποποιημένα με βρωμιούχο του δοδεκυλ διμεθύλ βενζυλ αμμώνιο (dodecyl dimethyl benzyl ammonium bromide). Η μέγιστη ποσότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου σε αυτή τη μέθοδο είναι 43,86 mg/g σε pH ίσο με 3 [99].

Οι Chen Yu, et al. (2010) χρησιμοποίησαν βιομάζα κελύφους από φιστίκι. Η χωρητικότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από το υδατικό σύστημα ήταν 13,39 mg / g σε pH ίσο με 4 [100].

Οι Sarabjeet Singh Ahluwalia και Dinesh Goyal (2010) χρησιμοποίησαν μύκητες για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Χρησιμοποίησαν τρία διαφορετικά είδη μυκητών, τα οποία είναι το P. chrysosporium, το C. resinae και το P. variotii. Η μέγιστη ποσότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου για τους τρεις μύκητες είναι 11.02, 10.69 και 10.35 mg/g αντίστοιχα. Το βέλτιστο pH αυτής της μεθόδου κυμαίνεται ανάμεσα στο 4 και στο 5 [101]

Οι Javad Zolgharnein και Ali Shahmoradi (2010) χρησιμοποίησαν τα φύλλα του δέντρου Elaeagnus προκειμένου να μελετήσουν την βιολογική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα φύλλα αυτού του δέντρου είχαν τη δυνατότητα να απομακρύνουν το εξασθενές χρώμιο σε ένα ποσοστό που κυμαίνεται γύρω στο 80%. Η ποσότητα απομάκρυνσης υπολογίστηκε 2.657 mg/g σε συγκέντρωση 50 mg/l [102].

Οι Romero-Gonzalez et al. (2004) εξέτασαν ένα άλλου είδους βιομάζα, το Agave lechuguilla. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αυτό το είδος της βιομάζας είναι ένα αξιόλογο υλικό για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τα υδατικά συστήματα. Η ποσότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου είναι $4.0*10^{-2}$ mol/g [103]

Οι J. Bajpai et al. (2004) μελέτησαν την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου τροποποιώντας το ορυκτό με σταγονίδια δυο βιοπολυμερών, του αλγινικού οξέος και της ζελατίνης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ορυκτό προσρόφησε μεγάλη ποσότητα εξασθενούς χρωμίου σε pH ίσο με 8.9. Η ποσότητα προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα $120 * 10^2$ mg/g [104].

Οι Gholamreza Moussavi, Behnam Barikbin (2010) χρησιμοποίησαν την βιομάζα από τα κελύφη των φιστικιών. Αυτή η μέθοδος έχει χαμηλό κόστος και η βιομάζα είναι πολύ δραστική. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ποσότητα εξασθενούς χρωμίου είχε την ικανότητα να απομακρύνει είναι 116.3 mg Cr (VI)/ g βιομάζας σε pH 2. Το μέγιστη ποσοστό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου είναι 99% και η βέλτιστη τιμή του pH είναι ίση με 2 [105].

- **Αγροτικά Παραπροϊόντα**

Εκτός από τα βιομηχανικά παραπροϊόντα, εξασθενές χρώμιο μπορούν να απομακρύνουν και τα αγροτικά παραπροϊόντα. Τα αγροτικά απόβλητα τροποποιούνται με επιφανειοδραστικές ενώσεις ή άλλες ενώσεις με απώτερο σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων τους για την απομάκρυνση μεγάλου ποσοστού εξασθενούς χρωμίου. Παρακάτω παρατίθενται ο πίνακας 8 στην σελίδα 2968 με τα αγροτικά παραπροιόντα που μελετήθηκαν από τους B.Saha και C.Orvig [84].

Πίνακας 2.7: Αγροτικά παραπροιόντα

Αγροτικά προϊόντα	**Ποσότητα προσρόφησης (mg/g)**
Κέλυφος αμυγδάλου	22.22 mg/g
Alternanthera philoxeroides	20.45 mg/g
Φύλλο φοίνικα τροποποιημένο με οξύ	7.13 mg/g
Κέλυφος του φρούτου τάμαρις τροποποιημένο με οξύ	77.5 mg/g
Κέλυφος αμυγδάλου	19.98 mg/g
Φλοιός ροδάκινου	20.98 mg/g
Ενεργός άνθρακας από το κέλυφος αμυγδάλου	190.3 mg/g
Ενεργός άνθρακας από το κέλυφος φουντουκιού	170 mg/g
Ενεργός άνθρακας από το πριονίδι του Hevea brasilinesis	65.78 mg/g
Ενεργός άνθρακας από το πριονίδι της καρυδιάς	3.46 mg/g
Ενεργός άνθρακας από ξύλο του έλατου	315.6 mg/g
Ενεργός άνθρακας από τον καρπό του φυτού Terminalia arjuna	28.43 mg/g
Ενεργός άνθρακας από την ζαχαροκάλαμο	109.89 mg/g
Ενεργοί σπόροι ταμαρίς	29.7 mg/g
Μπανάνα	25.5 %
Ιπτάμενη τέφρα από ζαχαροκάλαμο	260 mg/g
Απόβλητα από το πεύκο	240 mg/g
Κέλυφος από το φρούτο bael	17.27 mg/g
Χημικώς τροποποιημένα φτερά κοτόπουλου	14.47 mg/g
Ενεργός άνθρακας από το κέλυφος καρύδας	20 mg/g
Εμπορικός ενεργός άνθρακας	11.1 mmol/g
Ψίχα κοκοφοίνικα	317.65 mg/g
Ψίχα κοκοφοίνικα	11.56 mg/g
Κεράσι	20.98 mg/g
Φύλλα κωνοφόρων	6.3 mg/g
Απανθρακωμένος πολτός ζαχαρότευτλων	24.15 mg/g
Σκόνη καφέ	39.0 mg/g
Ζαχαρότευτλα χωρίς πηκτίνη	0.40 mg/g
Ρύζι τροποποιημένο με αιθυλένιο	0.45 mmol/g
Κέλυφος φιστικιού	5.88 mg/g
Άνθρακας από το κέλυφος φιστικιού	7.0 mg/g
Απόβλητα σταφυλιού	1.91 mol/kg
κέλυφος φουντουκιού	17.7 mg/g
Hydrilla verticillata	247 mg/g

πολτός ζαχαρότευτλων τροποποιημένος με υδροξείδιο του σιδήρου III	5.12 mg/g
Φλοιός από το ιαπωνικό κέδρο	71.94 mg/g
Φλοιός αγριόπευκου	31.3 mg/g
Μούχλα φύλλων	25.9 mg/g
Μούχλα φύλλων	43.1 mg/g
Επίπεδο φύλλο Λονδίνου	83.33 mg/g
Φύλλα από το δέντρο mangrove	11.377 mg/g
Πριονίδι από πλάτανο	80 %
Στάχυ καλαμποκιού	13.8 mg/g
Πίτουρο καλαμποκιού	312.52 mg/g
Κέλυφος καρύδας οξειδωμένο με νιτρικό	10.88 mg/g
Φύλλα βελανιδιάς	48.7 %
Green tarto	5.747 mg/g
Micilaginous σπόρος	205 mg/g
Φλοιός Neem	19.60 mg/g
Κόκκοι από τα φύλλα Neem	87 %
Φλούδα πορτοκαλιού	49.9%
Σπόροι από το Ocimum L. americanum	83.33 mg/g
Πριονίδι τροποποιημένο με πολυακρυλαμίδιο	91%
Φλοιός πεύκου	85%
Βελόνα πεύκου	38%
Βελόνες πεύκου	21.5 mg/g
Κουκουνάρι πεύκου	71.8 %
Ίνες φοίνικα	14.0 mg/g
Φλοιός από το δέντρο Pinnus sylvestris	86.9 %
Άνθρακας από το φλοιό ροδιού	35.2 mg/g
Quercus ilex L	0.09 mg/g
Πίτουρο ρυζιού	58.89 mg.g
Πίτουρο ρυζιού	312.50 mg/g
Ωμό πίτουρο ρυζιού	40%
Τέφρα φλοιού ρυζιού	25.64 mg/g
Μεμβράνες ρυζιού	0.6 mg/g
Φλοιός ρυζιού (βρασμένος)	8.5 mg/g
Φλοιός ρυζιού (τροποποιημένος με φορμαλδεΰδη)	10.4 mg/g
Φλοιός ρυζιού	25.2 %
Άνθρακας από φλοιό ρυζιού	48.31 mg/g
Άχυρο ρυζιού	26.3 %
Άνθρακα από φλοιό ρυζιού	45.6 mg/g
Cannomois vvirgata	3.393 mg/g
Phragmites australis	58 mg/g
Ωμό λουλούδι φοίνικα	4.9 mg/g
Άνθρακας από πριονίδι	53.48 mg/g

Ζαχαροκάλαμο	92.23%
Ζαχαροκάλαμο	0.63 mg/g
Πριονίδι	1.482 mg/g
Πριονίδι	19.9 %
Πριονίδι	20.7 mg/g
Πριονίδι	39.7 mg/g
Πριονίδι	168.57 mg/g
Κοπριά (μετατρέπεται σε ανθρακούχο υλικό)	55%
Πριονίδι	16.5 mg/g
Ηλιοτρόπιο	4.9 mg/g
Ζαχαροκάλαμο	1.04 mmol/g
Ζαχαρότευτλο	17.42 mg/g
Sphagnum moss peat	119 mg/g
Soya cake	0.28 mg/g
Στερεά απόβλητα από τη βιομηχανία δέρματος	133.3 mg/g
Απόβλητος ενεργός άνθρακας τροποποιημένος με θειικό οξύ	7.485 mg/g
Τροποποιημένα φιστίκια με ασήμι	11.34 mg/g
Solanum elaeagnifolium	2.2 mg/g
Salvinia cucullata	159.2 mg/g
Επεξεργασμένο πριονίδι (Shorea robusta)	9.55 mg/g
Απόβλητα εργοστασίου τσαγιού	54.65 mg/g
Σκόνη τσαγιού	44.9 mg/g
Κέλυφος του φρούτου από το δέντρο ταμαρίς	44.8 mg/g
Ενεργός άνθρακας από το δέντρο ταμαρίς	89.94%
Thuja oriantalis	48.8 mg/g
Κέλυφος ταμαρίς	81.0 mg/g
Επεξεργασμένο πριονίδι πεύκου	121.95 mg/g
κρίνος	7.559 mg/g
υάκινθος	6.378 mg/g
Κέλυφος καρυδιού	18.51 mg/g
Πίτουρα σιταριού	40.8 mg/g
Απόβλητο τσάι	1.55 mg/g
Απόβλητα ελαιουργείου	18.69 mg/g
απόβλητα φλοιού του φρούτου Yohimbe	42.5 mg/g

Οι Hui Gao, et al το 2008 μελέτησαν την απομάκρυνσης των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιώντας καλάμι ρυζιού. Σε αυτή τη μέθοδο, πραγματοποιείται αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Το υλικό έχει τροποποιήθηκε με τρυγικό οξύ και μελέτησαν τη δυνατότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Η παρουσία

καρβοξυλικών ομάδων έπαιξε σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ποσότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε στα 3.15 mg/g σε pH 2 [106].

Οι J.Anadkumar και B. Mandal (2009) χρησιμοποίησαν το κέλυφος ενός φρούτου (Bael Fruit). Το φρούτο χρησιμοποιήθηκε για να εξεταστεί η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιώντας τον ενεργό άνθρακα που περιέχει. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ποσότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς υπολογίστηκε στα 17.27 mg/g, το βέλτιστο pH είναι ίσο με 2 [107].

Ο Rumi Chand et al. (2009) χρησιμοποίησαν απόβλητα από σταφύλια. Παρασκεύασαν γέλη πλούσια σε πολυφαινόλες και κυτταρίνη, η οποία επιδεικνύει μεγάλη συγγένεια με το εξασθενές χρώμιο. Το νέο υλικό τροποποιήθηκε με θειικό οξύ. Η πειραματική διαδικασία έδειξε ότι η ποσότητα απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου υπολογίστηκε με τις ισόθερμες και ισούται με 7.18 mg/g. Αυτή η ποσότητα απομάκρυνσης παρατηρήθηκε στην τιμή του pH 1 παρουσία και του δισθενούς ψευδαργύρου. Η μέθοδος εφαρμόζεται στην βιομηχανία για την απομάκρυνση των βαρέων τοξικών μετάλλων ως μια οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον λύση[108].

Οι A. Kamari και W.S Wan Algah (2009) εξέτασαν την ικανότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από τον φλοιό του δένδρου δασύφυλλα σορέα (dasyphilla shorea). Ο φλοιός του δένδρου επεξεργάστηκε με διαλύματα υδροχλωρικού οξέος και καυστικού νατρίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο επεξεργασμένος φλοιός επέδειξε μεγάλη ποσότητα απομάκρυνσης εξαιτίας της μορφολογίας και της ειδικής του επιφάνειας. Σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία, η μέγιστη προσρόφηση υπολογίστηκε στα 42.72 mg/g και το βέλτιστο pH παρατηρήθηκε στην τιμή του 3.[109]

- **ΑΛΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ**

Οι B.Saha και C.Orvig εξέτασαν αρκετά χαμηλού κόστους προσροφητικά με σκοπό την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου και την μελέτη της προσροφητικής του ικανότητας. Όλα τα προσροφητικά επέδειξαν μεγάλη προσροφητική ικάνοτητα. Παρακάτω παρατίθεται ο πίνακας που υπάρχει στην μελέτη των B.Saha και C.Orvig.[84]

Πίνακας 2.8: Άλλα προσροφητικά

Άλλα προσροφητικά	**Ποσοτήτα προσρόφησης (mg/g)**
Ενεργή αλουμίνα	25.57 mg/g
Σιλικα ζέλ τροποποιημένο με συμπύκνωμα ανιλίνης-φορμαλδεΰδης	65.0 mg/g
Αμινωμένες ίνες πολυακρυλονιτριλίου	20.7 mg/g
Ρητίνες ανταλλαγής ανιόντων	1.31 mmol/g
Ρητίνες ανταλλαγής ανιόντων	94.34 mg/g
Ενεργός μπετονίτης	91.7 mg/g
Τροποποιημένος άργιλος με οξύ	83 mg/g
Πηλός αργίλου τροποποιημένος με οξύ	16.9 mg/g
Κρυσταλλικό ένυδρο οξειδίο του τιτανίου	20.00 mg/g

Άνθρακας	0.151 mmole/g
Άνθρακας	6.78 mg/g
σφαιρίδια χυτοζάνης	76.92 mg/g
Πηλός αργίλου	113 mg/g
Καθαρή άργιλος	109 mg/g
κατιονικό άμυλο	98 %
Κλινοπτιλόλιθος	2.40 mg/g
Χυτοζάνη	153.85 mg/g
Lichen τροποποιημένη με κατιονική επιφανειοδραστική ουσία	61 %
Νανοσωματίδια δημητρίου	31.55 mg/g
Fuller's earth	23.58 mg/g
Πυριτικά τροποποιημένα με ιμιδαζόλιο (imidazol)	113 mg/g
Υδροταλκίτης	25.7 mg/g
Lewatit MP 64	0.40 mmol/g
Lewatit MP 500	0.41 mmol/g
Χουμικό οξύ	2.75 mg/g
Τροποποιημένα σφαιρίδια χυτοζάνης	256.4 mg/g
Τροποποιημένα μαγνητικά νανοσφαιρίδια jacompsite	31.55 mg/g
Τροποποιημένος εκτορίτης	14.01 mmol/g
Νανοκρυσταλλικός ακαγανίτης (akaganeite)	80.0 mg/g
Σιλικαζέλ τροποποιημένο με πολυβινυλοπυρρολιδόνη	100%
Ίνες ιούτας τροποποιημένες με πολυανιλίνη	4.66 mg/g
Riverbed άμμο	0.15 mg/g
Ρεκτορίτης τροποποιημένος με χλωριούχο στεαρυλ τριμεθυλαμμώνιο	21 mg/g
Ενεργή άργυλος	1.42 mg/g
Καολινίτης τροποποιημένος με επιφανειοδραστική ουσία	0.68 mg/g
Μοντμοριλλονίτης τροποποιημένος επιφανειοδραστική ουσία	41.34 mg/g
Τουρκικος λιγνίτης	11.2 mmol/g
Διοξείδιο του τιτανίου	14.56 mg/g
Απόβλητα κελύφη καβουριών	22.9 mg/g
Yarikkaya (YK) λιγνίτης	0.293 mmol/g

Εκτός από τα παραπάνω προσροφητικά, μελετήθηκε η προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου με τη βοήθεια τροποποιημένων ορυκτών. Η διερεύνηση της συγκεκριμένης μεθόδου θα πραγματοποιηθεί στο κεφάλαιο που ακολουθεί.

2.7 Αξιολόγηση μεθόδων απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου

Σήμερα, το εξασθενές χρώμιο αποτελεί έναν από τους πιοσημαντικούς ρυπαντές παγκοσμίως. Η παρουσία του στο περιβάλλον οφείλεται κυρίως σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες και αποτελεί σοβαρό κίνδυνο για τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

Στην εργασία αυτή αναφέρθηκαν οι διάφορες τεχνικές που έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά συστήματα. Από την πληθώρα των τεχνικών και εργασιών φαίνεται ότι η απομάκρυνση των χρωμικών έχει μελετηθεί εκτενώς και έχει προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον πολλών ερευνητών.

Η σύγκριση των διαφόρων τεχνικών που αναφέρθηκαν είναι δύσκολη. Η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου έχει μελετηθεί σε διαφορετικές συνθηκες αρχικής συγκέντρωσης, pH, θερμοκρασίας κτλ. Τα υδατικά συστήματα που έχουν μελετηθεί, περιλαμβάνουν τα υπόγεια νερά, υγρά απόβλητα βυρσοδεψίων, λουτρά επιμεταλλωτηρίων, συνθετικά διαλύματα, γεγονός που καθιστά τη σύγκριση των τεχνικών απομάκρυνσης ακόμα πιο δύσκολη.

Από τις τεχνικές που αναφέρθηκαν, η προσρόφηση είναι μια σχετικά νέα πρακτική για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα που έχει συγκεντρώσει σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον. Έχουν μελετηθεί διάφοροι τύποι ενεργών ανθράκων με κύριο μειονέκτημα το μεγάλο κόστος και το πρόβλημα αναγέννησης τους.

Η βιορόφηση είναι επίσης μια νέα τεχνική η οποία αναδεικνύεται αποτελεσματική και πολλά υποσχόμενη για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά απόβλητα. Η τροποποίηση των προσροφητικών υλικών γενικά έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει την προσροφητική ικανότητα όμως το κόστος της τροποποίησης πρέπει να λαμβάνεται υπόψη.

Οι διεργασίες μεμβρανών είναι τεχνικές που έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα με υψηλές συγκεντρώσεις σε εξασθενές χρώμιο, όμως το κύριο μειονέκτημα είναι το υψηλό λειτουργικό κόστος.

Επίσης, οι ιοντοεναλλακτικές ρυτίνες επιτυγχάνουν μεγάλο ποσοστό απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου αλλά συνήθως απαιτείται προεπεξεργασία των αποβλήτων και έχουν μεγάλο κόστος.

Επίσης, οι ηλεκτροχημικές τεχνικές εμφανίζουν πολλά πλεονεκτήματα όπως χαμηλό λειτουργικό κόστος και υψηλή εκλεκτικότητα.

Πίνακας 2.9: Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα τεχνικών απομάκρυνσης [6]

Τεχνική	Προσροφητικό	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Προσρόφηση	**Ενεργός Άνθρακας**	Το πιο αποδοτικό προσροφητικό	Μεγάλο κόστος
		Πορώδες ροφητικό, υψηλή χωρητικότητα, υψηλός ρυθμός προσρόφησης	Η απόδοσή του εξαρτάται από το είδος του άνθρακα
		Γρήγορες κινητικές	Απαιτεί τροποποιητές για να βελτιώσει την απόδοση απομάκρυνσης
			Υψηλό κόστος επαενεργοποίησης
	Χυτοζάνη	Φυσικό πολυμερές χαμηλού κόστους	Ροφητικό χωρίς πορώδες
		Εξαιρετικά αποτελεσματικό προσροφητικό	Μεταβλητότητα στα πειραματικά χαρακτηριστικά
		Εύκολη αναγέννηση	Απαιτεί χημική τροποποίηση για να βελτιώσει την απόδοσή του
	Βιοροφητικά	Χαμηλό κόστος	Ευαισθησία στις συνθήκες λειτουργίας όπως το pH και η ιοντική ισχύς
		Λιγότερη βιολογική παραγωγή λάσπης και άριστη χρήση των χημικών	Ευαισθησία στην παρουσία οργανικών και ανόργανων ligands
			Απαίτηση μεγάλης μάζας βιοροφητικού υλικού
			Αντικατάσταση μετά από 5 – 10 κύκλους ρόφησης – εκρόφησης
	Ανόργανη μεμβράνη	Υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα	Υψηλό κόστος, χαμηλή επιφάνεια
		Απαίτηση	Φραγμένη μεμβράνη

		λιγότερου χώρου	
Διήθηση	**Πολυμερικές μεμβράνες**	Απαίτηση λιγότερου χώρου	Χαμηλή χημική και θερμική σταθερότητα
			Φραγμένη μεμβράνη
	Υγρή μεμβράνη	Υψηλή επιλεκτικότητα, υψηλός ρυθμός διάχυσης	Αστάθεια στην υποστηριγμένη υγρή μεμβράνη (SLM) εξαιτίας της απώλειας του υγρού των μεμβρανών στις υγρές φάσεις
		Δεν παράγεται λάσπη, λιγότερος χρόνος κατανάλωσης	Διόγκωση του γαλακτώματος στην υγρή μεμβράνη γαλακτώματος (ELM)
		Λιγότερη ενεργειακή απαίτηση	Όχι όλες οι ιοντοεναλλακτικές ρητίνες είναι κατάλληλες για την απομάκρυνση μετάλλων
			Υψηλό κεφάλαιο, απαιτεί στενούς χειρισμούς και συντήρηση
			Η συγκέντρωση τροφοδοσίας πρέπει να καταγράφεται προσεκτικά
Ιοντοεναλλαγή	**Ηλεκτρολυτικές μεμβράνες**	Αποδοτική ενέργεια, χαμηλή συντήρηση	Η συγκέντρωση του διαλύματος πρέπει να καταγραφεί
			Παρότρυνση για θέρμανση του διαλύματος ώστε να μεγιστοποιηθεί η αποτελεσματικότητα
Ηλεκτροχημική επεξεργασία	**Ηλεκτροχημική ιζηματοποίηση**	Υψηλή επιλεκτικότητα, χαμηλό κόστος	Παραγωγή δενδρίτη, διάσπαρτου και σπογγώδες απόθεμα
		Δεν απαιτείται πρόσθετα χημικά αντιδραστήρια	Παραγωγή λάσπης

Εκτός από τα παραπάνω προσροφητικά, μελετήθηκε η προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου με τη χρήση τροποποιημένων ορυκτών. Τα ορυκτά τροποποιήθηκαν με μέταλλα και με οργανικές ουσίες με σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Η διερεύνηση αυτών των μεθόδων πραγματοποιείται στο κεφάλαιο που ακολουθεί.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (2^{ου} Κεφαλαίου)

1. F.C. Richard., A.C. M Bourg, Aqueous Geochemistry of Chromium: A Review , Wat. Res. Vol. 25, No. 7, (1991), pp.807-816.
2. D. Mohan, C. U. Pittman Jr., Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. Journal of Hazardous Materials B137, (2006) pp.762–811.
3. P. Brandhuber, M. Frey, M.J. McGuire, P.F. Chao, C. Seidel, G. Amy, J. Yoon, L. McNeill, K. Banerjee, LowLevel Hexanalent Chromium Treatment Options: Bench Scale Evaluation. IWA Publishing ISBN: 184339 9245, (2005).
4. E.L. Hawley, R. A. Deed, C. Kavanaugh, A. Jacobs, Treatment Technologies for Chromium (VI), In Guertin ., acobs J.A., Avakian P.eds. (2005), Chomium (VI) Handbook", Handbook Ch.8.
5. D.M. Roundhll, H.F. Kovh Methods and techniques for the selective extraction and recovery of oxoanions Chem. Soc. Review 31, (2002) 60-67.
6. M. Owlad, M.K. Aroua, W.A. Wan Daud, S. Baroutian, Removal of Hexavalent Chromium Contaminated Water and Wastewater: A Review", Water Air Soil Pollut, (2009).
7. Σ.Π. Τσώνης, Καθαρισμός Νερού. Εκδ.Παπασωτηρίου, (2003).
8. Γ.Χ.Λίτας, Συνεπεξεργασία Διασταλλαγμάτων Χ.Υ.Τ.Α. & Προσομοιωμένου Αστικού Αποβλήτου με Πιλοτικό Βιοαντιδραστήρα Εμβαπτισμένων Μεμβρανών Μικροδιήθησης (MF–SMBBR)» Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημείας ΑΠΘ, (2009).
9. G. Pugazhenthi, S. Sachan, N. Kishore, A. Kumar, Separation of chromium (VI) using modified ultrafiltration charged carbon membrane and its mathematical modeling. Journal of Membrane Science, 254(1–2) (2005) 229–239.
10. Y. S. Dzyazko, A. Mahmud, F. Lapicque, V. N. Belyakov, Cr(VI) transport through ceramic ion-exchange membranes for treatment of industrial wastewaters. Journal of Applied Electrochemistry, 37(2) (2007) 209–217.
11. M.K. Aroua, F.M. Zuki, N.M. Sulaiman, Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer enhanced ultrafiltration. Journal of Hazardous Materials 147 (3) (2007) 752-758.
12. M. Muthukrishnan, B.K. Guha, Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration. Desalination 219 (2008) 171-178.
13. A. Hafiane, D. Lemordant, M. Dhahbi,. Removal of hexavalent chromium by nanofiltration. Desalination 130 (2000) 305-312.
14. J. Bohdziewich, Removal of chromium ions (VI) from underground water in the hybrid complexation-ultrafiltration process. Desalination 129 (2000) 227-235.
15. M.F. San Roman, E. Bringas, R. Ibanez, I. Ortiz, Liquid Membrane Technology: Fundamentals and Review of its applications. J.Chem. Technol. Biotechnol., 85 (2010) 2-10.
16. M. Chiha, M. H. Samar, O. Hamdaoui, Extraction of chromium (VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM). Desalination 194 (2006) 69-80.
17. A. Yilmaz, A. Kaya, H.K. Alpoguz, M. Ersoz, M. Yilnaz, Kinetic analysis of chromium (VI) ions transport through a bulk liquid membrane containing p-tert-butylcalix[4]arene dioxaoctylamide derivative. Separation and Purification Technology, 59 (2008) 1-8.
18. O. Venkateswaran, K. Palanivelu, Studies on recovery of hexavalent chromium from plating wastewater by supported liquid membrane using tri-n-butyl phosphate as carrier. Hydrometallurgy, 78 (2005) 107-115.
19. C.A. Kozlowski, W. Walkowiak,. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes. Water Resarch, 36 (2002) 4870-4876.
20. C.V. Gherasim, G. Bourceanu, R.I Olariu, C. Arsene, A novel polymer inclusion membrane applied in chromium (VI) separation from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 197 (2011) 244-253.
21. A. Aliane, N. Bounatiro, AT. Cherif, D.E. Akretche Removal of chromium from aqueous solution by complexation – ultrafiltration using a water – soluble macroligand. Water Res., 35(9) (2001) 2320 – 2326.
22. G. Arthanareeswaran, P. Thanikaivelan, N. Jaya, D. Mohan, M. Raajenthiren, Removal of chromium from aqueous solution using cellulose acetate and sulfonated poly (ether ether ketone) blend ultrafiltration membranes., Journal of Hazardous Materials, B139 (2006) 44 – 49.

23. A.E. Pagana, S.D. Sklari, E.S. Kikkinides, V.T. Zaspalis, Microporous ceramic membrane technology for the removal of arsenic and chromium ions from contaminated water. Microporous and Mesoporous Materials, 110 (2008) 150 – 156.
24. L. Gzara, M. Dhabbi, Removal of chromate anions by micellar – enhanced ultrafiltration using cationic surfactants. Desalination, 137 (2001) 241 – 250.
25. G. Ghosh, P.K. Bhattacharya,. Hexavalent chromium ion removal through micellar enhanced ultrafiltration. Chemical Engineering Journal, 119 (2006) 45 – 53.
26. P. Canizares, A. Perez, J. Llanos, G. Rubio, Preliminary design and optimization of PEUF process for Cr(VI) removal. Desalination 223 (2008) 229 – 237.
27. M.A. Barakat, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater: review article, A, J. Chem. 4 (2011) 361–377.
28. Μ. Μητράκας, Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού, εκδόσεις Τζιόλα, 2001.
29. Β. Γκέκας, Ν. Φραντζεσκάκης, Ε. Κατσίβελα, Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών – Επικίνδυνων Αποβλήτων, εκδ. Τζιόλα, 2002.
30. S.K.Nataraj, K.M. Hosamani, T.M. Aminabhavi, Potential application of an electrodialysis pilot plant containing ion – exchange membranes in chromium removal, *Desalinnation* 217 (2007) 181 – 190.
31. L. Alvarado, A. Ramírez, I. Rodríguez-Torres, Cr (VI) removal by continuous electrodeionization: Study of its basic technologies. *Desalination, 249*(1) (2009) 423-428.
32. R. Gayathri, K.P. Senthil, Recovery and reuse of hexavalent chromium from aqueous solutions by a hybrid technique of electrodialysis and ion exchange. *Brazilian Journal of Chemical Engineering, 27*(1) (2010) 71-78.
33. H. Hsu, S. Chen, Y. Chen, Removal of chromium (VI) and naphthalenesulfonate from textile wastewater by photocatalysis combining ionic exchange membrane processes. *Separation and Purification Technology, 80*(3) (2011) 663-669.
34. Y.Xing, X. Chen, D. Wang, Electrically regenerated ion exchange for removal and recovery of Cr (VI) from wastewater. *Environmental Science and Technology, 41*(4) (2007) 1439-1443.
35. J. Zhao, G. Cui, H. Liu, Investigation into rejuvenation of spent chromium plating solutions by bipolar membrane electrodialysis. *Journal of the Electrochemical Society, 158*(9) (2011) D561-D566.
36. P. Malaviya, A. Singh,. Technologies for remediation of chromium Wastewaters, Critical reviews in Environmental Science and Technology, (2011) 1136 – 1137.
37. P. Malaviya, A. Singh, Physico – chemical technologies for remediation of chromium – containing waters and wastewaters. Chemical Reviews in Environmental Science and Technology 41 (2011) 1111 – 1172.
38. C.E. Barrera-Díaz, V. Lugo-Lugo, B. Bilyeu, A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction, J. Hazard. Mater. 223-224 (2012) 1-12
39. M. G. Arroyo, V. Pérez-Herranz, M.T. Montañés, J. García-Antón, J. L. Guiñón, Effect of pH and chloride concentration on the removal of hexavalent chromium in a batch electrocoagulation reactor. *Journal of Hazardous Materials, 169*(1-3) (2009) 1127-1133.
40. Heidmann, W. Calmano, Removal of Cr(VI) from model wastewaters by electrocoagulation with fe electrodes. *Separation and Purification Technology, 61*(1) (2008) 15-21.
41. T. Ölmez, The optimization of cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials, 162*(2-3) (2009) 1371-1378.
42. P. Lakshmipathiraj, G. Bhaskar Raju, M.R. Basariya, S. Parvathy, S. Prabhakar, Removal of Cr (VI) by electrochemical reduction. *Separation and Purification Technology, 60*(1) (2008) 96-102.
43. M. S. Bhatti, A.S. Reddy, A.K. Thukral, Electrocoagulation removal of Cr(VI) from simulated wastewater using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials, 172*(2-3) (2009) 839-846.
44. Zongo, J.Leclerc, H. A. Maïga, J. Wéthé, F. Lapicque, Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes. *Separation and Purification Technology, 66*(1) (2009) 159-166.
45. S. Aber, A.R. Amani-Ghadim, V. Mirzajani, Removal of Cr(VI) from polluted solutions by electrocoagulation: Modeling of experimental results using artificial neural network. *Journal of Hazardous Materials, 171*(1-3) (2009) 484-490.

46. G. Mouedhen, M.Feki, M. De Petris-Wery, H. F. Ayedi, Electrochemical removal of cr(VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: Towards a better understanding of the involved phenomena. *Journal of Hazardous Materials, 168*(2-3) (2009) 983-991.
47. K. Dermentzis, A. Christoforidis, E. Valsamidou, A. Lazaridou, N. Kokkinos, Removal of hexavalent chromium from electroplating wastewater by electrocoagulation with iron electrodes. *Global Nest Journal, 13*(4) (2011) 412-418.
48. M.A. Barakat, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater: review article, A, J. Chem. 4: (2011) 361–377.
49. P. Cieśla, P. Kocot, P. Mytych, Z. Stasicka,. Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment, J. Mol. Catal. A: Chem. 224 (2004) 17–33
50. J. Sun, J.-D Maob, H. Gonga, Y. Lan, Fe(III) photocatalytic reduction of Cr(VI) by low-molecular-weight organic acids with –OH, J. Hazard. Mater. 168 (2009) 1569–1574.
51. Y.-P. Sun, X.-Q. Li, J. Cao, W.-X. Zhang, H.P. Wang, Characterization of zerovalent iron nanoparticles, Adv. Colloid Interface Sci. 120 (2006) 47–56.
52. R. Mu, Z. Xu, L. Li, Y. Shao, H. Wan, S. Zheng, On the photocatalytic properties of elongated TiO2 nanoparticles for phenol degradation and Cr (VI) reduction, J. Hazard. Mater. 176 (2010) 495–502.
53. Q.-L. Yang, S.-Z. Kang, H. Chen, W. Bu, J. Mu, $La_2Ti_2O_7$: an efficient and stable photocatalyst for the photoreduction of Cr(VI) ions in water, Desalination 266: (2011) 149–153.
54. Α.Γ. Τερκεροπούλου, Γ.Τσιάμης, Κ. Μπούρτζης, Δ.Β. Βαγενάς, Βιολογική αναγωγή εξασθενούς χρωμίου. http://www.ekke.gr/estia/Cooper/Synedrio_PSM/tekerlekopoulou.pdf
55. M. N.Kathiravan, R. Karthick, K. Muthukumar, Ex situ bioremediation of Cr (VI) contaminated soil by bacillus sp.: Batch and continuous studies. *Chem. Eng. J., 169*(1-3) (2011) 107-115.
56. K. H. Cheung, J. Gu, Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: A review. *International Biodeterioration and Biodegradation, 59*(1) (2007) 8-15.
57. E. M. Contreras, A. M. Ferro Orozco, N. E. Zaritzky, Biological Cr (VI) removal coupled with biomass growth, biomass decay, and multiple substrate limitation. *Water Research, 45*(10) (2011) 3034-3046.
58. Labradory of Physical Chemistry at the University of Athens http://jupiter.chem.uoa.gr/pchem/courses/labs/notes/151-170.pdf
59. Μ. Στυλιανός, Απομάκρυνση Βαρέων Μετάλλων από Υδατικά Διαλύματα με χρήση Φυσικών Ορυκτών, Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ, (2011).
60. S.J. Greg, K.S. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, 2nd Edition, 1982.
61. A.J. Fletcher, Adsorption, University of Strathclyde, 2008. http://personal.strath.ac.uk/ashleigh.fletcher/adsorption.htm
62. Metcalf & Eddy, Μηχανική υγρών αποβλήτων. Επεξεργασία & Επαναχρησιμοποίηση, Τόμος Β (2007) 1420 – 1456.
63. Ε. Κάτσου, Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων με τη Χρήση Μεμβρανών, Διδακτορική διατριβή (2011) 100 – 103.
64. V.K. Garg, R. Gupta, R. Kumar, R.K.Gupta, Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust, Bioresource Technology 92 (2004) 79–81
65. L. Khezami, R. Capart, Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies, Journal of Hazardous Materials B123: (2005) 223–231
66. R. Ansari, F. N. Khoshbakht, Application of polypyrrole coated on wood sawdust for removal of Cr(VI) ion from aqueous solutions, Reactive & Functional Polymers 67 (2007) 367–374
67. F. Gode, E.D. Atalay, E. Pehlivan, Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using modified red pine sawdust, Journal of Hazardous Materials 152 (2008) 1201–1207
68. G. Huang, J.X. Shi, T.A.G. Langrish, Removal of Cr(VI) from aqueous solution using activated carbon modified with nitric acid, Chem. Eng. J. 152 (2009) 434–439
69. S.S. Baral, S.N. Dasa, G. R. Chaudhury, Y.V. Swamya, P. Rath, Adsorption of Cr(VI) using thermally activated weed *Salvinia cucullata*, Chem. Eng. J. 139 (2008) 245–255
70. J. Lach, E. Okoniewska, E. Neczaj, M. Kacprzak, The adsorption of Cr(III) and Cr(VI) on activated carbons in the presence of phenol, Desalination 223 (2008) 249–255

71. Liliana Giraldo-Gutierrez, Juan Carlos Moreno-Pirajan, Pb(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust, J. Anal. Appl. Pyrolysis 81 (2008) 278–284
72. Dilek Duranoglu, Andrzej W. Trochimczuk, Ulker Beker, A comparison study of peach stone and acrylonitrile-divinylbenzene copolymer based activated carbons as chromium(VI) sorbents, Chemical Engineering Journal 165 (2010) 56–63
73. Weifeng Liu, Jian Zhang, Chenglu Zhang, Yifu Wang, Ye Li, Adsorptive removal of Cr (VI) by Fe-modified activated carbon prepared from Trapa natans husk, Chemical Engineering Journal 162 (2010) 677–684
74. Mojdeh Owlad, Mohamed Kheireddine Aroua , Wan Mohd Ashri Wan Daud, Hexavalent chromium adsorption on impregnated palm shell activated carbon with polyethyleneimine, Bioresource Technology 101 (2010) 5098–5103
75. E. Pehlivan, H. Kahraman, E. Pehlivan, Sorption equilibrium of Cr(VI) ions on oak wood charcoal (Carbo Ligni) and charcoal ash as low-cost adsorbents, Fuel Processing Technology 92 (2011) 65–70
76. F. Gode, E. Pehlivan, Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins, Journal of Hazardous Materials B119 (2005) 175–182
77. S. Zeng - Nian, D. Rong-jun, W. Xu, X. Chun-hua, L. Tao, Adsorption of XSD-296 resin for Cr(VI), Trans. Nonferrous Met. Soc. hina 17 (2007) 869-873
78. J.Zhou, P. Wu, Z. Dang, N. Zhu, P. Li, J. Wu, X. Wang, Polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions, Chemical Engineering Journal 162 (2010) 1035–1044
79. G.N.Kousalya, M.R.Gandhi, S. Meenakshi, Preparation of Modified Chitin for the Removal of Chromium(VI) *Bioremediation Journal*, 14(4) (2010) 208–218
80. S. Hena, Removal of chromium hexavalent ion from aqueous solutions using biopolymer chitosan coated with poly 3-methyl thiophene polymer, Journal of Hazardous Materials 181 (2010) 474–479
81. A.C. Zimmermann, A. Mecabo, T. Fagundes, C.A. Rodrigues, Adsorption of Cr(VI) using Fe-crosslinked chitosan complex (Ch-Fe), Journal of Hazardous Materials 179 (2010) 192–196
82. L. Niu, S. Deng, G. Yu, J. Huang, Efficient removal of Cu(II), Pb(II), Cr(VI) and As(V) from aqueous solution using an aminated resin prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization, Chemical Engineering Journal 165 (2010) 751–757
83. T. Shi, Z. Wang, Y. Liu, S. Jia, D. Changming, Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins, Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 900–906
84. D. Mohan, C.U. Pittman Jr.. Review. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. Journsl of Hazardous Materials. B137,(2006) 762-811
85. B. Saha, C. Orvig, Biosorbents for Chromium (VI) elimination from industrial and municipal effluents, Coordination Chemistry Reviews 254 (2010) 2959 – 2972
86. E. Kilic, J. Font, R. Puig, S. Colak, D. Celik, Chromium recovery from tannery sludge with saponin and oxidative remediation, Journal of Hazardous Materials 185 (2011) 456–462
87. G.Itskos, N. Koukouzas, C. Vasilatos, I. Megremi, A. Moutsatsou, Comparative uptake study of toxic elements from aqueous media by the different particle-size-fractions of fly ash, Journal of Hazardous Materials 183 (2010) 787–792
88. Y.Yang, H. Chen, X. Tan, X. Xin, S. Liu, Adsorption of Pb (II),Cu(II) and Cr(VI) from synthetic solution using pyrolusite-intermingled sewage sludge adsorbent, 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, iCBBE, art. no. 5517803 (2010)
89. X.S. Wang,, Z.Z. Li, Removal of Cr (VI) from aqueous solution by newspapers, Desalination 249 (2009) 175–181
90. E. Malkoc, Y. Nuhoglu, M. Dundar, Adsorption of chromium (VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies, Journal of Hazardous Materials B138 (2006) 142–151.
91. N. Ertugay, Y.K. Bayhan, Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by biomass of Agaricus bisporus, Journal of Hazardous Materials 154 (2008) 432–439
92. K. Mohanty, M. Jha, B.C. Meikap, M.N. Biswas, Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by Eichhornia crassipes Chemical Engineering Journal 117 (2006) 71–77

93. H.Ucun, Y.K. Bayhan, Y. Kaya, Kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Cr(VI) by *Pinus sylvestris* Linn, Journal of Hazardous Materials 153 (2008) 52–59
94. M.Y. Arıca, I. Tuzun, E. Yalcın, O. Ince, G. Bayramoglu, Utilisation of native, heat and acid-treated microalgae Chlamydomonas reinhardtii preparations for biosorption of Cr(VI) ions, Process Biochemistry 40 (2005) 2351–2358
95. X.-F. Sun, C.Liu, Y. Ma, S.-G. Wang, B.-Y. Gao, X.-M. Li, Enhanced Cu(II) and Cr(VI) biosorption capacity on poly(ethylenimine) grafted aerobic granular sludge, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 82 (2011) 456–462
96. R. S.Bai, T. E. Abraham, Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption by chemically modified biomass of Rhizopus nigricans, Water Research 36 (2002) 1224–1236
97. E.Oguz, Adsorption characteristics and the kinetics of the Cr(VI) on the Thuja oriantalis, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 252 (2005) 121–128
98. S. Li, X. Jin-lan, H. Huan, N. Zhen-yuan, Comparative study on biosorption of Pb (II) and Cr(IV) by Synechococcus sp., Trans. Nonferrous Met. Soc. China 18 (2008) 1336-1342
99. X. Jing, Y. Cao, X. Zhang, D.Wang, X. Wu, H. Xu, Biosorption of Cr(VI) from simulated wastewater using a cationic surfactant modified spent mushroom, Desalination xxx (2010) xxx–xxx
100. Y.Chen, G. Zhengjun, Z. Zhipeng, G. Wenyu, W. Dongmei, H. Erke, Adsorption of Cr(IV) from Aqueous Solution using Peanut Shell, ESIAT 2010
101. S.S. Ahluwalia, D. Goya, Removal of Cr (VI) from aqueous solution by Fungal biomass, Eng. Life Sci. 10, No. 5 (2010) 480–485
102. J.Zolgharnein, A. Shahmoradi, Adsorption of Cr(VI) onto Elaeagnus Tree Leaves: Statistical Optimization, Equilibrium Modeling, and Kinetic Studies, *J. Chem. Eng. Data*, *55* (2010) 3428–3437
103. J.R. Gonzalez, J.R. Peralta-Videa, E. Rodrıguez, S.L. Ramirez, J.L. Gardea-Torresdey, Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto Agave lechuguilla biomass, J. Chem. Thermodynamics 37 (2005) 343–347
104. J. Bajpai, R. Shrivastava, A.K. Bajpai, Dynamic and equilibrium studies on adsorption of Cr(VI) ions onto binary bio-polymeric beads of cross linked alginate and gelatin, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 236 (2004) 81–90
105. G. Moussavi, B. Barikbin, Biosorption of chromium(VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass, Chemical Engineering Journal 162 (2010) 893–900
106. H. Gao, Y. Liu, G. Zeng, W. Xu, T. Li, W. Xia, Characterization of Cr(VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste—Rice straw, Journal of Hazardous Materials 150 (2008) 446–452.
107. J. Anandkumar, B. Mandal, Removal of Cr(VI) from aqueous solution using Bael fruit (*Aegle marmelos correa*) shell as an adsorbent, Journal of Hazardous Materials 168 (2009) 633–640
108. R. Chand, K. Narimura, H. Kawakita, K. Ohto, T. Watari, K. Inoue, Grape waste as a biosorbent for removing Cr(VI) from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials 163 (2009) 245–250
109. A.Kamari, W.S. Wan Ngah, Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) onto Treated Shorea dasyphylla Bark: Isotherm, Kinetics, and Thermodynamic Studies, Separation Science and Technology 45 (2010) 486–496
110. A.I. Hafez, M.S. El – Manharawy, M.A. Khedr, RO membrane removal of unreacted chromium from spent tanning effluent. A pilot scale study. Part 2., Desalination 144 (2002) 237 – 242
111. A.Hafez, S. El – Manharawy, Design and Performance of the two stage/two – pass RO membrane system for chromium removal from tannery wastewater. Part 3, Desalination 165 (2004) 141 – 151.
112. Ε. Γιδαράκος, Επικίνδυνα Απόβλητα, Θεσσαλονίκη, Εκδ. Ζυγός (2006)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΟΡΥΚΤΑ

3.1. Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο επιχειρείται, βάσει της διεθνούς βιβλιογραφίας, η αναφορά, η μελέτη, η διερεύνηση και η αξιολόγηση των διάφορων τεχνικών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου οι οποίες σχετίζονται με τη χρήση φυσικών ορυκτών τα οποία έχουν υποστεί κάποιου είδους τροποποίηση ώστε να αποκτήσουν την ικανότητα δέσμευσης των χρωμικών ιόντων ή την ικανότητα αναγωγής αυτών στη λιγότερο βλαβερή τρισθενή τους βαθμίδα για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Ειδικότερα, μελετάται εκτενώς η συμπεριφορά των αργιλοπυριτικών ορυκτών τα οποία υπόκεινται σε διαδικασία τροποποίησης με οργανικές ενώσεις και με κατιόντα μετάλλων.

3.2. Πυριτικά ορυκτά

Πρόκειται για τη μεγαλύτερη ομάδα ορυκτών, αποτελούν το 25% των γνωστών έως σήμερα ορυκτών, το 90-95% της μάζας του φλοιού της Γης. Αυτός είναι και ο λόγος που η μέση σύστασή τους, η οποία αναλύεται στον πίνακα 3.1., ταυτίζεται περίπου με τη μέση σύσταση του γήινου φλοιού της Γης [1,2].

Πίνακας 3.1.

Μέση σύσταση του γήινου φλοιού της Γης σε περιεκτικότητα % κ.β.

Στοιχεία	O	Si	Al	Fe,Mg,Ca,Na,K
Περιεκτικότητα % κ.β.	62.5	21.5	6.5	2-3

Πηγή: [3]

Από οικονομική άποψη τα πυριτικά ορυκτά παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον. Αποτελούν πρώτη ύλη στη μεταλλουργία ως προς την παραγωγή σπάνιων και πολύτιμων στοιχείων όπως το κάλιο (K), το θώριο (Th), το ζιρκόνιο (Zr), το ρουβίδιο (Rb), το λίθιο (Li), και το βηρύλλιο (Be), αποτελούν τη βάση για την παραγωγή οικοδομικών υλικών και τέλος κρύσταλλοί τους χρησιμοποιούνται ως ημιπολύτιμοι και πολύτιμοι λίθοι στην κοσμηματοποιεία.

Τα πυριτικά ορυκτά ταξινομούνται σε έξι υποκατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο που συνδέονται μεταξύ τους τα τετράεδρα $(SiO_4)^{-4}$, οποίες είναι οι εξής: 1) Νησοπυριτικά, 2) Σωροπυριτικά, 3) Κυκλοπυριτικά, 4) Ινοπυριτικά, 5) Φυλλοπυριτικά και 6) Τεκτοπυριτικά ορυκτά. Κάθε μία από αυτές τις υποκατηγορίες συμπεριλαμβάνει διάφορες επιμέρους ομάδες ορυκτών που παρουσιάζουν επιπλέον κοινές ιδιότητες και χαρακτηριστικά [3].

3.3. Ζεόλιθοι

3.3.1. Γενικές πληροφορίες

Ο όρος «ζεόλιθος» επινοήθηκε το 1756 από τον Σουηδό μεταλλειολόγο Axel Fredrik Cronstedt, για την περιγραφή άγνωστου ως τότε υλικού, το οποίο κατά τη θέρμανσή τους απέβαλε το περιεχόμενο νερό του μέσω μεγάλων ποσοτήτων ατμού. Σύμφωνα με αυτή την ιδιότητα, ο ίδιος προσέδωσε στο υλικό αυτό την ονομασία «ζεόλιθος» από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» που σημαίνει "βράζω" και «λίθος» που σημαίνει "πέτρα".

Ο σχηματισμός των ζεολίθων είναι αποτέλεσμα της αντίδρασης του ρευστού που βρίσκεται στους κόκκους του πετρώματος, το οποίο μπορεί να είναι μετεωρικό ή μαγματικό, με την ύαλο ή τα αργιλοπυριτικά ορυκτά του πετρώματος. Θεωρούνται δευτερογενή ή αυθιγενή ορυκτά, εκτός ίσως του ανάλκιμου το οποίο εμφανίζεται ως πρωτογενές υλικό σε ορισμένα αλκαλικά μαγματικά πετρώματα και δευτερογενές στις ιζηματογενείς αποθέσεις και τις κοιλότητες βαλσατικών πετρωμάτων. Στις περισσότερες περιπτώσεις κρυσταλλώνονται σε θερμοκρασίες μικρότερες των 100°C, με εξαίρεση την περίπτωση των θερμών πηγών όπου η θερμοκρασία σχηματισμού τους μπορεί να φθάσει και τους 250°C. Οι παράγοντες που καθορίζουν το είδος του ζεολίθου που κρυσταλλώνεται παραμένουν άγνωστοι. Ωστόσο, ιδιότητες όπως το πορώδες, η διαπερατότητα, η σύσταση του πετρώματος, το βάθος του, λόγω μεταβολών θερμοκρασίας και πίεσης, και τα χημικά χαρακτηριστικά της ρευστής φάσης που διεισδύει, θεωρούνται αρκετά σημαντικές και καθοριστικές. Επίσης, η παρουσία αλκαλικού νερού σε συνδυασμό με ύπαρξη πηγής πυριτίου και αργιλίου, αποτελούν ευνοϊκές συνθήκες για τη δημιουργία ζεολίθων [8,9,10].

Η κατανομή των ζεολίθων στη φύση είναι ανομοιογενής. Όμως, υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της χημικής σύνθεσης των ζεολίθων και τύπου πετρώματος στο οποίο βρίσκονται. Δηλαδή, σε βασικά ή υπερβασικά πετρώματα συναντώνται ζεόλιθοι με χαμηλό λόγο Si/Al, όπως ο γισμοντίνης, ο θομσονίτης, ο σκολεσίτης, ο γμελινίτης, ο levyne, ο faujasite, ο αρμοτόμος, ο mazzite κ.ά. Αντίθετα, σε όξινα πετρώματα απαντώνται ζεόλιθοι με υψηλά ποσοστά πυριτίου, όπως είναι ο μορδενίτης, ο κλινοπτιλόλιθος και ο ferrierite. Σημειώνονται και περιπτώσεις ζεολίθων, όπως ο φιλλιψίτης, ο χαβαζίτης και το ανάλκιμο, οι οποίοι δύνανται να βρεθούν σε διάφορα πετρώματα, από όξινα έως υπερβασικά. Ακόμη και σε αυτήν την περίπτωση, η σύστασή τους έως ένα βαθμό αντικατοπτρίζει τη χημική σύσταση του πετρώματος που τα φιλοξενεί [10]. Ανάλυση γεωλογικών στοιχείων και πειραματικών αποτελεσμάτων έδειξε ότι όλοι οι ζεόλιθοι εκτός από το ανάλκιμο, σχηματίζονται σε συνθήκες θερμοκρασίας από περιβάλλοντος έως και 250-300°C [11]. Επίσης, το pH των διαλυμάτων σχηματισμού των ζεολίθων ποικίλλει από ουδέτερο έως 10 [10].

Επί του παρόντος, η ομάδα των ζεολίθων συμπεριλαμβανει περισσότερα των 40 φυσικά σχηματιζόμενων ειδών και αποτελεί την ευρύτερη ομάδα των πυριτικών ορυκτών. Τα είδη πετρωμάτων στα οποία έχουν αναγνωριστεί ζεόλιθοι, είναι τα μαγματικά, τα μεταμορφωμένα και τα ιζηματογενή πετρώματα. Σε μαγματικά πετρώματα συμβαίνουν οι συνηθέστερες εμφανίσεις ζεολίθων και ιδιαίτερα σε ηφαιστειογενή. Επίσης, ζεόλιθοι

συναντώνται σε μεταλλοφόρα κοιτάσματα και σε τοποθεσίες θερμών πηγών, όπως στην Ισλανδία, στη Kamchatka της Ρωσίας, στο Wairaki της Νέας Ζηλανδίας, στην Katayama της Ιαπωνίας και στο Εθνικό Πάρκο Yellowstone στην Αμερική [9,10]. Στη μεγάλη τους πλειοψηφία οι ζεόλιθοι απαντώνται στο υλικό που πληρώνει κοιλότητες και ρωγμές βασαλτικών πετρωμάτων, ενώ αποτελούν προϊόντα εξαλλοιώσεως πυροκλαστικών πετρωμάτων, όπως τόφφων και τοφφιτών [3,9]. Τα τελευταία χρόνια οι ζεόλιθοι έχουν αναγνωρισθεί ως σημαντικά πετρογενετικά συστατικά πετρωμάτων μεταμορφωμένων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ως προς την παρουσία τους στα ιζηματογενή πετρώματα, οι ζεόλιθοι συγκαταλέγονται στα συνηθέστερα δευτερογενή πυριτικά ορυκτά τους και περιορίζονται σε επτά είδη, ήτοι ανάλκιμο, χαβαζίτης, ευλανδίτης, κλινοπτιλόλιθος, εριονίτης, μορδενίτης και φιλλιψίτης. Μετά την πρώτη ανακάλυψη φιλλιψίτη σε ιζήματα κατά τη διάρκεια γεωτρήσεων σε βαθιές θάλασσες, έχουν εντοπισθεί ζεόλιθοι σε διάφορα ιζηματογενή πετρώματα και περιβάλλοντα απόθεσης. Οι ζεόλιθοι βρίσκονται σε αφθονία ιδιαίτερα σε αποθέσεις αλκαλικών και αλατούχων λιμνών, ως στρωματοειδή αποθέματα που αποτελούνται κυρίως από δύο ή περισσότερα είδη ζεολίθων. Στρώματα που αποτελούνται από ένα είδος ζεολίθου, έχουν εντοπισθεί στις ηπειρωτικές αποθέσεις του Καινοζωικού στις Δυτικές Η.Π.Α. Τέλος, διάφοροι ζεόλιθοι (ανάλκιμο, κλινοπτιλόλιθος, ευλανδίτης, λωμοντίτης, φιλλιψίτης, χαβαζίτης, εριονίτης, μορδενίτης, νατρόλιθος, γαιρακίτης) έχουν εμφανισθεί σε ιζηματογενή πετρώματα των τεκτονικών τάφρων της Ανατολικής Αφρικής [9].

3.3.2. Κρυσταλλική χημεία και δομή των ζεολίθων

Οι ζεόλιθοι είναι ένυδρα κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά ορυκτά σύμφωνα με τον Breck [12], οι οποίοι όπως προαναφέρθηκε ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών ορυκτών. Η δομή τους είναι σκελετική και περιέχει κενά, διαύλων-καναλιών (channels) ή κοιλοτήτων (cavities), που καταλαμβάνονται από ιόντα και μόρια νερού τα οποία έχουν σημαντική ελευθερία κίνησης. Το γεγονός αυτό τους προσδίδει την ικανότητα της ιοντοεναλλαγής και της αναστρέψιμης αφυδάτωσης. Το μέγεθος των καναλιών παρουσιάζει σημαντικές διαφορές ανάλογα με τη φύση του κάθε ζεολίθου. Η διάμετρος τους δε ποικίλει από 2 έως 7 Å, ενώ σε μερικές περιπτώσεις ζεολίθων τα κενά αποτελούν το 50% του όγκου τους [9]. Το ειδικό βάρος των ζεολίθων και η πυκνότητά τους είναι σχετικά μικρά λόγω των κενών ή των καναλιών του πλέγματός τους και κυμαίνεται από 2 έως 4. Η σκληρότητά τους παίρνει τιμές από 3.5 έως 5.5, ενώ η πυκνότητά τους είναι περίπου 2-2.3 gr/cm^3. Παρουσιάζουν παρόμοιες οπτικές ιδιότητες και έχουν μικρούς δείκτες διάθλασης. Αυτός είναι και ο λόγος που απαιτούνται ακτινοσκοπικές μέθοδοι, όπως η τεχνική του XRD, για τον προσδιορισμό τους, αφού η διάκρισή τους στο μικροσκόπιο είναι αρκετά δύσκολη όπως και των φυλλοπυριτικών ορυκτών [3,7]. Η βασική δομική μονάδα του ζεολιθικού πλέγματος είναι τα τετράεδρα πυριτίου και αργιλίου, ήτοι $(SiO_4)^{-4}$ και $(AlO_3)^{-3}$, με τα άτομα οξυγόνου να αποτελούν το συνδετικό κρίκο μεταξύ τους. Δηλαδή, τα άτομα αργιλίου και πυριτίου καταλαμβάνουν το κέντρο κάθε τετραέδρου με τέσσερα άτομα οξυγόνου στις κορυφές. Έτσι, κάθε άτομο οξυγόνου μοιράζεται μεταξύ δύο τετραέδρων. Η επέκταση στο άπειρο αυτής της σύνδεσης των τρισδιάστατων τετραέδρων σχηματίζει το πλέγμα των ζεολίθων [13]. Έπειτα από την ενσωμάτωση των ιόντων αργιλίου Al^{3+} στο πλέγμα πυριτίου, το +3 σθένος του αργιλίου έναντι του +4 του πυριτίου, του προσδίδει αρνητικό φορτίο. Η αποκατάσταση της

ηλεκτρικής ουδετερότητας επέρχεται με την πρόσληψη εντός της δομής τους πρόσθετων κατιόντων, μονοσθενών ή δισθενών, ανόργανων ή οργανικών, όπως κάλιο (K), νάτριο (Na), μαγνήσιο (Mg), ασβέστιο (Ca), λίθιο (Li), βάριο (Ba), στρόντιο (Sr) κ.ά., τα οποία συνυπάρχουν στα δομικά κανάλια των ζεολίθων με τα μόρια νερού. Τα πρόσθετα αυτά κατιόντα είναι ιοντοεναλλάξιμα και έτσι προάγουν τη χημεία της ιοντοεναλλαγής των υλικών αυτών. Αντίθετα, τα ιόντα Si και Al δεν είναι εναλλάξιμα υπό συνήθεις συνθήκες και ονομάζονται τετραεδρικά κατιόντα ή κατιόντα πλέγματος. Ο ιδανικός χημικός τύπος των ζεολίθων είναι της μορφής $M_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}]*pH_2O$, όπου το M εκφράζει τα κατιόντα Na, K, Li, Ca, Mg, Ba, Sr κλπ., το n είναι το φορτίο του κατιόντος, ο λόγος y/x παίρνει τιμές από 1 έως 6 και ο λόγος p/x από 1 έως 4. Επίσης, η χημική σύσταση των ζεολίθων δύναται να εκφραστεί και μέσω μορφής οξειδίων, οπότε προκύπτει ο εμπειρικός τύπος $M_{2/n}OAl_2O_3xSiO_2yH_2O$ [10,13]. Εντούτοις, αναφέρεται ότι η ποσότητα των αργιλίων εντός του πλέγματος ενδέχεται να ποικίλει σε μεγάλη κλίμακα, έως ότου ο λόγος Si/Al να παίρνει τιμές από 1 μέχρι και άπειρο. Η ακραία τιμή που τείνει στο άπειρο, αναφέρεται σε εξ'ολοκλήρου πυριτικά ορυκτά της μορφής SiO_2. Αντίθετα, ο εν λόγω λόγος δεν μπορεί να πάρει τιμές μικρότερες της μονάδας, σύμφωνα με τον κανόνα του Löwenstein, διότι η τοποθέτηση συνεχόμενων τετραέδρων AlO_4^- δεν ευνοείται λόγω ανάπτυξης ηλεκτροστατικών απωθήσεων μεταξύ των αρνητικών φορτίων. Επίσης, όσο ο λόγος Si/Al αυξάνει, τόσο αυξάνει η υδροθερμική σταθερότητα αλλά και η υδροφοβικότητά τους. Το νερό που περιέχεται στα κανάλια των ζεολίθων, ποικίλει εντός συγκεκριμένων ορίων και εξαρτάται από τον χαρακτήρα των εναλλάξιμων κατιόντων και τις συνθήκες κρυστάλλωσης. Υπό κανονικές συνθήκες, τα μόρια νερού καταλαμβάνουν πλήρως τον ελεύθερο διαθέσιμο όγκο των καναλιών και των διαύλων της ζεολιθικής δομής. Έτσι, ο εσωτερικός όγκος του πλέγματος μπορεί να υπολογισθεί μέσω μέτρησης του όγκου του νερού που ελευθερώνεται έπειτα από θέρμανσή του [4,8,10]. Στον πίνακα 3.2. αναφέρονται οι τύποι, η χημική σύσταση και επιπλέον κρυσταλλογραφικά και δομικά στοιχεία για γνωστά είδη ζεολίθων.

3.4 Μπεντονίτης

Ο μπεντονίτης είναι πλαστική άργιλος που προέρχεται από την εξαλλοίωση - μετατροπή ηφαιστειακής τέφρας. Αποτελείται από ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών, με κύριο συστατικό το ορυκτό του μοντμοριλλονίτη. Πήρε την ονομασία του από την τοποθεσία Fort Benton της πολιτείας Wyoming των Η.Π.Α., όπου πρωτοανακαλύφθηκε και άρχισε να εξορύσσεται.Τα κυριότερα κοιτάσματα μπεντονίτη απαντώνται στις ΗΠΑ, Ελλάδα, Ιταλία, Ουγγαρία, Αργεντινή, Περού, Καναδάς, Μεξικό, Νότια Αφρική, Γερμανία, Ισπανία, Αλγερία, Μαρόκο και Κύπρο. Στην Ελλάδα, τα κυριότερα κοιτάσματα απαντώνται στη Μήλο και στην Κίμωλο. Η ευρεία χρήση του μπεντονίτη οφείλεται στις χαρακτηριστικές του ιδιότητες, όπως: η μεγάλη προσροφητική ικανότητα, υψηλή πλαστικότητα, η δυνατότητα ιοντοεναλλαγής, θιξοτροπία σε ιξώδη αιωρήματα και έχει τη δυνατότητα να δρα ως συνδετικό υλικό. Ορυκτολογικά αποτελείται κυρίως από μοντμοριλονίτη, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις περιέχει σε μικρή αναλογία μπαιντελλίτη ή άλλα ορυκτά της ομάδας του μοντμοριλλονίτη και σε κάποιο ποσοστό μη αργιλώδεις πυριτικά. Οι πιο συνηθισμένες προσμίξεις του είναι: καολινίτης και άλλα αργυλικά ορυκτά, αλουνίτης, χαλαζίας, χρυστοβαλίτης, άστριοι κ.α.

Στα χυτήρια χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι χύτευσης των μετάλλων, ανάλογα με τον τύπο του κράματος και το μέγεθος των χυτών. Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε μίγματα προϊόντων άνθρακα και άλλων πρόσθετων υλικών στην παραδοσιακή και πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο «καλουπιών άμμου χυτηρίων» και δρα ως συνδετικό υλικό της άμμου στην κατασκευή των καλουπιών. Τα περισσότερα προϊόντα των χυτηρίων προορίζονται για την αυτοκινητοβιομηχανία.Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στη σφαιροποίηση του λειοτριβημένου σιδηρομεταλλεύματος ως συνδετικό υλικό για την κατασκευή σφαιριδίων, τα οποία με τη σειρά τους χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη τροφοδοσίας των υψικαμίνων για την παραγωγή χυτοσιδήρου ή χάλυβα.
Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε έργα πολιτικού μηχανικού, κατά κύριο λόγο ως θιξοτροπικό πρόσθετο, υποστηρικτικό και λιπαντικό μέσο σε διαφραγματικά τοιχώματα και θεμελιώσεις, σε σήραγγες, σε γεωτρήσεις οριζόντιας κατεύθυνσης και σε διάνοιξη μικροσηράγγων με τη μέθοδο προώθησης σωλήνων. Επίσης σύμφωνα με τις Οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ο μπεντονίτης συνιστάται ως υλικό στεγανοποίησης στην κατασκευή των χώρων ταφής απορριμμάτων, διασφαλίζοντας μακροχρόνια προστασία των υπόγειων νερών από ρυπαίνουσες ουσίες. Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στον πολφό των γεωτρήσεων πετρελαίου και νερού. Ο ρόλος του μπεντονίτη είναι κατά κύριο λόγο να δρα σαν λιπαντικό στα κοπτικά άκρα των γεωτρυπάνων και να στεγανοποιεί τα τοιχώματα της γεώτρησης. Επίσης, λόγω της θιξοτροπίας του, χρησιμοποιείται στον καθαρισμό των τοιχωμάτων αυτών. Η ζήτηση μπεντονίτη για τη συγκεκριμένη χρήση συνδέεται κυρίως με τις δραστηριότητες παραγωγής πετρελαίου, αλλά χρησιμοποιείται και στις γεωτρήσεις νερού. Το συγκριτικό πλεονέκτημα του μπεντονίτη είναι ότι απορροφά τα απορρίμματα σχηματίζοντας σβώλους που μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν, επιτρέποντας έτσι στον καταναλωτή να χρησιμοποιήσει ξανά την υπόλοιπη άμμο υγιεινής. Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του χάρτου καθώς συμβάλλει στην απομάκρυνση ινών, χρωμάτων, ρητινών και άλλων βλαπτικών ουσιών από τον χαρτοπολτό. Σε συνδυασμό με πολυμερή, μπορεί να συμβάλλει στη βελτίωση της συνοχής των συστατικών του πολφού αλλά και στον καθαρισμό του κυκλώματος του νερού. Πέρα από τις προαναφερθείσες χρήσεις, ο επεξεργασμένος μπεντονίτης έχει ποικίλες άλλες εφαρμογές στη βιομηχανία. Τα απορρυπαντικά, τα αφυγραντικά, τα καλλυντικά, τα χρώματα, τα πλαστικά, τα κεραμικά, η βιομηχανία τροφίμων είναι μόνο κάποιες από τις πολλές τελικές αγορές του μπεντονίτη.

3.5 Βερμικουλίτης

Ο βερμικουλίτης είναι άχρωμος, τεφρόλευκος, πράσινος ή καστανοκίτρινος με λεπτοφυλλώδεις κρυστάλλους και υαλώδη έως στιφρή λάμψη. Ο περισσότερο αδρόκοκκος βερμικουλίτης σχηματίζεται από την επιφανειακή αποσάθρωση φλογοπίτη, βιοτίτη. Πολύ λεπτά στρώματα νερού εγκλωβισμένα μέσα σε δύο στρώσεις από ορυκτό όταν θερμανθούν στους 3000 C εξατμίζονται, διογκώνοντας κατ΄αυτόν τον τρόπο το υλικό από 18-26 φορές το αρχικό του πάχος. Εάν το υλικό είναι τοποθετημένο επάνω σε μια επιφάνεια που επηρεάζεται από τη φωτιά (π.χ χάλυβας) τότε το εξατμιζόμενο νερό απορροφά θερμότητα και δεν επιτρέπει στον χάλυβα να ανεβάσει τη θερμοκρασία του σε κρίσιμα σημεία > 400 0 C. Δεν περιέχει κεραμικές ίνες, αμίαντο, είναι μη ερεθιστικό και

άοσμο και επομένω απόλυτα ασφαλές τόσο για την υγεία του καταναλωτή όσο και για το προσωπικό που το χειρίζεται.

Τα κύρια χαρακτηριστικά του είναι το μικρό του βάρος, η ποικιλία σε σχήματα, πάχος και πυκνότητα, η εύκολη χρήση του, η ανθεκτικότητά του, η τέλεια θερμική του μόνωση και η υψηλή μηχανική αντοχή του.

Στη διογκωμένη λαμινοειδή μορφή του, ο βερμικουλίτης έχει τις παρακάτω ιδιότητες:

- Χαμηλή πυκνότητα
- Μικρή θερμοαγωγημότητα
- Υψηλή θερμική αντίσταση
- Υψηλή διαπνοή (αναπνέει)
- Είναι ανόργανο (Δεν επηρεάζεται από φως και βροχή.)
- Δεν περιέχει αμίαντο. - Δεν είναι τοξικό.

Αυτές του οι ιδιότητες τον κάνουν ιδανικό σαν βασικό συστατικό στα παρακάτω:

- Πυράντοχα προϊόντα παντός τύπου,
- Κονιοδέματα χαμηλού βάρους,
- Στην επένδυση φούρνων - Θερμο-ηχομόνωση και στην
- Απορρόφηση υγρών και αερίων.

3.6 Απομάκρυνση Cr(VI) με φυσικά ορυκτά τροποποιημένα με οργανικές ενώσεις

3.6.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Όπως έχει ήδη σημειωθεί για τα φυσικά ορυκτά, η ισόμορφη υποκατάσταση των Si^{4+} από τα Al^{3+} στα δομικά τους τετράεδρα, επιφέρει ένα αρνητικό φορτίο στην επιφάνειά τους που είναι ανάλογο της έκτασης αυτής της υποκατάστασης. Η αντιστάθμιση-εξισορρόπηση αυτού του αρνητικού φορτίου επέρχεται μέσω διάφορων κατιόντων, όπως Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+} κ.ά., τα οποία αποτελούν μέρος της δομής του ορυκτού και επίσης, είναι εύκολα εναλλάξιμα με κατιόντα που βρίσκονται στο περιβάλλον υδατικό διάλυμα [107]. Λόγω αυτής της ιδιότητας του αρνητικά φορτισμένου πλέγματος, τα ορυκτά επιδεικνύουν εξαιρετικές ικανότητες ιοντοεναλλαγής με κατιόντα διαφόρων μετάλλων, όπως Pb^{2+}, Ag^{+}, Ba^{2+}, Cu^{2+}, Sr, Ni, Mg, Hg, K^{+}, Na^{+}, Ca^{2+} κ.ά. [15,16,37,104,105,106]. Αντίθετα όμως, εμφανίζουν ελάχιστη ή καθόλου ηλεκτροστατική έλξη ως προς τα ανιόντα ή τις ανιονικές ομάδες μετάλλων ή αμετάλλων, όπως είναι τα χρωμικά [106].

Τις δύο τελευταίες δεκαετίες, πολλοί ερευνητές έχουν εργασθεί ως προς αυτήν την κατεύθυνση, με σκοπό να προσδώσουν στα φυσικά ορυκτά επιπρόσθετες ικανότητες δέσμευσης των ανιονικών ομάδων. Πρόσφατες μελέτες αποδεικνύουν ότι υπάρχει ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον στην εφαρμογή φυσικών ορυκτών χαμηλού κόστους τα οποία έχουν τροποποιηθεί με τεταρτοταγή άλατα αλκυλαμμωνίου (quaternary alkylammonium

salts) για την απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων στα οποία το χρώμιο βρίσκεται στην εξασθενή του βαθμίδα. Αυτό συμβαίνει διότι η εν λόγω τροποποίηση προσδίδει στο ορυκτό θετικό φορτίο επιφάνειας, με αποτέλεσμα αυτό να αποκτά ικανότητα προσρόφησης ανόργανων ανιονικών ρυπαντών, όπως χρωμικά ($HCrO_4^-$ ή $Cr_2O_7^{2-}$ ή CrO_4^{2-}) [15,17,23,28,37,73,83], αρσενικά ($H_2AsO_4^-$) [41,55,72,109], ιωδιούχα (I^-, IO_3^-) [18], σεληνικά (SeO_4^{2-}) [23,108], αντιμονικά ($Sb(OH)_6^-$) [19], νιτρικά (NO_3^-) [34,69], θειϊκά (SO_4^{2-}) [23,34], φωσφορικά (PO_4^{3-}) [111], χλωρικά (Cl^-) [110], ανθρακικά (CO_3^{2-}) [110] κ.ά., διατηρώντας μέρος της ικανότητας δέσμευσης κατιόντων αλλά και μη πολικών οργανικών ενώσεων[2] [15-22].

Οι λειτουργικές ομάδες αυτών των επιφανειοδραστικών κατιονικών οργανικών ουσιών (organic cationic surfactants), είναι υπεύθυνες για την τελική ρόφηση των μετάλλων σε ανιονική μορφή. Μεταξύ αυτών των λειτουργικών ομάδων, οι αμινομάδες (amino groups) θεωρούνται ως οι πλέον αποτελεσματικές ως προς την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Κατά συνέπεια, η διαχείριση των υδάτων και των λυμάτων που περιέχουν εξασθενές χρώμιο με χρήση χαμηλού κόστους προσροφητές, αποτελεί μία εφικτή διαδικασία με την προϋπόθεση ότι αυτοί έχουν υποστεί ικανοποιητική προ-επεξεργασία. Σύμφωνα με την διεθνή ερευνητική δραστηριότητα των δύο τελευταίων δεκαετιών, οι οργανικές ενώσεις που λαμβάνουν μέρος στην τροποποίηση του αρνητικού φορτίου της επιφάνειας των φυσικών ορυκτών σε θετικό ή σε ουδέτερο, ώστε να καταστήσουν αυτά ικανά προς δέσμευση ανιονικών ομάδων, όπως το Cr (VI), αλλά και μη πολικών οργανικών ενώσεων, αναφέρονται αναλυτικά στον Πίνακα 3.3. Επίσης, στον πίνακα 3.4., αναφέρονται οι περισσότερες εκ των οργανικών ενώσεων που έχει μελετηθεί η δέσμευσή τους από τροποποιημένα ορυκτά.

Όπως προκύπτει και από τα δεδομένα του Πίνακα 3.3, την περισσότερο διαδεδομένη οργανική ουσία που χρησιμοποιείται εκτενώς στη διεθνή βιβλιογραφία αποτελεί το δεκαεξυλοτριμεθυλοαμμώνιο (hexadecyltrimethylammonium), με σύντομη γραφή HDTMA. Η ουσία αυτή είναι ένας αλειφατικός υδρογονάνθρακας που διαθέτει μία υδρόφοβη μακρυά αλυσίδα αλκυλίων και ένα υδρόφιλο τεταρτοταγές θετικά φορτισμένο μέρος αμμωνίου [20,23,24]. Σχετικά με την τροποποίηση της επιφάνειας των ορυκτών χρησιμοποιούνται κυρίως άλατα βρωμίου (Br^-) ή χλωρίου (Cl^-) του HDTMA. Έτσι, η τελική ομονασία της εν λόγω οργανικής ένωσης είναι δεκαεξυλοτριμεθυλοαμμωνιο-βρωμίδιο (hexadecyltrimethylammonium-bromide[3]) με σύντομη γραφή HDTMA-Br, συντακτικό τύπο $CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3$ και μοριακό τύπο $C_{19}H_{42}BrN$ ή δεκαεξυλοτριμεθυλοαμμωνιο-χλωρίδιο (hexadecyltrimethylammonium-chloride) με συντακτικό τύπο $CH_3(CH_2)_{15}N(Cl)(CH_3)_3$ και μοριακό τύπο $C_{19}H_{42}ClN$.

---

[2] Αναφέρονται και ως μη ιονικές οργανικές ενώσεις (nonionic organic compounds-NOCs) [61].

[3] Επίσης, δίδονται και τα συνώνυμα ονόματα της ένωσης που συναντώνται στη βιβλιογραφία: Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB); 1-Hexadecanaminium, N,N,N-trimethyl-, bromide; Cetrimonium bromide; C16-alkyltrimethylammonium bromide; Hexadecanaminium, N,N,N-trimethyl-, bromide; Cetyl Trimethyl Ammonium bromide και Cetrimonium bromide. Αντίστοιχα ονόματα υφίστανται και για το άλας του χλωρίου.

Πίνακας 3.2

Οργανικές κατιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ως τροποποιητές του φορτίου επιφανείας των φυσικών ορυκτών

Οργανική κατιονική επιφανειοδραστική ουσία (organic cationic surfactant)	**Αναφορά (Reference)**
HDTMA-Br (hexadecyltrimethylammonium-bromide)	[16,18-70,75-80]
HDTMA-Cl (hexadecyltrimethylammonium-chloride)	[24,35,40,63,71,76]
ODA (octadecylammonium acetate)	[72]
ODTMA-Br (octadecyltrimethylammonium bromide)	[18,22]
polyhexamethylene-guanidine	[73]
octadecylpolyhexamethylene-guanidine	[73]
EHDDMA (ethylhexadecyldimethylammonium)	[15]
HDTMA-HSO_4 (hexadecyltrimethylammonium-hydrogen sulfate)	[15,35,40]
DTAB[4] (dodecyltrimethylammonium bromide)	[33,49,74,75,80]
HMNA-Br_2 (N,N,N,N´,N´,N´-Hexamethyl-1,9-nonanediammonium dibromide)	[17,74]
TBA-Br	[36]
STAC stearyltriethylammonium chloride	[48,81]
CPB $C_{21}H_{38}NBr$ (n-cetylpyridinium[5] bromide)	[82-85]
CPC (cetylpyridinium chloride)	[84,86]
TMPA (trimethylphenylammonium)	[52,87]
DODMA-Br (dioctadecyldimethylammonium bromide)	[48,80,88]
DTDMAC (DMDTA Cl) (ditallowdimethylammonium chloride)	[48,89,90]
BDMODA-Cl (benzyldimethyloctadecylammonium chloride)	[91]
DDA-Br (dimethyldioctadecylammonium bromide)	[91]
DPC (dodecylpyridinium chloride)	[92-94]
TMAB (tetramethylammonium bromide)	[92]
TMAC (tetramethylammonium chloride)	[95]
KH-792 (N-β-aminoethyl-γ-aminopropyltrimethoxysilane)	[96]
Arquad 2HT-75[6]	[97]

[4] Αναφέρεται και οι συντομογραφίες DDTMA και DTMA.
[5] Αναφέρεται και ως hexadecylpyridinium

TBA-Br (tetrabutylammonium bromide)	[98]
DBDA-Cl dodecylbenzyldimethylammonium-chloride	[22]
NTMA (nonyltrimethylammonium)	[99]
PEG (poly(ethylene glycol) butyl ether)	[**Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**]
CAR (carnitine)	[101]
CYSTE (cystein ethyl ester)	[101]
CYSTI (cystine dimethyl ester)	[101]
THIAM (thiamine)	[101]
PTMA (phenyltrimethylammonium)	[101]
DEA (diethylamine)	[103]
CDTMA (cyclododecyltrimethylammonium)	[80]
DDDMA (didodecyldimethylammonium)	[80]

Πίνακας 3.3

Οργανικές ενώσεις που δεσμεύονται μέσω επιφανειοδραστικά τροποποιημένων ορυκτών

Οργανική ένωση δέσμευσης	**Φυσικό ορυκτό**	**Επιφανειοδραστική οργανική ένωση τροποποίησης**	**Αναφορά (Reference)**
ναφθαλίνη (naphthalene)	βερμικουλίτης μπεντονίτης	HDTMA-Br HDTMA-Br	[21] [89,90]
διβενζοφουράνιο (dibenzofuran)	μπεντονίτης	HDTMA-Br	[53]
δικλοφενάκη (diclofenac)	ζεόλιθος (κλινοπτιλόλιθος)	CPC	[86]
υπερχλωροαιθυλένιο (perchloroethylene-PCE)	καολινίτης, ιλλίτης, σμεκτίτης	HDTMA-Br	[61]
φαινόλη (phenol)	rectorite κλινοπτιλόλιθος μπεντονίτης μπεντονίτης	DBDA-Cl, ODTMA-Br, HDTMA-Br HDTMA-Br HDTMA-Br HDTMA-Br, HDTMA-Cl	[22] [70] [46,58,78] [76]
m- nitrophenols	μπεντονίτης	HDTMA-Br, PEG	[**Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**]
o-nitrophenols	μπεντονίτης	HDTMA-Br, PEG	[**Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν**

[6] Αποτελείται από di(hydrogenated tallow) dimethylammonium chloride (□ 75%) και 2-propanol (□ 14%) και νερό (□ 11%) [97].

			βρέθηκε.]
p- nitrophenols	μπεντονίτης μπεντονίτης	HDTMA-Br, PEG HDTMA-Br	[**Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**] [58]
dibenzothiophene	βερμικουλίτης	HDTMA-Cl	[71]
<u>μικροβιοκτόνα (pesticides)</u> -hexazinone -triadimefon -alachlor -carbaryl -imazethapyr -herbicide simazine	μπεντονίτης	CAR, CYSTE, CYSTI, THIAM, PTMA, HDTMA CAR, CYSTI, THIAM	[101] [101,102]
textile dyes	μπεντονίτης	HDTMA-Br	[77]
congo red (anionic dye)	βερμικουλίτης	HDTMA-Br	[68]
aniline	μπεντονίτης μοντμοριλλονίτης	HDTMA-Br DEA	[58] [103]
poly(p-dioxanone)	βερμικουλίτης	HDTMA-Br	[79]
biphenyl	μοντμοριλλονίτης	HDTMA-Br, TMAC	[95]
τολουόλιο (toluene)	μπεντονίτης	HDTMA-Br	[58,89,90]
BTEX mixture (benzene, toluene, ethylbenzene, p-xylene, m-xylene, o-xylene)	μπεντονίτης, βερμικουλίτης	CDTMA, DTMA, HDTMA, DDDMA, DODMA	[80]
βενζόλιο (benzene)	μπεντονίτης	HDTMA-Br	[58]
αιθυλοβενζόλιο (ethylbenzene)	μπεντονίτης	HDTMA-Br	[58]
nitrobenzene	μπεντονίτης	HDTMA-Br	[58]
<u>εντομοκτόνα (insecticides)</u> -DDT -Propoxur -Cyfluthrin -α-cypermethrin	μπεντονίτης	HDTMA-Cl	[67]

3.6.2 Μηχανισμοί τροποποίησης φυσικών ορυκτών με HDTMA-Br και δέσμευσης χρωμικών ανιόντων

Η τροποποίηση του φορτίου της επιφάνειας των ορυκτών με την οργανική ουσία HDTMA μπορεί να διεξαχθεί με δύο διαφορετικούς τρόπους. Εάν η συγκέντρωσή της στο διάλυμα είναι μικρότερη από την κρίσιμη συγκέντρωση μικυλίων (critical micelle concentration-CMC), τότε τα ροφημένα μόρια της ουσίας σχηματίζουν ένα μονοστρωματικό επικάλυμμα (monolayer coat) στην επιφάνεια του ορυκτού το οποίο συγκρατείται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις (coulombic interactions) λόγω ιοντοεναλλαγής κατιόντων (cation exchange) [23,34]. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου η συγκέντρωση του HDTMA ξεπεράσει την χαρακτηριστική κρίσιμη συγκέντρωση CMC, τα ροφημένα μόρια της ουσίας σχηματίζουν ένα διστρωματικό επικάλυμμα (bilayer coat) στην επιφάνεια του ορυκτού. Σε αυτήν την περίπτωση, τα δύο στρώματα της ουσίας HDTMA συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρόφοβους (hydrophobic bonding) και Van der Waals [23]. Ακολούθως, όταν εκπληρώνεται αυτό το είδος φόρτισης των ορυκτών με HDTMA, οι ανιονικές ομάδες συνδέονται στο τροποποιημένο πλέον ορυκτό με ανιοντοεναλλαγή (anion exchange) [34,40,61]. Η διστρωματική μορφή της οργανικής

ουσίας είναι πιο ικανοποιητική ως προς τη δέσμευση χρωμικών από τη μονοστρωματική [16,23].

Η δημιουργία μονοστρωματικής ή διστρωματικής στοιβάδας της οργανικής ένωσης στο φυσικό ορυκτό, συνδέεται και με την εξωτερική εναλλακτική ικανότητα του ορυκτού ως προς τα κατιόντα (ECEC). Έτσι, όταν φορτίσουμε το ορυκτό με ποσότητα οργανικού ισοδύναμη με την ECEC του (100% ECEC), τα κατιόντα της εξωτερικής του επιφάνειας ανταλλάσσονται με το υδρόφιλο θετικά φορτισμένο άκρο του, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μονομοριακού στρώματος (monolayer) οργανικών μορίων στην επιφάνειά του με αποτέλεσμα τη μετατροπή του φορτίου του από αρνητικό σε ουδέτερο. Στην περίπτωση που η ποσότητα του οργανικού μορίου είναι διπλάσια της Ε.C.E.C. του ορυκτού, σχηματίζεται διμοριακή στοιβάδα οργανικών μορίων (bilayer) στην επιφάνειά του και το φορτίο του μετατρέπεται πλέον σε θετικό. Το φαινόμενο αυτό προκύπτει από τη σύνδεση των υδρόφοβων τμημάτων του μορίου με δυνάμεις Van der Waals, με αποτέλεσμα το υδρόφιλο άκρο του δεύτερου στρώματος του οργανικού μορίου, το οποίο σε υδατικό διάλυμα είναι θετικά φορτισμένο, να παραμένει ελεύθερο. Το τελευταίο συμβαίνει διότι τα ανιόντα βρωμίου ή χλωρίου αντίστοιχα, ανάλογα με το οργανικό άλας, ελευθερώνονται σε υδατικά διαλύματα με αποτέλεσμα το άκρο του συνδεδεμένου μορίου να αποκτά θετικό φορτίο [20,112].

Η μονοστρωματική στοιβάδα των οργανικών μορίων συνδέεται στην επιφάνεια του ορυκτού με ισχυρούς ιοντικούς δεσμούς (δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως) και κατά συνέπεια η σύνδεση αυτή είναι πιο ισχυρή από εκείνη μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου στρώματος που οφείλεται σε υδρόφοβους δεσμούς Wan der Waals [23,24,113]. Η διστρωματική στοιβάδα εντούτοις, παρουσιάζει επίσης μεγάλη αντοχή στην έκπλυση με υδατικά και οργανικά διαλύματα, σε σημείο όπου μόνο ένα μικρό ποσοστό οργανικών μορίων να απομακρύνονται. Στην περίπτωση όμως όπου η φόρτιση του ορυκτού επιχειρηθεί με ποσότητα οργανικής ουσίας σε αναλογία μεγαλύτερη από τη διπλάσια ECEC του ορυκτού, δημιουργούνται χαλαροί δεσμοί μεταξύ αυτής και του ορυκτού, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό συσσωματωμάτων οργανικών μορίων τα οποία και απομακρύνονται εύκολα [23,112].

Συνοψίζοντας, έπειτα από τροποποίηση των ζεολίθων και των φυσικών ορυκτών με τασιενεργές οργανικές ενώσεις π.χ. HDTMA - Br, σε συγκέντρωση διπλάσια της εξωτερικής εναλλακτικής ικανότητάς τους ως προς τα κατιόντων (Ε.C.E.C.), το αρνητικό επιφανειακό τους φορτίο μετατρέπεται σε θετικό. Η διεργασία αυτή εξελίσσει τα ορυκτά και τους προσδίδει επιπλέον ικανότητα ρόφησης ανιόντων και μη πολικών οργανικών ενώσεων [23,30,35], οι οποίες συγκρατούνται μεταξύ των ανθρακικών αλυσίδων των δύο μονομοριακών στρωμάτων που δημιουργούν οι τεταρτοταγείς αμίνες. Επιπροσθέτως, διατηρεί και ένα μέρος της ικανότητάς του ως προς τη δέσμευση κατιόντων στις θέσεις ανταλλαγής οι οποίες δεν υπέστησαν τροποποίηση και κατά συνέπεια το φορτίο τους παρέμεινε αρνητικό [20,112].

Συνοπτικά, οι δυνάμεις και οι αλληλεπιδράσεις μέσα από τις οποίες επέρχεται η τελική ισορροπία ρόφησης του οργανικού μορίου και των ρυπαντών στην επιφάνεια του ορυκτού, απεικονίζονται στο σχήμα 3.1. και είναι οι εξής [40]:

(1) δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως λόγω ιοντικού δεσμού (coulombic interaction) μεταξύ της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας των ορυκτών και των θετικά φορτισμένων μορίων HDTMA, (2) δυνάμεις υδρόφοβες και τύπου London-Van Der Waals μεταξύ των υδρόφοβων ανθρακικών αλυσίδων του 1^{ου} και του 2^{ου} στρώματος της οργανικής ένωσης, (3) δυνάμεις ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ των θετικά φορτισμένων μορίων του 2^{ου} μονομοριακού στρώματος και των ανιόντων του διαλύματος (π.χ. χρωμικά), (4) δυνάμεις Van Der Waals μεταξύ των μη πολικών οργανικών με το υδρόφοβο τμήμα των οργανικών μορίων της διμοριακής στοιβάδας, ε) ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ των θετικά φορτισμένων υδρόφιλων τμημάτων των οργανικών μορίων της διμοριακής στοιβάδας και στ) δυνάμεις ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας των ορυκτών και των ανιόντων εξουδετέρωσης (π.χ. Br^{-}) [24,25,40,61,112].

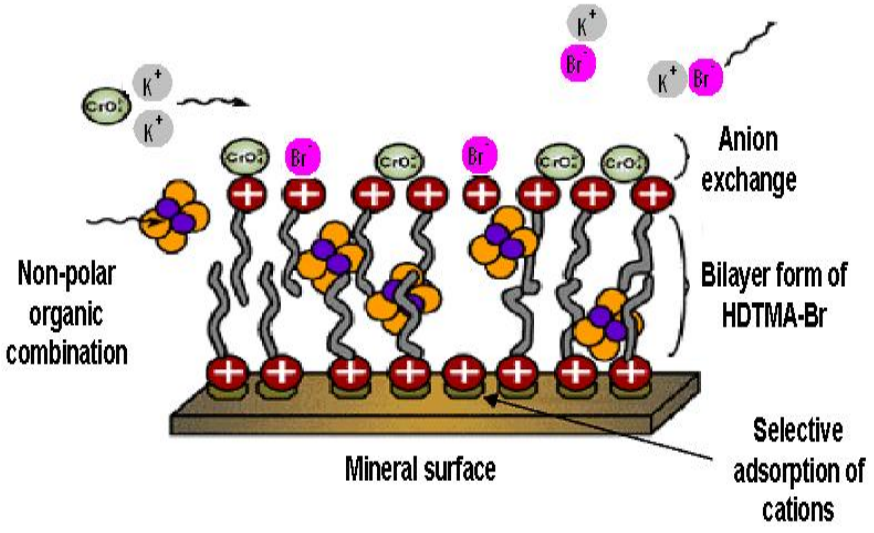
3.6.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση δέσμευσης χρωμικών με οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά

Η ρόφηση των κατιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών στους ζεολίθους και στα αργιλικά ορυκτά (clay minerals) και η περαιτέρω χρήση αυτών των τροποποιημένων πλέον υλικών σε εφαρμογές αποκατάστασης του περιβάλλοντος, μελετάται από τη δεκαετία του 1980. Αρχικά, παρατηρήθηκε από τους ερευνητές ότι οι εν λόγω προσροφητές επεδείκνυαν εξαιρετικές ροφητικές ικανότητες για υδρόφοβους οργανικούς ρυπαντές [113]. Όπως αναφέρουν οι Campos et al. το 2007 [15], η χρήση τους για την απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων προτάθηκε για πρώτη φορά από τους Boyd et al. [114] το 1988. Στις πρώημες σχετικές μελέτες με την τροποποίηση των ζεολίθων και των αργιλικών ορυκτών, η δέσμευση των τασιενεργών οργανικών ενώσεων αποδιδόταν μόνο σε επίπεδα ιοντοεναλλαγής με τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειές τους. Δηλαδή, η φόρτισή τους περιοριζόταν σε όρια που αντιστοιχούσαν στα επίπεδα της ικανότητάς τους για εναλλαγή κατιόντων (CEC) [114-116]. Όμως, στα μέσα της δεκαετίας του 1990, οι Xu and Boyd [24,25] υποστήριξαν ότι η ροφημένη ποσότητα HDTMA σε ορυκτά όπως ο βερμικουλίτης, ο καολινίτης και ο σμεκτίτης, μπορεί να φθάσει σε ποσοστό που αντιστοιχεί στο 200% της ECEC τους [113]. Το τελευταίο εύρημα αποτελεί αρχή της έννοιας του διστρωματικού σχηματισμού των οργανικών μορίων και γενικότερα των μηχανισμών που προαναφέρθηκαν. Έκτοτε, αναπτύχθηκαν πολυάριθμες μελέτες που εξέταζαν τη δέσμευση χρωμικών ανιόντων σε διάφορα ορυκτά (ζεόλιθους και αργιλικά), τα οποία είχαν υποστεί τροποποίηση με διάφορες οργανικές ενώσεις, διερευνώντας πληθώρα παραμέτρων με σκοπό τη βελτίωση και αριστοποίησή τους.

Οι Haggerty and Bowman το 1994 [23], μελέτησαν τους πιθανούς μηχανισμούς δέσμευσης των χρωμικών ανιόντων της μορφής (CrO_4^{2-}), των θειϊκών (SO_4^{2-}) και των σεληνικών (SeO_4^{2-}), με χρήση ζεόλιθου (κλινοπτιλόλιθου) τροποποιημένου με HDTMA-Br. Η επιλογή αυτών των ανιονικών ομάδων ήταν λόγω της δισθενούς μορφής τους. Καταρχάς απέδειξαν ότι ο φυσικός κλινοπτιλόλιθος δεν επέδειξε καμία ικανότητα δέσμευσης ανιόντων. Έπειτα, αφού τον τροποποίησαν με τρεις διαφορετικούς τρόπους ανάλογα με ποσοστό πλήρωσης της ECEC του από την οργανική ουσία, ήτοι 50, 100 και 200%, κατέληξαν ότι το μέγιστο ποσοστό ρόφησης των ανιόντων προκύπτει για υλικό

τροποποιημένο στο 100% της ECEC του. Δηλαδή στην περίπτωση όπου το HDTMA-Br σχηματίζει ένα μονοστρωματικό επικάλυμμα στην επιφάνεια του ζεόλιθου. Ο δεσπόζων προτεινόμενος μηχανισμός που στηρίζει το εύρημα αυτό, αναφέρει το σχηματισμό ενός συμπλόκου HDTMA-ανιόντος, το οποίο καταβυθίζεται στην επιφάνεια του ορυκτού. Επίσης, στην ίδια εργασία αναφέρεται ότι η δημιουργία διστρωματικής στοιβάδας οργανικών μορίων, δηλαδή ρόφηση ποσότητας ουσίας μεγαλύτερη από την ECEC του ορυκτού, θα αποτελούσε μια ασταθή μορφή τροποποίησης, όπου τα οργανικά μόρια του δεύτερου στρώματος θα μπορούσαν εύκολα να απομακρυνθούν από τη δομή αυτού του μοντέλου, κατά τη διάρκεια της μετέπειτα διεργασίας ρόφησης των ανιόντων ή ακόμα και με απλό ξέπλυμα. Στην περίπτωση όπου η ποσότητα HDTMA στο διάλυμα τροποποίησης του ορυκτού έφτανε το 200% της ECEC, τότε θα μπορούσε να συγκρατηθεί στην επιφάνειά του, ουσία ανάλογη περίπου με 100% της ECEC, ενώ η υπόλοιπη θα επέστρεφε στο διάλυμα τροποποίησης κυρίως λόγω έλξης από τα ανιόντα του διαλύματος. Τέλος, η εφαρμογή της ισόθερμης του Langmuir στα πειραματικά δεδομένα κρίθηκε ικανοποιητική σχετικά με τη ρόφηση και των τριών ανιόντων και η μέγιστη ικανότητα δέσμευσης (adsorption capacity) ειδικά για τα χρωμικά βρέθηκε ίση με 4,08 mmol/kg ή 0,21 mg χρωμικών/g ορυκτού.

Στη συνέχεια οι Xu and Boyd σε δύο εργασίες τους το 1995 [24,25], μελέτησαν διεξοδικά τους μηχανισμούς δέσμευσης του HDTMA σε δύο διαφορετικές κατηγορίες ορυκτών, με κριτήριο τη διόγκωσή τους ή όχι. Δηλαδή, μελέτησαν τον καολινίτη που δεν παρουσιάζει διόγκωση (nonswelling layer silicate) και τους μπεντονίτη και βερμικουλίτη οι οποίοι παρουσιάζουν (swelling layer silicates). Το πρώτο τους συμπέρασμα ήταν ότι η διαδικασία ρόφησης της οργανικής ουσίας από τα swelling minerals είναι πιο πολύπλοκη από την αντίστοιχη στα nonswelling. Ο λόγος αυτής της πολυπλοκότητας καταρχάς ήταν ότι στα swelling ορυκτά το πρώτο στρώμα των οργανικών μορίων δεν συνδέεται στην επιφάνειά τους αλλά διεισδύει στο εσωτερικό των στρωμάτων του ορυκτού (intercalation). Επιπλέον όμως, η δομή των μονοστρωματικών μορίων του HDTMA που απορροφήθηκε στο εσωτερικό των στρωμάτων του ορυκτού βρέθηκε να εξαρτάται ισχυρά από τον αρχικό βαθμό της διασποράς που του προκαλεί. Μάλιστα, όσο μεγαλύτερη είναι η διασπορά αυτή τόσο πιο τυχαία είναι η κατανομή της πρώτης στοιβάδας των οργανικών μορίων στην επιφάνεια του ορυκτού, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται μεγαλύτερες αποστάσεις μεταξύ των πυριτικών του φύλλων και κατά συνέπεια οι αλληλεπιδράσεις των υδρόφοβων αλυσίδων των μορίων της δεύτερης στοιβάδας να εξασθενούν. Το σημαντικότερο όμως εύρημα αυτών των εργασιών ήταν το ότι τα μόρια του HDTMA και των δύο ομάδων ορυκτών δύνανται να σχηματίσουν διπλοστοιβάδα (bilayer) με την προϋπόθεση ότι στα swelling ορυκτά απαιτείται μεγαλύτερη συγκέντρωση οργανικής ουσίας στο διάλυμα τροποποίησης. Σε κάθε περίπτωση ορυκτών, η πυκνότητα φόρτισής τους, η ιοντική ισχύς του διαλύματος και το είδος των ανιόντων που περιβάλλουν τα θετικά φορτισμένα άκρα του δεύτερου στρώματος οργανικών (companion anions), αποτελούν τους τρεις κύριους παράγοντες που ρυθμίζουν τη σύνδεση των δύο στρωμάτων των οργανικών μορίων με υδρόφοβους δεσμούς. Συμπερασματικά λοιπόν, σε αντίθεση με τα ευρήματα των Haggerty and Bowman, υπό κατάλληλες συνθήκες το μοντέλο της διπλοστοιβάδας των οργανικών μορίων δύναται να αποτελέσει μία σταθερή δομή σε μετέπειτα χρήση του σε εφαρμογές περιβαλλοντικής αποκατάστασης.



Σχήμα 3.1. *Απεικόνιση των τριών διαφορετικών μηχανισμών χημικής δέσμευσης μέσω του επιφανειοδραστικά τροποποιημένου ορυκτού.Τα ανιόντα όπως τα χρωμικά ($HCrO_4^-$ ή $Cr_2O_7^{2-}$ ή CrO_4^{2-}), συγκρατούνται έπειτα από ιοντοεναλλαγή με τα ανιόντα (counterions) του δεύτερου στρώματος της οργανικής ένωσης (Br^-). Τα κατιόντα, όπως ο μόλυβδος (Pb^{2+}), δεσμεύονται στην επιφάνεια του ορυκτού μέσω εκλεκτικής ρόφησης ή καταβύθισης. Τέλος, οι μή πολικές οργανικές ενώσεις όπως το υπερχλωροαιθυλένιο (perchloroethylene-PCE), εγκλωβίζονται μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου οργανικού στρώματος [20].*

Η ερευνητική εργασία των Li et al. (1998) [34], ήταν από τις πρώτες που ανέφερε, σε αντίθεση επίσης με τους Haggerty and Bowman, ότι το μοντέλο της διπλοστοιβάδας των οργανικών μορίων (bilayers) ήταν αυτό που τελικά οδηγούσε σε μέγιστη απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων. Άμεσο επακόλουθο αυτού του ευρύματος ήταν η κατάρριψη του προτεινόμενου μηχανισμού των Haggerty and Bowman για τη σύνδεση των χρωμικών ανιόντων στην επιφάνεια του ζεόλιθου, σύμφωνα με τον οποίον πρόκυπτε ο σχηματισμός ενός συμπλόκου HDTMA-ανιόντος, το οποίο καταβυθίζεται στην επιφάνεια του ορυκτού. Τα νέα δεδομένα αναφέρουν ότι ο κύριος υπεύθυνος μηχανισμός δέσμευσης των ανιοντικών ομάδων στην επιφάνεια του ζεολίθου, είναι η ανταλλαγή ανιόντων (anion exchange). Σκοπός επίσης της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης της επιφανειοδραστικής ουσίας (HDTMA-Br) στη ρόφηση των χρωμικών, η περαιτέρω ανάλυση της σύνδεσης της μονοστρωματικής και διστρωματικής στοιβάδας στην επιφάνεια του ζεόλιθου και τέλος η διερεύνηση της δέσμευσης του εξασθενούς χρωμίου σε περιβάλλον ανταγωνιστικών ανιόντων, όπως

νιτρικών και θειϊκών. Η μέγιστη απομάκρυνση χρωμικών επιτεύχθηκε όταν η αρχική συγκέντρωση του HDTMA-Br ήταν πολύ υψηλότερη από την κρίσιμη συγκέντρωση μικυλίων (CMC) και μάλιστα όταν η συγκέντρωση της δεσμευμένης οργανικής ουσίας στην επιφάνεια του ζεολίθου αντιστοιχούσε στο 200% της ECEC του, όταν δηλαδή ο σχηματισμός της διπλοστοιβάδας (bilayer) ήταν πλήρης. Η ισόθερμος του Langmuir κρίθηκε ότι περιγράφει ικανοποιητικά τη ρόφηση των χρωμικών και η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης βρέθηκε ίση με 1,61 mg/g. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι η παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων και κυρίως των θειϊκών που είναι δισθενή, αποτέλεσε ανασταλτικό παράγοντα της ρόφησης των χρωμικών που βρίσκονταν σε σταθερή αρχική συγκέντρωση στο διάλυμα, και μάλιστα ότι η μείωση της ικανότητας δέσμευσής τους ήταν ανάλογη με τη συγκέντρωσής τους. Ένας ακόμα ανασταλτικός παράγοντας της ρόφησης των χρωμικών ήταν η αύξηση της ιοντικής ισχύς του διαλύτη. Συμπερασματικά λοιπόν κατέληξαν, όμοια με τους Xu and Boyd, ότι υπό κατάλληλες συνθήκες ο επιφανειακά τροποποιημένος ζεόλιθος με HDTMA-Br δύναται να αποτελέσει έναν αποτελεσματικό προσροφητή εξασθενούς χρωμίου σε υδατικά διαλύματα.

Σε χρονικά παράλληλη εργασία τους οι Li and Bowman [40], διερεύνησαν την επίδραση των ανιόντων που ισορροπούν το φορτίο του δεύτερου στρώματος (counterions) των οργανικών μορίων, πρώτον σχετικά με τη σταθερότητα της διπλαστοιβάδας και δεύτερον σε σχέση με τη μέγιστη προσρόφηση των χρωμικών. Τα ανιόντα που μελέτησαν ήταν τα Cl^-, τα Br^- και τα HSO_4^-. Τα φυσικά ορυκτά που χρησιμοποίησαν ήταν ο κλινοπτιλόλιθος και ο καολινίτης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στην περίπτωση των Br^- και των Cl^- η οργανική ουσία σχημάτιζε δομή πλήρους διπλοστοιβάδας (bilayer) στην επιφάνεια των ορυκτών, ενώ στην περίπτωση των ανιόντων HSO_4^- τα οργανικά μόρια περιορίζονταν στο σχηματισμό ημι-διπλοστοιβάδας (patchy bilayer). Μεταξύ των Br^- και Cl^-, αποδείχθηκε ότι τα βρωμικά σταθεροποιούν τη διπλοστοιβάδα περισσότερο. Η τελική σειρά δηλαδή ήταν η εξής: HDTMA-Br>HDTMA-Cl>HDTMA-HSO_4. Σχετικά όμως με την αποτελεσματικότητα της δομής που σχημάτιζε το κάθε ανιόν ως προς τη δέσμευση των χρωμικών η σειρά είχε ακριβώς την αντίθετη κατεύθυνση, ήτοι HDTMA-HSO_4> HDTMA-Cl>HDTMA-Br. Το συμπέρασμα αυτής της συμπεριφοράς είναι το ότι τα χρωμικά υποκαθιστούν με μεγαλύτερη ευκολία τα HSO_4^- από τα άλλα δύο ανιόντα. Τόσο η ρόφηση του HDTMA-Br όσο και των χρωμικών στα εξεταζόμενα ορυκτά βρέθηκε να ακολουθεί την ισόθερμο του Langmuir. Οι μέγιστες ικανότητες ρόφησης χρωμικών που προέκυψε από το μοντέλο της ισόθερμης για τα τρία είδη ανιόντων ήταν οι εξής: 11mmol/kg ή 0.57mg/g για τα Br^-, 16mmol/kg ή 0.83mg/g για τα Cl^- και 28mmol/kg ή 1.45mg/g για τα HSO_4^-. Το τελικό συμπέρασμα της εργασίας αυτής είναι ότι τα counterions επηρεάζουν σημαντικά τόσο τη ρόφηση του HDTMA στην επιφάνεια του ορυκτού όσο και των χρωμικών στη διπλοστοιβάδα.

Την ίδια επίσης χρονική περίοδο, οι Sullivan et al. [66] πραγματοποιούν μία προσπάθεια ερμηνείας των δομικών χαρακτηριστικών της διπλοστοιβάδας σε διάφορα επίπεδα φόρτισης του κλινοπτιλόλιθου με την οργανική ουσία HDTMA-Br. Καταρχάς, διατυπώνουν ότι η δομή της διπλοστοιβάδας δημιουργείται στο οργανικό διάλυμα και χωρίς την παρουσία ορυκτού και μάλιστα σε αυτήν την περίπτωση καταλαμβάνει

μικρότερο όγκο. Επίσης, συμπεραίνεται ότι τα οργανικά μόρια κατά τη σύνδεσή τους στο ορυκτό αυξάνουν την αταξία τους και μειώνουν τη διασύνδεση των ανθρακικών αλυσίδων (tail groups) σε σχέση με την παρουσία τους στο διάλυμα. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στην τραχύτητα που παρουσιάζει η επιφάνεια του ορυκτού. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της επιφανειοδραστικής ουσίας, ανεξάρτητα αν σχηματίζεται monolayer ή bilayer, τα συνδεδεμένα οργανικά μόρια στην επιφάνεια του ορυκτού επιδεικνύουν πιο συγκροτημένη δόμηση.

Οι Li and Bowman το 2001 [26], εξέτασαν τη δέσμευση των νιτρικών, των αρσενικών και των χρωμικών με χρήση τροποποιημένου καολινίτη με HDTMA-Br. Η παρούσα πειραματική διαδικασία έδειξε ότι ο τροποποιημένος καολινίτης με συγκέντρωση HDTMA-Br ίση με 200% της ECEC του, δύναται να αποτελέσει ένα αξιόλογο προσροφητικό μέσο για αυτά τα τρία είδη ανιόντων. Η μεγιστοποίηση της ρόφησης των χρωμικών παρατηρήθηκε σε τιμή pH ίση με 3, ενώ σε υψηλά pH ή ιοντική ισχύ η ρόφησή τους μειώνεται λόγω της ανταγωνιστικότητάς τους κυρίως με τα υδροξείλια (OH^-) που εμφανίζονται στο διάλυμα. Η ρόφηση και των τριών ανιόντων περιγράφηκε με μεγάλη ακρίβεια από την ισόθερμο του Langmuir, με τη μέγιστη ικανότητα προσρόφησης για τα χρωμικά να ισούται με 13mmol/kg ή 0,67mg/g. Τέλος, προτείνουν ότι το εν λόγω τροποποιημένο υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αντιδραστήρες διαλλείποντος έργου, σε συστήματα ροής (π.χ. στήλες) και σε ενεργούς υδροπερατούς φραγμούς (permeable reactive barriers-PRBs) (βλέπε παράγραφο 3.4.6.), ως αποδοτικό και φθηνότερο εναλλακτικό ροφητικό μέσο από τις εναλλακτικές ρητίνες.

Οι Krishna et al. το 2001 [30], μελέτησαν την προσρόφηση των χρωμικών στον τροποποιημένο καολινίτη και μπεντονίτη με HDTMA-Br. Η συγκέντρωση της οργανικής ουσίας στο διάλυμα τροποποίησης ήταν μεγαλύτερη της κρίσιμης συγκέντρωσης των μικυλίων (CMC) και κατά συνέπεια η διαμόρφωση των οργανικών μορίων ήταν σε διπλοστοιβάδες (bilayers). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέγιστη προσρόφηση χρωμικών πραγματοποιήθηκε σε τιμή pH=1 και ότι είχε ανάλογη σχέση με την ποσότητα της οργανικής ουσίας που είχε ροφηθεί στο ορυκτό. Η ρόφηση των χρωμικών περιγράφηκε ικανοποιητικά από την ισόθερμο του Langmuir και οι αντίστοιχες μέγιστες ικανότητες προσρόφησης βρέθηκαν ίσες με 1.56 και 41.33, για τον καολινίτη και τον μπεντονίτη αντίστοιχα. Επίσης, μελετήθηκε και η διάχυσή τους στο εσωτερικό των πόρων του ορυκτού. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η παρατήρηση ότι η προσρόφηση αμίνης πραγματοποιείται μεταξύ των στρωμάτων του μπεντονίτη, κάτι που επιβεβαιώνεται από την αύξηση των βασικών διαστημάτων d_{001} των πόρων του.

Οι Zhiaci et al. (2004) [83], μελέτησαν την προσρόφηση των χρωμικών με διάφορα είδη φυσικών και συνθετικών ζεολίθων, τροποποιημένων με τις οργανικές ουσίες HDTMA-Br και CPB (*n*-cetylpyridinium bromide). Η εργασία καταρχάς αναφέρει ότι η δέσμευση των οργανικών μορίων σε κάθε είδος ζεολίθου πραγματοποιείται στην εξωτερική επιφάνειά τους, διότι οι διαστάσεις των καναλιών τους δεν επιτρέπουν την είσοδο σε τέτοιου είδους μακρομόρια. Επιπλέον, η ικανότητα ρόφησης των δύο ουσιών από τα ορυκτά βρέθηκε ανάλογη της εξωτερικής τους εναλλακτικής ικανότητας σε κατιόντα (ECEC). Οι μέγιστες τιμές ρόφησης σε κάθε περίπτωση ήταν μεγαλύτερες από το διπλάσιο της ECEC (200% ECEC), γεγονός που υποδηλώνει το σχηματισμό

διπλοστοιβάδας (bilayer) ή και συσσωμάτωμα hemimicelles στρωμάτων. Η υψηλότερη ικανότητα ρόφησης του CPB βρέθηκε για το δείγμα ζεολίθου με τη μεγαλύτερη ECEC και ήταν ίση με 641mmol/kg σύμφωνα με τα δεδομένα της ισόθερμης του Langmuir. Εφαρμογή της ισόθερμης για αντίστοιχη τροποποίηση με το HDTMA-Br δεν πραγματοποιήθηκε. Σχετικά με τη διαδικασία δέσμευσης των χρωμικών, υψηλότερη προσρόφησή τους παρατηρήθηκε από τα δείγματα με το μεγαλύτερο λόγο SiO_2 / Al_2O_3 και κατά συνέπεια με την υψηλότερη ECEC. Σε όλες τις περιπτώσεις τα πειραματικά δεδομένα ήταν σε συμφωνία με την εξίσωση ισόθερμης του Langmuir και η δέσμευση των χρωμικών ήταν μεγαλύτερη όταν η οργανική ουσία τροποποίησης ήταν το CPB. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης που σημειώθηκε από τα δεδομένα της ισόθερμης για φυσικό δείγμα ζεολίθου ήταν ίση με 21.43 mmol/kg (1.11mg/g) στην περίπτωση του CPB και 16.65 mmol/kg (0.87) στην περίπτωση του HDTMA-Br. Η ισόθερμος Langmuir σχετικά με τη διεργασία απομάκρυνσης χρωμικών με τον συνθετικό ζεόλιθο MCM-41, ο οποίος κατασκευάστηκε με επίστρωμα οργανικής ουσίας HDTMA-Br και κατείχε έναν κατά πολύ μεγαλύτερο λόγο SiO_2 / Al_2O_3 καθώς και ECEC από τους αντίστοιχους φυσικούς, έδειξε τη μεγαλύτερη ικανότητα, ίση με 85.76 mmol/kg (4.46 mg/g).

Οι Majdan et al. (2005) [27], εξέτασαν διεξοδικά τους μηχανισμούς δέσμευσης των χρωμικών στον τροποποιημένο μπεντονίτη με HDTMA-Br. Αρχικά, μέσω ιστογράμματος του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), παρατήρησαν ότι ο γραμμομοριακός λόγος $HDTMA / Cr(VI)$, για την πλειοψηφία των σημείων της επιφάνειας του μπεντονίτη, ήταν 1/2. Επίσης, υπολογίζοντας τους λόγους των συγκεντρώσεων των μεταλλικών στοιχείων που αποτελούν το πλέγμα του μπεντονίτη, απόδειξαν ότι έπειτα από την τροποποίησή του με HDTMA η αργιλοπυριτική του βάση διατηρεί τη σκελετική χημική του σύνθεση. Στη συνέχεια, μέσω της ανάλυσης SWAXS, αποκαλύφθηκε, όπως και σε αντίστοιχες ερευνητικές εργασίες που ήδη αναφέρθηκαν παραπάνω, ότι η οργανική ουσία εισχωρεί στο εσωτερικό των στρωμάτων του ορυκτού. Άμεση συνέπεια αυτού του φαινομένου είναι η εισχώρηση και των χρωμικών ανιόντων στο εσωτερικό του ορυκτού, λόγω της διαδικασίας του μηχανισμού πρόσληψής τους στο περιγραφόμενο μοντέλο. Η είσοδος αυτή των οργανικών μορίων και μετέπειτα και των χρωμικών, προκαλούν διαδοχική διεύρυνση του ενδοστρωματικού διαστήματος. Επίσης, βάσει των πληροφοριών που αντλούν από την παρούσα ανάλυση, απεικονίζουν για πρώτη φορά τις πιθανές διευθετήσεις τόσο των οργανικών όσο και των χρωμικών μορίων στα εσωτερικά στρώματα του μπεντονίτη για πρώτη φορά.

3.7 Απομάκρυνση Cr(VI) με φυσικά ορυκτά τροποποιημένα με Fe(II) και Fe^0

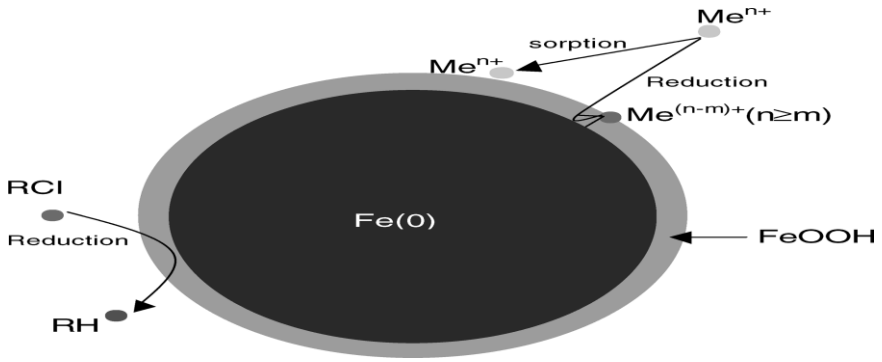
3.7.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες ο σίδηρος μηδενικού σθένους (zero valent iron-ZVI ή Fe^0) δύναται να αποτελέσει μία αποτελεσματική μέθοδο αντιμετώπισης του προβλήματος της ρύπανσης των επιφανειακών (surface water) και υπόγειων υδάτων (groundwater) από μίας ευρείας κλίμακας ρυπαντές, όπως οργανικές ενώσεις και ιόντα μετάλλων [117-120]. Αναλυτικότερα, η παρούσα τεχνολογία έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς στην αναγωγή χλωριωμένων μεθανίων (chlorinated methanes) [127], αιθανίων (ethanes) [126], βενζενίων (benzenes), χλωριωμένου και πολυχλωριωμένου διφαινυλίου

(chlorinated and polychlorinated biphenyl) [121,129], νιτροβενζενίου (nitrobenzene) [122,130,132] και σε πληθώρα άλλων οργανικών ρυπαντών, όπως αναγράφονται στον Πίνακα 3.2. Η αναγωγή των αναφερθέντων ενώσεων αποσκοπεί στον μετασχηματισμό τους σε ηπιότερους και λιγότερο βλαβερούς για το περιβάλλον υδρογονάνθρακες.

Χάρη στο υποκολλοειδές τους μέγεθος (subcolloidal size) και στις μοναδικές μοριακές και/ή ατομικές τους δομές, πολλά νανοϋλικά (nanomaterials) έχει αποδειχθεί ότι κατέχουν εξαίρετες μηχανικές, μαγνητικές, οπτικές, ηλεκτρονικές, καταλυτικές και χημικές ιδιότητες. Έτσι, βρίσκουν εφαρμογή στη μηχανική, στην ενέργεια, στην οπτική, στην ηλεκτρονική, στη φαρμακευτική και την ιατρική διαγνωστική. Καθώς το μέγεθος των σωματιδίων ελαττώνεται (π.χ. από micro σε nano), η επιφάνεια που καταλαμβάνουν αυξάνεται. Τα δε άτομα αυτής της επιφάνειας τείνουν να έχουν περισσότερους ακόρεστους δεσμούς (unsatisfied bonds) με επακόλουθη υψηλότερη ενέργεια επιφανείας (surface energy). Λόγω αυτού τα άτομα της επιφανείας έχουν μία ισχυρότερη τάση να αλληλεπιδρούν, να προσροφούν και να αντιδρούν με άλλα άτομα ή μόρια έτσι ώστε να επιτευχθεί σταθεροποίηση επιφανείας. Έτσι, το εξαιρετικά υψηλό κλάσμα επιφάνεια προς όγκο που κατέχουν προσδίδει στην επιφάνειά τους εκπληκτική αποτελεσματικότητα [123]. Αναφέρεται μάλιστα ότι η εν λόγω αύξηση του κλάσματος αυτού έχει και κβαντομηχανικά αποτελέσματα [123,124].

Τα νανοϋλικά βρίσκουν ολοένα και αυξανόμενες περιβαλλοντικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, νανοϋλικά με αποδεδειγμένα υποσχόμενες προσροφητικές ιδιότητες και ιδιότητες αντίδρασης, χρησιμοποιούνται στην εξυγίανση των υδάτων και του αέρα, στη διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων και στη γενικότερη αποκατάσταση του περιβάλλοντος [123,125].



Σχήμα 3.2. *Απεικόνιση του μοντέλου κελύφους-πυρήνα των νανοσωματιδίων του σιδήρου (zero-valent iron nanoparticles). Ο πυρήνας αποτελείται κυρίως από σίδηρο μηδενικού σθένους (zero-valent iron) και παρέχει την αναγωγική ικανότητα σε αντιδράσεις με περιβαλλοντικούς μολυντές. Το κέλυφος αποτελείται κατά κύριο λόγο από προϊόντα οξείδωσης του σιδήρου (π.χ. οξείδια/υδροξείδια του σιδήρου) και παρέχει θέσεις για σχηματισμό χημικών συμπλόκων (π.χ. χημική ρόφηση) [123].*

Πίνακας 3.4: Συνήθεις οργανικοί ρυπαντές οι οποίοι δύνανται να μετασχηματισθούν με νανοσωματίδια σιδήρου (nanoscale iron particles)

1) Chlorinated methanes [127] -Carbon tetrachloride (CCl_4) -Chloroform ($CHCl_3$) -Dichloromethane (CH_2Cl_2) -Chloromethane (CH_3Cl) 2) Chlorinated benzenes -Hexachlorobenzene (C_6Cl_6) -Pentachlorobenzene (C_6HCl_5) -Tetrachlorobenzenes ($C_6H_2Cl_4$) -Trichlorobenzenes ($C_6H_3Cl_3$) -Dichlorobenzenes ($C_6H_4Cl_2$) -Chlorobenzene (C_6H_5Cl) 3) Nitrobenzene $C_6H_5NO_2$ 4) Pesticides -DDT ($C_{14}H_9Cl_5$) -Lindane ($C_6H_6Cl_6$) 5) Organic dyes -Orange II ($C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$) -Chrysoidine ($C_{12}H_{13}ClN_4$) -Tropaeolin O ($C_{12}H_9N_2NaO_5S$) -Acid Orange -Acid Red 6)Heavy metal ions -Mercury (Hg^{2+}) -Nickel (Ni^{2+}) -Silver (Ag^{+}) -Cadmium (Cd^{2+})	7) Trihalomethanes -Bromoform ($CHBr_3$) -Dibromochloromethane ($CHBr_2Cl$) -Dichlorobromomethane ($CHBrCl_2$) 8) Chlorinated ethanes [126] -Hexachloroethane -pentachloroethane -1,1,2,2-tetrachloroethane -1,1,1,2-tetrachloroethane -1,1,2-trichloroethane -1,1,1-trichloroethane -1,2-dichloroethane -1,1-dichloroethane 9) Chlorinated ethenes -Tetrachloroethene (C_2Cl_4) -Trichloroethene (C_2HCl_3) -*cis*-Dichloroethene ($C_2H_2Cl_2$) -*trans*-Dichloroethene ($C_2H_2Cl_2$) -1,1-Dichloroethene ($C_2H_2Cl_2$) -Vinyl chloride (C_2H_3Cl) 10) Other polychlorinated hydrocarbons -PCBs -Dioxins -Pentachlorophenol (C_6HCl_5O) 11) Other organic contaminants -N-nitrosodimethylamine(NDMA) ($C_4H_{10}N_2O$) -TNT ($C_7H_5N_3O_6$) 12) Inorganic anions -Dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) -Arsenic (AsO_4^{3-}) -Perchlorate (ClO_4^{-}) -Nitrate (NO_3^{-}) 13) Radionuclides -Hexavalent uranium (UO_2^{2+}) 14) Chlorinated phenols [131]

Πηγή: [121,122,125]

3.7.2 *Προϋποθέσεις και τάση οξειδοαναγωγής Fe^0/Cr(VI)*

Τα μέταλλα στη μηδενική βαθμίδα σθένους τους (zero-valence-state), όπως ο μεταλλικός σίδηρος (Fe^0), δύνανται να χρησιμοποιηθούν ως δότες ηλεκτρονίων έτσι ώστε να ανάγουν άλλα μέταλλα, με την διαδικασία της οξειδοαναγωγής, σε καταστάσεις σθένους οι οποίες παρουσιάζουν μικρότερη διαλυτότητα στο νερό [140,141]. Ο μεταλλικός σίδηρος αποτελεί ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο, σύμφωνα με τα αρνητικά πρότυπα δυναμικά[7] των ζευγών Fe^{2+}/Fe^0 [133,142] και Fe^{3+}/Fe^0 [133]:

$$Fe^0{}_{(s)} \Leftrightarrow Fe^{2+}{}_{(aq)} + 2e^-, \quad E^0 = -0.44V \qquad (3.1)$$

$$Fe^0{}_{(s)} \Leftrightarrow Fe^{3+}{}_{(aq)} + 3e^-, \quad E^0 = -0.04V \qquad (3.2)$$

Εκτός από το χαμηλό δυναμικό του ζεύγους Fe^{2+}/Fe^0, η καταλληλότητα των κραμάτων με βάση τον μεταλλικό σίδηρο ως προς την αναγωγή του Cr(VI), καθορίζεται και από την ιδιότητα που χαρακτηρίζει κάποια προϊόντα της διάβρωσης του σιδήρου, όπως η πράσινη σκουριά (green rust), ο μαγνητίτης (magnetite), ο σιδερίτης (siderite) ή ακόμα και σουλφίδια του σιδήρου (ferrous sulphides), να είναι μη-κολλώδη και πορώδη. Αυτά τα προϊόντα της διάβρωσης του σιδήρου είναι επίσης υπεύθυνα και για την ολοκλήρωση της οξείδωσης του σιδήρου από Fe^0 σε Fe^{2+} και κατά συνέπεια συμβάλλουν στην αναγωγή του Cr(VI) [134,135]. Όταν λοιπόν ο μεταλλικός σίδηρος εμβαπτίζεται σε υδατικά διαλύματα εξελίσσεται μία ηλεκτροχημική διάβρωση, σύμφωνα με την οποία δίδονται ηλεκτρόνια από τον σίδηρο και τα οποία λαμβάνονται από τα οξειδωτικά μέσα (π.χ. Cr(VI)). Συγκεκριμένα, κατά την οξείδωση του σιδήρου, με διαδικασίες διάβρωσης, απ'τη μορφή Fe^0 στις μορφές Fe^{2+} και Fe^{3+}, δύο ή τρία αντιστοίχως ηλεκτρόνια ελευθερώνονται από τον σίδηρο [136]. Άμεσο αποτέλεσμα παράλληλο με την οξείδωση του σιδήρου, κατά την οποία προκύπτει σχηματισμός Fe^{2+} και Fe^{3+} διαλυτών κατιόντων, είναι η αναγωγή των οξειδωτικών μέσων (π.χ. Cr^{6+} σε Cr^{3+}) [137].

Οι μορφές $HCrO_4^-$ και $Cr_2O_7^{2-}$ του εξασθενούς χρωμίου, οι οποίες επικρατούν σε υδατικά διαλύματα με pH<6□6.5 [16,138,139,144], συμπεριφέρονται ως ισχυρά οξειδωτικά μέσα [141]. Αντιθέτως, η μορφή CrO_4^{2-} εμφανίζεται σε pH>6□6.5 και συμπεριφέρεται ως ήπιο οξειδωτικό μέσο [133]. Κατά συνέπεια, σε υψηλές τιμές pH η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθένες καθίσταται δύσκολη έως ελάχιστη. Τα άνωθι συμπεράσματα προκύπτουν από τα πρότυπα δυναμικά των αντίστοιχων οξειδοαναγωγικών συστημάτων [141,145,146]:

$$Cr^{3+} + 4H_2O \Leftrightarrow HCrO_4^- + 7H^+ + 3e^-, \quad E^0 = 1.35V \qquad (3.3)$$

$$2Cr^{3+} + 7H_2O \Leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-, \quad E^0 = 1.33V \qquad (3.4)$$

[7] Γενικά, όσο θετικότερο είναι το πρότυπο δυναμικό, τόσο πιο ισχυρό οξειδωτικό μέσο αποτελεί το αντίστοιχο οξειδοαναγωγικό σύστημα και όσο αρνητικότερο είναι το πρότυπο δυναμικό, τόσο πιο ισχυρό αναγωγικό μέσο είναι το σύστημα [199].

$$Cr(OH)_3 + 5HO^- \Leftrightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \ , \ \ E^0 = -0.12V \qquad (3.5)$$

Η επίτευξη της αναγωγής του χρωμίου από εξασθενές Cr(VI) σε τρισθενές Cr(III) μπορεί να χαρακτηρισθεί ως μία διαδικασία ευεργετική για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, από την άποψη ότι ένα πιο κινητικό και τοξικό είδος χρωμίου με μεγαλύτερη διαλυτότητα, μετατρέπεται σε μία άλλη μορφή λιγότερο ευκίνητη και τοξική με παράλληλη μικρότερη διαλυτότητα στο νερό. Η κινητικότητα (mobility) του εξασθενούς χρωμίου δεν περιορίζεται στο υδατικό περιβάλλον όπου τα ανιονικά του είδη παρουσιάζουν υψηλή διαλυτότητα αλλά σημειώνεται επίσης και στα εδάφη, κυρίως λόγω της ασθενής ρόφησής του από την ανόργανη ύλη (141,147,148,149].

3.7.3 Είδη και μορφές του ZVI που χρησιμοποιείται προς αναγωγή του Cr(VI)

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται δύο τρόποι δημιουργίας μεταλλικού σιδήρου μηδενικού σθένους ZVI (Fe^0), ο εμπορικός και ο εργαστηριακός.

Στο εμπόριο είναι δυνατόν να κατασκευασθούν είτε κράματα με βάση τον ZVI (ZVI-based alloys) είτε αντιδραστήρια βαθμού ZVI (reagent grade ZVI). Τα κράματα με βάση τον ZVI προετοιμάζονται από υπολείμματα παραγωγής σιδήρου (scrap iron), από ελατό χυτοσίδηρο (ductile cast iron) ή από χάβυλα έπειτα από άλεση, κοσκίνιση και σκλήρυνση υπό συνθήκες οξείδωσης. Το υλικό που προκύπτει έχει συνήθως ένα εξωτερικό στρώμα οξειδίων του σιδήρου [135,150]. Τα αντιδραστήρια βαθμού ZVI που διατίθενται στο εμπόριο, συνήθως προετοιμάζονται ηλεκτρολυτική καταβύθιση, άλεση, κοσκίνιση και ενδεχομένως σκλήρυνση υπό συνθήκες αναγωγής. Το προκύπτον υλικό κατέχει μία λαμπερή μεταλλική επιφάνεια [150]. Συνολικά, τις δύο προηγούμενες δεκαετίες, έχουν πραγματοποιηθεί πολυάριθμες ερευνητικές εργαστηριακές εργασίες αναγωγής του Cr(VI) ή και in situ εφαρμογή αυτών, με κράματα αλλά και αντιδραστήρια του ZVI τα οποία διατίθενται στο εμπόριο [141].

Πολυάριθμες εργασίες σχετικές με την αναγωγή του Cr(VI) έχουν έρθει εις πέρας χρησιμοποιώντας ZVI εργαστηριακά κατασκευασμένο αντί για εμπορικής παραγωγής. Η εργαστηριακή προετοιμασία του ZVI πραγματοποιείται κυρίως με τη μέθοδο αναγωγής του borohydride (BRM), η οποία συντελεί στην αναγωγή του δισθενούς (Fe^{2+}-ferrous) [151] ή τρισθενούς (Fe^{3+}-ferric) [152] σιδήρου σε Fe^0 σύμφωνα με τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$Fe(H_2O)_6{}^{2+}{}_{(aq)} + 2BH_4{}^-{}_{(aq)} \rightarrow Fe^0{}_{(s)} \downarrow + 2B(OH)_{3(aq)} + 7H_{2(g)} \uparrow \qquad (3.6)$$

$$4Fe^{3+}{}_{(aq)} + 3BH_4{}^-{}_{(aq)} + 9H_2O_{(l)} \rightarrow 4Fe^0{}_{(s)} \downarrow + 3H_2BO_3{}^-{}_{(aq)} + 12H^+{}_{(aq)} + 6H_{2(g)} \uparrow \qquad (3.7)$$

Οι Lee et al. 2006 [153], αναφέρουν την εξίσωση της αναγωγής του Fe^{2+} ελάχιστα διαφοροποιημένη:

$$Fe^{2+} + 2BH_4{}^- + 6H_2O \rightarrow Fe^0 + 2B(OH)_3 + 7H_2 \qquad (3.8)$$

Ο σίδηρος Fe^0 που παράγεται από την προαναφερθείσα μέθοδο, έχει συνήθως διαστάσεις διαμέτρου κόκκων της τάξεως των μικρόμετρων (μZVI) ή των νανόμετρων (nZVI). Οι διαστάσεις της επιφάνειά του κυμαίνονται σε 20-40 m^2/g γεγονός που τον καθιστά 10-1000 φορές περισσότερο αποδοτικό και ενεργοποιημένο συγκριτικά με τον κοκκώδη ZVI [154].
Παρ'όλη όμως την υψηλή ενεργοποίηση που προσφέρει η παρούσα μέθοδος BRM ειδικά στην προετοιμασία του nZVI, η ευρεία εφαρμογή της (π.χ. σε PRBs) είναι περιορισμένης κλίμακας για δύο κύριους λόγους. Πρώτον, λόγω των μεγάλων ποσοτήτων παραγωγής αέριου υδρογόνου κατά την αντίδραση και δεύτερον λόγω του υψηλού κόστους των αντιδραστηρίων [155]. Στην περίπτωση όμως όπου ο ZVI έχει προετοιμαστεί παρουσία κάποιου μέσου-επιστρώματος (template), όπως κάποιου αργιλοπυριτικού ορυκτού (π.χ. ζεόλιθος), προβλέπεται ότι το κόστος της παραγωγής του υλικού (Fe^0-loaded zeolite) θα αντισταθμιστεί στο σύνολο της εφαρμογής του (π.χ. PRB). Οι λόγοι που τεκμηριώνουν την άποψη αυτή είναι η μείωση του συνολικού κόστους κατασκευής και της πολυπλοκότητας της διαδικασίας λόγω της ομογενοποίησης του υλικού και της δυνατότητας της συνδυαστικής δράσης του σε ανιόντα (π.χ. Cr(VI)) και κατιόντα (π.χ. Pb^{2+}, Cd^{2+}) βαρέων μετάλλων που αυτό παρέχει [153,156]. Ειδικότερα, η ομογενοποίηση του υλικού που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε μία εγκατάσταση PRB, εξασφαλίζει τον μη διαχωρισμό των επιμέρους υλικών του μείγματος (π.χ. ZVI και ζεολίθου), γεγονός που υπό άλλες συνθήκες θα ήταν αναμφίβολο λόγω της μεγάλης διαφοράς πυκνότητας που έχουν μεταξύ τους. Η εν λόγω ομογενοποίηση μπορεί να επιτευχθεί με προετοιμασία Fe^0-loaded zeolite [153] ή με σχηματισμό πελλέτας (pellet) η οποία εκτός των άλλων βοηθά στη συντήρηση των επιθυμητών υδραυλικών ιδιοτήτων του υλικού [157].

Εργαστηριακή εφαρμογή επίσης προς παραγωγή Fe^0 (ZVI) βρίσκει η ανθρακοθερμική μέθοδος αναγωγής (carbothermal reduction method-CRM), η οποία θεωρείται απλούστερη και πιο φθηνή από την BRM. Η μέθοδος αυτή συνοψίζει στην αντίδραση των αλάτων των Fe(II) και Fe(III) με την αιθάλη (carbon black) στους 600-800^{0}C [155]. Βεβαίως σε αυτή τη μέθοδο λόγω των απαιτήσεων για υψηλές θερμοκρασίες έχουμε μεγάλη δαπάνη ενέργειας. Επιπλέον, έπειτα από μελέτη των αποτελεσμάτων της εφαρμογής της παρούσας μεθόδου στην αναγωγή των χρωμικών σε Cr(III), φαίνεται ότι δεν ταυτίζεται με υψηλές αποδόσεις και επίσης είναι αξιοσημείωτα χρονοβόρα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι μία αναλογία moles Fe/Cr (C-Fe^0) ίση με 10:3 είναι ικανή να αναγάγει χρωμικά συγκέντρωσης μόλις 10ppm σε ένα διάστημα τριών ημερών!

3.7.4 Ανάλυση μηχανισμού αναγωγής Cr(VI) με Fe^0

Ο γενικός προτεινόμενος μηχανισμός για την απομάκρυνση των χρωμικών περιλαμβάνει δύο γενικά στάδια: 1^{ον}) την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε τρισθενές Cr(III) και 2^{ον}) την επακόλουθη ιζηματοποίηση του Cr(III) και του Fe(III) με τη μορφή υδροξειδίων του καθενός ή μείγμα υδροξειδίων Cr(III)/Fe(III) αυτών [137,153,158-164]. Η ισχύς του προαναφερόμενου μηχανισμού έχει επικυρωθεί με φασματοσκοπικές αναλύσεις, όπως XRD, SEM, XPS, XANES, EXAFS κλπ. Ως επί των πλείστων, ο ρυθμός της αναγωγής των χρωμικών είναι αρκετά γρήγορος [143,162,165] και ανάλογος με τη συγκέντρωση του Fe^0 [165,166], ενώ παρουσιάζεται πιο αργός σε μεγαλύτερες τιμές του pH [143] αλλά και πιο ταχύς σε μικρότερες τιμές pH [136,167-169]. Το

γεγονός αυτό όμως δεν συνεπάγεται και υψηλότερο ποσοστό δέσμευσης των χρωμικών σε όξινες συνθήκες. Τουναντίον, στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών ελαττώνεται σε ισχυρά όξινες συνθήκες (pH= 2) σε σχέση με λιγότερο όξινες (pH= 4.7) [153]. Στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγουν και οι Yoon et al. 2011, οι οποίοι αναφέρουν ότι σε pH 5 η κινητική της αναγωγής των χρωμικών με Fe^0 είχε μεγαλύτερη απόδοση σε σύγκριση με αντίστοιχη που πραγματοποιήθηκε στις ίδιες συνθήκες αλλά με μείωση του pH στην τιμή 4 [133]. Η αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης σε όξινα pH εξηγείται ως εξής: η αύξηση της διαθεσιμότητας των πρωτονίων, τα οποία λειτουργούν ως αποδέκτες ηλεκτρονίων, συνεπάγεται την αύξηση της μεταφοράς των ηλεκτρονίων εντός του μετάλλου. Το γεγονός αυτό με τη σειρά του έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού οξείδωσης του σιδήρου από Fe^0 σε Fe^{2+} και Fe^{3+} αντίστοιχα και κατά συνέπεια και της αναγωγής του χρωμίου από Cr^{6+} σε Cr^{3+} [136]. Επίσης, το φαινόμενο της ελαττωμένης απομάκρυνσης χρωμικών, ή ακριβέστερα της μειωμένης αναγωγής του από εξασθενές σε τρισθενές, εξηγείται από τους Gheju et al. (2008) [141] και τους Djoudi et al. (2007) [170], οι οποίοι αναφέρουν ότι ενώ σε pH>2.5 τα χρωμικά ανιόντα αποτελούν τους κυρίαρχους αποδέκτες ηλεκτρονίων, σε pH<2.5 ο ρόλος αυτός καταλαμβάνεται από τα κατιόντα υδρογόνου H^+, τα οποία πλέον ευθύνονται για την διάβρωση του σιδήρου Fe^0. Κατά συνέπεια, σε αυτήν την περίπτωση το εξασθενές χρώμιο δεν ανάγεται επαρκώς σε τρισθενές. Μία επίσης σημαντική παρατήρηση που αναφέρεται σε συνθήκες pH<2.5 έπειτα από πείραμα εκρόφησης με KCl σε ZVI-zeolite, είναι η ενδεχόμενη ιοντοεναλλαγή του τρισθενούς χρωμίου, το οποίο και προέκυψε από την όποια πραγματοποιηθείσα αναγωγή του εξασθενούς, με το ορυκτό. Η διαδικασία αυτή ενδέχεται να εξελίσσεται παράλληλα με την καταβύθιση των υδροξειδίων του Cr(III) [153].

Σχετικά με την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με ZVI έχουν προταθεί αρκετοί επιμέρους μηχανισμοί-μονοπάτια. Ο πρώτος μηχανισμός (ετερογενής ή άμεση αναγωγή του Cr^{6+}) περιλαμβάνει την άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του ZVI στα χρωμικά, σύμφωνα με την εξίσωση (141,171-173]:

$$2HCrO_4^-{}_{(aq)} + 3Fe^0{}_{(s)} + 14H^+{}_{(aq)} \rightarrow 3Fe^{2+}{}_{(aq)} + 2Cr^{3+}{}_{(aq)} + 8H_2O_{(l)} \qquad (3.9)$$

Ειδικότερα, τα βήματα που προτείνονται για αυτόν τον μηχανισμό είναι τα εξής [159,173-176]: (1) διάχυση του Cr(VI) από το υπόλοιπο διάλυμα στην επιφάνεια του ZVI διαμέσω του οριακού στρώματος του Nernst, (2) προσρόφηση του Cr(VI) πάνω στην επιφάνεια του ZVI η οποία ακόμη δεν έχει αντιδράσει, (3) αναγωγή του Cr(VI) στην επιφάνεια του ZVI με επακόλουθο σχηματισμό και καθίζηση απλών ή μεικτών υδροξειδίων Fe(III)-Cr(III), (4) εν μέρει εκρόφηση κάποιων προϊόντων αναγωγής από την επιφάνεια και (5) μεταφορά των εν λόγω εκροφημένων προϊόντων αναγωγής στο κύριο σώμα του διαλύματος. Ο δεύτερος προτεινόμενος μηχανισμός (ομογενής ή έμμεσος αναγωγή του Cr^{6+}) περιλαμβάνει την αναγωγή του Cr^{6+}, από τα κατιόντα σιδήρου Fe^{2+} τα οποία σχηματίστηκαν μέσω της άνωθι εξίσωσης, μέσω της ακόλουθης σχέσης [141,171-173,177] :

$$HCrO_4^-{}_{(aq)} + 3Fe^{2+}{}_{(aq)} + 7H^+{}_{(aq)} \rightarrow 3Fe^{3+}{}_{(aq)} + Cr^{3+}{}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)} \qquad (3.10)$$

Ο μηχανισμός αυτός έχει ισχύ και στην περίπτωση όπου τα κατιόντα δισθενούς σιδήρου Fe^{2+} προέκυψαν από διάλυση του άλατος $FeCl_2$ σε νερό και όχι από τον ετερογενή μηχανισμό. Οι Kiser and Manning (2010) [178]

Η συνολική αντίδραση της άμεσης και έμμεσης αναγωγής του Cr(VI) από τον ZVI είναι η ακόλουθη [141]:

$$HCrO_4^-{}_{(aq)} + Fe^0{}_{(s)} + 7H^+{}_{(aq)} \rightarrow Fe^{3+}{}_{(aq)} + Cr^{3+}{}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)} \qquad (3.11)$$

Οι Blowes et al. 1997 [162], αναφέρουν και το ενδεχόμενο της αναγωγής ορισμένων κατιόντων του τρισθενούς σιδήρου που ελευθερώνονται από την προηγούμενη εξίσωση κατά τη διάρκεια της αναγωγής των χρωμικών ανιόντων. Επίσης, η παρούσα διαδικασία δύναται να είναι και θερμοδυναμικά ευνοϊκή όπως προκύπτει από την πρότυπη ενέργεια [177,179]:

$$Fe^0{}_{(s)} + 2Fe^{3+}{}_{(aq)} \rightarrow 3Fe^{2+}{}_{(aq)}, \qquad \Delta E^0 = 1.21V \qquad (3.12)$$

Αρκετοί ερευνητές αναφέρουν και άλλον έναν τρίτο μηχανισμό-μονοπάτι έμμεσης αναγωγής του Cr(VI) με μοριακό [135,140,173,180] ή ατομικό ενεργό υδρογόνο [135,181] το οποίο εμφανίζεται ως προϊόν της διάβρωσης του σιδήρου:

$$1/3CrO_4^{2-} + 5/3H^+ + 1/2H_{(2)} \rightarrow 1/3Cr^{3+} + 4/3H_2O \qquad (3.13)$$

$$1/2Fe^0{}_{(s)} + H^+ \xrightarrow{slow} 1/2Fe^{2+}{}_{(s)} + H^* \qquad (3.14)$$

$$3H^* + Cr(VI) \xrightarrow{fast} Cr^{3+} + 3H^+ \qquad (3.15)$$

Η τεχνολογία της αναγωγής οξειδωτικών μέσων όπως τα χρωμικά μέσω του ισχυρού αναγωγικού μέσου Fe^0, πραγματοποιείται ευρύτατα στη βιβλιογραφία δίχως την παρουσία κάποιου πρόσθετου στερεού υλικού [165]. Παρόλα αυτά υπάρχει και η δυνατότητα της ενσωμάτωσης στην εφαρμογή της παρούσας τεχνολογίας κάποιου κατάλληλου στερεού μέσου-επιστρώματος (template), όπως ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας (granular activated carbon) [182] και διάφορα φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως ο ζεόλιθος [153,156], ο παλυγορσκίτης-ατταπουλγίτης [183] και ο μπεντονίτης [184-186]. Ο σκοπός της ενδεχόμενης αυτής ενσωμάτωσης είναι η επίτευξη ταυτόχρονης αναγωγής του οξειδωτικού μέσου και προσρόφησής του στην επιφάνεια του πρόσθετου στερεού μέσου [122,153]. Στην περίπτωση όπου το μέσο είναι κάποιο ορυκτό, όπως ζεόλιθος, τα οφέλη από την εφαρμογή αυτής της συνδυαστικής τεχνολογίας είναι ποικίλα. Καταρχάς, ο υπολογισμός της ικανότητας εναλλαγής κατιόντων (CEC)[8] αλλά και η μέτρηση της επιφάνειας του ζεολίθου με τη μέθοδο BET[9], πριν (φυσικός) και μετά τη μετατροπή του (Fe-loaded zeolite), κατέληξαν ότι υπάρχουν ελάχιστες διαφορές. Άμεση ένδειξη αυτής της παρατήρησης είναι το ότι η μορφή σιδήρου (Fe^0) που εμφανίστηκε κατά κύριο λόγο στην επιφάνεια του ζεολίθου, δεν προκάλεσε σημαντική έμφραξη (block) ή καταστροφή της διόδου προς τα κανάλια και τους πόρους του

[8] CEC= cation exchange capacity
[9] BET= Brunauer, Emmett and Teller, 1938.

ορυκτού (pore channel) ούτως ώστε να περιοριστεί η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων η οποία αποτελεί επίσης φυσική και θεμελιώδη ιδιότητα της οικογένειας των ζεολίθων. Η σπουδαιότητα και το μεγάλο πλεονέκτημα αυτής της συνδυαστικής τεχνολογίας είναι η ταυτόχρονη δράση των ZVI-zeolites σε ύδατα τα οποία περιέχουν εκτός από χρωμικά ανιόντα και οποιοδήποτε άλλο βαρύ μέταλλο[10] το οποίο απαντάται στη φύση με τη μορφή κατιόντος. Ως καινοτόμος ιδέα έχει προταθεί η εφαρμογή αυτού του τύπου τεχνολογίας και σε ενεργά υδροπερατά φράγματα (permeable reactive barriers-PRBs), εμφανίζοντας εμφανή και αξιόλογα προταιρήματα τα οποία περιγράφονται αναλυτικά στην προηγούμενη παράγραφο [153]. Ένα ακόμη ιδιαίτερο προτέρημα των αργιλοπυριτικών ορυκτών κατά τη συμμετοχή τους στην παρούσα τεχνολογία, είναι η δράση τους ως προμηθευτές πρωτονίων έπειτα από διαλυτοποίησή τους σε υδάτινους αποδέκτες. Τα πρωτόνια που παράγονται λειτουργούν ως αποδέκτες ηλεκτρονίων με άμεσο επακόλουθο την αύξηση της μεταφοράς των ηλεκτρονίων εντός του μετάλλου. Το γεγονός αυτό συντελεί στην αύξηση του ρυθμού οξείδωσης του σιδήρου από Fe^0 σε Fe^{2+} και Fe^{3+} αντίστοιχα και κατά συνέπεια και της αναγωγής του χρωμίου από Cr^{6+} σε Cr^{3+}. Η εφαρμογή της διαδικασίας αυτής αξιολογείται ιδανική και στα ενεργά υδροπερατά φράγματα (PRBs) σε συγκεκριμένη βέβαια αναλογία ορυκτού/Fe^0 (w/w) ώστε να αποφευχθεί η έμφραξη [136]. Τέλος, ο ρόλος των φυσικών ορυκτών επεκτείνεται στην υλοποίηση μιας ακόμα συνδυαστικής εφαρμογής με ενισχυμένα πλεονεκτήματα ως προς την αποκατάσταση του περιβάλλοντος από ποικίλους ρυπαντές, οργανικούς ή ανόργανους. Μελέτες αρκετών ερευνητών αναφέρουν τη δυνατότητα του συνδυασμού της τεχνολογίας των οργανικά τροποποιημένων προσροφητών με αυτή του σιδήρου μηδενικού σθένους. Έτσι, διάφοροι προσροφητές αποκτούν τη δυνατότητα τροποποίησης με οργανικές τασιενεργές ενώσεις σε συνδυασμό με την οξειδοαναγωγική τάση που τους προσδίδει η ταυτόχρονη τροποποίησή τους με σωματίδια Fe^0. [157,185,186]. Αναφέρεται τέλος ότι η παρουσία του προσροφητή και της οργανικής επιφανειοδραστικής ουσίας στην παρούσα τεχνολογία, λειτουργεί βελτιωτικά στη δράση των σωματιδίων του σιδήρου λόγω μείωσης του μεγέθους τους, καθώς και της έκτασης των πιθανών συσσωματωμάτων μεταξύ τους [185,186].

3.7.5 Βιβλιογραφική ανασκόπηση δέσμευσης χρωμικών (Cr(VI)) με φυσικά ορυκτά τροποποιημένα με σίδηρο μηδενικού σθένους (Fe^0*-ZVI)*

Στην παράγραφο 3.7.4. αναφέρθηκαν οι λόγοι και τα πλεονεκτήματα της συνδυαστικής δράσης των Fe^0- τροποποιημένων υλικών. Παράλληλα με την πληθώρα ερευνητικών εργασιών, οι οποίες μελετούν την αντιμετώπιση του προβλήματος του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) με σωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους μέσω της αναγωγής του σε τρισθενές Cr(III), λιγότερες μεν αλλά αυξανόμενες είναι οι εργασίες που εξετάζουν την εφαρμογή της παρούσας τεχνολογίας παρουσία φυσικών αργιλοπυριτικών ορυκτών ως επίστρωμα.

Οι Lee et al. (2004) παρουσίασαν μία από τις πρώτες ερευνητικές εργασίες σχετικά με τη μελέτη της συνδυασμένης δράσης Fe^0 και ζεολίθου κοκκομετρίας τάξης μιλι-μέτρων (mm=10^{-3} m), ως προς την ικανότητα δέσμευσης χρωμικών ανιόντων και κατιόντων

[10] Τα σημαντικότερα βαρέα μέταλλα είναι ο Pb, Zn, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni (Mudhoo et al. 2012)

μολύβδου. Το νέο αυτό υλικό παρασκευάσθηκε σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, πραγματοποιήθηκε τροποποίηση της επιφάνειάς του με κατόντα σιδήρου (Fe^{2+}), έπειτα από ανάδευσή του με διάλυμα χλωριούχου σιδήρου ($FeCl_2$). Κατά το δεύτερο στάδιο, το παραχθέν υλικό του πρώτου σταδίου υποβλήθηκε σε αναγωγή των κατιόντων σιδήρου της επιφάνειάς του με διάλυμα τετραϋδροβορικού νατρίου, αποκτώντας την τελική του $Fe^0 - zeolite$ μορφή. Το τελικό υλικό βρέθηκε να παρουσιάζει ταυτοχρόνως ιδιότητες ρόφησης κατιόντων και αναγωγής ανιόντων. Η ανάλυση XRF έδειξε ότι το περιεχόμενου σιδήρου της τελικής μορφής αυξήθηκε κατά 1.8 φορές συγκριτικά με τον φυσικό ζεόλιθο πριν οποιαδήποτε διεργασία. Ως προς την πειραματική διαδικασία απομάκρυνσης των ιόντων Pb^{2+}, συγκέντρωσης 2-15mM (414.4-3108 mg L^{-1}), και Cr(VI), συγκέντρωσης 0.5mM (□ 52 mg L^{-1}), ο $Fe^0 - zeolite$ επέδειξε ικανότητα ρόφησης 90% και αναγωγής 100% (κάτω του ορίου ανίχνευσης) αντίστοιχα, εντός χρονικού διαστήματος 5 ωρών. Η απόδοση ρόφησης (ιοντοεναλλαγής) των κατιόντων μολύβδου είναι περίπου όμοια με εκείνη του φυσικού ζεόλιθου αρχικής μορφή, συμπεραίνοντας ότι έπειτα της τροποποίησης το ορυκτό δεν χάνει την ιοντοεναλλακτική του ικανότητα. Αντίθετα, για τη δέσμευση του Cr(VI) ευθύνεται αποκλειστικά και μόνο η διαδικασία της οξειδοαναγωγής, εφόσον ο φυσικός ζεόλιθος δεν επιδεικνύει ροφητικές ικανότητες ως προς τα χρωμικά. Τέλος, λόγω της συνδυαστικής αξιόλογης απόδοσης του νέου υλικού τόσο ως προς κατιόντα όσο και προς ανιόντα βαρέων μετάλλων, προτείνεται η χρήση του σε ενεργούς υδροπερατούς φραγμούς (permeable reactive barriers-PRBs).

Επίσης, οι ίδιοι ερευνητές (2006) παρουσίασαν μία παρόμοια εργασία συνδυασμένης δράσης Fe^0 και ζεόλιθου κοκκομετρίας τάξης mm, ως προς την ικανότητα δέσμευσης χρωμικών ανιόντων και κατιόντων καδμίου. Ο μηχανισμός δέσμευσης των κατιόντων καδμίου ήτανε η ιοντοεναλλαγή, λόγω των διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας και των πόρων του ορυκτού, ενώ του εξασθενούς χρωμίου η οξειδοαναγωγή του σε τρισθενές λόγω του σιδήρου μηδενικού σθένους. Σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία, το νεό αυτό υλικό επέδειξε αξιόλογες ικανότητες ταυτόχρονης ιοντοεναλλαγής κατιόντων και αναγωγής ανιόντων σε διάφορες συνθήκες pH και συγκεντρώσεων των ιόντων. Όταν το αρχικό pH του κοινού διαλύματος ιόντων καδμίου και χρωμικών ρυθμίστηκε στις τιμές 4.7 και 7.5 αντίστοιχα, παρατηρήθηκε ταχεία απομάκρυνση και των δύο ειδών από το διάλυμα σε επίπεδα χαμηλότερα από τα όρια ανίχνευσης. Ο απαιτούμενος χρόνος για το κάδμιο ήτανε 1 h, ενώ για τα χρωμικά 24 h. Αντίθετα, μετρήσιμες ποσότητες και των δύο ειδών παρέμειναν στο διάλυμα στην περίπτωση όπου το αρχικό pH ρυθμίστηκε ίσο με 2. Ο ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου έδειξε να ακολουθεί αντίθετη τάση από το αντίστοιχο ποσοστό σε σχέση με τη μεταβολή του pH. Έτσι, καθώς το αρχικό pH ρυθμιζόταν σε μικρότερες τιμές, ο ρυθμός παρουσίαζε σχετική αύξηση. Στη συνέχεια παρατηρήθηκε ότι η ικανότητα προσρόφησης των ιόντων καδμίου παρουσίασε μία σχετική μείωση παρουσία Cr(VI), λόγω της έμφραξης των πόρων της επιφάνειας του ορυκτού έπειτα την εμφάνιση των υδροξειδίων του Cr(III) και του Fe(III), ως προϊόντων οξειδοαναγωγής. Αντίθετα, τα ήδη προσροφημένα κατιόντα καδμίου έδειξαν να δρουν βοηθητικά για τη δέσμευση των χρωμικών, λόγω σχηματισμού αδιάλυτων αλάτων καδμίου-χρωμίου, τα οποία καταβυθίζονταν στην επιφάνεια του ορυκτού. Τέλος, η απομάκρυνση του Cr(VI) έδειξε να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης με τη μέγιστη ικανότητα προσρόφησης χρωμικών να κυμαίνεται στα 0.43 mg/g.

Οι Shi et al. (2011), μελέτησαν τη σύνθεση, τον χαρακτηρισμό και την κινητική του τροποποιημένου μπεντονίτη με νανοσωματίδια Fe^0 ως προς τη απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων σε υδατικά διαλύματα, καθώς και τη συγκριτική απόδοση του φυσικού μπεντονίτη, των νανοσωματιδίων Fe^0 χωρίς την παρουσία ορυκτού και των νανοσωματιδίων Fe^0 παρουσία μπεντονίτη σε δύο διαφορετικές αναλογίες. Ο χαρακτηρισμός του υλικού πραγματοποιήθηκε με την τεχνική του SEM και του XRD πριν και μετά τη δέσμευση των χρωμικών, όπου παρατηρήθηκαν διαφορές στη δομή των νανοϋλικών καθώς και οι χαρακτηριστικές κορυφές λόγω της παρουσίας του Fe^0, καθώς και των υδροξειδίων Fe_2O_3, Fe_3O_4, Cr_2FeO_4. Ο συνδυασμός του μπεντονίτη με τα νανοσωματίδια Fe^0, έδειξε μεγαλύτερη δέσμευση χρωμικών και σε μικρότερο χρονικό διάστημα (99% σε 60min) από τα νανοσωματιδίων Fe^0 χωρίς την παρουσία ορυκτού (60% σε 3h) και η εν λόγω διεργασία ακολούθησε το μοντέλο κινητικής πρώτης τάξης του Lagergren.

Οι Li et al. (2012) μελέτησαν την απομάκρυνση του Cr(VI) μέσω τροποποίησης φυσικού μπεντονίτη με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους Fe(0) σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch). Ο μπεντονίτης πριν την τροποποίησή του είχε υποβληθεί σε προεπεξεργασία με διάλυμα υδροξειδίου του αργιλίου $Al(OH)_3$ (Al pillared bentonite) προς ενίσχυση της μετέπειτα δραστικότητας του nZVI (nano zero-valent iron) και αποφυγή των συσσωματώσεων που σημειώνονται. Η πειραματική διαδικασία έδειξε ότι τα χρωμικά μπορούν να απομακρυνθούν ολοκληρωτικά με χρήση του προαναφερόμενου υλικού εντός διαστήματος 120 min. Επίσης, στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε και συγκριτική μελέτη της απόδοσης δέσμευσης του Cr(VI) του Al-pillared/nZVI-μπεντονίτη σε σχέση με τον Al-pillared-μπεντονίτη και τον nZVI όταν δρούσε μόνος του προς αναγωγή των χρωμικών δίχως την παρουσία του ορυκτού. Τα αποτελέσματα κατέγραψαν ποσοστό απομάκρυνσης του Cr(VI) της τάξης του 63% για τον nZVI και μόλις 12.4% για τον Al-pillared-μπεντονίτη. Η ανάλυση XANES υπέδειξε ότι το εξασθενές χρώμιο απομακρύνθηκε πιο αποτελεσματικά μέσω υδροξειδίων του Cr(III) με χρήση του Al-pillared/nZVI-μπεντονίτη σε σύγκριση με τα άλλα δύο υλικά, ενώ η ανάλυση EXAFS πιστοποίησε ότι κάποια αδιάλυτες μορφές Cr(III) δύνανται να προσκολληθούν ως ιζήματα στην επιφάνεια του Al-μπεντονίτη μεταφερόμενες από την επιφάνεια του nZVI. Το τελευταίο αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα της προεπεξεργασίας του ορυκτού με τα κατιόντα του αργιλίου, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο τις δυνατότητες των νανοσωματιδίων του σιδήρου μηδενικού σθένους μειώνοντας την έμφραξη της επιφάνειάς τους από καταβύθιση προϊόντων οξείδωσης. (200 – 203)

3.7.6 Ειδικές περιπτώσεις διάβρωσης σιδήρου

Στην περίπτωση όπου επικρατούν αερόβιες συνθήκες με ταυτόχρονη απουσία άλλων οξειδωτικών μέσων (π.χ. Cr^{6+}), το διαλυμένο οξυγόνο δρα ως αποδέκτης ηλεκτρονίων, εξελέσσοντας την οξειδοαναγωγή σύμφωνα με την εξίσωση που ακολουθεί [137,141,166]:

$$2Fe^{0}{}_{(s)} + O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow 2Fe^{2+}{}_{(aq)} + 4HO^{-}{}_{(aq)} \quad (3.16)$$

Στην περίπτωση απουσίας οξυγόνου, δηλαδή αναερόβιων συνθηκών, με παράλληλη απουσία και οξειδωτικών μέσων, το νερό καθίσταται αποδέκτης ηλεκτρονίων υπό αλκαλικές ή ελαφρώς όξινες συνθήκες [187,188,142], ενώ υπό ισχυρά όξινες συνθήκες τη θέση του αποδέκτη ηλεκτρονίων λαμβάνουν τα κατιόντα υδρογόνου H^+. Οι σχετικές αντιδράσεις που περιγράφουν τις δύο αυτές περιπτώσεις είναι οι εξής (Flury et al. 2009; Ozer et al. 1997):

$$Fe^{0}{}_{(s)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow Fe^{2+}{}_{(aq)} + H_{2(g)} + 2HO^{-}{}_{(aq)} \quad (3.17)$$

$$Fe^{0}{}_{(s)} + 2H^{+}{}_{(aq)} \rightarrow Fe^{2+}{}_{(aq)} + H_{2(g)} \quad (3.18)$$

Η αναερόβια διάβρωση του σιδήρου είναι αργή, ενώ η αερόβια διάβρωση (οξείδωση) είναι ταχύτατη υπό τον όρο ότι υπάρχει διαθέσιμο οξυγόνο O_2 [150].

3.8 Τεχνολογία PRBs (permeable reactive barriers)

Από τα μέσα της δεκαετίας του 1990, έμφαση δόθηκε από τους ερευνητές στην εφαρμογή της αναγωγής του Cr(VI) στη φύση (in situ), χρησιμοποιώντας ενεργούς υδροπερατούς φραγμούς (permeable reactive barriers-PRBs). Η παρούσα τεχνολογία αποτελεί μια παθητική μέθοδο κατεργασίας υπόγειων νερών τα οποία έχουν ρυπανθεί με οργανικές ενώσεις, βαρέα μέταλλα ή ραδιενεργά στοιχεία. Δηλαδή τα PRBs είναι ενεργά πορώδη ή απορροφητικά μέσα που τοποθετούνται σε συγκεκριμένα σημεία ροής τέτοιου είδους υπόγειων υδάτων με απώτερο σκοπό είτε τη δέσμευση των ρύπων που περιέχουν είτε τον μετασχηματισμό τους σε περιβαλλοντικά αποδεκτές μορφές. Οι διαδικασίες αυτές επιτυγχάνονται κατά τη διάρκεια όπου τα υπόγεια νερά ρέουν διαμέσω των PRBs. Μέχρι σήμερα έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα είδη ενεργών υλικών για την κατασκευή υδροπερατών φραγμών, ενώ παράλληλα μελετάται μεγάλος αριθμός νέων υλικών για μελλοντική χρήση. Το πιο διαδεδομένο ενεργό υλικό είναι ο μεταλλικός σίδηρος (zero-valent iron, Fe^0), ο οποίος χρησιμοποιείται σε διάφορες μορφές (κόκκων, ρινισμάτων, σφαιριδίων, κλπ). Τα χαρακτηριστικά που θα πρέπει να διαθέτουν τα ενεργά υλικά είναι αποδοτικότητα, κατάλληλη διαπερατότητα, σταθερότητα, χαμηλό κόστος και να είναι ασφαλή για το περιβάλλον. Η απομάκρυνση ή καταστροφή των ρύπων επιτυγχάνεται συνήθως με διεργασίες όπως η αναγωγή, η αναγωγική καταβύθιση, η προσρόφηση, η καταβύθιση και η ιοντοεναλλαγή [137,141,189,190]. Οι περισσότερες εφαρμογές PRB περιλαμβάνουν αναερόβιες συνθήκες λειτουργίας και εύρος pH εκείνο των φυσικών υδάτων. Αποτέλεσμα αυτού είναι ο αργός ρυθμός διάβρωσης του σιδήρου όπως έχουμε ήδη αναφέρει [150].

Η πρώτη δοκιμαστική πιλοτικής-κλίμακας μονάδα PRB η οποία αποτελείται από ένα μείγμα κοκκόδους ZVI, ακατέργαστης άμμου και εγχώριου aquifer, τοποθετήθηκε τον Σεπτέμβριο του 1994 στην πόλη Ελίζαμπεθ της Νότιας Καλιφόρνιας στην Αμερική. Σκοπός ήταν η αξιολόγηση της in situ αποκατάστασης ενός μείγματος ροής χρωμικών, τριχλωροαιθυλενίου (trichloroethylene-TCE), διχλωροαιθυλενίου (cis- dichloroethylene)

και χλωροαιθυλενίου (chloroethylene) [191-193,195]. Η προσπάθεια θεωρήθηκε επιτυχημένη και προέτρεψε την υλοποίηση μίας ευρείας κλίμακας μονάδα με εφαρμογή της τεχνολογίας του ZVI, η οποία τοποθετήθηκε τον Ιούνιο του 1996 και έκτοτε λειτούργησε επιτυχώς [194,196-198].

3.9 Συγκρίσεις τεχνολογιών – Συμπεράσματα

Μειονεκτήματα τροποποίησης με οργανικά: 1) ο τροποποιημένος ζεόλιθος χάνει την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (cation exchange capacity-CEC), λόγω πλήρωσης των εν λόγω θέσεων από την οργανική κατιονική επιφανειοδραστική ουσία, 2) τα προσροφημένα μόρια της οργανικής ουσίας, τα οποία σχηματίζουν διπλοστοιβάδα (patchy bilayer ή bilayer) παρέχοντας με αυτόν τον τρόπο θέσεις ανταλλαγής ανιόντων, ενδέχεται να εκροφηθούν από την επιφάνεια του ζεολίθου [23] με ταυτόχρονη απελευθέρωση των χρωμικών μορίων [153].

Βιβλιογραφία (3ου Κεφαλαίου)

1. J.S. Monroe, R. Wicander, R. Hazlett, Physical Geology: Exploring the Earth, 6th Edition, Thomson Brooks/Cole, Belmont CA, USA, 2007.
2. Α. Αλεξούδη-Λειβαδίτη, Στοιχεία Δυναμικής και Τεκτονικής Γεωλογίας, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα, 2008.
3. Α. Κατερινόπουλος, Α. Μαγκανάς, Συστηματική Ορυκτολογία, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα, Ελλάδα, 2003.
4. Μ. Στυλιανού, Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών, Διδακτορική Διατριβή Ε.Μ.Π., Αθήνα 2012.
5. C.D. Sopher, J.V. Baird, Soils and Soil Management, Reston, Prentice Hall, 1978.
6. Y.C. Sharma, Uma, V. Srivastava, J. Srivastava, M. Mahto, Reclamation of Cr(VI) rich water and wastewater by wollastonite, Chem. Eng. J. 127 (2007) 151-156.
7. Θ. Λοΐσου-Περράκη, Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα, 2007.
8. S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, Handbook of Zeolite Science and Technology, Marcel Dekker, New York, USA, 2003.
9. Α. Κατερινόπουλος, Μ. Σταματάκη, Εφαρμοσμένη Πετρολογία: Βιομηχανικά Ορυκτά, Εκδόσεις Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα, Ελλάδα, 2005.
10. G.V. Tsitsishvili, T.G. Andronikashvili, G.N. Kirov, L.D. Filizova, Natural zeolites, Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 1992.
11. E.E. Senderov, N.I. Kitharov, Zeolites: their Synthesis and Conditions of Formation in Nature, Nauka, Moskow, 1970.
12. D.W. Breck, Zeolite molecular sieves: Structure, chemistry and use, Wiley and Sons, London, 1974.
13. J.V. Smith, Definition of a zeolite, Zeolites 4(4) (1984) 309-310.
14. D.S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J.D. Grice, F. Liebau, J.A. Mandarino, H. Minato, E.H. Nickel, E. Passaglia, D.R. Peacor, S. Quartieri, R. Rinaldi, M. Ross, R.A. Sheppard, E. Tillmanns, G. Vezzalini, Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the International mineralogical association, commission on new minerals and mineral names, Can. Miner. 35(6) (1997) 1571-1606.
15. V. Campos, L.C. Morais, P.M. Buchler, Removal of chromate from aqueous solution using treated natural zeolite, Environ. Geol. 52 (2007) 1521-1525.
16. A.M. Yusof, N.A. Malek, Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMAmodified zeolite Y, J. Hazard. Mater. 162 (2009) 1019-1024.
17. M. Noroozifar, M. Khorasani-Motlagh, M.N. Gorgij, H.R. Naderpour, Adsorption behavior of Cr(VI) on modified natural zeolite by a new bolaform *N,N,N,N′,N′,N′*-hexamethyl-1,9-nonanediammonium dibromide reagent, J. Hazard. Mater. 155 (2008) 566-571.
18. J. Warchoł, P. Misaelides, R. Petrus, D. Zamboulis, Preparation and application of organomodified zeolitic material in the removal of chromates and iodides, J.Hazard. Mater. B137 (2006) 1410-1416.
19. U. Wingenfelder, G. Furrer, R. Schulin, Sorption of antimonate by HDTMA-modified zeolite, Microporous Mesoporous Mater. 95 (2006) 265-271.
20. R.S. Bowman, E.J. Sullivan, Z. Li, Uptake of cations, anions, and nonpolar organic molecules by surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff, In C. Collela and A. Mumpton (ed.) Natural zeolites for the third millennium, (2000) 287-297, Napoli, Italy.
21. D. Placha, G.S. Martynkova, M.H. Rummeli, Preparation of organovermiculites using HDTMA: Structure and sorptive properties using naphthalene, J. Colloid Interface Sci. 327 (2008) 341-347.
22. Y. Huang, X. Ma, G. Liang, H. Yan, Adsorption of phenol with modified rectorite from aqueous solution, Chem. Eng. J. 141 (2008) 1-8.
23. G.M. Haggerty, R.S. Bowman, Sorption of Chromate and Other Inorganic Anions by Organo-Zeolite, Environ. Sci. Technol. 28 (1994) 452-458.
24. S. Xu, S.A. Boyd, Cationic surfactant sorption to a vermiculitic subsoil via hydrophobic bonding, Environ. Sci. Technol. 29 (1995a) 312-320.
25. Xu, S., Boyd, S.A., Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicates, Langmuir 11(7) (1995) 2508-2514.
26. Z. Li, R.S. Bowman, Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite, Wat. Res. 35 (2001) 3771-3776.

27. M. Majdan, O. Maryuk, S. Pikus, E. Olszewska, R. Kwiatkowski, H. Skrzypek, Equilibrium, FTIR, scanning electron microscopy and small wide angle X-ray scattering studies of chromates adsorption on modified bentonite, J. Mol. Struct. 791 (2005) 203-211.
28. M. Majdan, S. Pikus, Z. Rzaczynska, M. Iwan, O. Maryuk, R. Kwiatkowski, H. Skrzypek, Characteristics of chabazite modified by hexadecyltrimethylammonium bromide and of its affinity toward chromates, J. Mol. Struct. 791 (2006) 53-60.
29. O. Maryuk, A. Gladysz-Plaska, M. Rudaś, M. Majdan, Adsorption of chromium(VI) ions on a surfactant-modified clinoptilolite, Przemysl Chemiczny 84 (5) (2005) 360-363.
30. B.S. Krishna, D.S.R. Murty, B.S.J. Prakash, Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate, Appl. Clay Sci. 20 (2001) 65-71.
31. B.S. Krishna, D.S.R. Murty, B.S.J. Prakash, Thermodynamics of Chromium(VI) Anionic Species Sorption onto Surfactant-Modified Montmorillonite Clay, J. Colloid Interface Sci. 229 (2000) 230-236.
32. A.I.P. Cordoves, M.G. Valdés, J.S. Torres Fernández, G. Pina Luis, J.A. García-Calzón, M.E. Díaz García, Characterization of the binding site affinity distribution of a surfactant-modified clinoptilolite, Microporous Mesoporous Mater. 109 (2008) 38-48.
33. E. Sabah, M. Turan, M.S. Çelik, Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites, Water Res. 36 (2002) 3957-3964.
34. Z. Li, I. Anghel, R.S. Bowman, Sorption of oxyanions by surfactant-modified zeolite, J.Dispersion Sci. Technol. 19 (1998) 843-857 a
35. Z. Li, S.J. Roy, Y. Zou, R.S. Bowman, Long-term chemical and biological stability of surfactant-modified zeolite. Environ Sci Technol 17(32) (1998) 2628–2632 b
36. P. Kumar, P.D. Jadhav, S.S. Rayalu, S. Devotta, Surface-modified zeolite-A for sequestration of arsenic and chromium anions, Curr. Sci. 92 (2007) 512–517.
37. R. Leyva-Ramos, A. Jacobo-Azuara, P.E. Diaz-Flores, R.M. Guerrero-Coronado, J. Mendoza-Barron, M.S. Berber-Mendoza, Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite, Colloids Surf. A 330 (2008) 35-41.
38. Z. Li, H. Hong, Retardation of chromate through packed columns of surfactant-modified zeolite, J. Hazard. Mater. 162 (2009) 1487-1493.
39. A.M. Yusof, N.A.N.N. Malek, Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y. J. Hazard. Mater. 162 (2009) 1019-1024.
40. Z. Li, R.S. Bowman, Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 2407-2412.
41. P. Chutia, S. Kato, T. Kojima, S. Satokawa, Adsorption of As(V) on surfactant-modified natural zeolites, J. Hazard. Mater. 162 (2009) 204–211.
42. S.T. Akar, Y. Yetimoglu, T. Gedikbey, Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: effect of activation and modification, Desalination 244 (2009) 97-108.
43. H.R. Tashauoei, H. Movahedian Attar, M. Kamali, M.M. Amin, M. Nikaeen, Removal of Hexavalent Chromium (VI) from Aqueous Solutions using Surface Modified Nanozeolite A, Int. J. Environ. Res. 4 (3) (2010) 491-500.
44. R. Atkin, V.S.J. Craig, S. Biggs, Adsorption kinetics and structural arrangements of cationic surfactants on silica surfaces, Langmuir 16 (2000) 9374-9380.
45. T.P. Goloub, L.K. Koopal, B.H. Bijsterbosch, Adsorption of cationic surfactants on silica. Surface charge effects, Langmuir 12 (1996) 3188-3194.
46. S. Yapar, V. Özbudak, A. Dias, A. Lopes, Effect of adsorbent concentration to the adsorption of phenol on hexadecyl trimethyl ammonium-bentonite, J. Hazard. Mater. B121 (2005) 135-139.
47. T. Bolortamir, H. Habaki, R. Egashira, Effect of modification of Mongolian natural zeolites on adsorption of chromium from aqueous solution, Mongolian Academy of Sciences (MAS) 4 (2009) 71-77.
48. S.A. Boyd, F.H. Crocker, S.A. Mueller, S. Xu, J.V. Nye, W.F. Guerin, Attenuating organic contaminant mobility by soil modification: Towards a biologically integrated technology, Michigan State University, 1995.
49. B.H. Bijsterbosch, Characterization of silica surfaces by adsorption from solution. Investigations into the mechanism of adsorption of cationic surfactants, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1) (1974) 186-198.
50. Z. Zeng, J.-Q. Jiang, Effects of the type and structure of modified clays on adsorption performance, Int. J. Environ. Stud., 62 (4) (2005) 403-414.

51. A. Gładysz-Płaska, M. Majdan, D. Sternik, S. Pikus, E. Zięba, Sorptive and thermal properties of red clay in relation to Cr(VI), J. Therm. Anal. Calorim. 101 (2010) 775–778.
52. U.F. Alkaram, A.A. Mukhlis, A.H. Al-Dujaili, The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite, J. Hazard. Mater. 169 (2009) 324-332.
53. B. Erdem, A.S. Ozcan, A. Ozcan, Preparation of HDTMA-bentonite: Characterization studies and its adsorption behavior toward dibenzofuran, Surf. Interface Anal. 42 (2010) 1351-1356.
54. H.-D. Choi, W.-S. Jung, J.-M. Cho, B.-G. Ryu, J.-S. Yang, K. Baek, Adsorption of Cr(VI) onto cationic surfactant-modified activated carbon, J. Hazard. Mater. 166 (2009) 642-646.
55. J. Mendoza-Barrón, A. Jacobo-Azuara, R. Leyva-Ramos, M.S. Berber-Mendoza, R.M. Guerrero-Coronado, L. Fuentes-Rubio, J.M. Martínez-Rosales, Adsorption of arsenic (V) from a water solution onto a surfactant-modified zeolite**,** Adsorption 17 (3) (2011) 489-496.
56. M. Rožić, D. Ivanec Šipušić, L. Sekovanić, S. Miljanić, L. Ćurković, J. Hrenović, Sorption phenomena of modification of clinoptilolite tuffs by surfactant cations, J. Colloid Interface Sci. 331 (2009) 295–301.
57. L. Wang, Z. Chen, X. Wang, S. Yan, J. Wang, Y. Fan, Preparations of organo-vermiculite with large interlayer space by hot solution and ball milling methods: A comparative study, Appl. Clay Sci. 51 (2011) 151-157.
58. L. Zhu, X. Ren, S. Yu, Use of Cetyltrimethylammonium Bromide-Bentonite to Remove Organic Contaminants of Varying Polar Character from Water, Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 3374-3378.
59. M. Masukume, M.S. Onyango, O. Aoyi, F. Otieno, Nitrate removal from groundwater using modified natural zeolite, available at: http://www.ewisa.co.za/literature/files/144_7%20Masukume.pdf (accessed on 26/08/2010).
60. Y. Zeng, H. Woo, G. Lee, J. Park, Removal of chromate from water using surfactant modified Pohang clinoptilolite and Haruna chabazite, Desalination 257 (2010) 102–109.
61. Z. Li, R.S. Bowman, Sorption of chromate and PCE by surfactant-modified clay minerals, Environ. Eng. Sci. 15(3) (1998) 237-244.
62. P. Zhang, D.M., Avudzega, R.S., Bowman R.S., Removal of perchlorate from contaminated waters using surfactant-modified zeolite, J. Environ. Qual. 36 (2007) 1069–1075.
63. Z. Li, Chromate extraction from surfactant-modified zeolite surfaces, J. Environ. Qual. 27 (1998) 240–242.
64. A. Benhammou, A. Yaacoubi, L. Nibou, B. Tanouti, Chromium(VI) adsorption from aqueous solution onto Moroccan Al-pillared and cationic surfactant stevensite, J. Hazard. Mater. 140 (2007) 104-109.
65. B. Hu, H. Luo, Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide, Appl. Surf. Sci. 257 (2010) 769-775.
66. E.J. Sullivan, D.B. Hunter, R.S. Bowman, Fourier transform Raman spectroscopy of sorbed HDTMA and the mechanism of chromate sorption to surfactant-modified clinoptilolite**,** Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 1948-1955.
67. R.D. Merckel, W.W. Focke, M.M. Sibanda, Jr.P. Massinga, N.A.S. Crowther, Co-intercalation of insecticides with hexadecyltrimethylammonium chloride in mozambican bentonite, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 555 (2012) 76-84.
68. Yu, X., Wei, C., Ke, L., Hu, Y., Xie, X., Wu, H., Development of organovermiculite-based adsorbent for removing anionic dye from aqueous solution, J. Hazard. Mater. 180(1-3) (2010) 499-507.
69. Z. Li, C.A. Willms, K. Kniola, Removal of anionic contaminants using surfactant-modified palygorskite and sepiotite, Clay Clay Miner. 51(4) (2003) 445-451.
70. H.-Y. Wang, H.-F. Huang, J.-Q. Jiang, The effect of metal cations on phenol adsorption by hexadecyl-trimethyl- ammonium bromide (hdtma) modified clinoptilolite (Ct.), Sep. Purif. Technol. 80(3) (2011) 658–662.
71. S. Froehner, K. Scurupa MacHado, F. Falcão, Adsorption of dibenzothiophene by vermiculite in hydrophobic form, impregnated with copper ions and in natural form, Water Air Soil Poll., 209(1-4) (2010) 357-363.
72. E. Chmielewská, K. Jesenák, K. Gáplovská, Arsenate and chromate removal with cationic surfactant-loaded and cation-exchanged clinoptilolite-rich tuff vs montmorillonite**,** Collection of Czechoslovac Chemical Communications 68(4) (2003) 823–836.
73. P. Misaelides, D. Zamboulis, Pr. Sarridis, J. Warchoł, A. Godelitsas, Chromium (VI) uptake by polyhexamethylene-guanidine-modified natural zeolitic materials, Microporous Mesoporous Mater.108 (2008) 162-167.

74. F.M. Menger, S. Wrenn**,** Interfacial and micellar properties of bolaform electrolytes**,** J. Phys. Chem. 78(14) (1974) 1387-1390.
75. Z. Li, L. Gallus, Adsorption of dodecyl trimethylammonium and hexadecyl trimethylammonium onto kaolinite - Competitive adsorption and chain length effect, Appl. Clay Sci. 35 (2007) 250-257.
76. M.C. Díaz-Nava, M.T. Olguín, M. Solache-Ríos, Adsorption of phenol onto surfactants modified bentonite, J. Incl. Phenom. Macro. 74 (2012) 67-75.
77. Ö. Ceyhan, D. Baybaş, Adsorption of some textile dyes by hexadecyltrimethylammonium bentonite, Turk. J. Chem. 25(2) (2001) 193-200.
78. S. Mirmohamadsadeghi, T. Kaghazchi, M. Soleimani, N. Asasian, An efficient method for clay modification and its application for phenol removal from wastewater, Appl. Clay Sci. 59-60 (2012) 8-12.
79. Z.-C. Qiu, J.-J. Zhang, Y. Zhou, B.-Y. Song, J.-J. Chang, K.-K. Yang, Y.-Z. Wang, Biodegradable poly(p-dioxanone) reinforced and toughened by organo-modified vermiculite, Polym. Advan. Technol. 22(6) (2011) 993-1000.
80. W.F. Jaynes, G.F. Vance, BTEX sorption by organo-clays: Cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes, Soil Sci. Soc. Am. J. 60(6) (1996) 1742-1749.
81. H. Hong, W.-T. Jiang, X. Zhang, L. Tie, Z. Li, Adsorption of Cr(VI) on STAC-modified rectorite, Appl. Clay Sci. 42 (2008) 292-299.
82. A. 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.
83. M. Ghiaci, R. Kia, A. Abbaspur, F. Seyedeyn-Azad, Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve, Sep. Purif. Technol. 40 (2004) 285–295.
84. C. Covarrubias, R. García, J. Yánez, R. Arriagada, Preparation of CPB-modified FAU zeolite for the removal of tannery wastewater contaminants, J. Porous Mater. 15 (2008) 491–498.
85. A.A. Atia, Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite, Appl. Clay Sci. 41 (2008) 73-84.
86. D. Krajišnik, A. Daković, M. Milojević, A. Malenović, M. Kragović, D.B. Bogdanović, V. Dondur, J. Milić, Properties of diclofenac sodium sorption onto natural zeolite modified with cetylpyridinium chloride**,** Colloids Surfaces B: Biointerfaces 83(1) (2011) 165-172.
87. G. Sheng, S.A. Boyd, Relation of water and neutral organic compounds in the interlayers of mixed Ca/trimethylphenylammonium-smectites**,** Clay Clay miner. 46(1) (1998) 10-17.
88. T. Bajda, Z. Kłapyta, Sorption of chromate by clinoptilolite modified with alkylammonium surfactants, Mineralogia Polonica 37 (2) (2006) 109-114.
89. M.M.G.R. Vianna, J. Dweck, F.H. Quina, F.M.S. Carvalho, C.A.O. Nascimento, Toluene and naphthalene sorption by iron oxide/clay composites: Part I. Materials characterization, J. Therm. Anal. Calorim. 100(3) (2010) 889-896.
90. M.M.G.R. Vianna, J. Dweck, F.H. Quina, F.M.S. Carvalho, C.A.O. Nascimento, Toluene and naphthalene sorption by iron oxide/clay composites: Part I. Materials characterization, J. Therm. Anal. Calorim. 101(3) (2010) 887-892.
91. M. Majdan, O. Maryuk, A. Gładysz-Płaska, S. Pikus, R. Kwiatkowski, Spectral characteristics of the bentonite loaded with benzyldimethyloctadecylammonium chloride, hexadecyltrimethylammonium bromide and dimethyldioctadecylammonium bromide, J. Mol. Struct. 874 (2008) 101–107.
92. T.P. Golub, L.K. Koopal, B.H. Bijsterbosch, Adsorption of Cationic Surfactants on Silica. surface charge effects, Langmuir 12 (1996) 3188-3194.
93. T.P. Golub, L.K. Koopal, M.P. Sidorova, Adsorption of Cationic Surfactants on Silica Surface: 1. Adsorption isotherms and surface charge, Kolloidn. Zh. 66(1) (2004) 43-48.
94. T.P. Golub, L.K. Koopal, Adsorption of Cationic Surfactants on Silica Surface: 2. Comparison of Theory with Experiment, Kolloidn. Zh. 66(1) (2004) 49-53.
95. H. Pálková, J. Madejová, P. Komadel, The effect of layer charge and exchangeable cations on sorption of biphenyl on montmorillonites, Central Eur. J. Chem. 7(3) (2009) 494-504.
96. P. Luo, J.-S. Zhang, B. Zhang, J.-H. Wang, Y.-F. Zhao, J.-D. Liu, Preparation and characterization of silane coupling agent modified halloysite for Cr(VI) removal**,** Ind. Eng. Chem. Res. 50(17) (2011) 10246-10252.
97. B. Sarkar, Y. Xi, M. Megharaj, G.S.R. Krishnamurti, D. Rajarathnam, R. Naidu, Remediation of hexavalent chromium through adsorption by bentonite based Arquad® 2HT-75 organoclays, J. Hazard. Mater. 183 (2010) 87-97.

98. K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Adsorption of chromium(VI) from water by clays, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 7232-7240.
99. J.-F. Lee, J.R. Crum, S.A. Boyd, Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations**,** Environ. Sci. Technol. 23 (1989) 1365–1372.
100. H. Koyuncu, N. Yildiz, U. Salgin, F. Köroĝlu, A. Çalimli, Adsorption of o-, m- and p- nitrophenols onto organically modified bentonites, J. Harard. Mater. 185(2-3) (2011) 1332-1339.
101. M. Cruz-Guzmán, R. Celis, M.C. Hermosín, W.C. Koskinen, J. Cornejo, Adsorption of pesticides from water by functionalized organobentonites, J. Agr. Food Chem. 53(19) (2005) 7502-7511.
102. M. Cruz-Guzman, R. Celis, M.C. Hermosin, J. Cornejo, Adsorption of the Herbicide Simazine by Montmorillonite Modified with Natural Organic Cations, Environ. Sci. Technol. 38(1) (2004) 180-186.
103. F. Mohammed-Azizi, S. Dib, M. Boufatit, Algerian montmorillonite clay as adsorbent for the removal of aniline from the aqueous system, Desalin. Water Treat. 30 (2011) 74-79.
104. E. Katsou, S. Malamis, K. Haralambous, Pre-treatment of industrial wastewater polluted with lead using adsorbents and ultrafiltration or microfiltration membranes, Water Environ. Res. 83 (2011b) 298-312.
105. S. Malamis, E. Katsou, D. Chazilias, M. Loizidou, Investigation of Cr(III) removal from wastewater with the use of MBR combined with low-cost additives, J. Membr. Sci. 333 (2009a) 12-19.
106. H. Faghihian, R.S. Bowman, Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations, Water Res. 39 (2005) 1099-1104.
107. E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, The removal of heavy metal cations by natural zeolites, J. Colloid Interface Sci. 280 (2004) 309–314.
108. R.S. Bowman, G.M. Haggerty, R.G. Huddleston, D. Neel, M.M. Flynn, Surfactant-enhanced subsurface remediation, American Chemical Society, ACS Symposium Series 594 (1995) 54–64, Washington, DC.
109. P. Misaelides, V.A. Nikashina, A. Godelitsas, P.A. Gembitskii, E.M. Kats, Sorption of As(V)-anions from aqueous solutions by organo-modified natural zeolitic materials, J. Radioanal. Nucl. Chem. 22**7**(1–2) (1998) 183–186.
110. J.Lin, Y. Zhan, Y. Xing, Y. Liu, Adsorption of Cr(VI) onto cetylpyridinium bromide modified zeolites: Effect of surfactant loading, solution pH, ionic strength and coexisting anions, Adv. Mater. Res. 183-185 (2011) 1772-1776.
111. J. Schick, P. Caullet, J.-L. Paillaud, J. Patarin, S. Freitag, C. Mangold-Callarec, Phosphate uptake from water on a surfactant-modified zeolite and Ca-zeolites, J. Porous Mater. 19(4) (2012) 405-414.
112. Ο.-Ν. Διονυσίου, , Μελέτη της ικανότητας του τροποποιημένου ζεόλιθου ως μέσο απορρύπανσης υδάτων άρδευσης, Διδακτορική Διατριβή, Γεωπονική Σχολή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θασσαλονίκη, Ελλάδα, 2010.
113. Z. Li, C. Willms, S. Roy, R.S. Bowman, Desorption of hexadecyltrimethylammonium from charged mineral surfaces, Environ. Geosci. 10(1) (2003) 37-45.
114. S.A.Boyd, J.-F. Lee, M.M. Mortland, Attenuating organic contaminant mobility by soil modification, Nature 333(6171) (1988) 345-347.
115. D.R. Burris, C.P. Antworth, In situ modification of an aquifer material by a cationic surfactant to enhance retardation of organic contaminants, J. Contam. Hydrol. 10(4) (1992) 325-337.
116. M.M. Mortland, S. Shaobai, S.A. Boyd, Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols, Clay Clay Miner. 34(5) (1986) 581-585.
117. H. Lien, Nanoscale bimetallic particles for dehalogenation of halogenated aliphatic compounds, Unpublished Dissertation, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, 2000.
118. H. Lien, W. Zhang, Transformation of Chlorinated Methanes by Nanoscale Iron Particles, J. Environ. Eng. 125(11) (1999) 1042–1047.
119. H. Lien, W. Zhang, Complete dechlorination of chlorinated ethenes with nanoparticles, Colloids Surfaces A 191 (2001) 97–105.
120. W.C. Zhang, Wang, H. Lien, Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles, Catal. Today 40(4) (1998) 387–395.
121. W.-X. Zhang, Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview,J. Nanopart. Res. 5 (2003) 323-332.
122. C. Gu, H. Jia, H. Li, B.J. Teppen, S.A. Boyd, Synthesis of highly reactive subnano-sized zero-valent iron using smectite clay templates, Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 4258-4263.

123. X.Q. Li, D.W. Elliott, W.X. Zhang, Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 31 (2006) 111–122.
124. R.C. Jaklevic, J. Lambe, M. Mikkor, W.C. Vassell, Observation of electron standing waves in a crystalline box, Phys. Rev. Lett. 26(2) (1971) 88-92.
125. T. Masciangioli, W.X. Zhang, Peer Reviewed: Environmental technologies at the nanoscale, Environ. Sci. Technol. 36 (2003) 102A-108A.
126. H. Song, E.R. Carraway, Reduction of chlorinated ethanes by nanosized zero-valent iron: Kinetics, pathways, and effects of reaction conditions, Environ. Sci. Technol. 39(16) (2005) 6237-6245.
127. H. Song, E.R. Carraway, Reduction of chlorinated methanes by nano-sized zero-valent iron. Kinetics, pathways, and effect of reaction conditions, Environ. Eng. Sci. 23(2) (2006) 272-284.
128. Z.-m. Xiu, Z.-h. Jin, T.-l. Li, S. Mahendra, G.V. Lowry, P.J.J. Alvarez, Effects of nano-scale zero-valent iron particles on a mixed culture dechlorinating trichloroethylene, Bioresour. Technol. 101(4) (2010) 1141-1146.
129. N.-M.Zhu, Yi-Li, F.-S. Zhang, Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls in subcritical water by Ni/Fe nanoparticles, Chem. Eng. J. 171(3) (2011) 919-925.
130. J. Dong, Y. Zhao, R. Zhao, R. Zhou, Effects of pH and particle size on kinetics of nitrobenzene reduction by zero-valent iron, J. Environ. Sci. 22(11) (2010) 1741-1747.
131. R. Cheng, J.Wang, W. Zhang, Degradation of chlorinated phenols by nanoscale zero-valent iron, Front. Environ. Sci. Eng. Chin. 2(1) (2008) 103-108.
132. Y. Mu, H.-Q. Yu, J.-C. Zheng, S.-J. Zhang, G.-P. Sheng, Reductive degradation of nitrobenzene in aqueous solution by zero-valent iron, Chemosphere 54(7) (2004) 789-794.
133. I.-H. Yoon, S. Bang, J.-S. Chang, M. Gyu Kim, K.-W. Kim, Effects of pH and dissolved oxygen on Cr(VI) removal in Fe(0)/H_2O systems, J. Hazard. Mater. 186(1) (2011) 855-862.
134. C. Noubactep, Processes of contaminant removal in “Fe0–H2O” systems revisited: The importance of coprecipitation, Open Environment Journal 1 (2007) 9–13.
135. C. Noubactep, A. Schoner, Fe^0-based alloys for environmental remediation: Thinking outside the box. J. Hazard. Mater. 165 (2009) 1210–1214.
136. R.M. Powell, R.W. Puls, Proton generation by dissolution of intrinsic or augmented aluminosilicate minerals for in situ contaminant remediation by zerovalence-state iron, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 2244–2251.
137. R.M. Powell, R.W. Puls, D.W. Blowes, R.W. Gillham, D. Schultz, T. Sivavec, J. L.Vogan, P.D. Powell, R. Landis, Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation, (1998) U.S. EPA/600/R-98/125.
138. P. Brandhuber, M. Frey, M. McGuire, P. Chao, C. Seidel, G. Amy, J. Yoon, L. McNeill, K. Banerjee, in: A.R. Foundation (Ed.), Low-Level Hexavalent Chromium Treatment Options: Bench-Scale Evaluation, Awwa Research Foundation, London, UK, 2004.
139. C.E. Barrera-Díaz, V. Lugo-Lugo, B. Bilyeu, A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction, J. Hazard. Mater. 223-224 (2012) 1-12.
140. N. Melitas, O. Chufe-Moscoso, J. Farrell, Kinetics of soluble chromium removal from contaminated water by zerovalent iron media: Corrosion inhibition and passive oxide effects, Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 3948–3953.
141. M. Gheju, Hexavalent chromium reduction with zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems, Water Air Soil Pollut. 222(1-4) (2011) 103-148.
142. M.M.S. Scherer, S. Richter, R. L. Valentine, P. J. J.Alvarez, Chemistry and microbiology of reactive barriers for in situ groundwater cleanup. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 30 (2000) 363–411.
143. M. J. Alowitz, M. M. Scherer, Kinetics of nitrate, nitrite and Cr(VI) reduction by iron metal, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 299–306.
144. T. Liu, I.M.C. Lo, Influences of humic acid, on Cr (VI) removal by zero-valent iron from groundwater with various constituents: Implication for long-term PRB performance, Water Air Soil Pollut. 216 (2011) 473–483.
145. M. Cieslak-Golonka, Toxic and mutagenic effects of chromium (VI). A review, Polyhedron 15 (1995) 3667–3689.
146. P. Donghee, Y.-S. Yun, S.-R. Lim, J. M. Park, Kinetic analysis and mathematical modeling of Cr(VI) removal in a differential reactor packed with Ecklonia biomass, J. Microbiol. Biotechnol. 16 (2006) 1720–1727.

147. S. E.Fendorf, Surface reactions of chromium in soil and waters, Geoderma 67 (1995) 55–71.
148. S. E.Fendorf, B. Wielinga, C. Hansel, Chromium transformations in natural environments: The role of biological and abiological processes in chromium(VI) reduction. Int. Geol. Rev. 42 (2000) 691–701.
149. C.-J.Lin, The chemical trasformations of chromium in natural waters—A model study, Water Air Soil Pollut. 139 (2002) 137–158.
150. P.G. Tratnyek, M.M. Scherer, T.L. Johnson, L.J. Matheson, Permeable reactive barriers of iron and other zero-valent metals, in: M.A. Tarr (Ed.), Chemical degradation methods for wastes and pollutants. Environmental and industrial applications (pp. 371–421), Marcel Dekker, New York, 2003.
151. H. Qian, Y.Wu, Y. Liu, X. Xu, Kinetics of hexavalent chromium reduction by iron metal, Front. Environ. Sci. Eng. Chin. 2 (2008) 51–56.
152. Y.-P. Sun, X.-Q. Li, J. Cao, W.-X. Zhang, H.P. Wang, Characterization of zero-valent iron nanoparticles. Advances in Colloid and Interface Science 120 (2006) 47–56.
153. S. Lee, K. Lee, J. Park, Simultaneous removal of Cd and Cr (VI) using Fe-loaded zeolite, J.Environ. Eng. (Reston, VA, U. S.) 132 (2006) 445-450.
154. B. Karn, T.Kuiken, M. Otto, Nanotechnology and in situ remediation: A review of the benefits and potential risks, Environ. Health Perspect. 117 (2009) 1832–1831.
155. L.B. Hoch, E.J. Mack, B.W. Hydutsky, J.M. Hershman, J.M. Skluzacek, T.E. Mallouk, Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of hexavalent chromium, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 2600–2605.
156. S. Lee, K. Lee, J. Park, Pb and Cr(VI) removal using Fe-loaded zeolite, Environ. Eng. Res. 9(6) (2004) 249-255.
157. Z.Li, H.K. Jones, R.S. Bowman, R. Helferich, Enhanced reduction of chromate and PCE by pelletized surfactant-modified zeolite/zerovalent iron, Environ. Sci. Technol. 33(23) (1999) 4326-4330.
158. T. Liu, D.C.W. Tsang, I.M.C. Lo, Chromium(VI) reduction kinetics by zero-valent iron in moderately hard water with humic acid: Iron dissolution and humic acid adsorption, Environ. Sci. Technol. (2008) 42 2092–2098.
159. A.Fiuza, A. Silva, G. Carvalho, A.V. de la Fuente, C. Delerue-Matos, Heterogeneous kinetics of the reduction of chromium(VI) by elemental iron, J. Hazard. Mater. 175 (2010) 1042–1047.
160. I.M.C. Lo, C.S.C. Lam, K.C.K. Lai, Hardness and carbonate effects on the reactivity of zero-valent iron for Cr(VI) removal, Water Res. 40 (2006) 595–605.
161. R.T. Wilkin, R.W. Puls, G.W. Sewell, Long-term performance of permeable reactive barriers using zerovalent iron: geochemical and microbiological effects, Ground Water 22 (2005) 165–168.
162. D.W. Blowes, C.J. Ptacek, J.L. Jambor, In-situ remediation of chromate contaminated groundwater using permeable reactive walls: Laboratory Studies, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 3348–3357.
163. T. Astrup, S.L.S. Stipp, T.H. Christensen, Immobilization of chromate from coal fly ash leachate using an attenuating barrier containing zerovalent iron, Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 163–168.
164. Z. Li, H.K.Jones, P. Zhang, R.S. Bowman, Chromate transport through columns packed with surfactant-modified zeolite/zero valent iron pellets, Chemosphere 68 (2007) 1861–1866.
165. R.M.Powell, R.W. Puls, S.K. Hightower, D.A. Sabatini, Coupled iron corrosion and chromate reduction: Mechanisms for subsurface remediation, Environ. Sci. Technol. 29 (1995) 1913–1922.
166. S.M. Ponder, J.G. Darab, T.E. Mallouk, Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron, Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 2564–2569.
167. H. Zhou, Y. He, Y. Lan, J. Mao, S. Chen, Influence of complex reagents on removal of chromium (VI) by zero-valent iron, Chemosphere 72 (2008) 870–887.
168. Y. Zhang, Y. Li, J. Li, G. Sheng, Y. Zhang, X. Zheng, Enhanced Cr(VI) removal by using the mixture of pillared bentonite and zero-valent iron, Chem. Eng. J. 185-186 (2012) 243-249.
169. N. Cissoko, Z. Zhang, J. Zhang, X. Xu, Removal of Cr(VI) from simulative contaminated groundwater by iron metal, Process Saf. Environ. Prot. 87(6) (2009) 395-400.
170. W. Djoudi, F. Aissani-Benissad, S. Bourouina-Bacha, Optimization of copper cementation process by iron using central composite design experiments, Chem. Eng. J. 133 (2007) 1–6.
171. A.R. Bowers, C.A. Ortiz, R.J. Cardozo, Iron process for treatment of Cr(VI) wastewaters. Proceedings of the 41st Industrial Waste Conference, May 13–15, (1986) Purdue University, West Lafayette, pp. 465–473.
172. A.H.El-Shazly, A.A. Mubarak, A.H. Konsowa, Hexavalent chromium reduction using a fixed bed of scrap bearing iron spheres, Desalination 185 (2005) 307–316.

173. J.W. Lee, D.K. Cha, Y.K. Oh, K.B. Ko, S.H. Jin, Wastewater screening method for evaluating applicability of zero-valent iron to industrial wastewater, J. Hazard. Mater. 180 (2010) 354–360.
174. C. Noubactep, C. Care, Dimensioning metallic iron beds for efficient contaminant removal, Chem. Eng. J. 163 (2010a) 454–460.
175. A. Vega, A. Fiuza, F. Guimaraes, Insight into the phenomenology of the Cr(VI) reduction by metallic iron using an electron probe microanalyzer, Langmuir 26 (2010) 11980–11986.
176. Z. Ai, Y. Cheng, , L. Zhang, , J. Qiu, Efficient removal of Cr(VI) from aqueous solution with Fe and Fe_2O_3 core-shell nanowires, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 6955–6960.
177. C. Noubactep, Metallic iron for safe drinking water worldwide, Chem. Eng. J. 165 (2010b) 740–749.
178. J.R. Kiser, B.A. Manning, Reduction and immobilization of chromium(VI) by iron(II)-treated faujasite, J. Hazard. Mater. 174 (2010) 167-174.
179. F. Dos Santos Coelho, J.D. Ardisson, F.C.C. Moura, R.M. Lago, E. Murad, J.D. Fabris, Potential application of highly reactive $Fe(0)/Fe_3O_4$ composites for the reduction of Cr(VI) environmental contaminants, Chemosphere 71 (2008) 90–96.
180. T.L.Marsh, M.J. McInerney, Relationship of hydrogen bioavailability to chromate reduction in aquifer sediments, Appl. Environ. Microbiol. 67 (2001) 1517–1521.
181. J.P. Gould, The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron, Water Res. 16 (1982) 871–877.
182. H. Choi, , S.R. Al-Abed, , S. Agarwal, , D.D. Dionysiou, Synthesis of reactive nano-Fe/Pd bimetallic system-impregnated activated carbon for the simultaneous adsorption and dechlorination of PCBs, Chem. Mater. 20(11) (2008) 3649-3655.
183. R.L. Frost, Y. Xi, H. He, Synthesis, characterization of palygorskite supported zero-valent iron and its application for methylene blue adsorption, J. Colloid Interface Sci. 341(1) (2010) 153-161.
184. L. Shi, X. Zhang, Z. Chen, Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron, Water Res. 45 (2011) 886–892.
185. P. Wu, S. Li, L. Ju, N. Zhu, J. Wu, P. Li, Z. Dang, Mechanism of the reduction of hexavalent chromium by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles, J. Hazard. Mater. 219-220 (2012) 283-288.
186. S. Li, P. Wu, H. Li, N. Zhu, P. Li, J. Wu, X. Wang, Z. Dang, Synthesis and characterization of organo-montmorillonite supported iron nanoparticles, Appl. Clay Sci. 50(3) (2010) 330-336.
187. E.J. Reardon, Anaerobic corrosion of granular iron: Measurement and interpretation of hydrogen evolution rates, Environ. Sci. Technol. 29 (1995) 2936–2945.
188. E. J. Reardon, Zerovalent irons: Styles of corrosion and inorganic control on hydrogen pressure buildup, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 7311–7317.
189. Xenidis, A., Moirou, A., Paspaliaris, I., Reactive materials and attenuation processes for permeable reactive barriers, Ορυκτός Πλούτος 123 (2002) 35-48.
190. FRTR, Tri-Agency Permeable Reactive Barrier Initiative, Evaluation of permeable reactive barrier performance, Prepared for the Federal Remediation Technologies Roundtable, 2002.
191. T.A. Bennett, D.W. Blowes, R.W. Puls, R.W. Gillham, C.J. Hanton-Fong, C.J. Ptacek, A porous reactive wall for treatment of Cr(VI) and trichloroethylene in groundwater, Proceedings of the 213th ACS National Meeting, (April 1997), San Francisco, California, pp. 243–245.
192. R.W. Puls, R.M. Powell, C.J. Paul, In situ remediation of ground water contaminated with chromate and chlorinated solvents using zero-valent iron: A field study. 209th ACS National Meeting, (April 2–7, 1995), Anaheim, California.
193. R.W.Puls, C.J. Paul, R.M. Powell, Remediation of chromate-contaminated groundwater using zero-valent iron: Field test at USCG Support Center, Elizabeth City, North Carolina. PB-97-122915/X, 1996.
194. R.W. Puls, D.W. Blowes, R.W. Gillham, Long-term performance monitoring for a permeable reactive barrier at the U.S. Coast Guard Support Center, Elizabeth City, North Carolina, J. Hazard. Mater. 68 (1999) 109–124.
195. R.W. Puls, C.J. Paul, R.M. Powell, The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromatecontaminated groundwater: A field test, Appl. Geochem. 14 (1999) 989–1000.
196. D.W.Blowes, C.J. Ptacek, S.G. Bener, C.W.T. McRae, R.W. Puls, Treatment of dissolved metals using permeable reactive barriers, Proceedings of the Groundwater Quality: Remediation and Protection Conference, September, Tubingen, Germany, IAHS Publ. 250 (1998) pp. 483–490.

197. D.W.Blowes, , C.J. Ptacek, , S.G. Benner, , C.W.T. McRae, , T.A. Bennett, , R.W. Puls, , Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers, J. Contam. Hydrol. 45 (2000) 123–137.
198. D.A. Sabatini, R.C. Knox, , E.E. Tucker, R.W. Puls, Innovative measures for subsurface chromium remediation: Source zone, concentrated plume, and dilute plume, Environmental research brief (1997) EPA/600/S-97/005.
199. Ν.Θ. Ρακιντζής,, Φυσικοχημεία. Γ' Έκδοση, Αθήνα, Παπασωτηρίου, 1994.
200. S.Lee, K. Lee, J. Park, Pb and Cr(VI) removal using Fe-loaded zeolite, Environ. Eng. Res. 9(6) (2004) 249-255.
201. Y. Li, J. Li, Y. Zhang, Mechanism insights into enhanced Cr(VI) removal using nanoscale zerovalent iron supported on the pillared bentonite by macroscopic and spectroscopic studies, J. Hazard. Mater. 227-228 (2012) 211-218.
202. L.-N. Shi, Y.-M. Lin, X. Zhang, Z.-L.Chen, Synthesis, characterization and kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr(VI) from aqueous solution, Chem. Eng. J. 171(2) (2011) 612-617.
203. S.Lee, K. Lee, J. Park, Simultaneous removal of Cd and Cr(VI) using Fe-loaded zeolite, J.Environ. Eng. (Reston, VA, U. S.) 132 (2006) 445-450.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1 Γενικά συμπεράσματα

Η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στα υδάτινα, εδαφικά και ατμοσφαιρικά συστήματα, αποτελεί στις μέρες μας ένα πρόβλημα εξέχουσας σημασίας, με άμεσο αντίκτυπο στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Καθώς οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες θεωρούνται ως η κύρια πηγή εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον, ο περιορισμός τους και γενικότερα η πιο ορθολογική τους καθοδήγηση, λαμβάνοντας υπόψιν όλα εκείνα τα απαραίτητα μέτρα που πρέπει να ληφθούν για την επίτευξη αυτού του στόχου, οφείλουν να αποτελούν το επίκεντρο του ενδιαφέροντος πληθώρας νομοθετικών διατάξεων, κυβερνητικών αποφάσεων και ερευνητικών μελετών, έως ότου της τελικής εξάλειψης του προβλήματος.

Η απήχηση του εν λόγω προβλήματος στον ερευνητικό τομέα, είναι εμφανής από την παρουσία ολοένα αυξανόμενου αριθμού πρωτότυπων ερευνητικών μελετών, χάριν στις οποίες αναπτύσσονται συνεχώς νέες μέθοδοι και τεχνικές απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Ένα μεγάλο ποσοστό αυτών βρίσκουν ήδη ευρεία κλίμακας εφαρμογή, ενώ οι υπόλοιπες βρίσκονται ακόμα σε πειραματικό στάδιο με σκοπό την βελτίωση της απόδοσής τους. Η τεχνολογία των μεμβρανών περιλαμβάνει διάφορες επιμέρους διεργασίες, ήτοι αντίστροφη ώσμωση, υπερδιήθηση και νανοδιήθηση, ενώ αποτελεί μία αξιόπιστη μέθοδο, εφόσον, υπό κατάλληλες συνθήκες, δύναται να επιτύχει υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης τα οποία ενδέχεται να φθάσουν ακόμα και στο 100%. Ωστόσο, το σχετικά υψηλό κόστος λειτουργίας και συντήρησης της συγκεκριμένης μεθόδου, αποτελεί τον κύριο ανασταλτικό παράγοντα για την ευρεία εφαρμογή της. Η φωτοκαταλυτική αναγωγή, αποτελεί μία επίσης αξιόλογη μέθοδο απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, μέσω αναγωγής του σε τρισθενές. Σύμφωνα με συμπεράσματα πρόσφατων ερευνητικών μελετών, η εν λόγω μέθοδος, αν και βρίσκεται ακόμα σε πειραματικό στάδιο, θεωρείται ως πολλά υποσχόμενη.

Η μέθοδος της προσρόφησης αποτελεί μία αξιόλογη και αποτελεσματική μέθοδο απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από τα υδατικά συστήματα, ενώ προσελκύει όλο και μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον. Η απλότητα της διεργασίας, η δυνατότητα απομάκρυσης πληθώρας βαρέων μετάλλων και διάφορων ανόργανων και οργανικών ρυπαντών, σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος της πλειοψηφίας των προσροφητικών υλικών, τη μεγάλη ποικιλία και τη διαθεσιμότητα αυτών, αποτελούν σημαντικούς παράγοντες οι οποίοι κατατάσσουν τη συγκεκριμένη μέθοδο σε μία από τις σημαντικότερες του είδους της.

Τα προσροφητικά που βρίσκουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, είναι ο ενεργός άνθρακας, οι ρητίνες πολυμερών, τα αγροτικά και βιομηχανικά παραπροϊόντα και τα βιολογικά προσροφητικά, λαμβάνοντας υπόψιν και την υπό περιπτώσεις τροποποίησή τους με διάφορες ουσίες, όπως οξέα και αμίνες. Η δε βελτίωση των ιδιοτήτων τους, αποτελεί κύριο μέλημα των ερευνητών και αποσκοπεί στην τελική υψηλότερη απόδοσή τους

έναντι της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Η χρήση ρητικών και ενεργού άνθρακα είναι περιορισμένη, παρόλο το υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης που επιτυγχάνουν (ακόμα και 100%), κυρίως λόγω του μη επιθυμητού υψηλού τους κόστους. Επίσης, ο ενεργός άνθρακας επιδέχεται τροποποίησης με διάφορες ουσίες, με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων του και την επίτευξη μεγαλύτερου ποσοστού απομάκρυνσης. Τα βιομηχανικά και τα αγροτικά απόβλητα αποτελούν μια αξιόλογη και προσιτή λύση αλλά δεν εγγυώνται για την ολική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

Η χρήση φυσικών ορυκτών (φυσικοί ζεόλιθοι, μπετονίτης, βερμικουλίτης κλπ), προς απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, έπειτα από κατάλληλη τροποποίηση αυτών με οργανικές ενώσεις (HDTMA, ODTMA κλπ.) και κατιόντα μετάλλων (μόλυβδος, δισθενής σίδηρος ή σίδηρος μηδενικού σθένους κλπ), αποτελεί μία μέθοδο που συνδυάζει το χαμηλό κόστος των ορυκτών, την απλότητα της διεργασίας, τη δυνατότητα δέσμευσης πληθώρας βαρέων μετάλλων και τη δυνατότητα αναγέννησης αυτών προς την εκ νέου χρησιμοποίησή τους. Επίσης, σε συνδυασμό με τα υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης που επιδεικνύει (~95% έως και 100%), αποτελεί μία από τις πιο πολυαναφερόμενες μεθόδους στη διεθνή βιβλιογραφία. Ωστόσο, η επιπλέον διερεύνησή της, με σκοπό τη βελτίωση των πειραματικών συνθηκών και των ιδιοτήτων των επιμέρους προσροφητικών μέσων, θεωρείται απαραίτητη ως προς την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος. Ειδικότερα, η τροποποίηση των φυσικών ορυκτών με επιφανειοδραστικές οργανικές ενώσεις (π.χ. HDTMA), επιτυγχάνεται κυρίως μέσω της διαδικασίας της ιοντοεναλλαγή (κατιόντων και ανιόντων). Εν συνεχεία, η διεργασία απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου με φυσικά ορυκτά τροποποιημένα με κατιόντα μετάλλων, συμπεριλαμβάνει τη διαδικασία της ιοντοεναλλαγής, της οξειδοαναγωγής (Cr(VI) σε Cr (III)) και της καταβύθισης οξειδίων (π.χ. $Fe(OH)_2$) και αλάτων (π.χ. $PbCrO_4$) στην επιφάνεια ή και στο εσωτερικό των πόρων των τροποποιημένων ορυκτών.

Συνοψίζοντας, σύμφωνα με τη διαθέσιμη διεθνή βιβλιογραφία, τις τελευταίες δύο κυρίως δεκαετίες, έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμες και αξιόλογες τεχνικές απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Ωστόσο, απαιτείται περαιτέρω έρευνα τόσο των επιμέρους τεχνολογιών όσο και επί της συγκριτικής και συνδυαστικής δράσης αυτών, με απώτερο σκοπό την ανάδειξη των ιδανικότερων, λαμβάνοντας υπόψιν την κλίμακα εφαρμογής, τον τύπο του υδατικού συστήματος (ρεύμα αποβλήτων, πόσιμο νερό, υπόγεια ύδατα), τις απαιτήσεις ως προς την απόδοση απομάκρυνσης και το κόστος λειτουργίας και συντήρησης.