

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΜΟΝΑΔΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ



Απομάκρυνση Εξασθενούς Χρωμίου από Υδατικά Διαλύματα με Χρήση
Τροποποιημένων Φυσικών Ορυκτών

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΘΑΝΟΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
ΑΙΚ. ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥΣ

ΑΘΗΝΑ 2013

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ



Απομάκρυνση Εξασθενούς Χρωμίου από Υδατικά Διαλύματα με Χρήση
Τροποποιημένων Φυσικών Ορυκτών

ΘΑΝΟΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:

Αικατερίνη Χαραλάμπους, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. (Επιβλέπουσα)

Μαρία Λοϊζίδου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Μαρία Ώξενκιουν-Πετροπούλου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Αικατερίνη Χαραλάμπους, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Μαρία Λοϊζίδου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Μαρία Ώξενκιουν-Πετροπούλου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αντωνία Μοροπούλου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Μαργαρίτα Κατσιώτη-Μπεάζη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Νικόλαος Τζαμτζής-Πιλάλης, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ευαγγελία Παυλάτου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2013

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέως (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)»

Αφιερώνεται στους γονείς μου,

Γεώργιο και Καλλιόπη

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας ΕΜΠ κα Αικ. Ι. Χαραλάμπους.

Το περιεχόμενο των σκέψεων και των συμπερασμάτων της εργασίας αυτής προέρχεται κυρίως από την πολυετή ενασχόληση του συγγραφέα με την καθεαυτή έρευνα αλλά και την πραγματική θέληση προς εκμάθηση της τέχνης της έρευνας. Έπειτα όμως ενός μακρού χρονικού διαστήματος επεξεργασίας ενός θέματος, διαπιστώνει κανείς ότι η υλοποίηση αυτού δεν θα ήταν δυνατή χωρίς την υποστήριξη και την ουσιαστική συμβολή όλων εκείνων των ατόμων - φίλων, συναδέλφων και Καθηγητών - που από τη δική τους θέση διευκόλυναν και συνέβαλαν ουσιαστικά, είτε ηθικά είτε επιστημονικά, στην τελική ολοκλήρωση της μελέτης αυτής.

Καταρχάς, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου στην Καθηγήτριά μου κα Αικατερίνη Χαραλάμπους για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος αλλά και την ευγνωμοσύνη μου, τόσο για τη συνεχή ενθάρρυνση και υπομονετική παρακολούθηση όλων των φάσεων διεξαγωγής της μελέτης όσο και τις αμέτρητες ώρες που αφιέρωσε προσφέροντάς μου την επιστημονική συνδρομή της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια κα Μαρία Λοϊζίδου για τις αρχικές μας συζητήσεις επί των επιστημονικών μου αναζητήσεων, που ξεκινούν από την επίβλεψή της στη διπλωματική μου εργασία, μέχρι και την ακριβή κατατόπισή μου επί του συγκεκριμένου θέματος της διδακτορικής διατριβής. Η συνεισφορά της υπήρξε καίρια όσες φορές παρέστη ανάγκη και ασφαλώς ήταν αμέτρητες οι φορές αυτές.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να απευθύνω και στην Καθηγήτρια κα Μαρία Όξενκιουν για τη δέουσα προσοχή, την εποικοδομητική διάθεση και τις πολύτιμες συμβουλές της κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσης.

Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αν. Καθηγήτρια κα Ευαγγελία Παυλάτου τόσο για τη φιλική της διάθεση όσο και για την ανεκτίμητη βοήθεια και την άψογη συνεργασία που μου προσέφερε.

Θερμές ευχαριστίες, επίσης, εκφράζονται στα μέλη της επταμελούς επιτροπής κρίσεως για την ουσιαστική συνεισφορά τους στη διαδικασία έως και την ολοκλήρωση και υποστήριξη της διατριβής.

Σημαντικό μέρος των ευχαριστιών εκφράζονται στους Δρ Συμεών Μαλαμή και Δρ Ευαγγελία Κάτσου για τη συναδελφικότητα, την επιστημονική καθοδήγηση και την αγαστή συνεργασία που μου παρείχαν, καθώς και στον Δρ Μαρίνο Στυλιανού για τις αρχικές του υποδείξεις επί του συγκεκριμένου θέματος.

Εν συνεχεία, οφείλω να ευχαριστήσω τις αναλύτριες του εργαστηρίου δις Κατερίνα Σούμα και Δρ Τανζα Κοσανονίτς, καθώς και τα μέλη ΙΔΑΧ του ΕΜΠ και συνάμα φίλους, Δρ Πέτρο Σχοινά, Δρ Παναγιώτη Παπανδρέοπουλο και υποψήφια διδάκτωρ κα Μπέττυ Τσακανίκα, για την

πολύτιμη συνεισφορά τους κατά τη διεξαγωγή μέρους αναλύσεων της παρούσης.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καλό μου φίλο Δρ Αθανάσιο Μασαβέτα για τις υποδείξεις του και τη γενικότερη συμπαράστασή του.

Οι ευχαριστίες μου στον αγαπητό και αδελφικό μου φίλο και τέως συμφοιτητή Δρ Στέφανο Ανωγιαννάκη είναι αυτονόητες για τις ουσιαστικές και καθοριστικές σκέψεις και υποδείξεις του κατά την εκπόνηση της παρούσης. Επίσης, τον ευχαριστώ από καρδιάς για την ηθική υποστήριξη που μου παρείχε και τη θαυμαστή ψυχραιμία που μου μετέδιδε στις δύσκολες στιγμές.

Τέλος, νοιώθω αδήριτα την ανάγκη να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Δρ Γεώργιο Θάνο Καθηγητή του ΤΕΙ Χαλκίδος και Καλλιόπη Θάνου, Οικονομολόγο, για την αστείρευτη πίστη τους σε εμένα, τη συνεχή τους παρότρυνση αλλά και την ανεξάλειπτη επιθυμία τους για την υλοποίηση της παρούσης διατριβής.

Περιττό, βέβαια, να σημειωθεί ότι για κάθε παράλειψη ή άλλης μορφής ατέλεια της μελέτης αυτής αποκλειστικά βαρύνεται ο συντάξας και μόνο.

Μάιος 2013
Αθανάσιος Γ. Θάνος

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

σελ.

Κατάλογος Πινάκων.....	14
Κατάλογος Διαγραμμάτων.....	16
Κατάλογος Σχημάτων.....	20
Περίληψη.....	23
Abstract.....	25
Ονοματολογία Συμβόλων (Nomenclature).....	27
Επιστημονική Συμβολή της Έρευνας.....	28

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

1.1. Εισαγωγικά στοιχεία.....	29
1.2. Χρώμιο και ενώσεις χρωμίου	30
1.2.1. Ιστορικά στοιχεία	30
1.2.2. Στοιχειακό/ Μεταλλικό Χρώμιο	31
1.2.3. Οξειδωτικές Καταστάσεις Χρωμίου	32
1.2.4. Σταθερά και ραδιενεργά ισότοπα	35
1.2.5. Βασικά χαρακτηριστικά των ενώσεων χρωμίου	36
1.3. Χημεία χρωμίου	36
1.3.1. Τρισθενές χρώμιο Cr(III)	39
1.3.2. Εξασθενές χρώμιο Cr(VI)	40
1.4. Το χρώμιο στο φυσικό περιβάλλον	42
1.4.1. Παρουσία χρωμίου στα υδατικά συστήματα	42
1.4.2. Παρουσία χρωμίου στα εδαφικά συστήματα	44
1.4.3. Παρουσία χρωμίου στα ατμοσφαιρικά συστήματα	46
1.5. Μεταφορά του χρωμίου στο περιβάλλον	47
1.6. Παραγωγή και χρήσεις χρωμίου	49
1.7. Εκπομπές, Έκθεση και διασπορά χρωμίου	52
1.7.1. Εκπομπές χρωμίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση	53
1.8. Επιπτώσεις του Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία	56
1.8.1. Βασικές Έννοιες Τοξικολογίας	56
1.8.2. Σχέση μορφών χρωμίου και ζώντων οργανισμών	57
1.8.3. Τοξικές Επιδράσεις του Εξασθενούς Χρωμίου Cr(VI)	58
1.8.4. Φυτοτοξικότητα	59
1.8.5. Εξασθενές χρώμιο στο πόσιμο νερό	59
1.9. Ρυθμιστικό Πλαίσιο - Ισχύουσα Νομοθεσία	60
1.9.1. Εισαγωγικά	60
1.9.2. Οδηγίες - Αποφάσεις - Κανονισμοί - Διεθνείς Οργανισμοί	61
1.10. Τεχνολογίες απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από υδατικά συστήματα.....	72

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΟΡΥΚΤΑ

2.1. Εισαγωγή	78
2.2. Πυριτικά ορυκτά.....	78
2.2.1. Νησποφυριτικά ορυκτά.....	78
2.2.2. Σωροφυριτικά ορυκτά.....	79
2.2.3. Κυκλοφυριτικά ορυκτά.....	80
2.2.4. Ινοφυριτικά ορυκτά.....	80

2.2.5.	Φυλλοπυριτικά ορυκτά.....	81
2.2.6.	Τεκτοπυριτικά ορυκτά.....	83
2.3.	Ζεόλιθοι.....	84
2.3.1.	Γενικές πληροφορίες.....	84
2.3.2.	Κρυσταλλική χημεία και δομή των ζεολίθων.....	85
2.3.3.	Ιδιότητες των ζεολίθων.....	88
2.3.4.	Χρήσεις, εφαρμογές και κοιτάσματα ζεολίθων.....	89
2.3.5.	Κλινοπτιλόλιθος.....	91
2.4.	Βερμικουλίτης.....	92
2.5.	Μπεντονίτης.....	93
2.6.	Ατταπουλγίτης.....	95
2.7.	Περλίτης.....	96
2.8.	Απομάκρυνση Cr(VI) με φυσικά ορυκτά τροποποιημένα με οργανικές ενώσεις.....	97
2.8.1.	Εισαγωγικά στοιχεία.....	97
2.8.2.	Μηχανισμοί τροποποίησης φυσικών ορυκτών με HDTMA-Br και δέσμευσης χρωμικών ανιόντων.....	101
2.8.3.	Βιβλιογραφική ανασκόπηση δέσμευσης χρωμικών με οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά.....	103
2.9.	Απομάκρυνση Cr(VI) με φυσικά ορυκτά τροποποιημένα με Fe(II) και Fe(0).....	112
2.9.1.	Εισαγωγικά στοιχεία.....	112
2.9.2.	Προϋποθέσεις και τάση οξειδοαναγωγής Fe ⁰ /Cr(VI).....	115
2.9.3.	Είδη και μορφές του ZVI που χρησιμοποιείται προς αναγωγή του Cr(VI).....	116
2.9.4.	Ανάλυση μηχανισμού αναγωγής Cr(VI) με Fe ⁰	118
2.9.5.	Βιβλιογραφική ανασκόπηση δέσμευσης χρωμικών (Cr(VI)) με φυσικά ορυκτά τροποποιημένα με σίδηρο μηδενικού σθένους (Fe ⁰ -ZVI).....	121
2.9.6.	Ειδικές περιπτώσεις διάβρωσης σιδήρου.....	124
2.9.7.	Τεχνολογία PRBs (permeable reactive barriers).....	124
2.10.	Απομάκρυνση Cr(VI) με φυσικά ορυκτά τροποποιημένα με κατιόντα με κατιόντα μετάλλων.....	126
2.10.1.	Εισαγωγικά στοιχεία.....	126
2.10.2.	Μηχανισμοί τροποποίησης φυσικών ορυκτών με κατιόντα μετάλλων και δέσμευσης χρωμικών ανιόντων.....	127
2.10.3.	Περιβαλλοντική συμβολή και δυνατότητες εφαρμογής της μεθόδου.....	129
2.11.	Αξιολόγηση και σύγκριση τεχνολογιών.....	129

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

3.1.	Προσρόφηση.....	131
3.2.	Ιοντοεναλλαγή.....	133
3.3.	Κοκκομετρική ανάλυση ορυκτών.....	135
3.4.	Ισορροπία – Ισόθερμες προσρόφησης.....	137
3.4.1.	Ισόθερμος του Langmuir.....	139
3.4.2.	Ισόθερμος του Freundlich.....	140
3.4.3.	Ισόθερμος του Dubinin-Radushkevich.....	141
3.5.	Εξισώσεις κινητικής προσρόφησης – εκρόφησης.....	142
3.6.	Εξισώσεις διάχυσης.....	145
3.7.	Παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων.....	148
3.7.1.	Φωσφορικά.....	149

3.7.2.	Θειικά	151
3.7.3.	Ανθρακικά	152
3.7.4.	Κυανιούχα	154
3.7.5.	Νιτρικά	156
3.7.6.	Χλωριόντα	158
3.8.	Σχέσεις βασικών υπολογισμών	158
3.9.	Μέθοδος προσδιορισμού παραμέτρων υφιστάμενων εξισώσεων ...	161

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

4.1.	Αναλώσιμα υλικά, σκεύη και ηλεκτρικές συσκευές.....	162
4.2.	Χαρακτηριστικά φυσικών προσροφητικών ορυκτών.....	163
4.3.	Χαρακτηρισμός φυσικών και επεξεργασμένων ορυκτών.....	163
4.4.	Όργανα μέτρησης.....	164
4.4.1.	Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS).....	164
4.4.2.	Φωτόμετρο.....	164
4.4.3.	Ανάλυσης Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC).....	165
4.5.	Όργανα χαρακτηρισμού των ορυκτών.....	166
4.5.1.	Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ (XRD).....	166
4.5.2.	Όργανο ανάλυσης φθορισμού ακτίνων Χ (XRF).....	167
4.5.3.	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (SEM-EDAX).....	168
4.5.4.	Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR).....	169
4.5.5.	Μέτρηση ηλεκτροκινητικού δυναμικού-ζ (zeta potential).....	171
4.6.	Προετοιμασία ορυκτών για πειραματική διαδικασία.....	172
4.7.	Προετοιμασία διαλυμάτων.....	172
4.8.	Ανάλυση πρωτόκολλου πειραματικής διαδικασίας.....	174
4.8.1.	Απομάκρυνση Cr(VI) με τροποποιημένα ορυκτά με την οργανική ένωση HDTMA-Br.....	174
4.8.2.	Απομάκρυνση Cr(VI) με τροποποιημένα ορυκτά με κατιόντα μολύβδου (Pb ²⁺)	178
4.8.3.	Απομάκρυνση Cr(VI) με τροποποιημένα ορυκτά με σίδηρο μηδενικού σθένους Fe(0).....	181
4.8.4.	Μελέτη της συμπεριφοράς ρόφησης Cr(VI) με χρήση οργανικά τροποποιημένων ορυκτών παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων.....	184
4.8.5.	Μελέτη αναγέννησης οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών έπειτα από ρόφηση Cr(VI).....	186
4.9.	Μέθοδοι προσδιορισμού του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI).....	188

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

5.1.	Εισαγωγή	190
5.2.	Χαρακτηρισμός φυσικών ορυκτών	190
5.3.	Χαρακτηρισμός οργανικά τροποποιημένων ορυκτών	195
5.3.1.	Ανάλυση XRD	195
5.3.2.	Ανάλυση XRF	198
5.3.3.	Ανάλυση FTIR	199
5.3.4.	Ανάλυση TOC	203
5.3.5.	Ανάλυση SEM-EDX	203
5.3.6.	Μέτρηση του δυναμικού ζ (zeta potential)	207
5.4.	Χαρακτηρισμός τροποποιημένων με κατιόντα μολύβδου (Pb ²⁺) φυσικών ορυκτών	210
5.4.1.	Ανάλυση XRF	210
5.4.2.	Ανάλυση SEM-EDX	212

5.5.	Χαρακτηρισμός τροποποιημένων με σίδηρο μηδενικού σθένους (Fe^0) φυσικών ορυκτών	214
5.6.	Ταυτοποίηση αστικού λύματος	217

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ Cr(VI) ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΕΝΩΣΗ HDTMA-Br

6.1.	Μελέτη της επίδρασης του pH στην τροποποίηση των φυσικών ορυκτών	219
6.2.	Μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης HDTMA-Br στην τροποποίηση των φυσικών ορυκτών	223
6.3.	Μελέτη της κινητικής της διεργασίας τροποποίησης των φυσικών ορυκτών	225
6.4.	Μελέτη της επίδρασης του pH στη διεργασία απομάκρυνσης χρωμικών Cr(VI)	228
6.5.	Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του ορυκτού στην προσρόφηση των χρωμικών	231
6.6.	Μελέτη κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων Cr(VI) με χρήση τροποποιημένων ορυκτών και εφαρμογή εξισώσεων διάχυσης	232
6.7.	Μελέτη ισόθερμων προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων Cr(VI) στα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά 246	246
6.8.	Συμπεράσματα	250

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ Cr(VI) ΜΕ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΦΥΣΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΑ ΜΟΛΥΒΔΟΥ (Pb^{2+})

7.1.	Εύρεση βέλτιστου pH τροποποίησης των ορυκτών με Pb^{2+}	252
7.2.	Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του προσροφητή στο διάλυμα φόρτισής του με κατιόντα μολύβδου	254
7.3.	Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης κατιόντων μολύβδου (Pb^{2+}) από τα εξεταζόμενα ορυκτά	261
7.4.	Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του προσροφητή στην προσρόφηση χρωμικών ανιόντων Cr(VI)	265
7.5.	Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης χρωμικών ανιόντων από τα εξεταζόμενα ορυκτά	266
7.6.	Μελέτη των ισόθερμων προσρόφησης χρωμικών ανιόντων από τα εξεταζόμενα ορυκτά	269
7.7.	Συμπεράσματα	272

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ Cr(VI) ΜΕ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΦΥΣΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΜΕ ΣΙΔΗΡΟ ΜΗΔΕΝΙΚΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ $Fe(0)$

8.1.	Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του ζεολίθου μορφής "F" στην απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων	275
8.2.	Μελέτη της επίδρασης του pH στην απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων με τροποποιημένα ορυκτά στη μορφή "Z"	276
8.3.	Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του προσροφητή στο διάλυμα δέσμησης χρωμικών ανιόντων	278
8.4.	Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τα εξεταζόμενα ορυκτά	279
8.5.	Συμπεράσματα	282

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ
ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ Cr(VI) ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΦΥΣΙΚΑ
ΟΡΥΚΤΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

9.1.	Μελέτη παρουσίας φωσφορικών.....	284
9.2.	Μελέτη παρουσίας θειικών.....	287
9.3.	Μελέτη παρουσίας κυανιούχων.....	290
9.4.	Μελέτη παρουσίας ανθρακικών.....	292
9.5.	Μελέτη παρουσίας νιτρικών.....	294
9.6.	Μελέτη παρουσίας χλωριόντων.....	297
9.7.	Μελέτη της επίδρασης της ιοντικής ισχύος.....	298
9.8.	Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης του Cr(VI) στα τροποποιημένα με HDTMA-Br φυσικά ορυκτά παρουσία αστικού λύματος πρωτοβάθμιας επεξεργασίας.....	299

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ
ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ
ΟΡΥΚΤΩΝ ΕΠΕΙΤΑ ΑΠΟ ΤΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ

10.1.	Εισαγωγικά στοιχεία.....	302
10.2.	Συγκριτική μελέτη διαφόρων μέσων ως προς την ικανότητα εκρόφησης των χρωμικών ανιόντων.....	303
10.3.	Μελέτη της κινητικής της εκρόφησης του Cr(VI) εκ των οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών.....	308
10.4.	Κύκλοι αναγέννησης ορυκτών.....	311

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ
ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΠΟΛΙΤΙΚΗΣ

11.1.	Γενικά συμπεράσματα.....	318
11.2.	Βιομηχανική εφαρμογή.....	324
11.3.	Προτάσεις μελλοντικής έρευνας.....	324
	Παράρτημα I (Δημοσιευμένο έργο).....	326
	Παράρτημα II (Διάγραμμα XRD φυσικών ορυκτών)	348
	Παράρτημα II (Διάγραμμα ροής της μελέτης δέσμησης Cr ⁶⁺ με χρήση οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων).....	354
	Βιογραφικό σημείωμα.....	356
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	359

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

1.1.	Ιδιότητες Στοιχειακού Χρωμίου	32
1.2.	Οξειδωτικές καταστάσεις χρωμίου	33
1.3.	Ισότοπα χρωμίου και χρόνος ημιζωής	35
1.4.	Ευρωπαϊκές χώρες με τις κυριότερες άμεσες εκπομπές χρωμίου στα ύδατα	54
1.5.	Κυριότερες δραστηριότητες που συμβάλλουν στην άμεση εκπομπή χρωμίου στα ύδατα	54
1.6.	Ευρωπαϊκές χώρες με τις κυριότερες εκπομπές χρωμίου στην ατμόσφαιρα	56
1.7.	Κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται χρώμιο στην ατμόσφαιρα	56
1.8.	Κοινωνικό νομοθετικό πλαίσιο περί της διαχείρισης αποβλήτων σχετιζομένων με το εξασθενές χρώμιο	61
1.9.	Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ)	69
1.10.	Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα τεχνικών απομάκρυνσης του Cr(VI)	76
2.1.	Μέση σύσταση του γήινου φλοιού της Γης σε περιεκτικότητα % κ.β	78
2.2.	Βασικά στοιχεία για διάφορες ομάδες ζεολίθων	87
2.3.	Συνήθειες εμπορικές εφαρμογές των ζεολίθων ως προσροφητικά υλικά	90
2.4.	Εφαρμογές των ζεολίθων στην κατάλυση	91
2.5.	Χαρακτηριστικά κύριων μορφών περλίτη	96
2.6.	Οργανικές κατιονικές επιφανειοδραστικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως τροποποιητές του φορτίου επιφανείας των φυσικών ορυκτών	99
2.7.	Οργανικές ενώσεις που δεσμεύονται μέσω επιφανειοδραστικά τροποποιημένων ορυκτών	100
2.8.	Συνήθειες οργανικοί ρυπαντές οι οποίοι δύνανται να μετασχηματισθούν με νανοσωματίδια σιδήρου (nanoscale iron particles)	114
2.9.	Σταθερές διαλυτότητας K_{sp} διάφορων χρωμικών δισυάλυτων αλάτων (ιζημάτων)	128
3.1.	Συγκριτική ανάλυση φυσικής και χημικής προσρόφησης	133
3.2.	Διαχωρισμός (κατά IUPAC) των πόρων ενός προσροφητή σύμφωνα με το μέγεθός τους	133
3.3.	Πρόβλεψη σχηματισμού ιζήματος σε διάλυμα δισυάλυτου ιοντικού ηλεκτρολύτη	159
5.1.	Χημική στοιχειακή ανάλυση φυσικών ορυκτών	192
5.2.	Χημική ανάλυση οξειδίων φυσικών ορυκτών	193
5.3.	Βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες φυσικών ορυκτών παρούσας εργασίας ..	194
5.4.	Τυπικές κορυφές XRD για τις τρεις φάσεις του ζεολίθου	196
5.5.	Χημική στοιχειακή ανάλυση τροποποιημένων με HDTMA-Br φυσικών ορυκτών	201
5.6.	Χημική ανάλυση οξειδίων των τροποποιημένων με HDTMA-Br φυσικών ορυκτών	202
5.7.	Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) στα τροποποιημένα ορυκτά	203
5.8.	Χημική ανάλυση οξειδίων των τροποποιημένων με κατιόντα μολύβδου (Pb^{2+}) φυσικών ορυκτών	211
5.9.	Ταυτοποίηση αστικού λύματος	218
6.1.	Στοιχεία μελέτης δέσμησης Cr(VI) από τα τροποποιημένα ορυκτά συναρτήσεως του Ph	222
6.2.	Στοιχεία μελέτης δέσμησης Cr(VI) από τα τροποποιημένα ορυκτά συναρτήσεως της αρχικής συγκέντρωσης HDTMA-Br	224
6.3.	Στοιχεία μελέτης κινητικής δέσμησης της οργανικής ένωσης HDTMA-Br από τα φυσικά ορυκτά συναρτήσεως της αρχικής συγκέντρωσης HDTMA-Br	225
6.4.	Παράμετροι μη γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση του TOC στα εξεταζόμενα φυσικά ορυκτά	

	(ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), στην υγρή φάση	228
6.5.	Στοιχεία μελέτης της επίδρασης του pH στην προσροφητική ικανότητα των χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά	229
6.6.	Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των τροποποιημένων ορυκτών στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων	231
6.7.	Πειραματικά δεδομένα μελέτης της κινητικής προσρόφησης των χρωμικών Cr(VI) με τροποποιημένα ορυκτά	233
6.8.	Παράμετροι μη γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση των χρωμικών Cr(VI) στα εξεταζόμενα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά	239
6.9.	Βιβλιογραφική ανασκόπηση εφαρμογής μοντέλων κινητικής για την προσρόφηση των χρωμικών Cr(VI) από οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά	240
6.10.	Παράμετροι του μοντέλου εξωτερικής μεταφοράς μάζας για την προσρόφηση των χρωμικών Cr(VI) στα εξεταζόμενα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά	242
6.11.	Παράμετροι του μοντέλου ενδοσωματιδιακής διάχυσης για την προσρόφηση των χρωμικών Cr(VI) στα εξεταζόμενα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), στην υγρή φάση	243
6.12.	Παράμετροι της εξίσωσης Reichenberg για την προσρόφηση των χρωμικών Cr(VI) στα εξεταζόμενα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), στην υγρή φάση	244
6.13.	Παράμετροι της εξίσωσης Vermeulen για την προσρόφηση των χρωμικών Cr(VI) στα εξεταζόμενα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά	245
6.14.	Πειραματικά δεδομένα μελέτης της ισόθερμης ισορροπίας της προσρόφησης των χρωμικών Cr(VI) με οργανικά τροποποιημένα ορυκτά ...	247
6.15.	Παράμετροι μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων προσρόφησης Cr(VI) στα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά	249
7.1.	Ποσοστό καταβύθισης των ιόντων μολύβδου Pb^{2+} σε συνάρτηση με το pH	252
7.2.	Ποσοστό και ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης των ιόντων μολύβδου Pb^{2+} σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του κάθε ορυκτού.....	255
7.3.	Εξέλιξη των τιμών pH, έπειτα από αρχική του ρύθμιση στην τιμή 4-4.5, κατά τη διάρκεια της διεργασίας προσρόφησης των ιόντων μολύβδου Pb^{2+} στα εξεταζόμενα ορυκτά, συναρτήσει της συγκέντρωσής τους	260
7.4.	Παράμετροι μη γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση μολύβδου (Pb^{2+}) στα ορυκτά σε μονοσυστατικό διάλυμα	265
7.5.	Παράμετροι μη γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση Cr(VI) στα τροποποιημένα με κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη και περλίτη), σε διάλυμα χρωμικών	269
7.6.	Παράμετροι μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων προσρόφησης Cr(VI) στον τροποποιημένο με Pb^{2+} ζεόλιθο και βερμικουλίτη.....	272
8.1.	Ποσοστό και ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων $HCrO_4^-$ σε συνάρτηση με τη δόση του "F"-ζεολίθου	275
8.2.	Ποσοστό και ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων $HCrO_4^-$ σε συνάρτηση με τη δόση των "Z"-ορυκτών.....	279
8.3.	Παράμετροι μη γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση Cr(VI) στα τροποποιημένα με Fe(0) ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη),	

	σε διάλυμα χρωμικών	281
9.1.	Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων σε οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά	285
9.2.	Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στην προσρόφηση τους σε οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών	286
9.3.	Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων σε οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά	288
9.4.	Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων στην προσρόφηση τους σε οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών	289
9.5.	Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των κυανιούχων ιόντων στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων σε οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά	291
9.6.	Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των κυανιούχων ιόντων στην προσρόφηση τους σε οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών	291
9.7.	Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των ανθρακικών ιόντων στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων σε οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά	293
9.8.	Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων σε οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά	295
9.9.	Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στην προσρόφηση τους σε οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών	296
9.10.	Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των χλωρικών ιόντων στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων σε οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά	298
10.1.	Παράμετροι μη γραμμικών εξισώσεων κινητικής της εκρόφησης Cr(VI) στα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη και μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), σε διάλυμα NaCl	311

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

5.1.	Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X για την περίπτωση των φυσικών ορυκτών: (α) ζεολίθου, (β) βερμικουλίτη, (γ) μπεντονίτη, (δ) ατταπουλγίτη και (ε) περλίτη	191
5.2.	Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X των τριών φάσεων του ζεολίθου (α) φυσικός (προ τροποποίησης), (β) οργανικά τροποποιημένος και (γ) έπειτα από τη δέσμευση χρωμικών	196
5.3.	Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X των τριών φάσεων του μπεντονίτη (α) φυσικός (προ τροποποίησης), (β) οργανικά τροποποιημένος και (γ) έπειτα από τη δέσμευση χρωμικών	197
5.4.	Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X των τριών φάσεων του ατταπουλγίτη (α) φυσικός (προ τροποποίησης), (β) οργανικά τροποποιημένος και (γ) έπειτα από τη δέσμευση χρωμικών	198
5.5.	Απεικόνιση FTIR φασμάτων, για τη φάση των φυσικών (πράσινο φάσμα) και τροποποιημένων φυσικών (μπλε φάσμα) ορυκτών. (α) ζεόλιθος, (β) βερμικουλίτης, (γ) ατταπουλγίτης και (δ) μπεντονίτης	200
5.6.	Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X για το μπεντονίτη (α) φάση προ τροποποίησης και (β) έπειτα από τροποποίηση με σίδηρο μηδενικού σθένους Fe(0)	215
5.7.	Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X για το ζεόλιθο (α) φάση προ τροποποίησης και (β) έπειτα από τροποποίηση	

	με σίδηρο μηδενικού σθένους $Fe(0)$	217
6.1.	Ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ανιόντων συναρτήσει του pH τροποποίησης των ορυκτών με την ένωση HDTMA-Br	219
6.2.	Μέτρηση του δυναμικού ζ (zeta potential) των τροποποιημένων ορυκτών συναρτήσει του pH τροποποίησής τους σε διάλυμα υπερκάθαρου ύδατος	220
6.3.	Μέτρηση του δυναμικού ζ (zeta potential) των φυσικών, και των τροποποιημένων ορυκτών στο pH βέλτιστης τροποποίησής τους, συναρτήσει του pH του διαλύματος υπερκάθαρου ύδατος	221
6.4.	Συγκριτικό διάγραμμα του ποσοστού προσρόφησης χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα ορυκτά συναρτήσει του pH τροποποίησης	223
6.5.	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του HDTMA-Br στην ικανότητας προσρόφησης χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα ορυκτά	223
6.6.	Μελέτη της κινητικής της διεργασίας τροποποίησης των φυσικών ορυκτών ζεόλιθου, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη με την οργανική ένωση HDTMA-Br	227
6.7.	Συγκριτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της κινητικής προσρόφησης της οργανικής ένωσης HDTMA-Br, μέσω του προσροφούμενου ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στα φυσικά ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), στην υγρή φάση ($C_{\theta(HDTMA)}$ και pH βέλτιστα για κάθε ορυκτό, δόση ορυκτού=5g/L) με τα μοντέλα της πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich	227
6.8.	Επίδραση του pH στην προσρόφηση των χρωμικών	230
6.9.	Συγκριτική ανάλυση της επίδρασης του pH στο ποσοστό προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα ορυκτά	230
6.10.	Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των τροποποιημένων ορυκτών στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων	232
6.11.	Μελέτη της επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα ορυκτά	234
6.12.	Συγκριτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της κινητικής προσρόφησης των χρωμικών Cr(VI) στα τροποποιημένα ορυκτά, με τα μοντέλα πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich	238
6.13.	Συγκριτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών Cr(VI) στα φυσικά τροποποιημένα ορυκτά, με το μοντέλο εξωτερικής μεταφοράς μάζας	242
6.14.	Γραφική απεικόνιση της εφαρμογής του μοντέλου ενδοσωματιδιακής διάχυσης στα πειραματικά δεδομένα κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών Cr(VI) στα φυσικά τροποποιημένα ορυκτά	243
6.15.	Γραφική απεικόνιση της εφαρμογής της εξίσωσης Reichenberg (Bt συναρτήσει του χρόνου t), για την προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων Cr(VI) με χρήση των εξεταζόμενων τροποποιημένων ορυκτών ...	244
6.16.	Συγκριτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών Cr(VI) στα φυσικά τροποποιημένα ορυκτά με τα υφιστάμενα μοντέλα διάχυσης	246
6.17.	Συγκριτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας για την προσρόφηση των χρωμικών Cr(VI) στα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά με τα υφιστάμενα μοντέλα Langmuir, Freundlich και Dubinin Radushkevich	248
7.1.	Συσχέτιση της καταβύθισης του Pb σε δ/μα $Pb(NO_3)_2$ 10360 mg L ⁻¹ (ppm), ίσως με τη μορφή $Pb(OH)_2$, με τις τιμές του pH στην περιοχή 2-9	253
7.2.	Διαγραμματική απεικόνιση της εξάρτησης των τιμών του δυναμικού του φορτίου επιφάνειας των εξεταζόμενων φυσικών ορυκτών (ζ-potential) με τη μορφή σημείων	253
7.3.	Διαγραμματική απεικόνιση της εξάρτησης των τιμών του	

	δυναμικού του φορτίου επιφάνειας των εξεταζόμενων φυσικών ορυκτών (ζ-potential) με τη μορφή σημείων και γραμμών	254
7.4.	Διαγραμματική απεικόνιση της ποσοστιαίας (%) μεταβολής της προσρόφησης και της ανά μονάδα μάζας προσροφητικής ικανότητας (q_e) των φυσικών ορυκτών για τα κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} σε συνθήκες ισορροπίας συναρτήσει της συγκέντρωσής τους.....	256
7.5.	Συγκριτική διαγραμματική απεικόνιση της ποσοστιαίας (%) μεταβολής της προσρόφησης των κατιόντων μολύβδου Pb^{2+} από τα πέντε φυσικά ορυκτά συναρτήσει της συγκέντρωσής (δόσης) τους στην υγρή φάση σε ($g L^{-1}$), σε χρόνο 24 h.....	259
7.6.	Συγκριτική διαγραμματική απεικόνιση της ανά μονάδα μάζας προσροφητικής ικανότητας (q_e) των ορυκτών για τα κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} σε συνθήκες ισορροπίας συναρτήσει της συγκέντρωσής (δόσης) τους στην υγρή φάση σε ($g L^{-1}$), σε χρόνο 24 h	260
7.7.	Συγκέντρωση μολύβδου Pb^{2+} που προσροφάται στα ορυκτά ζεόλιθο, βερμικουλίτη και ατταπουλγίτη συναρτήσει του χρόνου σε υδατικό διάλυμα	262
7.8.	Συγκριτική προσαρμογή των μοντέλων πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich στα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης του μολύβδου Pb^{2+} στα ορυκτά ζεόλιθο, βερμικουλίτη και ατταπουλγίτη συναρτήσει του χρόνου σε υδατικό διάλυμα	264
7.9.	Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των τροποποιημένων με κατιόντα μολύβδου ορυκτών στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων	266
7.10.	Συγκέντρωση Cr(VI) που προσροφάται στα ορυκτά ζεόλιθο, βερμικουλίτη και περλίτη συναρτήσει του χρόνου σε υδατικό διάλυμα χρωμικών	267
7.11.	Συγκριτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της κινητικής προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων $HCrO_4^-$, τα οποία προσροφώνται στα τροποποιημένα με κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} ορυκτά, σε υδατικό διάλυμα χρωμικών, με τα μοντέλα της πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich	268
7.12.	Εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων $HCrO_4^-$ στον τροποποιημένα με κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} ζεόλιθο και βερμικουλίτη, σε υδατικό διάλυμα χρωμικών, στα μοντέλα ισόθερων ισορροπίας Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich (D-R)	271
8.1.	Διαγραμματική απεικόνιση της (%) μεταβολής της προσρόφησης και της ανά μονάδα μάζας προσροφητικής ικανότητας q_e του τροποποιημένου με κατιόντα σιδήρου ζεολίθου (Fe(II)-zeolite), για τα χρωμικά ανιόντα $HCrO_4^-$, σε συνθήκες ισορροπίας, συναρτήσει της συγκέντρωσής (δόσης) του στην υγρή φάση σε ($g L^{-1}$), σε χρόνο 2 h και pH=4	275
8.2.	Μελέτη της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων στα τροποποιημένα με Fe(0) ορυκτά (μορφή "Z"), συναρτήσει του pH	278
8.3.	Διαγραμματική απεικόνιση της (%) μεταβολής της προσρόφησης και της ανά μονάδα μάζας προσροφητικής ικανότητας q_e των τροποποιημένων με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους ορυκτών (Fe(0)-minerals), για τα χρωμικά ανιόντα ($C_0=50 mg L^{-1}$), σε συνθήκες ισορροπίας, συναρτήσει της συγκέντρωσής τους στην υγρή φάση σε ($g L^{-1}$), σε χρόνο 2 h και pH=4	280
8.4.	Συγκέντρωση Cr(VI) που προσροφάται στα ορυκτά ζεόλιθο,	

	βερμικουλίτη και ατταπουλγίτη συναρτήσεως του χρόνου σε υδατικό διάλυμα	281
8.5.	Συγκριτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της κινητικής προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων, τα οποία προσροφώνται στα τροποποιημένα με κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και περλίτη), σε υδατικό διάλυμα χρωμικών με τα μοντέλα της πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich	282
9.1.	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στην απομάκρυνση των χρωμικών	286
9.2.	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στο ποσοστό προσρόφησης τους στα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά, υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών	287
9.3.	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των θειικών ιόντων στην απομάκρυνση των χρωμικών	289
9.4.	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των θειικών ιόντων στο ποσοστό προσρόφησης τους στα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά, υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών	290
9.5.	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των κυανιούχων ιόντων στην απομάκρυνση των χρωμικών	292
9.6.	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των κυανιούχων ιόντων στο ποσοστό προσρόφησης τους στα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά, υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών	292
9.7.	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των ανθρακικών ιόντων στην απομάκρυνση των χρωμικών	294
9.8.	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στην απομάκρυνση των χρωμικών	296
9.9.	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στο ποσοστό προσρόφησης τους στα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά, υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών	297
9.10.	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των χλωρικών ιόντων στην απομάκρυνση των χρωμικών	298
9.11.	Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην απομάκρυνση των Cr(VI) (ηλεκτρολύτης $NaNO_3$, δόση ορυκτού 10 g L^{-1} , $C_{0(Cr^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $pH=4$, $T=25^\circ C$)	299
9.12.	Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων (%) σε διάλυμα αστικού λύματος πρωτοβάθμιας επεξεργασίας παρουσία οργανικά τροποποιημένων ορυκτών	301
10.1.	Ποσοστό εκρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τις οργανικά τροποποιημένες μορφές των φυσικών ορυκτών, ζεόλιθου, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη, συναρτήσεως της συγκέντρωσης του χλωριούχου νατρίου $NaCl$	305
10.2.	Ποσοστό εκρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τις οργανικά τροποποιημένες μορφές των φυσικών ορυκτών, ζεόλιθου, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη, συναρτήσεως της συγκέντρωσης του χλωριούχου καλίου KCl	305
10.3.	Ποσοστό εκρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τις οργανικά τροποποιημένες μορφές των φυσικών ορυκτών, ζεόλιθου, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη, με χρήση κυανιούχου νατρίου ($NaCN$) συγκέντρωσης $0.1M$	306
10.4.	Συγκριτικά διαγράμματα παρουσίασης του ποσοστού εκρόφησης του Cr(VI) ανά εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, συναρτήσεως της συγκέντρωσης του χλωριούχου νατρίου ($NaCl$) και του χλωριούχου καλίου (KCl)	307
10.5.	Πλήρες διάγραμμα παρουσίασης του ποσοστού εκρόφησης του Cr(VI) από τα τέσσερα εξεταζόμενα τροποποιημένα ορυκτά, συναρτήσεως της συγκέντρωσης του χλωριούχου νατρίου ($NaCl$) και του χλωριούχου καλίου (KCl)	307

10.6.	Μελέτη της επίδρασης του χρόνου επαφής στην εκρόφηση των χρωμικών ανιόντων από τα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά	310
10.7.	Συγκριτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της κινητικής εκρόφησης των χρωμικών Cr(VI) στα τροποποιημένα ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), στην υγρή φάση, με τα μοντέλα πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich	310
10.8.	Συγκριτική παρουσίαση του ποσοστού προσρόφησης του Cr(VI) ανά εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης	312
10.9.	Συγκριτική παρουσίαση του ποσοστού εκρόφησης του Cr(VI) ανά εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης	313
10.10.	Συγκριτική παρουσίαση της συγκέντρωσης q_{ta} (mg g^{-1}) του Cr(VI) που προσροφάται σε κάθε εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης	314
10.11.	Συγκριτική παρουσίαση της συγκέντρωσης q_{td} (mg g^{-1}) του Cr(VI) που εκροφάται σε κάθε εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης	314
10.12.	Πλήρες διάγραμμα παρουσίασης του ποσοστού προσρόφησης του Cr(VI) από τα τέσσερα εξεταζόμενα τροποποιημένα ορυκτά, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης	315
10.13.	Πλήρες διάγραμμα παρουσίασης του ποσοστού εκρόφησης του Cr(VI) από τα τέσσερα εξεταζόμενα τροποποιημένα ορυκτά, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης	315
10.14.	Πλήρες διάγραμμα παρουσίασης της συγκέντρωσης q_{ta} (mg g^{-1}) του Cr(VI) που προσροφάται σε κάθε εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης	316
10.15.	Πλήρες διάγραμμα παρουσίασης της συγκέντρωσης q_{td} (mg g^{-1}) του Cr(VI) που εκροφάται σε κάθε εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης	317

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

1.1.	Μεταλλικό χρώμιο	34
1.2.	Χρωμίτης	34
1.3.	Κροκοΐτης	34
1.4.	Διάγραμμα Frost για τα χημικά είδη του χρωμίου (Cr) σε όξινο Διάλυμα	37
1.5.	Εξάρτηση του οξειδωτικού δυναμικού του Cr(VI) από το Ph	38
1.6.	Απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix αναφορικά με τα είδη Cr που κυριαρχούν σε συνθήκες αραιών υδατικών διαλυμάτων, παρουσία αέρα και απουσία οποιουδήποτε συμπλοκοποιητικού μέσου, εκτός από OH^- ή H_2O	38
1.7.	(α) χρωμικό (CrO_4^{2-}), (β) διχρωμικό (Cr_2O_7^-) και (γ) υδροχρωμικό ανιόν	41
1.8.	Κατανομή των χημικών μορφών του εξασθενούς χρωμίου σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-6} M σε Cr(VI) και σε τιμές pH 1-14	41
1.9.	Σχετική διανομή των ειδών του Cr(VI), σε υδατικό περιβάλλον, συναρτήσει του pH και της συγκέντρωσης	42
1.10.	Ο Οξειδοαναγωγικός κύκλος του χρωμίου	46
1.11.	(α) Χρωμικό κάλιο (K_2CrO_4), (β) Διχρωμικό κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), (γ) Τριοξείδιο του χρωμίου ή χρωμικός ανυδρίτης (CrO_3), (δ) Χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2)	52
1.12.	Ανθρωπογενείς πηγές χρωμίου στο περιβάλλον	53
1.13.	(%) Ποσοστό άμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στα ύδατα ανά δραστηριότητα	55
1.14.	(%) Ποσοστό έμμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στα ύδατα ανά δραστηριότητα	55

1.15.	Απορρόφηση Cr(VI) από το σύστημα ριζών του φυτού και μετατροπή του σε Cr(III)	59
2.1.	Σχηματική αναπαράσταση της δομής του Mg -βερμικουλίτη	93
2.2.	Δομή του πλέγματος του ατταπουλγίτη	95
2.3.	Απεικόνιση των τριών διαφορετικών μηχανισμών χημικής δέσμευσης μέσω του επιφανειοδραστικά τροποποιημένου ορυκτού	104
2.4.	Απεικόνιση του μοντέλου κελύφους-πυρήνα των νανοσωματιδίων του σιδήρου (zero-valent iron nanoparticles)	114
2.5.	Σχηματική απεικόνιση της τμηματικής δομής των αργιλικών ορυκτών, έπειτα από τροποποίησή τους με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους	121
3.1.	Συσκευή κοσκίνισης της Retch	136
3.2.	Γραφική απεικόνιση της γεωμετρικής τετραεδρικής διάταξης του φωσφορικού ιόντος στο χώρο	149
3.3.	Γραφική απεικόνιση της γεωμετρικής τετραεδρικής διάταξης των διάφορων μορφών του φωσφορικού ιόντος στο χώρο	150
3.4.	Κατανομή των μορφών του φωσφορικού ιόντος συναρτήσει του pH	150
3.5.	Κύκλοι θρεπτικών συστατικών στη περίπτωση ευτροφισμού ενός υδροβιότοπου	151
3.6.	Γραφική απεικόνιση της γεωμετρικής τετραεδρικής διάταξης του θειικού ανιόντος στο χώρο	152
3.7.	Γραφική απεικόνιση της γεωμετρικής τετραεδρικής διάταξης του ανθρακικού ανιόντος στο χώρο	153
3.8.	Κατανομή των μορφών του φωσφορικού ιόντος συναρτήσει του pH	153
3.9.	Γραφική απεικόνιση της γεωμετρικής τετραεδρικής διάταξης του νιτρικού ανιόντος στο χώρο	156
4.1.	Περιγραφή λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου	169
4.2.	Σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού φασματοφωτομέτρου FTIR	170
5.1.	Ενδεικτικές φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), για τα τρία στάδια του ζεολίθου, ήτοι (α) φυσικός ζεόλιθος προ τροποποίησης, (β) οργανικά τροποποιημένος ζεόλιθος με HDTMA-Br (HDTMA-Br-zeolite) και (γ) οργανικά τροποποιημένος ζεόλιθος με HDTMA-Br έπειτα από την προσρόφηση των χρωμικών (HDTMA-Br-Cr(VI)-zeolite)	204
5.2.	Ενδεικτικές φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), για τα τρία στάδια του βερμικουλίτη, ήτοι (α) φυσικός βερμικουλίτης προ τροποποίησης και (β) οργανικά τροποποιημένος βερμικουλίτης με HDTMA-Br (HDTMA-Br-vermiculite) και (γ) οργανικά τροποποιημένος βερμικουλίτης με HDTMA-Br έπειτα από την προσρόφηση των χρωμικών (HDTMA-Br-Cr(VI)-vermiculite)	205
5.3.	Ενδεικτικές φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), για τα τρία στάδια του μπεντονίτη, ήτοι (α) φυσικός μπεντονίτης προ τροποποίησης, (β) οργανικά τροποποιημένος μπεντονίτης με HDTMA-Br (HDTMA-Br-bentonite) και (γ) οργανικά τροποποιημένος μπεντονίτης με HDTMA-Br έπειτα από την προσρόφηση των χρωμικών (HDTMA-Br-Cr(VI)-bentonite)	206
5.4.	Ενδεικτικές φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), για τα τρία στάδια του ατταπουλγίτη, ήτοι (α) φυσικός ατταπουλγίτης προ τροποποίησης, (β) οργανικά τροποποιημένος ατταπουλγίτης με HDTMA-Br (HDTMA-Br-attapulgate) και (γ) οργανικά τροποποιημένος ατταπουλγίτης με HDTMA-Br έπειτα από την προσρόφηση των χρωμικών (HDTMA-Br-Cr(VI)-attapulgate)	207
5.5.	Στοιχειακή ανάλυση EDX για τις τρεις φάσεις του ζεόλιθου, ήτοι (α) φυσικός προ τροποποίησης, (β) οργανικά τροποποιημένος και (γ) οργανικά τροποποιημένος έπειτα από την προσρόφηση των χρωμικών	208
5.6.	Στοιχειακή ανάλυση EDX για τις τρεις φάσεις του βερμικουλίτη, ήτοι (α) φυσικός προ τροποποίησης, (β) οργανικά τροποποιημένος	

	και (γ) οργανικά τροποποιημένος έπειτα από την προσρόφηση των χρωμικών	208
5.7.	Στοιχειακή ανάλυση EDX για τις τρεις φάσεις του μπεντονίτη, ήτοι (α) φυσικός προ τροποποίησης, (β) οργανικά τροποποιημένος και (γ) οργανικά τροποποιημένος έπειτα από την προσρόφηση των χρωμικών	209
5.8.	Στοιχειακή ανάλυση EDX για τις τρεις φάσεις του ατταπουλιτή, ήτοι (α) φυσικός προ τροποποίησης, (β) οργανικά τροποποιημένος και (γ) οργανικά τροποποιημένος έπειτα από την προσρόφηση των χρωμικών	209
5.9.	Ενδεικτικές φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), για τον τροποποιημένο με κατιόντα μολύβδου ζεόλιθο, πριν (α) και μετά (β) την προσρόφηση χρωμικών	212
5.10.	Στοιχειακή ανάλυση EDX για το δείγμα ζεόλιθου-Pb ²⁺ έπειτα από τη δέσμευση χρωμικών	212
5.11.	Ενδεικτικές φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), για τον τροποποιημένο με κατιόντα μολύβδου βερμικουλίτη, πριν (α) και μετά (β) την προσρόφηση χρωμικών	213
5.12.	Στοιχειακή ανάλυση EDX για το δείγμα βερμικουλίτη-Pb ²⁺ έπειτα από τη δέσμευση χρωμικών	213
5.13.	Ενδεικτικές φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), για τον τροποποιημένο με κατιόντα μολύβδου βερμικουλίτη, πριν (α) και μετά (β) την προσρόφηση χρωμικών	213
5.14.	Στοιχειακή ανάλυση EDX για το δείγμα περλίτη-Pb ²⁺ έπειτα από τη δέσμευση χρωμικών	214
5.15.	Φωτογραφία δείγματος τροποποιημένου με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους Fe(0), α) μπεντονίτη, έπειτα από μία εβδομάδα παρασκευής και β) ζεόλιθου, έπειτα από 24 h παρασκευής	217

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιείται διερεύνηση της δυνατότητας απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από τα υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών αργιλοπυριτικών ορυκτών, τα οποία έχουν αρχικά υποβληθεί σε κατάλληλη επεξεργασία - τροποποίηση, ούτως ώστε να αποκτήσουν τη δυνατότητα δέσμησης ανιονικών ομάδων. Τα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν ο ζεόλιθος, ο βερμικουλίτης, ο μπεντονίτης, ο ατταπουλγίτης και ο περλίτης. Συνολικά εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές τεχνικές τροποποίησης των ορυκτών και μετέπειτα δέσμησης του Cr(VI), ήτοι η τεχνική της οργανικής τροποποίησης με την ένωση HDTMA-Br και οι τεχνικές τροποποίησης με κατιόντα μολύβδου (Pb^{2+}) και νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους Fe(0), αντίστοιχα.

Ο χαρακτηρισμός των φυσικών και τροποποιημένων ορυκτών πραγματοποιήθηκε, ανά περίπτωση, μέσω των μεθόδων XRD, XRF, FTIR, SEM-EDX, TOC, ζ-potential, zetasizer και συνέβαλε κυρίως στην επικύρωση της τροποποίησής τους.

Στην τεχνολογία της οργανικής τροποποίησης, τα ορυκτά τροποποιήθηκαν μέσω της οργανικής ένωσης hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br) και η τελική δέσμηση των χρωμικών πραγματοποιήθηκε μέσω εναλλαγής αυτών και των ανιόντων βρωμίου. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν η συγκέντρωση του HDTMA-Br, το pH διεξαγωγής της διεργασίας τροποποίησης, το pH της διεργασίας προσρόφησης του Cr(VI), ο διαφορετικός τύπος του κάθε ορυκτού και η συγκέντρωσή του στο διάλυμα προσρόφησης, ο χρόνος επαφής μεταξύ ορυκτού και μετάλλου, η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου και ο χρόνος ισορροπίας του συστήματος αναφορικά με την προσρόφηση των χρωμικών. Το υψηλότερο ποσοστό δέσμησης χρωμικών σημειώθηκε για το μπεντονίτη και αντιστοιχεί περίπου στο 96%. Το βέλτιστο pH προσρόφησης των χρωμικών ήταν το 4, σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις. Η εξέταση της κινητικής έδειξε ταχεία προσρόφηση του Cr(VI) κατά τα αρχικά στάδια της διεργασίας και προσέγγιση ισορροπίας έπειτα από 150 με 210 min, ανάλογα με το ορυκτό. Το μοντέλο κινητικής της δεύτερης τάξης πραγματοποίησε τη βέλτιστη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα, στην περίπτωση του ζεολίθου, του βερμικουλίτη και του μπεντονίτη, ενώ το μοντέλο Elovich βρέθηκε καταλληλότερο για τον ατταπουλγίτη. Επίσης, η βέλτιστη μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας ρόφησης πραγματοποιήθηκε με το μοντέλο του Langmuir, για το ζεόλιθο, το βερμικουλίτη και το μπεντονίτη, ενώ το μοντέλο του Freundlich αποδείχθηκε πιο αντιπροσωπευτικό για την περίπτωση του ατταπουλγίτη.

Η δέσμηση των χρωμικών μέσω τροποποιημένων με Pb^{2+} φυσικών ορυκτών, οφείλεται στο σχηματισμό χρωμικού μολύβδου στην επιφάνεια των ορυκτών. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν στην τεχνολογία αυτή, ήταν το pH, η συγκέντρωση του ορυκτού και ο χρόνος επαφής κατά τη διεργασία τροποποίησης, ενώ κατά τη διεργασία προσρόφησης των χρωμικών μελετήθηκε η συγκέντρωση του τροποποιημένου ορυκτού, ο χρόνος επαφής, η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, καθώς και ο χρόνος ισορροπίας του συστήματος. Ο ζεόλιθος και ο βερμικουλίτης έδειξαν παραπλήσια απόδοση και υψηλότερη συγκριτικά με τα υπόλοιπα ορυκτά, με το αντίστοιχο ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) να ανέρχεται σε περίπου

91-99%, ενώ ο χρόνος προσέγγισης της ισορροπίας κυμάνθηκε στα 100 λεπτά. Το μοντέλο του Elovich βρέθηκε καταλληλότερο ως προς τη μοντελοποίηση της διεργασίας κινητικής, ενώ το μοντέλο του Langmuir ως προς τη μοντελοποίηση των ισόθερμων προσρόφησης.

Η δέσμευση του Cr(VI) στα τροποποιημένα με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους φυσικά ορυκτά (Fe^0 -minerals), πραγματοποιείται μέσω αναγωγής του σε Cr(III) και επακόλουθης καταβύθισης του Cr(III) και του Fe(III) με τη μορφή υδροξειδίων. Το pH αποτέλεσε καθοριστικό παράγοντα της διαδικασίας τροποποίησης των ορυκτών και το βέλτιστο βρέθηκε ίσο με 4. Ο μπεντονίτης παρουσίασε τη μεγαλύτερη δραστηριότητα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και συνεπώς τη βέλτιστη απόδοση συγκριτικά με τα υπόλοιπα ορυκτά, λόγω διατήρησης της δομής του $Fe(0)$, ενώ η αντίστοιχη απομάκρυνση του Cr(VI) ανήλθε στο 100%.

Από τη μελέτη των ανταγωνιστικών ιόντων, προκύπτει ότι τα ανθρακικά ανιόντα καταγράφουν τη μεγαλύτερη ανταγωνιστικότητα ως προς τα χρωμικά, σε όλα τα οργανοϋλικά, με το αντίστοιχο ποσοστό προσρόφησης αυτών να μειώνεται έως και 65% για την περίπτωση του ζεολίθου. Επίσης, η προσρόφηση των χρωμικών επηρεάζεται δραστικά με την αύξηση της ιοντικής ισχύος των νιτρικών ιόντων και το αντίστοιχο ποσοστό προσρόφησης του Cr(VI) μειώνεται σε επίπεδα μικρότερα του 12%.

Τέλος, από τη μελέτη αναγέννησης των οργανικά τροποποιημένων ορυκτών, συμπεραίνεται ότι ο μπεντονίτης εμφανίζει τη μεγαλύτερη σταθερότητα και έπειτα από 14 κύκλους διατηρεί περίπου το 70% της απόδοσής του ως προς την προσρόφηση του Cr(VI).

ABSTRACT

In this doctoral thesis, an investigation is carried out into the possibility of removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using natural aluminosilicate minerals that have initially been subject to an appropriate treatment / modification in order to gain the ability to capture anionic groups. The minerals used were zeolite, vermiculite, bentonite, attapulgite and perlite. A total of three different mineral modification and Cr(VI) adsorption techniques, namely, organic modification technique with HDTMA-Br, modification technique with lead cations (Pb^{2+}) and with Fe(0) zerovalent iron nanoparticles, were studied.

The characterisation of natural and modified minerals took place, as appropriate, through the methods of XRD, XRF, FTIR, SEM-EDX, TOC, g-potential, zetasizer and contributed mainly to the validation of their modification.

In the organic modification process, the minerals were modified by the organic compound hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br) and the final adsorption of chromates took place through their substitution by bromide anions. The parameters examined were the concentration of HDTMA-Br, the pH of the modification process, the pH of the adsorption process of Cr(VI), the different types of each mineral and its concentration in the adsorption solution, the contact time between the mineral and metal, the initial concentration of hexavalent chromium and the equilibrium time of the system with respect to the adsorption of chromates. The highest chromates adsorption rate was achieved by bentonite and corresponds to approximately 96%. The optimal pH for chromates adsorption was 4, in all cases examined. Examination of the kinetics showed rapid adsorption of Cr(VI) during the initial stages of the process and fast approach of equilibrium (150-210 min), depending on the mineral. The pseudo-second-order kinetic model offered the optimal adaptation to the experimental data, in the case of the zeolite, vermiculite and bentonite, while the Elovich model was found to be more suitable for attapulgite. Also, the optimal modelling of experimental data was carried out employing the Langmuir equilibrium model, for the zeolite, vermiculite and bentonite, and the Freundlich model proved to be the most representative in the case of attapulgite.

The adsorption of chromates through natural minerals modified with Pb^{2+} is due to the formation of lead chromate on the surface of minerals. The parameters studied in this technology were the pH, the concentration of the mineral and the contact time in the modification process, while during the Cr^{6+} adsorption process the concentration of the modified mineral, the contact time, the initial concentration of the metal and the equilibrium time of the system were studied. Zeolite and vermiculite showed similar and overall higher performance compared to the other minerals, with the removal percentage of Cr(VI) at about 91-99%, while the approach to equilibrium time ranged to 100 minutes. The Elovich model was found

suitable for the modelling of the process kinetics and the Langmuir model for the modelling of adsorption isotherms.

The Cr(VI) adsorption with natural minerals modified with zero-valent iron nanoparticles (Fe^0 -minerals), takes place through its reduction to Cr(III) and the subsequent precipitation of Cr(III) and Fe(III) in the form of hydroxides. The pH was a key factor in the modification process of minerals and the optimum was found to be 4. Bentonite had the highest activity in atmospheric conditions and thus the optimum performance in comparison with the other examined minerals, because of the preservation of the $\text{Fe}(0)$ structure, while the corresponding Cr(VI) removal was 100%.

The study of the competing ions showed that carbonate anions demonstrate the greatest competitiveness with the chromates, in all organic minerals, with their percentage adsorption reduced by up to 65% in the case of zeolite. Also, the adsorption of chromates is drastically affected by the increase of the ionic strength of the nitrates and the percentage adsorption of Cr(VI) is reduced to a level of less than 12%.

Finally, the study of the regeneration of the organically modified mineral concluded that bentonite exhibits the greatest stability and after 14 cycles retains about 70% of its efficiency in the adsorption of Cr (VI).

Ονοματολογία Συμβόλων (Nomenclature)

Σύμβολο	Ερμηνεία	Μονάδες
B	Σταθερά του χρόνου	
C_e	Συγκέντρωση μετάλλου στην υγρή φάση στην ισορροπία	mol L^{-1} , mg L^{-1}
C_{in}	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου	mg L^{-1}
C_t	Συγκέντρωση του μετάλλου στην υγρή φάση σε χρόνο t	mg L^{-1}
C_0	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου	mg L^{-1}
D_{eff}	Συντελεστής διάχυσης	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E	Ενέργεια	J mol^{-1}
F	Βαθμός επίτευξης ισορροπίας σε χρόνο t	
k_f	Συντελεστής μεταφοράς μάζας μεταξύ της υγρής φάσης και της επιφάνειας του προσροφητή	m min^{-1}
K_f	Σταθερά της εξίσωσης Freundlich	$\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$
k_{id}	Σταθερά της εξίσωσης ενδοσωματιδιακής διάχυσης	$\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$
K_L	Σταθερά της εξίσωσης Langmuir	L mg^{-1}
k_1	Σταθερά του ρυθμού προσρόφησης της εξίσωσης κινητικής πρώτης τάξης	min^{-1}
k_2	Σταθερά του ρυθμού προσρόφησης της εξίσωσης κινητικής δεύτερης τάξης	$\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$
m	Μάζα προσροφητή	g
n	Σταθερά της εξίσωσης Freundlich	
q_e	Συγκέντρωση μετάλλου στη στερεά φάση στην ισορροπία	mg g^{-1}
$q_{e,exp}$	Πειραματικά προσδιοριζόμενη συγκέντρωση μετάλλου στη στερεά φάση στην ισορροπία	mg g^{-1}
$q_{e,mod}$	Μέγιστη εκ του μοντέλου κινητικής προσδιοριζόμενη συγκέντρωση μετάλλου στη στερεά φάση	mg g^{-1}
q_m	Μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα	mg g^{-1}
q_t	Συγκέντρωση μετάλλου στη στερεά φάση σε χρόνο t	mg g^{-1}
R	Παγκόσμια σταθερά αερίων	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
r	Ακτίνα σωματιδίων προσροφητή	m
R_L	Αδιάστατος συντελεστής της εξίσωσης Langmuir	
T	Θερμοκρασία	K
U_E	ηλεκτροφορητική κινητικότητα	
V	Όγκος του διαλύματος	ml ή L
α	Σταθερά της εξίσωσης Elovich που σχετίζεται με τον αρχικό ρυθμό προσρόφησης	$\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$
β	Σταθερά της εξίσωσης D-R που σχετίζεται με τη μέση ενέργεια προσρόφησης, ανά mole ροφούμενης ουσίας, κατά τη μεταφοράς της από το διάλυμα στην επιφάνεια του προσροφητή	$\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$
β_e	Σταθερά της εξίσωσης Elovich που σχετίζεται με το ρυθμό εκρόφησης	g mg^{-1}
ϵ	διηλεκτρική σταθερά	
ϵ_1	δυναμικό προσρόφησης του Polanyi	J mol^{-1}
ζ	δυναμικό-ζ	mV
η	ιξώδες	Pa s
$f(k\alpha)$	η συνάρτηση του Henry	
HDTMA	δεκαεξυλοτριμεθυλοαμμωνιο	
HDTMA-Br	δεκαεξυλοτριμεθυλοαμμωνιο-βρωμίδιο	

Επιστημονική συμβολή και σημασία της έρευνας

Η παρούσα διατριβή επιχειρεί να συνεισφέρει στην περαιτέρω διερεύνηση τριών διαφορετικών μεθόδων δέσμευσης του εξασθενούς χρωμίου από τα υδατικά διαλύματα, με χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών. Επίσης, στα πλαίσια συμβολής της παρούσης εντάσσονται και οι προτάσεις περί καταλληλότητας επιλογής της κάθε μίας εκ των εξεταζόμενων μεθόδων για την απορρύπανση διαφόρων τύπων υδάτων και αποβλήτων, έπειτα από συγκριτική ανάλυση και αξιολόγηση πληθώρας παραμέτρων που σχετίζονται με τη δυνατότητα, την αποτελεσματικότητα και τις συνέπειες εφαρμογής τους. Το εγχείρημα αυτό θεωρείται καθοριστικής σημασίας, λόγω του ότι η εξασθενής βαθμίδα του χρωμίου αποτελεί έναν από τους πιο τοξικούς ρυπαντές των υδάτων και πραγματική απειλή για το περιβάλλον και τους ζώντες οργανισμούς.

Αναλυτικότερα, τα σημαντικότερα σημεία θεωρητικής και εμπειρικής συμβολής και καινοτομίας της παρούσας διατριβής, είναι τα εξής:

- 1) Η συγκριτική ανάλυση και αξιολόγηση τριών διαφορετικών μεθόδων τροποποίησης των φυσικών ορυκτών και μετέπειτα δέσμευσης του εξασθενούς χρωμίου από τα υδατικά διαλύματα.
- 2) Η χρήση πέντε διαφορετικών φυσικών αργιλοπυριτικών ορυκτών, διογκούμενων και μη, και η εξέταση και ολοκληρωμένη αποτίμηση της απόδοσής τους ως προς τη δυνατότητα δέσμευσης των χρωμικών, έπειτα από τροποποίησή τους με την κάθε μία τεχνολογία.
- 3) Η ολοκληρωμένη διερεύνηση των μηχανισμών που λαμβάνουν μέρος στην κάθε περίπτωση, μέσω διαφόρων μεθόδων χαρακτηρισμού των ορυκτών, καθώς και εφαρμογής των πειραματικών δεδομένων σε υφιστάμενα μοντέλα ισόθερμων και κινητικής. Ειδικά για την περίπτωση της προσρόφησης του Cr(VI) μέσω των οργανικά τροποποιημένων ορυκτών, πραγματοποιήθηκε περαιτέρω προσδιορισμός του σταδίου που ελέγχει το ρυθμό της διεργασίας μέσω εφαρμογής των εξισώσεων διάχυσης, καθώς και έλεγχος του ποσοστού συμμετοχής της διάχυσης του χρωμίου στην επιφάνεια του προσροφητή, διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος, κατά τα πρώτα στάδια της διεργασίας.
- 4) Η εξέταση της επίδρασης έξι διαφορετικών ανταγωνιστικών ανιόντων, σε μεγάλο εύρος διαφορετικών συγκεντρώσεων αυτών, στη διεργασία προσρόφησης των χρωμικών, καθώς και η μελέτη της προσρόφησης των ανταγωνιστικών ανιόντων στα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών.
- 5) Η ενδεικτική διερεύνηση της επίδρασης του περιβάλλοντος υγρών αστικών αποβλήτων πρωτοβάθμιας επεξεργασίας στην απομάκρυνση του Cr(VI).
- 6) Η διερεύνηση της δυνατότητας εκρόφησης του Cr(VI) από τα εξεταζόμενα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά χρησιμοποιώντας τέσσερα διαφορετικά μέσα εκρόφησης (H_2O , NaCl, KCl, NaCN), η μελέτη κινητικής της εκρόφησης των χρωμικών από τα προαναφερόμενα ορυκτά μέσω του πιο αποδοτικού εκ των εξεταζόμενων εκροφητικών μέσων και η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις υφιστάμενες από τη διεθνή βιβλιογραφία εξισώσεις κινητικής πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich, κατ'αντιστοιχία των κινητικών προσρόφησης, και τέλος, η μελέτη της δυνατότητας αναγέννησης των οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, έπειτα από την προσρόφηση χρωμικών ανιόντων, μέσω διαδοχικών κύκλων προσρόφησης/εκρόφησης Cr(VI).

1. ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

1.1. Εισαγωγικά στοιχεία

Το χρώμιο αποτελεί ένα μέταλλο που χρησιμοποιείται σε πληθώρα χημικών και μεταλλουργικών βιομηχανιών. Η προσθήκη χρωμίου σε μεταλλικά κράματα πραγματοποιείται προς αύξηση της αντοχής των μετάλλων υπό συνθήκες οξειδωσης και διάβρωσης. Επίσης, χρησιμοποιείται κυρίως σε διεργασίες παραγωγής ανοξείδωτου χάλυβα, μη σιδηρούχων κραμάτων για επικαλύψεις μεταλλικών επιφανειών (ηλεκτροστατική βαφή), χρωστικών, καταλυτών, σε διεργασίες επεξεργασίας μεταλλικών επιφανειών, στη βυρσοδεψία για την κατεργασία δερμάτων, στη βιομηχανία του τσιμέντου και σε πυρίμαχα υλικά [1].

Το χρώμιο εμφανίζεται σε διάφορες οξειδωτικές βαθμίδες, εκ των οποίων η εξασθενής έχει χαρακτηριστεί ως πιθανός καρκινογόνος παράγοντας και δυνητικός ρυπαντής του εδάφους και των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων. Η παρουσία της εν λόγω βαθμίδας χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον, οφείλεται κατά ένα μέρος σε γεωλογικούς σχηματισμούς αλλά κυρίως οφείλεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, ενώ έχει αποτελέσει αντικείμενο ερευνητικών μελετών, ρυθμιστικών διατάξεων και νομικών διαμαχών [1].

Λόγω των πολυάριθμων βιομηχανικών εφαρμογών του, η ρύπανση των εδαφών και των υδάτων με χρώμιο αποτελεί πλέον σημαντικό πρόβλημα παγκοσμίως. Λόγω χρήσης μεγάλων ποσοτήτων ενώσεων του εξασθενούς χρωμίου στο βιομηχανικό περιβάλλον για περισσότερο από έναν αιώνα αλλά κυρίως λόγω της μη ορθολογικής διαχείρισής του (διαρροές, εκκένωση δεξαμενών, απορρίψεις στο έδαφος κλπ.), έχει διαπιστωθεί ρύπανση εδαφών και υπόγειων υδάτων.

Η χρήση υδάτινων αποθεμάτων (υπόγειων ή επιφανειακών), τα οποία έχουν ρυπανθεί με εξασθενές χρώμιο, ως πηγές τροφοδότησης, δύναται να προκαλέσει δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία των ζώντων οργανισμών, αν και υπάρχουν αδυναμίες και ασάφειες στις υπάρχουσες σχετικές επιδημιολογικές μελέτες. Εντούτοις, υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις και στοιχεία, τα οποία συνηγορούν ότι το χρώμιο ενδέχεται να είναι καρκινογενές με τη διαδικασία της κατάποσης. Επίσης, η δερματική επαφή αποτελεί έναν εναλλακτικό τρόπο έκθεσης του οργανισμού σε νερό ρυπασμένο με χρώμιο. Ειδικότερα, τα χρωμικά ιόντα μπορούν να εισέλθουν στο αίμα από δερματικές αμυχές και εν συνεχεία να καταστρέψουν ερυθρά αιμοσφαίρια.

Ο πιο επικίνδυνος όμως και επιβλαβής τρόπος εισαγωγής του εξασθενούς χρωμίου στον οργανισμό, λαμβάνει μέρος κατά τη διαδικασία της εισπνοής. Ο συγκεκριμένος τρόπος έκθεσης, συνδέεται κυρίως με βιομηχανικές διεργασίες και πρακτικές (συγκόλληση, κοπή, θέρμανση κραμάτων χρωμίου κλπ.), κατά τη διεξαγωγή των οποίων παράγονται ατμοί και αιωρούμενα σωματίδια εξασθενούς χρωμίου.

Η οριοθέτηση, αξιολόγηση, εξυγίανση υπόγειων υδροφόρων οριζόντων και αποκατάσταση ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο περιοχών, αποτελεί ένα

εξαιρετικά σύνθετο πρόβλημα με οικονομικές και κοινωνικές διαστάσεις. Έχουν εντούτοις αναπτυχθεί διάφορες σχετικές τεχνολογίες, οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν σε *in situ* (απευθείας εφαρμογή στην περιοχή) και σε *ex situ* (άντληση και επεξεργασία) διεργασίες. Οι εν λόγω τεχνολογίες, οφείλουν να εφαρμόζονται ακόμα και σε επιλεγμένα σημεία περιοχών οι οποίες ενδέχεται να αντιμετωπίσουν το πρόβλημα του εξασθενούς χρωμίου μελλοντικά, κυρίως λόγω τοποθέτησης νέων βιομηχανικών μονάδων. Άλλωστε, η πρόληψη αποτελεί αναμφισβήτητα τον πιο αποτελεσματικό τρόπο μείωσης του κινδύνου ρύπανσης από εξασθενές χρώμιο και των δυσμενών συνεπειών που αυτή συνεπάγεται [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 τρέχον κεφάλαιο, 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, η ισχύουσα για το χρώμιο νομοθεσία και γίνεται τέλος αναφορά στις κυριότερες τεχνολογίες απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από τα υδατικά συστήματα, οι οποίες βρίσκονται είτε στο στάδιο εφαρμογής τους είτε αποτελούν ακόμα αντικείμενο ερευνητικών μελετών.

1.2. Χρώμιο και Ενώσεις Χρωμίου

1.2.1. Ιστορικά στοιχεία

Σύμφωνα με ευρήματα αρχαιολόγων στην Κίνα (δυναστεία Qin) τα οποία χρονολογούνται γύρω στα τέλη του 3^{ου} αιώνα π.Χ., οξειδία του χρωμίου χρησιμοποιήθηκαν από τους Κινέζους στα όπλα τους ως υλικό επικάλυψης με σκοπό την αύξηση της αντοχής τους. Παρ'όλο που τα αντικείμενα αυτά παρέμειναν θαμμένα για παραπάνω από 2000 χρόνια, εντούτοις δε βρέθηκαν σημάδια διάβρωσης [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 και του απέδωσε το όνομα «κόκκινος μόλυβδος της Σιβηρίας». Αν και αναγνωρίστηκε λανθασμένα ως ένωση μολύβδου με βασικά συστατικά το σελήνιο και το σίδηρο, τελικά επρόκειτο για μέταλλευμα κροκοΐτη, δηλαδή χρωμικού μολύβδου, με χημικό τύπο $PbCrO_4$ [1].

Το 1770, ο Peter Simon Pallas επισκέφθηκε την ίδια τοποθεσία με τον Lehmann και ανακάλυψε πως από το εν λόγω ορυκτό μπορούσε με κονιοποίηση να παρασκευαστεί μια φωτεινή χρωστική. Η χρήση του «κόκκινου μολύβδου της Σιβηρίας» ("Siberian red-lead") ως χρωστική

ουσία αναπτύχθηκε ραγδαία, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του ως βαφική ύλη.

Το 1797, ο Louis Nicolas Vauquelin έλαβε δείγματα μεταλλεύματος κροκοΐτη, από τα οποία απομόνωσε ένα οξειδίο αγνώστου μετάλλου έπειτα από ανάμειξη κροκοΐτη με υδροχλωρικό οξύ. Το 1798, ο Vauquelin κατάφερε να απομονώσει το μεταλλικό χρώμιο, με θέρμανση του οξειδίου του χρωμίου Cr_2O_3 με ξυλάνθρακα (χημική αναγωγή). Το νέο αυτό στοιχείο το ονόμασε chromium από την ελληνική λέξη «χρώμα», λόγω της ποικιλίας των λαμπερών χρωμάτων που απέδιδαν οι ενώσεις του¹. Επίσης, ο Vauquelin συνέδεσε το χρώμα διάφορων 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 μέταλλευμα, το οποίο σήμερα είναι γνωστό ως χρωμίτης².

Κατά τη διάρκεια του 1800, το χρώμιο χρησιμοποιήθηκε κυρίως ως συστατικό παρασκευής χρωμάτων. Αρχικά, ο κροκοΐτης από τη Ρωσία ήταν η κύρια πηγή. Το 1827 όμως, ένα μεγαλύτερο απόθεμα χρωμίτη ανακαλύφθηκε στην πολιτεία του Μέριλαντ, στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής. Έκτοτε, 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. Παρ'όλο 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 ανοξειδωτού χάλυβα, αν και η μεγάλη κλίμακα χρήση του προς αυτόν το σκοπό, έλαβε χώρα στις αρχές του 1900. Από το 1920, αναπτύχθηκαν οι διεργασίες επιμεταλλώσεων και ηλεκτροπόθεσης, στις οποίες πλέον το χρώμιο βρίσκει ευρεία εφαρμογή [1].

Σήμερα, τα μεταλλικά κράματα χρωμίου αντιπροσωπεύουν το 85% της χρήσης του. Το υπόλοιπο χρησιμοποιείται στη χημική βιομηχανία και τη βιομηχανία πυρίμαχων υλών και χυτηρίων [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 υποομάδα VIB³ του περιοδικού πίνακα. Σε

¹ Οι ενώσεις του χρωμίου (Cr) καλύπτουν όλα τα χρώματα του ορατού φάσματος. Από το ιώδες που φέρουν τα άλατα του τρισθενούς χρωμίου (Cr^{3+}), έως το βαθύ κόκκινο ορισμένων ενώσεων του εξασθενούς χρωμίου (Cr^{6+}).

² Ο χρωμίτης αναφέρεται ως iron magnesium chromium oxide: $(\text{Fe,Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$. Δηλαδή, δύναται το μαγνήσιο να αντικαταστήσει το σίδηρο. Ο χρωμίτης είναι ένα μεταλλικό οξειδίο και ανήκει στην ομάδα ορυκτών που ονομάζονται "spinel". Αποτελεί το κυριότερο ορυκτό πηγής τρισθενούς χρωμίου και απαντάται στη Ρωσία, τις Η.Π.Α, τη Ν. Αφρική, την Τουρκία και την Ελλάδα. Ειδικότερα στον Ελλαδικό χώρο, βρίσκεται στις περιοχές της Βόρειας Εύβοιας, της Θεσσαλίας, της Κοζάνης και της Χαλκιδικής.

³ Τα στοιχεία της υποομάδος VIB (ομάδα 6 του περιοδικού πίνακα) είναι τα εξής: Χρώμιο (Cr) (1797), Μολυβδαίνιο (Mo) (1778), Βολφράμιο (W) (1783) και Σιμπόργκιο (Sg) (1974).

κανονικές συνθήκες (20°C–25°C), το μεταλλικό χρώμιο είναι ένα στοιχειακό μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης, άσπρο, σκληρό, με χρώμα γκρι του ατσάλιου. Το χρώμιο με στίλβωση δίνει μια όμορφη μεταλλική λάμψη. Γι' αυτό το λόγο και χρησιμοποιείται στη βιομηχανία προς παρασκευή ιδιαίτερων μεταλλικών αντικειμένων. Οι ενώσεις του είναι συνήθως τοξικές. Επίσης, είναι αξιοσημείωτο για τις μαγνητικές του ιδιότητες. Τα χαρακτηριστικά του στοιχειακού χρωμίου περιλαμβάνονται στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1.
Ιδιότητες Στοιχειακού Χρωμίου [4]

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

1.2.3. Οξειδωτικές Καταστάσεις Χρωμίου (Oxidation States)

Τα στοιχεία μετάπτωσης εμφανίζονται σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις. Το χρώμιο εμφανίζει αριθμούς οξείδωσης από -2 μέχρι +6 (Πίνακας 1.2), εκ των οποίων οι -2, -1, 0 και +1 απαντώνται σε συνθετικές οργανικές ενώσεις χρωμίου, όπως καρβονύλια, διπυριδίνες χρωμίου και οργανομεταλλικά σύμπλοκα. Στο φυσικό περιβάλλον, κυριαρχούν οι ακόλουθες δύο οξειδωτικές καταστάσεις:

Cr (III) κυρίως σε ενώσεις χρωμίου (Cr³⁺)

Cr (VI) σε χρωμικές (CrO₄²⁻) και διχρωμικές (Cr₂O₇²⁻) ενώσεις

Το στοιχειακό χρώμιο Cr(0) (Σχήμα 1.1.), αν και σπανίως συναντάται στη φύση, εντούτοις, υπάρχουν αναφορές ότι είναι δυνατό να βρεθεί σε συγκεκριμένες περιπτώσεις, όπως σε εγκλείσματα μεταλλικού χρωμίου, μετεωρίτες και διαμάντια.

Πίνακας 1.2.
Οξειδωτικές καταστάσεις χρωμίου [4]

Οξειδωτική κατάσταση	Παράδειγμα ένωσης	Χημικός τύπος
-2	Καρβονύλιο του χρωμικού (-II) νατρίου	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$
-1	Καρβονύλιο του χρωμικού (-I) νατρίου	$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$
0	Στοιχειακό χρώμιο Καρβονύλιο του χρωμίου (0)	Cr^0 $\text{Cr}(\text{CO})_6$
+1	Διπυριδινικό χρώμιο (=L)	$[\text{Cr}(\text{L})_3]$
+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 $\text{Cr}(\text{OH})_3$
+4	Οξείδιο του χρωμίου (IV) Φθοριούχο χρώμιο (IV)	CrO_2 CrF_4
+5	Χρωμικό βάριο Πενταφθοριούχο χρώμιο	$\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ CrF_5
+6	Χρωμικό βάριο Χρωμικό ανιόν Διχρωμικό νάτριο Διχρωμικό ανιόν	BaCrO_4 CrO_4^{2-} $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



Σχήμα 1.1. Μεταλλικό χρώμιο [5]

Το τρισθενές χρώμιο θεωρείται η πλέον σταθερή μορφή χρωμίου στη φύση, με το χρωμίτη $\text{Fe}(\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$ (Σχήμα 1.2.) να αποτελεί το βασικό μέταλλευμα και την κύρια πηγή προέλευσής του. Το τρισθενές χρώμιο αποτελεί ένα βασικό ιχνοστοιχείο διατροφής του ανθρώπου και απαραίτητο για την ενεργοποίηση της ινσουλίνης.



Σχήμα 1.2. Χρωμίτης (FeCr_2O_4) [5]

Το εξασθενές χρώμιο, απαντά σε σπάνια ορυκτά, εκ των οποίων το γνωστότερο είναι ο κροκοϊτης (Σχήμα 1.3.), με χημικό τύπο PbCrO_4 (χρωμικός μόλυβδος). Εντούτοις, ως επί των πλείστων, η ύπαρξη εξασθενούς χρωμίου στη φύση είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας [5].



Σχήμα 1.3. Κροκοϊτης (PbCrO_4) [5]

1.2.4. Σταθερά και ραδιενεργά ισότοπα (Stable and Radioactive Isotopes)

Έως σήμερα έχουν σημειωθεί 26 ισότοπα χρωμίου (Πίνακας 1.3.), εκ των οποίων μόνο τα τρία παρουσιάζουν υψηλή σταθερότητα, ήτοι το ^{52}Cr , το ^{53}Cr και το ^{54}Cr . Τα ποσοστά ισοτοπικής αναλογίας αυτών, είναι 83.789%, 9.509% και 2.465%, αντίστοιχα. Ειδικότερα, ένα ισότοπο μπορεί να εμπλουτισθεί σε σχέση με τη σταθερά που αντιπροσωπεύει την φυσική του αφθονία. Επίσης, υφίστανται πολυάριθμες περιβαλλοντικές και γεωλογικές διεργασίες, οι οποίες 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, ενώ όλα τα υπόλοιπα ισότοπα έχουν διάρκεια ημιζωής μικρότερη των 24 ωρών. Η δε πλειοψηφία αυτών έχει διάρκεια ημιζωής μικρότερη του ενός δευτερόλεπτου [4].

Πίνακας 1.3.
Ισότοπα χρωμίου και 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 (Σχεδόν 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)

Η πλειοψηφία των ενώσεων χρωμίου χαρακτηρίζεται από έντονα χρώματα. Όπως προαναφέρθηκε, το χρώμιο μπορεί να εμφανισθεί σε διάφορες ενώσεις με αριθμούς οξειδωσης 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 χρωμίου) και του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) (χρωμικά και διχρωμικά άλατα, οι οποίες είναι σταθερές και σχετικώς ισχυρά οξειδωτικά). Τα χρώματα των ενώσεων του χρωμίου και των διαλυμάτων τους καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα, δηλαδή από το ιώδες (άλατα του Cr³⁺) έως και το βαθύ κόκκινο (ορισμένες ενώσεις του Cr⁶⁺).

Το χρώμιο μπορεί να σχηματίσει ενώσεις με μια ποικιλία αμετάλλων (οξυγόνο, φθόριο, χλώριο κ.ά.), καθώς και με πολυατομικά ανιόντα (π.χ. νιτρικά, θειικά) σχηματίζοντας σχετικά σταθερές, διαλυτές και αδιάλυτες ενώσεις. 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), αποτελούν τις πιο γνωστές ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου. Στη χημική βιομηχανία, οι περισσότερες ενώσεις χρωμίου παράγονται από το διχρωμικό νάτριο, το οποίο αποτελεί και την κύρια πρώτη ύλη. Στα χημικά που παρασκευάζονται από το διχρωμικό νάτριο, συμπεριλαμβάνεται το χρωμικό οξύ, το οξείδιο του χρωμίου και το διχρωμικό κάλιο [4].

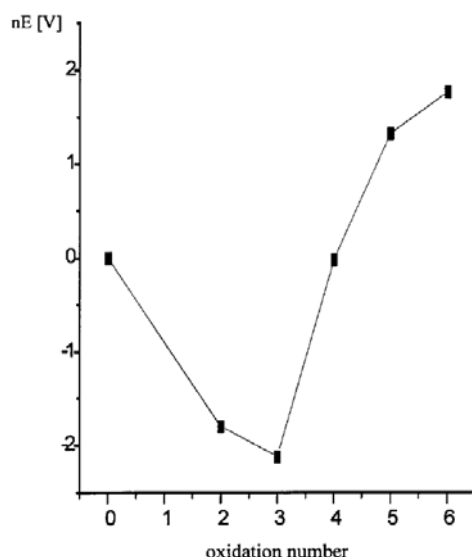
Όλες οι ενώσεις του χρωμίου, παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερη πυκνότητα από το νερό, ενώ, το ειδικό τους βάρος κυμαίνεται από 1.77 (για το ένυδρο θειικό χρώμιο), έως 6.10 (για το σεληνιούχο χρώμιο (II)).

1.3. Χημεία χρωμίου

Όπως έχει αναφερθεί το χρώμιο έχει αριθμούς οξειδωσης 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 οξειδωσης του χρωμίου, το Cr (III) είναι το σταθερότερο (Σχήμα 1.3.1) και για τη μετατροπή του σε χαμηλότερες ή υψηλότερες καταστάσεις οξειδωσης απαιτείται σημαντική ενέργεια.

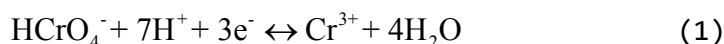
Το αρνητικό πρότυπο δυναμικό (E°) του ζεύγους των μεταλλικών ιόντων Cr (III)/(II), δηλώνει ότι το Cr(II) οξειδώνεται εύκολα σε Cr(III) και επίσης, ότι τα είδη του Cr(II) παρουσιάζουν σταθερότητα μόνο σε περίπτωση απουσίας οποιουδήποτε οξειδωτικού (αναερόβιες συνθήκες).

Σε όξινα διαλύματα, το Cr(VI) παρουσιάζει πολύ υψηλό θετικό οξειδοαναγωγικό δυναμικό (E°), το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 1.33 και 1.38 Volt (Σχήμα 1.4.). Το γεγονός αυτό, επισημαίνει ότι πρόκειται για ένα ισχυρό οξειδωτικό αλλά ασταθές παρουσία δοτών ηλεκτρονίων [6].

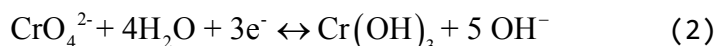


Σχήμα 1.4. Διάγραμμα Frost για τα χημικά είδη του χρωμίου (Cr) σε όξινο διάλυμα [6]

Λόγω του ότι η αναγωγή του HCrO_4^- συνοδεύεται με κατανάλωση H^+ , σύμφωνα με την αντίδραση (1), μείωση της οξύτητας συνεπάγεται και μείωση του κανονικού δυναμικού (Σχήμα 1.5.).

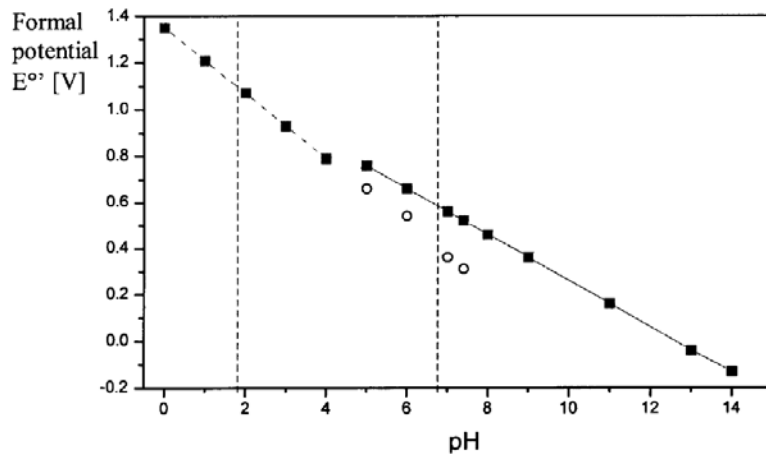


Σε πιο αλκαλικά διαλύματα, η αναγωγή των CrO_4^{2-} παράγει OH^- , σύμφωνα με την αντίδραση (2)



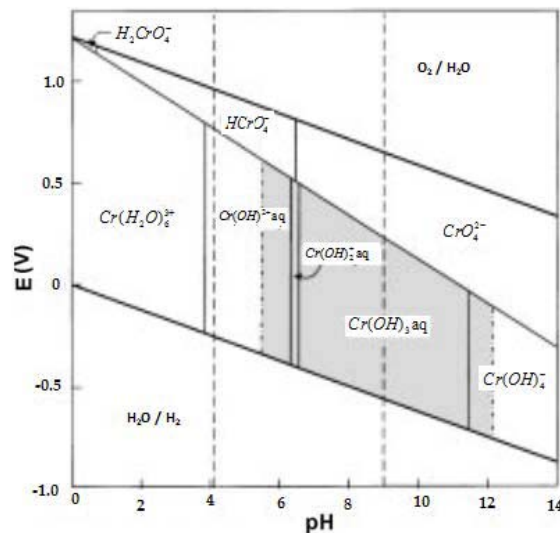
και οδηγεί στη μείωση του δυναμικού. Η κλίση της ευθείας του E συναρτήσεως του pH είναι ίση με -0.13 και οδηγεί σε αποσταθεροποίηση της οξειδωτικής κατάστασης του τρισθενούς χρωμίου ως προς την εξασθενή. Στην πραγματικότητα, η κλίση της ευθείας του E συναρτήσεως του pH, στις ελαφρώς όξινες και ελαφρώς αλκαλικές περιοχές, είναι εντονότερη από ότι προκύπτει από την εξίσωση (2), λόγω της παραγωγής των δι- και μόνο- αδράξει συμπλόκων, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ (aq) και $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (aq) αντί του σχηματισμού $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (aq) (ανοικτοί κύκλοι σχήματος 1.5., Σχήμα 1.6.) [6].

Εξετάζοντας την ισορροπία του τρισθενούς και του εξασθενούς χρωμίου σε αεριζόμενα διαλύματα, θα πρέπει να τονιστεί ο καθοριστικός ρόλος που διαδραματίζουν τόσο το pH όσο και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Η οξείδωση των ενώσεων του τρισθενούς σε ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, δεν ευνοείται σε όξινο περιβάλλον και απαιτεί ισχυρά οξειδωτικά. Αντίθετα, σε αλκαλικό περιβάλλον πραγματοποιείται εύκολα, επιτελούμενη ακόμα και από τον ατμοσφαιρικό αέρα [7]. Ωστόσο, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η δημιουργία συμπλόκων ενώσεων τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου, καθώς και ο σχηματισμός πολυπυρηνικών συμπλόκων τόσο του Cr(III) όσο και του Cr(VI).



Σχήμα 1.5. 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 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, από την οποία παράγεται το $\text{Cr}(\text{OH})_2^+(\text{aq})$ και το $\text{Cr}(\text{OH})_2^+(\text{aq})$. Οι κάθετες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα όρια pH στα φυσικά ύδατα [6]

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 1.6. Στα εν λόγω διαγράμματα, δεν λαμβάνεται υπόψη η κινητική των αντιδράσεων και συνεπώς όταν το χρώμιο εισάγεται ή υπάρχει στο φυσικό περιβάλλον, η πραγματική του χημική μορφή δύναται να διαφοροποιείται από την προβλεπόμενη εκ του διαγράμματος.



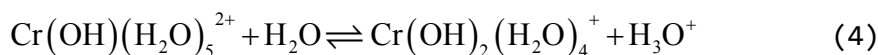
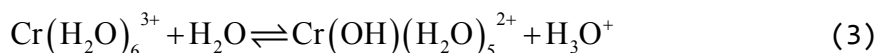
Σχήμα 1.6. Απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix αναφορικά με τα είδη Cr που κυριαρχούν σε συνθήκες αραιών υδατικών διαλυμάτων, παρουσία αέρα και απουσία οποιουδήποτε συμπλοκοποιητικού μέσου, εκτός από OH^- ή H_2O . Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα όρια pH στα φυσικά νερά. Η γκρι περιοχή απεικονίζει την περιοχή σταθερότητας του στερεού $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$, για συγκέντρωση ολικού χρωμίου 10^{-6}M [8]

Ιδιαίτερα στις υδατικές συνθήκες, η επικρατούσα χημική μορφή του χρωμίου εξαρτάται από το δυναμικό. Αυτές οι δυο διαφορετικές μορφές (Cr(III) και Cr(VI)) εμφανίζουν διαφορετικές ιδιότητες, όπως φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, φορτίο, κινητικότητα στο περιβάλλον, χημική και βιοχημική συμπεριφορά, βιοδιαθεσιμότητα και τοξικότητα. Το μεν εξασθενές χρώμιο, είναι πιο τοξική και κινητική μορφή και επικρατεί σε οξειδωτικό περιβάλλον, σε αντίθεση με το λιγότερο τοξικό τρισθενές χρώμιο που επικρατεί σε αναγωγικό περιβάλλον [8].

1.3.1. Τρισθενές χρώμιο Cr(III)

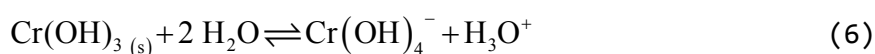
Η παρουσία του τρισθενούς χρωμίου σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον, καθώς και η συγκέντρωση και οι χημικές μορφές με τις οποίες εμφανίζεται σε αυτό, εξαρτώνται από διάφορες χημικές και φυσικές διεργασίες, όπως η υδρόλυση, ο σχηματισμός συμπλόκων, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και η προσρόφηση.

Απουσία συμπλοκοποιητικών παραγόντων, εκτός του H₂O και του OH⁻, το Cr(III) εμφανίζεται ως Cr(H₂O)₆³⁺ και ως προϊόντα της υδρόλυσης αυτού [6]. Το Cr(H₂O)₆³⁺ είναι ένα σχετικά ισχυρό οξύ (pK~4) και οι μη πρωτονιομένες μορφές του, οι οποίες συμβολίζονται χάριν απλότητας ως CrOH_(aq)²⁺, Cr(OH)_{2(aq)}⁺ και Cr(OH)_{3(aq)}, κυριαρχούν διαδοχικά μεταξύ των τιμών pH 4 έως 10.



Το Cr(OH)₃ (υδροξείδιο του Cr(III) - Trihydroxochromium) είναι ελάχιστα διαλυτό σε τιμές pH από 5.5 ως 12 (ειδικότερα ανάμεσα σε pH 6.5 και 11.5), περιοχή η οποία συμπίπτει σε σημαντικό βαθμό με την περιοχή pH των φυσικών υδάτων. Θεωρείται επίσης, ότι η ελάχιστη διαλυτότητα αυτού λαμβάνει μέρος σε pH~8 [9]. Κατά συνέπεια, τα υδρόξυ - σύμπλοκα CrOH_(aq)²⁺ και Cr(OH)_{3(aq)} αναμένεται να είναι οι κυρίαρχες μορφές του Cr(III) στο περιβάλλον [6,8].

Το Cr(OH)_{3(aq)} παρουσιάζει επαμφοτερίζουσα συμπεριφορά και σε υψηλότερες τιμές pH μετατρέπεται στο ευδιάλυτο σύμπλοκο Cr(OH)₄⁻ (tetra-hydroxo complex), σύμφωνα με την αντίδραση (6).



Στα πιο πυκνά διαλύματα Cr(III) (με συγκέντρωση, C>10⁻⁶ M), αναμένεται επίσης και η παρουσία των ακόλουθων πολυπυρηνικών προϊόντων της υδρόλυσης: Cr₂(OH)₂⁴⁺, Cr₃(OH)₄⁵⁺, Cr₄(OH)₆⁶⁺ [6].

Το τρισθενές χρώμιο Cr(III) θεωρείται σκληρό οξύ κατά Lewis και έχει την τάση να σχηματίζει σύμπλοκα με έξι υποκαταστάτες και οκταεδρικής δομής, όπως νερό, αμμωνία, ουρία, αιθυλενοδιαμίνη και άλλες φυσικές ή συνθετικές οργανικές ενώσεις [10]. Τα σύμπλοκα που σχηματίζει το τρισθενές χρώμιο με υποκαταστάτες πλην του OH⁻, όταν αυτοί βρίσκονται σε μορφή διακριτών μορίων ή ιόντων, αυξάνουν την διαλυτότητά του [6].

Όταν, εντούτοις, τα άτομα του δότη είναι ενωμένα σε πολυμερή συστήματα όπως τα χουμικά οξέα, τότε τα σύμπλοκα του τρισθενούς χρωμίου θεωρούνται πως έχουν μικρή κινητικότητα. Στην περίπτωση όπου η συμπλοκοποίηση με τέτοιου είδους υποκαταστάτες μπορεί να αγνοηθεί, τότε, υπό οξειδοαναγωγικές συνθήκες και τιμές pH αντίστοιχες με αυτές που επικρατούν στα φυσικά συστήματα, το Cr δύναται να απομακρυνθεί από το διάλυμα ως Cr(OH)₃, ή, παρουσία του Fe (III), με τη μορφή (Cr_xFe_{1-x})(OH)₃ (όπου x είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του Cr) [11].

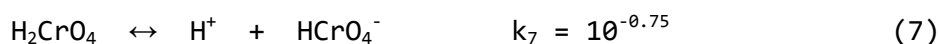
Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους Cr(VI)/Cr(III) είναι αρκετά υψηλό, τόσο ώστε ελάχιστα οξειδωτικά μέσα που απαντώνται σε φυσικά συστήματα να έχουν τη δυνατότητα της οξειδωσης του Cr(III) σε Cr(VI). Η οξείδωση του Cr(III) λόγω του διαλυμένου οξυγόνου σε κανονική θερμοκρασία, έχει αναφερθεί ως αμελητέα, επειδή η ταχύτητα της αντίδρασης οξείδωσης είναι μικρή και κατά συνέπεια το Cr(III) δύναται να συμμετέχει και σε άλλες ταχύτερες αντιδράσεις, οι οποίες ενδέχεται να πραγματοποιούνται ταυτόχρονα (προσρόφηση ή ιζηματοποίηση) [3,12].

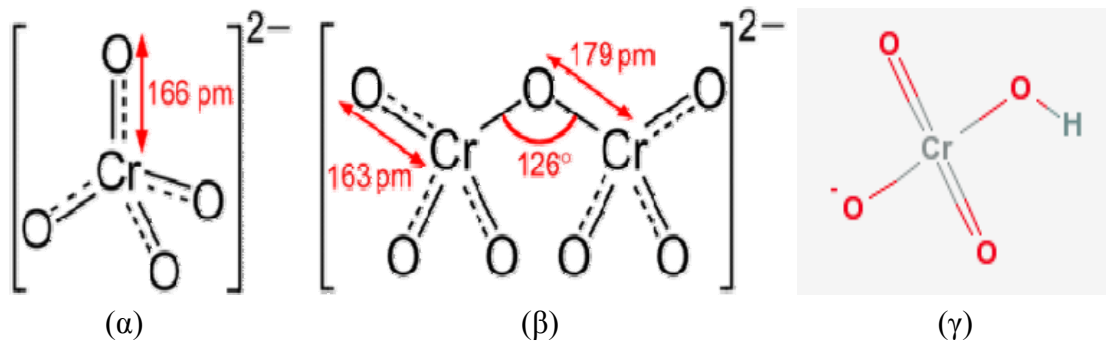
Αντίθετα, η παρουσία οξειδίων του μαγγανίου θεωρείται η αιτία οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου στα φυσικά περιβαλλοντικά συστήματα [6,13]. Η εν λόγω αντίδραση περιλαμβάνει τα εξής τρία στάδια: Πρώτον, την προσρόφηση του Cr(III) σε επιφανειακές θέσεις του MnO₂, δεύτερον, την οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI) από το Mn(IV) και τρίτον, την εκρόφηση των προϊόντων της αντίδρασης του Cr(VI) και του Mn(II) [8].

1.3.2. Εξασθενές χρώμιο (Hexavalent Chromium) Cr(VI)

Στα υδατικά συστήματα, το Cr(VI) απαντάται είτε ως χρωμικό HCrO₄⁻/CrO₄²⁻ είτε ως διχρωμικό ανιόν Cr₂O₇⁻ (Σχήμα 1.7.). Αμφότερες οι μορφές αυτές, είναι εξαιρετικά διαλυτές, ενώ ο σχηματισμός της κάθε μίας εξαρτάται από το pH και από τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Η εξάρτηση των μορφών αυτών από το pH φαίνεται στο Σχήμα 1.8., ενώ στο σχήμα 1.9. απεικονίζεται η αλληλεπίδραση του pH και της συγκέντρωσης, ταυτοχρόνως, στη μορφή των χρωμικών ανιόντων.

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, το Cr(VI) συναντάται στο νερό ως διπρωτικό χρωμικό οξύ (H₂CrO₄, pK_{a1}=0.81, pK_{a2}=6.49) [9]. Το H₂CrO₄ ανήκει στα ισχυρά οξέα και για pH>1 επικρατούν οι μη πρωτονιωμένες μορφές:



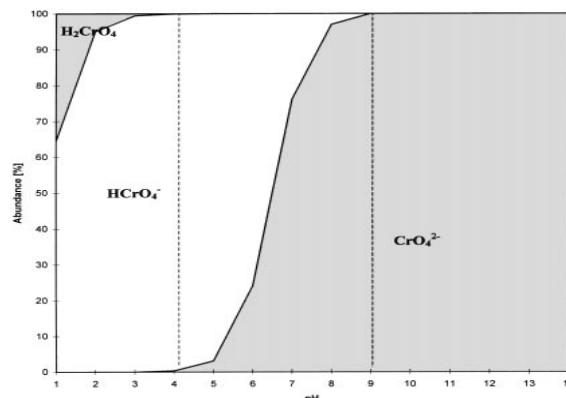


Σχήμα 1.7. (α) χρωμικό (CrO_4^{2-}), (β) διχρωμικό ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) και (γ) υδροχρωμικό ανιόν [3,5]

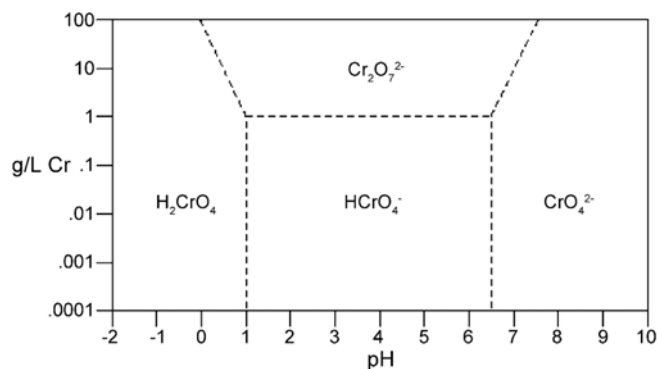
Για τιμές pH μεγαλύτερες του 7, κυρίαρχη μορφή είναι μόνο τα χρωμικά ιόντα (CrO_4^{2-}) σε όλο το εύρος της συγκέντρωσης του διαλύματος. Στην περιοχή pH μεταξύ 1 και 6, τα όξινα χρωμικά (HCrO_4^-) αποτελούν την κυρίαρχη μορφή του εξασθενούς χρωμίου, έως συγκέντρωσης 10^{-2} M. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ξεκινά η συμπύκνωση του Cr(VI), αποδίδοντας το πορτοκαλο - κόκκινο διχρωμικό ιόν του [6].



Εντός των φυσιολογικών τιμών pH των φυσικών υδάτων, τα ιόντα CrO_4^{2-} , HCrO_4^- και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ είναι οι μορφές που αναμένονται να υπάρχουν (βλ. Σχήμα 1.8.). Οι εν λόγω μορφές συνθέτουν πληθώρα ενώσεων του Cr(VI), οι οποίες είναι αρκετά διαλυτές και συνεπώς εμφανίζουν υψηλή κινητικότητα στο περιβάλλον. Ωστόσο, τα οξυανιόντα του εξασθενούς χρωμίου μπορούν εύκολα να αναχθούν στις αντίστοιχες τρισθενείς μορφές, παρουσία δωτών ηλεκτρονίων, όπως είναι η οργανική ύλη ή άλλες ανόργανες αναγωγικές ενώσεις, οι οποίες παρεμβρίσκονται στο έδαφος, το νερό και την ατμόσφαιρα [6].



Σχήμα 1.8. Κατανομή 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].



Σχήμα 1.9. Σχετική διανομή των ειδών του Cr(VI), σε υδατικό περιβάλλον, συναρτήσει του pH και της συγκέντρωσης [9,14,15]

1.4. Το χρώμιο στο φυσικό περιβάλλον

Η ρύπανση των εδαφών και των υπόγειων υδάτων με εξασθενές χρώμιο, αποτελεί στις μέρες μας ένα σημαντικό πρόβλημα παγκοσμίως. Η έκταση του προβλήματος οφείλεται κυρίως στη χρήση ενώσεων χρωμίου σε πολυάριθμες βιομηχανικές εφαρμογές (μεταλλουργία, χημική βιομηχανία, βιομηχανία επιμεταλλώσεων, χρωμάτων και χρωστικών, βυρσοδεψία, βιομηχανία πυρίμαχων υλικών, συντηρητικών ξύλων, παρεμποδιστών διάβρωσης κ.ά.). Κατά ένα μικρότερο ποσοστό οφείλεται και στη φυσική παρουσία του χρωμίου σε υπερβασικά πετρώματα εμπλουτισμένα σε χρώμιο όπως π.χ. ο σερπεντίνης. Εκτός από τον κυρίως ανθρωπογενή σχηματισμό του, το Cr(VI) δύναται επίσης να προκύψει και φυσικά στο περιβάλλον μέσω οξειδωσης του Cr(III) λόγω διάβρωσης πετρωμάτων, σε συγκεντρώσεις έως 0.073 mg L^{-1} [16,17]. Ειδικότερα, έχει αναφερθεί σχετικά με τη φυσική παρουσία του Cr(VI) στον υδροφόρο ορίζοντα Aromas Red Sands, στην περιοχή της California, ότι αυτό προέκυψε από οξειδωση πετρωμάτων τρισθενούς χρωμίου λόγω παρουσίας οξειδίων του μαγγανίου [18]. Παρ'όλο το γεγονός ότι, τόσο οι ανθρωπογενείς όσο και φυσικές πηγές μπορούν να οδηγήσουν σε παρουσία του εξασθενούς χρωμίου, εντούτοις, σε κάθε περίπτωση, οι προαναφερόμενες περιπτώσεις δεν δικαιολογούν τις εξαιρετικά αυξημένες συγκεντρώσεις του Cr(VI) στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα, οι οποίες συνδέονται κυρίως με ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

1.4.1. Παρουσία χρωμίου στα υδατικά συστήματα

Η φυσική παρουσία του χρωμίου στα ύδατα, μπορεί να οφείλεται σε διάφορες πηγές, όπως είναι η αποσάθρωση των πετρωμάτων, οι ατμοσφαιρικές συμπυκνώσεις, η ξηρή απόθεση από την ατμόσφαιρα καθώς και οι απορροές από τα επίγεια συστήματα. Η συγκέντρωση του χρωμίου στα ποτάμια και στις λίμνες, συνήθως περιορίζεται στα $0.5 - 100 \text{ nM}$, ενώ στα θαλάσσια ύδατα, οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 0.1 σε 16 nM .

Εντούτοις, η συγκέντρωση του χρωμίου σε ρυπασμένες περιοχές ενδέχεται να είναι κατά πολύ υψηλότερη. Η αύξηση του χρωμίου στα τοπικά ύδατα μιας περιοχής, προκαλείται από τη ρίψη υγρών αποβλήτων μεταλλουργικών βιομηχανιών, διεργασιών ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων, βυρσοδεψείων, διεργασιών παραγωγής υφάνσιμων υλών,

πύργων ψύξης νερού, από τα στραγγίσματα χώρων υγειονομικής ταφής και άλλες χημικές βιομηχανίες [19]. Οι χημικές μορφές του χρωμίου που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα, εξαρτώνται από τη φύση των αντίστοιχων βιομηχανικών διεργασιών.

Όπως προαναφέρθηκε, στα φυσικά νερά, το χρώμιο εμφανίζεται στις δυο σταθερότερες οξειδωτικές του καταστάσεις, ήτοι τρισθενές και εξασθενές χρώμιο. Η δε παρουσία και η αναλογία αυτών των δυο μορφών, εξαρτάται από διάφορες διεργασίες, όπως το χημικό και φωτοχημικό οξειδοαναγωγικό μετασχηματισμό και τις αντιδράσεις καταβύθισης/ διαλυτοποίησης και προσρόφησης/ εκρόφησης [6].

Υπό ανοξικές ή υποξικές συνθήκες, το τρισθενές χρώμιο αναμένεται να είναι η μόνη μορφή. Όπως προβλέπεται από θερμοδυναμικούς υπολογισμούς σε οξυγονωμένα υδατικά διαλύματα, σε $\text{pH} \leq 6$ κυρίαρχο είδος αποτελεί το τρισθενές χρώμιο, ενώ σε $\text{pH} \geq 7$ κυριαρχούν τα ανιόντα εξασθενούς χρωμίου CrO_4^{2-} . Σε ενδιάμεσες τιμές του pH, η αναλογία τρισθενούς χρωμίου και εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση του O_2 . Στα οξυγονωμένα επιφανειακά ύδατα, εξίσου σημαντικό ρόλο με το pH και τη συγκέντρωση του O_2 παίζουν η φύση και η συγκέντρωση των αναγωγικών ενώσεων, των οξειδωτικών μέσων και των παραγόντων συμπλοκοποίησης. Πιθανότατα, σε αυτούς τους παράγοντες οφείλεται η εμφάνιση σημαντικών ποσοτήτων Cr(III) σε διάφορα οξυγονωμένα επιφανειακά ύδατα [6,20]. Στα επιφανειακά νερά, ενδέχεται να λάβει μέρος η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) παρουσία δισθενούς σιδήρου, υπεροξειδίου του υδρογόνου, ή οργανικής ύλης. Επίσης, έχει προταθεί η μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων. Επίσης, αναφέρεται ότι στις συνήθεις συνθήκες που επικρατούν στα φυσικά ύδατα, δύναται να σημειωθεί οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI) παρουσία οξειδίων του μαγγανίου [6]. Από την ανάλυση των χημικών μορφών του τρισθενούς χρωμίου στα επιφανειακά φυσικά ύδατα, φαίνεται ότι τα υδρο/ και υδρόξυ σύμπλοκα κυριαρχούν 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 [6,21].

Μολονότι η συμπλοκοποίηση του τρισθενούς χρωμίου μειώνει την καταβύθιση του $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$ σε τιμές pH που επικρατούν στα φυσικά ύδατα, εντούτοις, στα περισσότερα αυτών των συμπλόκων το τρισθενές χρώμιο ακινητοποιείται από τις μακρομοριακές ενώσεις και απομακρύνεται έτσι από το διάλυμα [22]. Επιπλέον, τα ύδατο/ και υδρόξυ - σύμπλοκα του τρισθενούς χρωμίου έχουν μια ισχυρή τάση να προσροφώνται σε φυσικά σχηματιζόμενα στερεά, τα οποία συμβάλλουν στη μείωση της κινητικότητας και της βιοδιαθεσιμότητας του τρισθενούς χρωμίου στα ύδατα.

Τα σύμπλοκα που σχηματίζει το τρισθενές χρώμιο με οργανικούς υποκαταστάτες δεν οξειδώνονται τόσο άμεσα, όπως τα αντίστοιχα υδρο / υδρόξυ, γεγονός που αποτελεί ένδειξη της πιο αποτελεσματικής σταθεροποίησης της τρισθενούς βαθμίδας από άλλους υποκαταστάτες, εκτός του H_2O και/ή του 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 απέχουν κατά πολύ από την αντίστοιχη που παρουσιάζουν στα φυσικά ύδατα. Αυτό οφείλεται στη διαφοροποίηση των φυσικοχημικών συνθηκών των αποβλήτων, τα οποία προέρχονται από διαφορετικές 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, τις συνθήκες pH και την οργανικά ή ανόργανη φύση των αποβλήτων της διεργασίας [6].

Το εξασθενές χρώμιο απαντάται κυρίως σε απόβλητα μεταλλουργικών βιομηχανιών, βιομηχανιών επεξεργασίας μεταλλικών επιφανειών (επιμεταλλώσεις χρωμίου), βιομηχανιών παραγωγής πυρίμαχων υλικών και βιομηχανιών εφαρμογής και παραγωγής αντιδιαβρωτικών χρωστικών ουσιών. Αντίστοιχα, το τρισθενές χρώμιο, Cr(III) απαντάται κυρίως σε απόβλητα βυρσοδεψείων, κλωστοϋφαντουργείων και βιομηχανιών διεργασιών διακοσμητικών επιμεταλλώσεων [19]. Η παρουσία διάφορων ανόργανων και οργανικών υποκαταστατών, καθώς και η τιμή του pH των βιομηχανικών εκροών, αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες της μορφής των ειδών του χρωμίου, επηρεάζοντας τη διαλυτότητα, τη ρόφηση και τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής τους. Για παράδειγμα, αν και η τρισθενής μορφή του Cr κυριαρχεί στα απόβλητα των βυρσοδεψείων, εντούτοις, οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην ιλύ, ενδέχεται να αυξήσουν τη συγκέντρωση των εξασθενών μορφών αυτού [6,23].

1.4.2. Παρουσία χρωμίου στα εδαφικά συστήματα

Στα εδαφικά συστήματα, η αποσάθρωση των πρωτογενών ορυκτών αποτελεί την κύρια πηγή χρωμίου. Η μέση τιμή του στα διάφορα είδη εδαφών κυμαίνεται από 0.02 - 58 $\mu\text{mol g}^{-1}$ [8]. 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 κυρίως ως αδιάλυτο $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ 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. Ειδικότερα, σε όξινα εδάφη ($\text{pH} < 4$) κυριαρχεί το $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, ενώ σε εδάφη με $\text{pH} < 5.5$ κυρίαρχη μορφή αποτελούν τα προϊόντα της υδρόλυσης και κυρίως το $\text{CrOH}^{2+}_{(\text{aq})}$ [24]. Και οι δυο αυτές μορφές προσροφώνται εύκολα σε μακρομοριακές αργιλικές ενώσεις. Η διαδικασία αυτή ενισχύεται με την αύξηση του pH, γεγονός που αποδίδεται είτε στην αύξηση του αρνητικού φορτίου των αργιλικών ενώσεων είτε στην αποπρωτονίωση των ομάδων υποκατάστασης των αργίλων. Για παράδειγμα, τα χουμικά οξέα λειτουργούν ως δότες ομάδων στις οποίες οφείλεται ο σχηματισμός σταθερών συμπλόκων τρισθενούς χρωμίου [6]. Η προσρόφηση

του τρισθενούς χρωμίου στα χουμικά οξέα επιφέρει την ακινητοποίησή του και επίσης αυτό καθίσταται αδιάλυτο και αδρανές. Η εν λόγω διεργασία είναι περισσότερο αποτελεσματική σε τιμές pH οι οποίες βρίσκονται εντός του εύρους 2.7 - 4.5 [25]. 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 συμβάλλουν στη οξειδωσή του σε εξασθενές [25]. Σε πιο αλκαλικά διαλύματα (pH=7 - 10), η ιζηματοποίηση του $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$ ανταγωνίζεται αποτελεσματικά με τις αντιδράσεις σύμπλοκοποίησης [6].

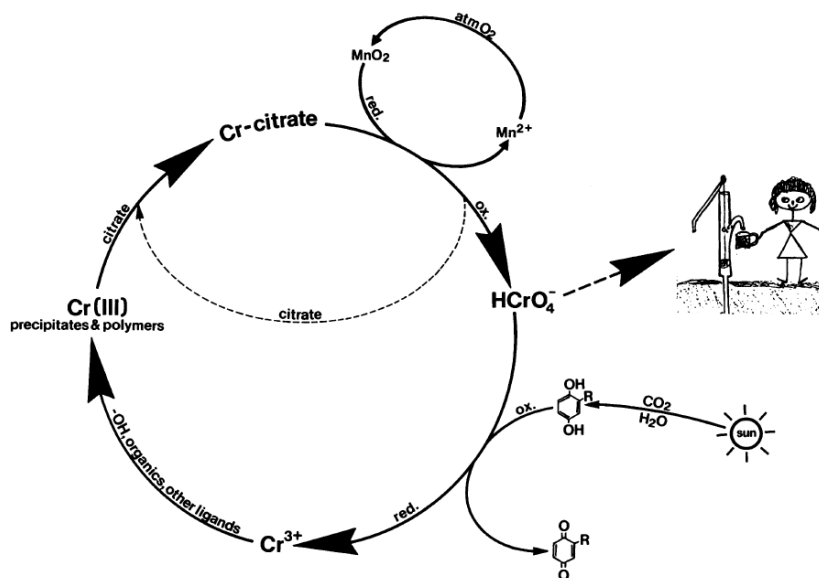
Αναφορικά με το εξασθενές χρώμιο, σε ουδέτερα έως αλκαλικά εδάφη, αυτό συναντάται κυρίως σε διαλυτές (π.χ. Na_2CrO_4) αλλά και δυσδιάλυτες χρωμικές ενώσεις (π.χ. CaCrO_4 , BaCrO_4 , PbCrO_4). Σε πιο όξινα εδάφη (pH < 6), η κυρίαρχη μορφή αυτού είναι το HCrO_4^- (όξινο χρωμικό ανιόν) (Σχήμα 1.8.). Οι μορφές CrO_4^{2-} και HCrO_4^- , αποτελούν τις μορφές του εξασθενούς χρωμίου με τη μεγαλύτερη κινητικότητα στο έδαφος. Μπορούν εύκολα να προσλαμβάνονται από τα φυτά και να εκχυλίζονται εύκολα στα βαθύτερα εδαφολογικά στρώματα προκαλώντας εν συνεχεία ρύπανση των επιφανειακών και υπογείων υδάτων [6]. Μόνο μερικές ποσότητες εξασθενούς χρωμίου δεσμεύονται στο έδαφος, ανάλογα με την ορυκτολογική σύσταση και το pH του συγκεκριμένου εδάφους. Τα ιόντα CrO_4^{2-} μπορούν να προσροφηθούν από το γοεθίτη, $\text{FeO}(\text{OH})$, τα οξειδία του αργιλίου και άλλα κολλοειδή του εδάφους με θετικά φορτισμένη επιφάνεια [6,8]. Η πρωτονιωμένη του μορφή, HCrO_4^- , η οποία εμφανίζεται σε πιο όξινα εδάφη, μπορεί επίσης να προσροφηθεί στο έδαφος ή να παραμείνει διαλυτή [6].

Οι αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής μπορούν να μετατρέψουν το τρισθενές χρώμιο σε εξασθενές χρώμιο και αντίστροφα [26]. 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 (ligands). 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 $\text{Fe}(\text{II})$ ή S^{2-} . Η συγκεκριμένη διαδικασία ονομάζεται αποχρωμίωση (dechromification) και θεωρείται ζωτικής σημασίας, γιατί χωρίς αυτή, θεωρητικά, όλο το ατμοσφαιρικό οξυγόνο θα μπορούσε να καταναλωθεί για την οξειδωση του φυσικού τρισθενούς χρωμίου του φλοιού της γης, γεγονός το οποίο θα αποτελούσε απειλή για τη ζωή στη γη [6,27].

Στον κύκλο του χρωμίου, η μεταφορά του τρισθενούς χρωμίου στην περιοχή της οξειδωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο με τη διαμεσολάβηση ενός ευκίνητου υποκαταστάτη όπως τα φουλβικά ή τα κιτρικά άλατα. Η διαδικασία της οξειδωσης εμφανίζεται κυρίως σε περιοχές που αποτελούνται από υδροξείδια και οξειδία του μαγγανίου $\text{Mn}(\text{III},\text{IV})$. Το $\text{Mn}(\text{II})$ που προκύπτει, οξειδώνεται εύκολα από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο προκειμένου να ξανασχηματιστεί MnO_2 [6,26].

Ο συνδυασμός των διεργασιών οξειδωσης, αναγωγής και σύμπλοκοποίησης στον κύκλο του χρωμίου στο έδαφος, παρουσιάζεται στο σχήμα 1.10. Μια πιο λεπτομερής ανάλυση των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής οδηγεί στο

συμπέρασμα ότι ο κύκλος μπορεί επίσης να θεωρηθεί ως ο κύκλος της οξειδωσης των οργανικών ενώσεων από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο που καταλύεται από τα Cr(VI)/Cr(III). Δεδομένου ότι μέσω της φωτοσύνθεσης παράγονται άμεσα ή έμμεσα οργανικές ενώσεις, ο κύκλος του χρωμίου μπορεί να θεωρηθεί ως αντίθετης κατεύθυνσης διεργασία, δηλαδή ως μια από τις πιθανές πορείες της κατανάλωσης της ενέργειας που συσσωρεύεται από την φωτοσύνθεση [6].



Σχήμα 1.10. Ο οξειδοαναγωγικός κύκλος του χρωμίου [6,25,27].

1.4.3. Παρουσία χρωμίου στα ατμοσφαιρικά συστήματα

Το 60–70% της συνολικής ποσότητας του χρωμίου στην ατμόσφαιρα προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές, ενώ μόνο το 30–40% οφείλεται σε φυσικές πηγές [28]. Οι κύριες ανθρώπινες δραστηριότητες που συμβάλλουν στην αύξηση του χρωμίου στην ατμόσφαιρα, συμπεριλαμβάνουν τις διεργασίες των μεταλλουργικών βιομηχανιών, των βιομηχανιών παραγωγής πυρίμαχων υλικών, ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων και παραγωγής χρωμικών ενώσεων, όπως χρωμικών και διχρωμικών αλάτων, χρωστικών ουσιών και τριοξειδίων του χρωμίου. Άλλες πιθανές πηγές του ατμοσφαιρικού χρωμίου οι οποίες έχουν όμως μικρότερη συμβολή, είναι οι βιομηχανίες τσιμέντου, παραγωγής του φωσφορικού οξέος με θερμικές διεργασίες και καύσης απορριμμάτων και ιλύος [19].

Οι κύριες φυσικές πηγές χρωμίου, θεωρούνται οι ηφαιστειακές εκρήξεις και η διάβρωση του εδάφους και των πετρωμάτων. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις του χρωμίου (5 - 13 $\mu\text{g m}^{-3}$) έχουν εντοπισθεί στο νότιο Πόλο. Οι μέσες τιμές των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων αυτού, είναι εντούτοις πολύ υψηλότερες και κυμαίνονται από 1 ng m^{-3} σε αγροτικές περιοχές, έως 10 ng m^{-3} σε ρυπασμένες αστικές περιοχές [19]. Η συγκέντρωση του χρωμίου σε τυχαία 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 με ελάχιστες τάσεις ατμών. Κατά συνέπεια, απαντά στην ατμόσφαιρα κυρίως υπό μορφή μορίων και σταγονιδίων αερολύματος. Τα παραγόμενα σωματίδια αυτού διαφέρουν σημαντικά ως προς το μέγεθος (0.2 - 50 μm). Το μέγεθος των σωματιδίων ελέγχει τη δυνατότητα μετακίνησης τους στην ατμόσφαιρα. Ειδικότερα, τα μικρότερα σωματίδια που παράγονται από την καύση του άνθρακα ή από την παραγωγή χρωμικών αλάτων και πυρίμαχων υλικών (<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 εισπνεύσιμα και η κατακράτηση τους στον πνεύμονα αποτελεί κίνδυνο καρκινογένεσης [6,29].

Το τρισθενές και το εξασθενές χρώμιο αποτελούν τις δύο πιο σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου και στο ατμοσφαιρικό σύστημα. Η χημεία του χρωμίου στην ατμόσφαιρα παρουσιάζει ομοιότητες με αυτή των υδάτινων συστημάτων, ενώ, οι αντιδράσεις καταβύθισης (ιζηματοποίησης), συμπλοκοποίησης και οξειδωσης επηρεάζουν την αφθονία και την αναλογία των εναλλακτικών μορφών του [6]. Η μόνη διαφορά σε σχέση με τα φυσικά ύδατα, σχετίζεται με το pH, το οποίο είναι πιο όξινο (pH~1) για τα χαρακτηριστικά ατμοσφαιρικά αερολύματα, ενώ είναι συγκρίσιμο (pH~5) για τα χαρακτηριστικά σύννεφα και τα σταγονίδια. Στις χαμηλότερες τιμές pH, οι κυρίαρχες μορφές του Cr(III) είναι οι εξής: $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ και CrOH^{2+} (Σχήμα 1.6.), ενώ το εξασθενές χρώμιο εμφανίζεται κυρίως ως HCrO_4^- και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Σχήμα 1.8.). Το $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ κυριαρχεί σε αερολύματα με αυξημένες συγκεντρώσεις Cr(VI). Το ποσό του ατμοσφαιρικού εξασθενούς χρωμίου στα σταγονίδια μπορεί να μειωθεί από το σχηματισμό δυσδιάλυτων χρωμικών αλάτων με ορισμένα ιόντα μετάλλων όπως Pb^{2+} , Cu^{2+} και Zn^{2+} . Σε σταγονίδια με υψηλότερες τιμές pH, το $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ καταβυθίζεται. Στην περίπτωση όπου επιπλέον λαμβάνουν μέρος και ενώσεις σιδήρου, σχηματίζονται μικτά υδροξείδια $(\text{Cr,Fe})(\text{OH})_3$. Παρουσία χλωρίου ή φθορίου, σχηματίζονται χλωρο- και φθορο- σύμπλοκα του χρωμίου, τα οποία αυξάνουν τη διαλυτότητα του [28].

1.5. Μεταφορά του χρωμίου στο περιβάλλον

Η ατμόσφαιρα αποτελεί μια σημαντική δίοδο για τη μεταφορά του χρωμίου σε μεγάλες αποστάσεις μεταξύ διάφορων οικοσυστημάτων, πριν την τελική του απόθεση 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 τη συγκεκριμένη χημική μορφή του χρωμίου και τη σχέση που αυτή έχει με τους χημικούς και φωτοχημικούς

οξειδοαναγωγικούς μετασχηματισμούς, με τις διεργασίες καταβύθισης/ διαλυτοποίησης και ρόφησης/εκρόφησης, οι οποίες σημειώνονται στα επιμέρους συστήματα του περιβάλλοντος και καθορίζουν το βιογεωχημικό κύκλο του χρωμίου [6].

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 [30]. Όπως προαναφέρθηκε, το τρισθενές χρώμιο διαθέτει περιορισμένη κινητικότητα και χαμηλή διαλυτότητα στα χερσαία και υδάτινα συστήματα. Επίσης, έχει την τάση να προσροφάται σε συνήθεις τιμές pH των εδαφών και των υδάτων στη φύση. Σε αντίθεση, το εξασθενές χρώμιο επιδεικνύει μεγαλύτερη κινητικότητα λόγω της υψηλής διαλυτότητάς του σε υδατικές συνθήκες. Συνεπώς, η οξειδοαναγωγική μετατροπή του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές συνεισφέρει στην αύξηση της μεταφοράς και εξάπλωσής του. Αναφέρονται δυο βασικοί τρόποι με τους οποίους το χρώμιο δύναται να μεταβεί από τα επίγεια προς τα υδάτινα συστήματα. Πρώτον, η απευθείας απορροή του σε αυτά και δεύτερον η μεταφορά του μέσω του εδάφους στα υπόγεια ύδατα. Εκτός από το εξασθενές χρώμιο, το διαλυτό συμπλοκοποιημένο με οργανικούς υποκαταστάτες τρισθενές μπορεί να μεταφερθεί στα υπόγεια ύδατα ή και μεταξύ διαφορετικών υδατικών συστημάτων [6].

Η μεταφορά του χρωμίου στα φυσικά ύδατα (ποτάμια, λίμνες και ωκεανούς), ελέγχεται από τις συγκεκριμένες συνθήκες που επικρατούν σε αυτά (θερμοκρασία, βάθος, βαθμός της μεταξύ τους ανάμειξης, συνθήκες οξείδωσης και ποσότητα οργανικής ύλης). Ο μηχανισμός μεταφοράς των μετάλλων στο νερό των ποταμών συνδέεται κυρίως με τα αιωρούμενα σωματίδια. Αντίστοιχα, η εισαγωγή του χρωμίου στο νερό των ωκεανών πραγματοποιείται από το νερό των ποταμούς και ατμοσφαιρικά. Αν και οι δύο τρόποι εισόδου είναι ποσοτικά συγκρίσιμοι, εντούτοις, οδηγούν σε διαφορετικές κατανομές χρωμίου. Οι ατμοσφαιρικές εισροές εξελίσσονται με πιο ομοιόμορφο τρόπο, ενώ οι εισροές των ποταμών εξαρτώνται τόσο από τις διεργασίες απομάκρυνσης χρωμίου στις εκβολές όσο και από την κυκλοφορία των ωκεάνιων υδάτων [6,31].

Σε σύγκριση με τους ωκεανούς, οι λίμνες χαρακτηρίζεται από υψηλότερη βιολογική δραστηριότητα, από μεγαλύτερη αναλογία ιζήματος προς υδάτινη επιφάνεια και από πολύ διαφορετικές συνθήκες ανάμειξης. Τα εν λόγω χαρακτηριστικά οδηγούν σε αρκετά διαφορετικές συνθήκες μετακίνησης του χρωμίου στις λίμνες σε σχέση με τους ωκεανούς. Τα υψηλά επίπεδα οργανικής ύλης, αποτελούν τα αναγωγικά και συμπλοκοποιητικά μέσα που ευνοούν την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο, το οποίο στη συνέχεια καθιζάνει ή προσροφάται 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. Επίσης, 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 του περιεχόμενου οξυγόνου. Σημειώνεται, ότι το οξυγονωμένο μέσο ευνοεί το Cr(VI), ενώ υπό ανοξικές συνθήκες, το Cr(III) είναι το κύριο χημικό είδος. Το φαινόμενο που παρατηρείται την καλοκαιρινή περίοδο, ερμηνεύεται από την πραγματοποίηση μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης παραγωγής Cr(III) [6,32].

Οι υδατικοί οργανισμοί μπορούν επίσης να διαδραματίσουν ρόλο στη μεταφορά των μετάλλων. Το πλαγκτόν των παράκτιων περιοχών μπορεί να έχει μια ποσοτική επίδραση στη μεταφορά του χρωμίου στους ωκεανούς. Οι μεγάλης έκτασης καλλιέργειες ζωοπλαγκτού και φυτοπλαγκτού έχουν τη δυνατότητα να απορροφήσουν ένα μέρος μετάλλου. Επιπλέον, αυτό μπορεί να αφομοιωθεί σε νεκρούς οργανισμούς ή ως συσσωμάτωμα στερεών αποκρίσεων. 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 [33]. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι η βιοδιαθεσιμότητα της εξασθενούς ανιονικής μορφής του χρωμίου είναι μεγαλύτερη από αυτή της τρισθενούς και διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνσή της από τα συστήματα υδάτων και εδαφών [6].

1.6. Παραγωγή και χρήσεις χρωμίου

Η μοναδική πηγή χρωμίου είναι τα χρωμιούχα μέλη της ομάδας των σπινελίων: $R^{2+}R_2^{3+}O_4$ (όπου R^{2+} είναι τα μέταλλα Mg, Fe^{2+} , Mn, Zn, Ni και R^{3+} τα μέταλλα Cr, Al, Fe^{3+} , Ti, V^{3+}). Κυριότερο από αυτά είναι ο χρωμίτης με γενικό τύπο $(Fe^{2+},Mg)O(Cr,Al,Fe^{3+})_2O_3$ (Σχήμα 1.2.). Η περιεκτικότητα των φυσικών χρωμιτών σε Cr_2O_3 , κυμαίνεται σε 40 με 60%. Ως όριο εκμεταλλευσιμότητας τους, θεωρείται η περίπου 30% περιεκτικότητά τους σε χρώμιο [34].

Οι υψηλότερες κατά μέσο όρο ποσότητες χρωμίου, χρησιμοποιούνται στη μεταλλουργία για την παραγωγή σιδηροχρωμίου, χρωμοχάλυβα και διάφορων κραμάτων (Fe-Ni / Cu-Cr) (67-75%). Το χρώμιο χρησιμοποιείται επίσης στη χημική βιομηχανία (παραγωγή χρωμιούχων αλάτων, επιχρωμίσεις, χρωματοουργία, υφαντουργία) (11-15%). Επίσης, χρησιμοποιείται στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών (πυρίμαχα τούβλα μαγνησίου) (11-18%) και άμμων χυτηρίων (3%) [34].

Το 2009, η παγκόσμια εξόρυξη/παραγωγή χρωμίτη ανήλθε σε περίπου 18.9 εκατομμύρια τόνους. Το 95.2% αυτών χρησιμοποιήθηκε στη μεταλλουργία, το 2.2% σε χυτήρια, το 1.6% στη χημική βιομηχανία και το 0.8% σε παραγωγή πυρίμαχων υλικών [35]. Το 2011, η εξόρυξη χρωμίτη υπολογίζεται ότι ανέρχεται παγκοσμίως σε περίπου 24 εκατομμύρια τόνους [3]. Αν και αποτελεί μεταλλευτική δραστηριότητα περίπου 20 χωρών, το 80% της παραγωγής χρωμίτη συγκεντρώνεται σε τέσσερις χώρες, ήτοι 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 αρκετούς αιώνες. Το 95% των αποθεμάτων αυτών βρίσκεται στη νότια Αφρική και στο Καζακστάν [35]. Τα κυριότερα κοιτάσματα χρωμίτη στον κόσμο, τοποθετούνται στη Νότιο Αφρική (Bushveld), στη Ζιμπάμπουε (Great

Dyke) και στη Μονάτνα των ΗΠΑ (Stillwater). Στην Ελλάδα, αντίστοιχα κοιτάσματα υπάρχουν στο Βούρινο και στο Ξερολίβαδο Κοζάνης και στο Βέρμιο [34].

Το χρώμιο παράγεται 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 καμίνοους ηλεκτρικού τόξου. Με 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 ανοξειδωτού χάλυβα και σκληρού χρωμιοχάλυβα [1].

Το μεταλλικό χρώμιο δύναται να παραχθεί χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη οξειδίο του χρωμίου (III) (Cr_2O_3). Το Cr_2O_3 παρασκευάζεται με οξείδωση (με αέρα) του χρωμίτη, με σύντηξη με μίγμα Na_2CO_3 και NaNO_3 ή με υπεροξειδίο 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 , ανάγεται με αργιλιθερμική διεργασία από το μεταλλικό αργίλιο, το οποίο οξειδώνεται σε οξειδίο του αργιλίου [1]:



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



Όπως προαναφέρθηκε, η μεγαλύτερη ποσότητα του χρωμίου χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία για την παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα. Με την προσθήκη χρωμίου σε ποσοστό 13-30%, οι χρωμιοχάλυβες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με τον κοινό χάλυβα στη διάβρωση και στην οξείδωση (anti-corrosion and conversion coatings-CCC) σε φυσικό και αστικό περιβάλλον. Σημειώνεται ότι δεν υπάρχει υποκατάστατο του χρωμίου για την παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα [3]. Ειδικότερα, το χρώμιο σχηματίζει μια αδρανή επικάλυψη Cr_2O_3 , απρόσβλητη από το νερό και τον αέρα και ταυτόχρονα εξαιρετικά λεπτή, ώστε το κράμα να μην χάνει τη λάμψη του. Επίσης, η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση (electrolytic plating/electroplating) σχετίζεται με επικαλύψεις υποστρωμάτων με μεταλλικά ιόντα και επιτυγχάνεται με την παροχή συνεχούς ρεύματος αυτών σε ηλεκτρολυτικό λουτρό. Έτσι, επικαλύπτονται σιδηρούχα και μη υποστρώματα, με διάφορα μέταλλα, όπως χρώμιο, αλουμίνιο, χαλκό, ορείχαλκο, κάδμιο, χρυσό, άργυρο, μόλυβδο, νικέλιο, σίδηρο, κασσίτερο, ψευδάργυρος κ.ά. Στη διεργασία Cronak, η οποία είναι χαρακτηριστική για επιφάνειες ψευδαργύρου ή καδμίου, το υπόστρωμα εμβαπτίζεται για 5-10 s σε διάλυμα $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ συγκέντρωσης 182 g L^{-1} και 6 mL πυκνού $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$. Επιπλέον, το Cr(VI) χρησιμοποιείται στα οδοντοτεχνικά κράματα (CoCr και NiCr) [5,36,37].

Πολλά χρωμικά και διχρωμικά άλατα χρησιμοποιούνται ευρέως ως παρεμποδιστές διάβρωσης (corrosion inhibitors) στην παραγωγή βαφών και ανοξειδωτού χάλυβα, σε επιχρωμιώσεις, στη βυρσοδεψία και στην παραγωγή συντηρητικών ξύλου [38,39]. Ειδικότερα, η χρήση ενώσεων του Cr(VI) στην παραγωγή συντηρητικών ξύλου έχει παρουσιάσει ραγδαία

αύξηση από τα τέλη της δεκαετίας του '70 έως τις αρχές του 2000. Εντούτοις, αναμένεται μία μείωση της τάσης αυτής, λόγω της κατάρτησης (Δεκέμβριος 2003) ειδών ξύλου τα οποία είναι επεξεργασμένα με χρωμιωμένο αρσενικό χαλκό (pressure-treated wood) [Brooks 2009]. Επίσης, ενώσεις του Cr(VI) αφομοιώνονται επίσης σε διεργασίες του κλάδου της κλωστοϋφαντουργίας (φινίρισμα, βαφή ενδυμάτων, απολίπανση κ.ά.), σε διαδικασίες επεξεργασίας υδάτων (χημικές αναλύσεις), στην κατασκευή μελανιών εκτύπωσης και πυροτεχνημάτων, σε διαδικασίες χρωματισμού της χαρτικής ύλης, στην τεχνική της φωτογραφίας και στην τυπογραφία [40].

Οι κύριες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου που χρησιμοποιούνται στις προαναφερόμενες βιομηχανικές εφαρμογές, είναι το χρωμικό ασβέστιο, το τριοξειδίο του χρωμίου, το χρωμικό και διχρωμικό κάλιο, ο χρωμικός μόλυβδος, το χρωμικό στρόντιο και ο χρωμικός ψευδάργυρος. Το χρωμικό ασβέστιο (CaCrO_4) χρησιμοποιείται κυρίως σε ηλεκτρικές στήλες και ως παρεμποδιστής διάβρωσης, το χρωμικό κάλιο (Σχήμα 1.11.-α) στην παραγωγή χρωστικών και σε διεργασίες βαφής, όπως στην κλωστοϋφαντουργία, το διχρωμικό κάλιο (Σχήμα 1.11.-β) κυρίως στην παραγωγή χρωστικών και συντηρητικών ξύλου, το τριοξειδίο του χρωμίου (ανυδρίτης χρωμικού οξέος) (Σχήμα 1.11.-γ) σε επιχρωμίσεις και σε άλλες διεργασίες επεξεργασίας μεταλλικών επιφανειών (αυτοκινητοβιομηχανίες, βιομηχανίες πολεμικών αεροσκαφών, παραγωγή συντηρητικών ξύλου και στην παραγωγή οργανικών αντιδραστηρίων και καταλυτών), ο χρωμικός μόλυβδος σε χρωστικές (χρωματισμός βινυλίου, ελαστικών και χαρτιού) και σε τυπογραφικά μελάνια, ο χρωμικός ψευδάργυρος (ZnCrO_4) ως παρεμποδιστής διάβρωσης και επίσης σε βαφές, βερνίκια και ελαιοχρώματα και τέλος το χρωμικό στρόντιο (SrCrO_4) ως παρεμποδιστής διάβρωσης, για τη βελτιστοποίηση μεταλλικών επιφανειών, σε διεργασίες επίστρωσης επιφανειών αλουμινίου, για τον χρωματισμό χρωμιούχου πολυβινυλίου, σε πυροτεχνικά σκευάσματα και σε ηλεκτροχημικές διεργασίες για τον έλεγχο θετικών ιόντων [41]. Την πλέον πτητική ένωση του Cr(VI) αποτελεί το χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2) (Σχήμα 1.11.-δ) λόγω της πτητικότητάς του. Πρόκειται για ένα έντονα κόκκινο υγρό με πυκνότητα 1.91 g mL^{-1} και σημείο βρασμού τους 117°C . Η αντίδρασή του με το νερό είναι έντονη και παρέχει χρωμικό οξύ και αέριο HCl . Η παρασκευή του πραγματοποιείται με επίδραση πυκνού θειικού οξέος σε στερεό μίγμα NaCl και $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Η εν λόγω αντίδραση χρησιμοποιείται επίσης για την ανίχνευση χλωριούχων αλάτων σε στερεή κατάσταση μέσω των παραγόμενων κόκκινων ατμών. Σημειώνεται, ότι η επαφή με το χλωριούχο χρωμύλιο απαιτεί ιδιαίτερη πρόληψη και χρήση ειδικού εξοπλισμού, διότι μία ενδεχόμενη εισπνοή των παραγόμενων ατμών του συνεπάγεται τη μεταφορά του ισχυρά τοξικού Cr(VI) στους πνεύμονες, γεγονός που αποτελεί τον πιο επικίνδυνο για την υγεία τρόπο εισόδου του στον οργανισμό [5].



(α)

(β)

(γ)

(δ)

Σχήμα 1.11. (α) Χρωμικό κάλιο (K_2CrO_4), (β) Διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$), (γ) Τριοξείδιο του χρωμίου ή χρωμικός ανυδρίτης (CrO_3), (δ) Χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2) [5]

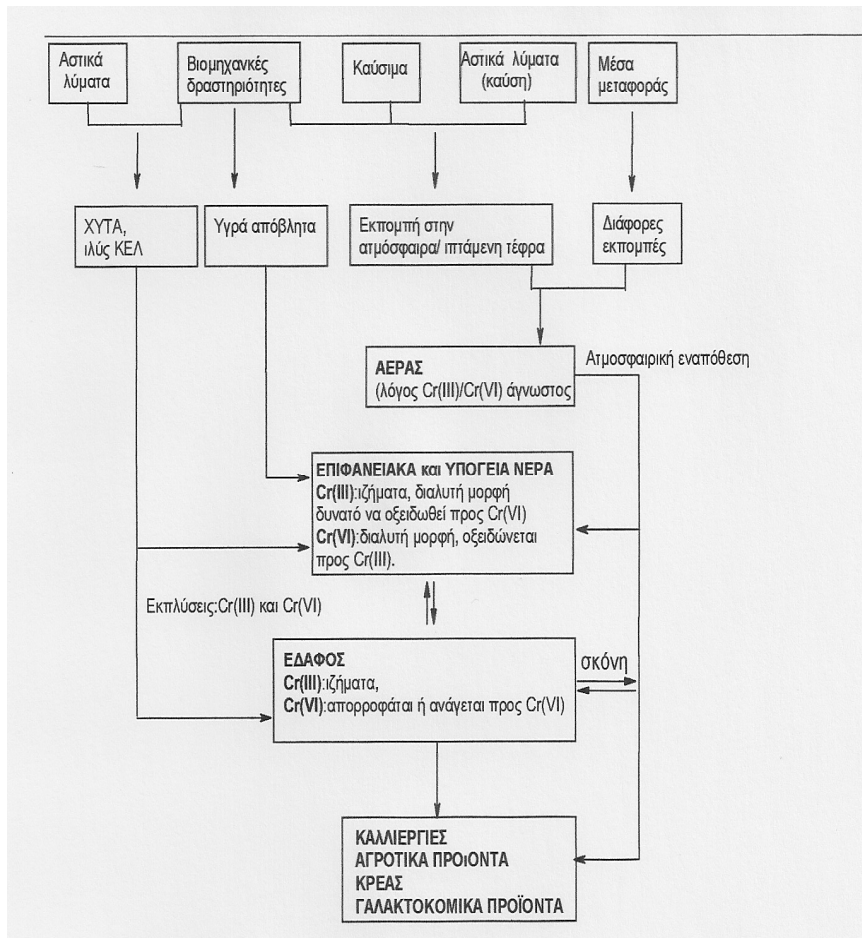
Την τελευταία δεκαετία, η υψηλή τοξικότητα των ενώσεων του εξασθενούς χρωμίου, έχει οδηγήσει τη βιομηχανία στη σταδιακή αντικατάστασή τους. Επίσης, η συνεχής ερευνητική δραστηριότητα προτείνει εναλλακτικές λύσεις, οι οποίες είναι πιο φιλικές στο περιβάλλον και θέτουν σε λιγότερους κινδύνους την ανθρώπινη υγεία.

1.7. Εκπομπές, Έκθεση και διασπορά χρωμίου

Η έκθεση των ζώντων οργανισμών στο εξασθενές χρώμιο δύναται να πραγματοποιηθεί μέσω της εισπνοής των ατμών του, μέσω της κατάποσης ρυπασμένου με $Cr(VI)$ ύδατος και μέσω της δερματικής επαφής. Εντούτοις, η είσοδος αυτού στον οργανισμό μέσω της εισπνοής αποτελεί τον κυριότερο και τον πιο επικίνδυνο τρόπο, λόγω της άμεσης μεταφοράς του στους πνεύμονες. Οι κάτοικοι βιομηχανικών περιοχών και δη εγκαταστάσεων σχετιζομένων με ενώσεις του $Cr(VI)$, εμφανίζουν αυξημένο κίνδυνο έκθεσης σε αυτό και με τους τρεις προαναφερόμενους τρόπους, εφόσον καταναλώνουν τοπικά γεωργικά προϊόντα και νερό ύδρευσης. Οι εργαζόμενοι σε αντίστοιχες εγκαταστάσεις προσβάλλονται από $Cr(VI)$ κυρίως μέσω της εισπνοής και της δερματικής επαφής. Επίσης, οι βιομηχανικές περιοχές αντιμετωπίζουν και τον κίνδυνο της ενδεχόμενης επιπρόσθετης ρύπανσης με $Cr(VI)$ από τυχόν διαρροές των εν λόγω εγκαταστάσεων. Το μέγεθος της επικείμενης έκθεσης σε $Cr(VI)$ σε κάθε μία από τις προαναφερόμενες περιπτώσεις, αποτελούν συνάρτηση του είδους των εγκαταστάσεων, των μέτρων ασφαλείας που παρέχονται στους εργαζόμενους, της απόστασης αυτών από τις κατοικημένες περιοχές, του ποσοστού τήρησης της ισχύουσας νομοθεσίας, της ευσυνειδησίας των βιομηχάνων κ.ά.

Ένας εναλλακτικός τρόπος έκθεσης του ευρύτερου συνόλου μίας περιοχής σε $Cr(VI)$, δύναται να πραγματοποιηθεί έμμεσα μέσω μόλυνσης των υπόγειων κυρίως υδάτων, από ενδεχόμενες διαρροές στραγγισμάτων των ΧΥΤΑ που περιέχουν εξασθενές χρώμιο. Η ισχύς του ισχυρισμού αυτού, δικαιολογείται από την υψηλή κινητικότητα του $Cr(VI)$ στα υδατικά συστήματα και φυσικά προϋποθέτει ότι τα προαναφερόμενα στραγγίσματα προέρχονται από απορρίμματα που περιέχουν $Cr(VI)$.

Στο σχήμα 1.12. παρουσιάζονται οι κυριότερες πηγές χρωμίου καθώς και διαθεσιμότητα των διάφορων μορφών αυτού στο περιβάλλον.



Σχήμα 1.12. Ανθρωπογενείς πηγές χρωμίου στο περιβάλλον [42]

1.7.1. Εκπομπές χρωμίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση

Στον πίνακα 1.4 παρουσιάζονται τα Κράτη Μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης που κυρίως συνεισφέρουν σε άμεσες εκπομπές χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στα ύδατα και αναφέρονται αναλυτικά το ποσοστά αυτών [17]. Στον Πίνακα 1.5., αντίστοιχα, 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 1.13. και 1.14., αντίστοιχα.

Πίνακας 1.4.

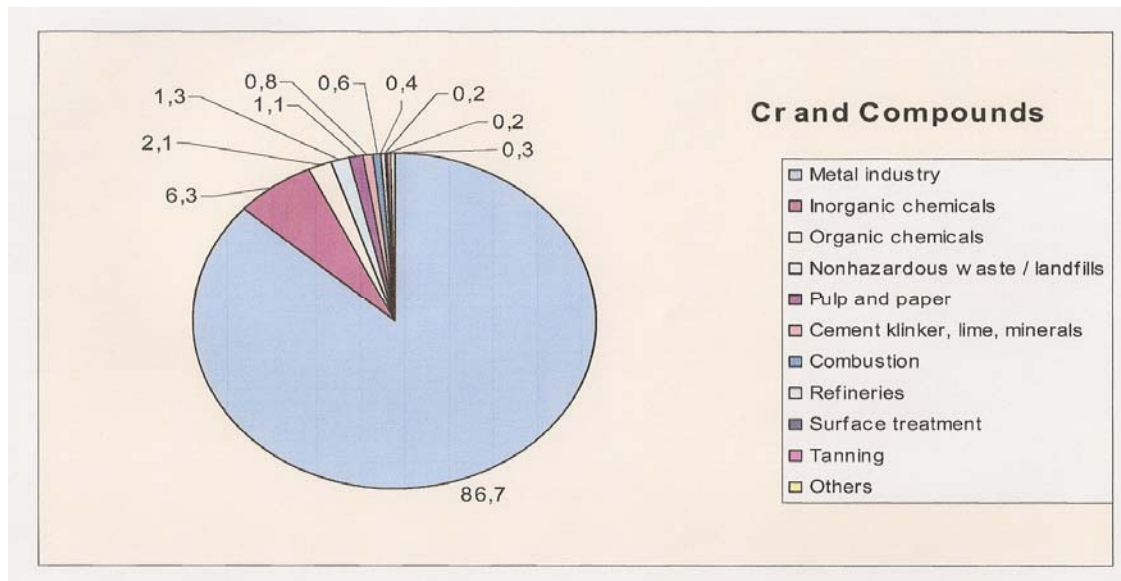
Ευρωπαϊκές χώρες με τις κυριότερες άμεσες εκπομπές χρωμίου στα ύδατα [43]

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

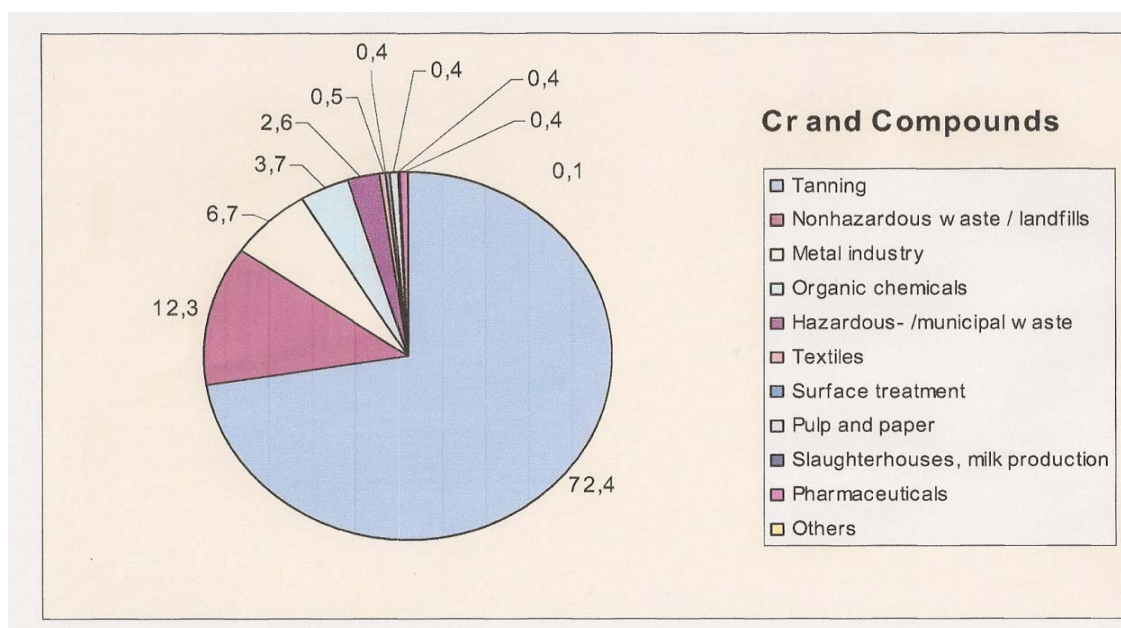
Πίνακας 1.5.

Κυριότερες δραστηριότητες που συμβάλλουν στην άμεση εκπομπή χρωμίου στα ύδατα [43]

Δραστηριότητα	Ποσοστό % άμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεών του	Δραστηριότητα	Ποσοστό % έμμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεών του
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/χαρτοπολτού	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 χαρτιού/χαρτοπολτού	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 1.13. (%) Ποσοστό άμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στα ύδατα ανά δραστηριότητα [43]



Σχήμα 1.14. (%) Ποσοστό έμμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στα ύδατα ανά δραστηριότητα [43]

Στη συνέχεια, στον πίνακα 1.6., παρουσιάζονται τα Κράτη Μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης που συνεισφέρουν σε εκπομπές χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στην ατμόσφαιρα και αναφέρονται αναλυτικά τα ποσοστά αυτών. Στον Πίνακα 1.7 παρουσιάζονται οι δραστηριότητες με τις κυριότερες εκπομπές χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στην ατμόσφαιρα.

Πίνακας 1.6.

Ευρωπαϊκές χώρες με τις κυριότερες εκπομπές χρωμίου στην ατμόσφαιρα [43].

Χώρα	Ποσοστό % εκπομπών χρωμίου και ενώσεων του 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 [43].

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 κοκ	0.6
Βιομηχανία χαρτιού/χαρτοπολτού	0.1
Συνολικό ποσοστό %	100.0
Συνολικές Εκπομπές (τόνοι)	223

1.8. Επιπτώσεις του Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία

1.8.1. Βασικές Έννοιες Τοξικολογίας

Τοξικότητα θεωρείται η διαβάθμιση μιας ουσίας να προκαλέσει εμφάνιση αρνητικών επιδράσεων και συμπτωμάτων στους ζωντανούς οργανισμούς. Η ένταση των επικείμενων συμπτωμάτων, εξαρτάται από τον τρόπο έκθεσης του οργανισμού, το βαθμό έκθεσης, τα χαρακτηριστικά της ουσίας και τα χαρακτηριστικά του οργανισμού [44]. Οι κύριοι τρόποι έκθεσης του ανθρώπου σε επικίνδυνες τοξικές ουσίες, είναι η κατάποση (τροφή / νερό), η εισπνοή (μέσω αναπνοής) και η προσρόφησή της μέσω του δέρματος. Βάσει της χρονικής διάρκειας έκθεσης ενός οργανισμού σε

μια επικίνδυνη ουσία διακρίνονται τρία είδη τοξικότητας, ήτοι η οξεία τοξικότητα (<5% της συνολικής διάρκειας ζωής), η υποχρόνια τοξικότητα (5-20%) και η χρόνια τοξικότητα (>20% της συνολικής διάρκειας ζωής).

1.8.2. Σχέση μορφών χρωμίου και ζώντων οργανισμών

Ο βαθμός τοξικότητας του χρωμίου εμφανίζει ισχυρή συσχέτιση με την οξειδωτική του βαθμίδα [45,46,47]. Το μεταλλικό χρώμιο θεωρείται βιολογικά αδρανές, συναντάται σπανίως στη φύση και κατά συνέπεια δεν έχουν αναφερθεί σχετικές με την υγεία επιπτώσεις του [48]. Το τρισθενές χρώμιο Cr(III), λόγω της κατιονικής του μορφής προσροφάται εύκολα από τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια του εδάφους, γεγονός που του προσδίδει μικρή κινητικότητα στο περιβάλλον [46,49]. Επιπλέον, διαθέτει σχετικά μικρή διαλυτότητα και κινητικότητα σε ουδέτερα και βασικά συστήματα [50]. Σε αντίθεση, το εξασθενές χρώμιο Cr(VI), λόγω της ανιονικής του μορφής, αναπτύσσει απωθητικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια του εδάφους, τα οποία παρουσιάζουν αδυναμία δέσμευσής του. Κατά συνέπεια, αυτό αποκτά προσβασιμότητα και υψηλή κινητικότητα τόσο στα επιφανειακά όσο και στα υπόγεια υδατικά συστήματα με άμεση συνέπεια τη ρύπανσή τους [46,49,50,51]. Επίσης, οι διάφορες μορφές του εξασθενούς χρωμίου εμφανίζουν ομοιότητες με άλλες ανιονικές ομάδες, όπως τα θειικά και τα φωσφορικά οξυανιόντα, τα οποία χρησιμοποιούνται εκτενώς από τους ζώντες οργανισμούς για την εκτέλεση ποικίλων βιοχημικών διεργασιών τους. Για το λόγο αυτό, επιτυγχάνουν να εισχωρήσουν στο εσωτερικό των κυττάρων μέσω των ειδικών διαύλων της μεμβράνης μεταφοράς των ομοίων τους και κατά συνέπεια να παρέμβουν στο DNA και να προκαλέσουμε μόνιμες βλάβες σε αυτό κατά την πορεία αναγωγής τους από Cr(VI) σε Cr(III) εντός του κυττάρου, οι οποίες τελικά οδηγούν σε εμφάνιση διαφόρων μορφών καρκίνου [39,49,52,53-57]. Οι δύο κύριοι προαναφερόμενοι λόγοι, καθιστούν το εξασθενές χρώμιο μία ισχυρά τοξική ουσία για τον άνθρωπο, τα ζώα ξηράς και θαλάσσης, τα φυτά, τους μικροοργανισμούς και γενικότερα για κάθε μορφή ζωής [52,58-65]. Αντιθέτως, το τρισθενές χρώμιο και οι ενώσεις του, λόγω της μικρής διαλυτότητας και κινητικότητάς τους, σε συνδυασμό με την αδυναμία προσβολής των κυττάρων [54], θεωρούνται σχεδόν 1,000 φορές λιγότερο τοξικές από τις αντίστοιχες του Cr (VI) για ένα ζων κύτταρο [52,56,66].

Από διατροφική άποψη, το Cr(III) αποτελεί ένα ουσιώδες θρεπτικό ιχνοστοιχείο για τους οργανισμούς, το οποίο διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο μεταβολισμό των υδατανθράκων, των λιπιδίων, των πρωτεϊνών, της γλυκόζης και των μεταλλικών στοιχείων, και επίσης δρα ως ρυθμιστής της δραστηριότητας της ινσουλίνης [52,57,67,68-70]. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, η έλλειψη του τρισθενούς χρωμίου από έναν οργανισμό ενδέχεται να σχετίζεται με την εμφάνιση τύπου II διαβήτη καρδιαγγειακών παθήσεων και διαταραχών του νευρικού συστήματος [71]. Ως εκ τούτου, σύμφωνα με το Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας των Ηνωμένων Πολιτειών (U.S. National Research Council), η συνιστώμενη ημερήσια δόση Cr(III) για έναν ενήλικα αντιστοιχεί σε 50-200 μg [72]. Εντούτοις, σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες, έχει αποδειχθεί ότι σε υψηλές δόσεις ακόμα και το Cr(III) μετατρέπεται σε τοξική ουσία, ενώ υπερβολική έκθεση σε αυτό για μεγάλες χρονικές

περιόδους, δύναται να προκαλέσει δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων, των ζώων ή και των φυτών [45,71,73,74]. Ένας επιπλέον λόγος ο οποίος δικαιολογεί την αυξημένη τοξικότητα του χρωμίου και γενικώς των βαρέων μετάλλων και ταυτόχρονα τα διαχωρίζει από τους υπόλοιπους κοινούς ρυπαντές, είναι η μη-βιοαποδομησιμότητά τους [46,75].

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός υγείας (World Health Organization), λαμβάνοντας υπόψιν την τοξικότητά του, θεώρησε το χρώμιο έναν εκ των πρωταρχικής σημασίας ρυπαντών και πρότεινε ως ανώτατο επιτρεπόμενο όριο για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο ύδωρ τη συγκέντρωση των $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) [76]. Παράλληλα, η Υπηρεσία Καταγραφής Τοξικών Ουσιών και Ασθενειών Μητρώου (Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR), κατέταξε το χρώμιο στις πρώτες θέσεις της λίστας των σημαντικότερων και πιο επικίνδυνων περιβαλλοντικών ουσιών. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι από το 1997 έως το 2007, το χρώμιο εντοπίζεται στην εν λόγω λίστα, σε θέσεις μεταξύ της 15^{ης} και της 18^{ης}, από σύνολο 275 παρεμφερούς επικινδυνότητας ενώσεων. Επίσης, η Υπηρεσία Προστασία του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (US EPA), έχει κατατάξει το χρώμιο μεταξύ των 126 πιο σημαντικών ρυπαντών και μεταξύ των 25 περισσότερο επικίνδυνων ουσιών για την ανθρώπινη υγεία και την υγεία του οικοσυστήματος [49,77].

1.8.3. Τοξικές Επιδράσεις του εξασθενούς Χρωμίου Cr(VI)

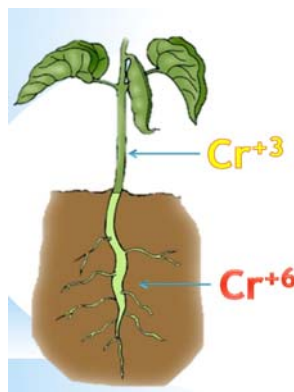
Όπως προαναφέρθηκε, η έκθεση του γενικού πληθυσμού σε εξασθενές χρώμιο δύναται να πραγματοποιηθεί μέσω της εισπνοής, μέσω κατάποσης ρυπασμένου σε αυτό πόσιμου νερού ή μέσω της δερματικής επαφής. Το εξασθενές χρώμιο έχει χαρακτηριστεί ως αποδεδειγμένο καρκινογόνο μέσω της εισπνοής [48]. Επίσης, ο Διεθνής Οργανισμός Ερευνών για τον Καρκίνο (International Agency for Research on Cancer - IARC), έχει κατατάξει τις ενώσεις του Cr(VI) ως καρκινογόνους παράγοντες για τον άνθρωπο [39]. Η εμφάνιση καρκίνου του πνεύμονα, αποτελεί μία από τις ευρέως γνωστές πιθανές συνέπειες της εισπνοής ενώσεων χρωμίου Cr(VI). Σύμφωνα με διάφορα καταγεγραμμένα περιστατικά σε εργαζομένους χημικών βιομηχανιών χρωμίου στις ΗΠΑ, τη Μεγάλη Βρετανία, την πρώην Δυτική Γερμανία και την Ιαπωνία, αποδεικνύουν ότι καταγράφεται 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 η εισπνοή σκόνης που περιέχει Cr(VI) προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα και της ρινικής κοιλότητας (sinonasal cavity). Επίσης, ανάλογα αποτελέσματα επιδημιολογικών μελετών έχουν επιβεβαιωθεί και σε εργαστηριακά πειράματα σε ζώα.

Στην περίπτωση όπου το Cr(VI) και οι ενώσεις τους εισέλθουν στον οργανισμό με τους δύο άλλους τρόπους, σύμφωνα με στοιχεία πολυάριθμων πειραματικών δεδομένων, δύναται να προκαλέσουν καταστρεπτικές βλάβες στο DNA, ακόμη και μεταλλάξεις (εμβρυϊκές δυσμορφίες) [52]. Παράλληλες μελέτες σε πειραματόζωα, παρέχουν αποδείξεις ότι η εν λόγω μορφή χρωμίου μπορεί να προκαλέσει και προβλήματα αναπαραγωγής. Συμπερασματικά, σύμφωνα με γενική ομολογία πλήθους ερευνητικών εργασιών, η υψηλή τοξικότητα που εμφανίζει το εξασθενές χρώμιο, καθιστά αυτό μία καρκινογόνο, γενετοξική και

μεταλλαξιγόνο ουσία [39,47,50,57,78]. Επιπλέον, στις δυσμενείς επιπτώσεις υγείας που ενδέχεται να επιφέρει η έκθεση των ζώντων οργανισμών σε οποιαδήποτε μορφής Cr(VI), όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, συμπεριλαμβάνονται και τα ακόλουθα: ερεθισμός και εγκαύματα του δέρματος, επιγαστρικός πόνος, ναυτία, έμετος, σοβαρά συμπτώματα διάρροιας, έλκος, αιμορραγία, διάφορα αναπνευστικά προβλήματα, σοβαρές καταστροφικές βλάβες των νεφρών και του ήπατος, ακόμα και καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος [46,65,80].

1.8.4. Φυτοτοξικότητα

Η ρύπανση του εδάφους και των υδάτων (επιφανειακών ή/και υπογείων) με χρώμιο, λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, δύναται να προκαλέσει σειρά προβλημάτων τόσο στη γεωργία όσο και την κτηνοτροφία. Οι ενώσεις του χρωμίου, ιδιαίτερα του Cr(VI), θεωρούνται εξαιρετικά τοξικές για τα φυτά και σχετίζονται με φαινόμενα μείωσης της απόδοσης της παραγωγής, της περιορισμένης ανάπτυξης των φύλλων και των ριζών του φυτού κ.ά.



Σχήμα 1.15. Απορρόφηση Cr(VI) από το σύστημα ριζών του φυτού και μετατροπή του σε Cr(III)

Η τοξικότητα του Cr(VI) οφείλεται στη μεγάλη του διαλυτότητα στο νερό και στη διαπερατότητα των κυτταρικών μεμβρανών που παρουσιάζει, με αποτέλεσμα την απορρόφησή του από το σύστημα των ριζών του φυτού, όπου μετατρέπόμενο σε Cr(III) εγκλωβίζεται στα χυμοτόπια των ριζικών κυττάρων όπου και κυρίως εναποτίθεται. Τα φυτά που έχουν τη δυνατότητα της βιοσυσσώρευσης του χρωμίου είναι ελάχιστα και εξωτικά. Γενικά, η περιεκτικότητα των φυτών σε χρώμιο κυμαίνεται από 0.006 έως 18 mg kg⁻¹ και εξαρτάται από την περιεκτικότητα του εδάφους σε αυτό [42].

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 επίσης να οφείλεται, τουλάχιστον σε ένα βαθμό, και σε γεωλογικούς σχηματισμούς.

Σύμφωνα με τα συμπεράσματα της συνδιάσκεψης για το εξασθενές χρώμιο στο νερό που οργανώθηκε από το ΥΠΕΚΑ, μέσω της ειδικής γραμματείας Υδάτων και σε συνεργασία με το Υπουργείο Υγείας και Κοινωνικής

Αλληλεγγύης στις 15 Ιανουαρίου 2011 και λαμβάνοντας υπόψιν τις πρόσφατες διεθνείς τοξικολογικές και επιδημιολογικές μελέτες, φαίνεται ότι έχουν συγκεντρωθεί αρκετές ενδείξεις που να υποδεικνύουν ότι το εξασθενές χρώμιο μπορεί να είναι καρκινογόνο και με την κατάποση, ενώ πραγματοποιείται δρομολόγηση θεώρησης του εξασθενούς χρωμίου ως καρκινογόνου ουσίας μέσω της κατανάλωσης ρυπασμένου με αυτό ύδατος. Επίσης, κρίθηκε βάσιμη και αναγκαία η αναθεώρηση της νομοθεσίας σχετικά με το πόσιμο νερό και της θέσπισης αυτόνομων ορίων για το εξασθενές χρώμιο. Υπήρξε δε συμφωνία, ότι τα υπάρχοντα διεθνή όρια για το ολικό χρώμιο, τα οποία αντιστοιχούν σε $100 \mu\text{g L}^{-1}$ στις ΗΠΑ (EPA), $50 \mu\text{g L}^{-1}$ στην ΕΕ (Οδηγία για το Πόσιμο Νερό) και $50 \mu\text{g L}^{-1}$ από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO), δεν αποτελούν εγγύηση για την προστασία της δημόσιας υγείας [2].

Σύμφωνα με τις ενέργειες που προωθούνται από το Εθνικό Κέντρο Περιβαλλοντικής Υγείας του Υπουργείου Υγείας των Η.Π.Α, θεωρείται ότι τα σχετικά νομοθετικά όρια με το πόσιμο νερό οφείλουν να λαμβάνουν υπόψιν την ηλικία και τις ευαισθησίες διαφόρων ευπαθών ομάδων του πληθυσμού που εκτίθεται σε καρκινογόνες ουσίες. Ακολούθως, έχει υποβληθεί πρόταση της Υπηρεσίας Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA) της Καλιφόρνια σχετικά με τη θέσπιση αυτόνομων και αυστηρών ορίων για το εξασθενές χρώμιο.

1.9. Ρυθμιστικό Πλαίσιο - Ισχύουσα Νομοθεσία

1.9.1. Εισαγωγικά

Στην κοινοτική νομοθεσία, δίνεται ιδιαίτερη βαρύτητα στη συνεκτίμηση του αντικτύπου των διαφόρων πολιτικών σχετικά με θέματα περιβάλλοντος και παρέχονται οι κανόνες και η απαραίτητη πληροφόρηση για την εξεύρεση λύσεων και επιλογών φιλικών προς το περιβάλλον.

Η σχετική κοινοτική νομοθεσία, σχετίζεται με την σταθερή, διαρκή και συντηρητική διαχείριση των φυσικών πόρων με παράλληλη όμως θεσμοθέτηση του βασικού πλαισίου για την ολοκληρωμένη καταπολέμηση της ρύπανσης, την προληπτική δράση αναφορικά με τη διαχείριση των αποβλήτων και τη διασφάλιση της ποιότητας και υγείας του αστικού περιβάλλοντος.

Τα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης υποχρεούνται να ενσωματώνουν στην εθνική τους νομοθεσία τις σχετικές Οδηγίες τις οποίες εκδίδει το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο. Έτσι, η Ελληνική νομοθεσία περιλαμβάνει νομοθετικές διατάξεις και υπουργικές αποφάσεις οι οποίες εναρμονίζονται με το κοινοτικό νομοθετικό πλαίσιο και περιλαμβάνουν μέτρα, όρους, διαδικασίες και προϋποθέσεις που διέπουν, αναλόγως των ειδικών χαρακτηριστικών και ιδιαιτεροτήτων, τις εγχώριες πρακτικές διαχείρισης των στερεών αποβλήτων. Η ελληνική νομοθεσία, η οποία αφορά τη διαχείριση, επεξεργασία και διάθεση των στερεών αποβλήτων, περιλαμβάνεται στα αντίστοιχα τεύχη των φύλλων της Εφημερίδας της Κυβερνήσεως (ΦΕΚ).

Στη συνέχεια παρατίθεται συνοπτική περιγραφή των νομοθετημένων ορίων μέσω Οδηγιών και Αποφάσεων και Κανονισμών της Ε.Ε., της Ελλάδας και των Η.Π.Α, αναφορικά με το χρώμιο και ειδικότερα την εξασθενή του μορφή.

1.9.2. Οδηγίες - Αποφάσεις - Κανονισμοί - Διεθνείς Οργανισμοί

Ακολουθως, παρατίθεται περιγραφικός πίνακας του κοινοτικού νομοθετικού πλαισίου (Πίνακας 1.8.) αναφορικά με το σύνολο των δραστηριοτήτων διαχείρισης των αποβλήτων που περιέχουν εξασθενές χρώμιο, με τα σχετιζόμενα με αυτό θεσπισμένα νομοθετικά όρια, καθώς και με τα προτεινόμενα όρια από διάφορους διεθνείς Οργανισμούς και Υπηρεσίες που σχετίζονται με την προστασία του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας.

Πίνακας 1.8.

Κοινοτικό νομοθετικό πλαίσιο περί της διαχείρισης αποβλήτων σχετιζομένων με το εξασθενές χρώμιο [79]

Οδηγία 76/464/ΕΚ	Περί ρυπάνσεως που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που εκχέονται στο υδάτινο περιβάλλον της Κοινότητας
Οδηγία 80/68/ΕΟΚ	Περί προστασίας των υπογείων υδάτων από τη ρύπανση που προέρχεται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες
Οδηγία 91/689/ΕΟΚ	Περί επικίνδυνων αποβλήτων
Οδηγία 94/62/ΕΚ	Περί συσκευασιών και απορριμμάτων από συσκευασίες
Οδηγία 96/61/ΕΚ (IPPC)	Για την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης
Οδηγία 98/83/ΕΚ	Σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης
Οδηγία 2000/53/ΕΚ	Για τα οχήματα στο τέλος του κύκλου ζωής τους
Οδηγία 2002/95/ΕΚ	Σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού
Απόφαση 2000/479/ΕΚ (EPER)	Περί υιοθέτησης ενός ευρωπαϊκού μητρώου ρυπογόνων εκπομπών
Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1907/2006	Για την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων (REACH), για την ίδρυση του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Χημικών Προϊόντων, καθώς και για την τροποποίηση διάφορων σχετικών Οδηγιών
ΚΥΑ 4859/726/2001	Περί μέτρων και περιορισμών για την προστασία του υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα περί καθορισμού οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο ΙΙ της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976
ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103	Τροποποίηση και συμπλήρωση της Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 «καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας των νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976 (Α/15)»
ΚΥΑ 20488/2010	Καθορισμός ποιοτικών περιβαλλοντικών προτύπων στον ποταμό Ασωπό και οριακών τιμών εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στη λεκάνη απορροής του Ασωπού
ΚΥΑ 145116/02-02-2011	Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις
Occupational Safety and Health Administration (OSHA)	Οργανισμός του Υπουργείου Εργασίας των ΗΠΑ σχετικά με την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία
U.S. Environmental Protection Agency (EPA)	Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ
Οργανισμός NIOSH	Εθνικό Ίδρυμα του Υπουργείου Υγείας των Ηνωμένων Πολιτειών για την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία

ΟΔΗΓΙΑ 76/464/ΕΚ του Συμβουλίου περί ρυπάνσεως που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που εκχέονται στο υδάτινο περιβάλλον της Κοινότητας

Η συγκεκριμένη Οδηγία του Συμβουλίου υιοθετήθηκε στις 4ης Μαΐου 1976 και ο βασικός της στόχος είναι η απομάκρυνση των επικίνδυνων και τοξικών χημικών ενώσεων από το υδατικό περιβάλλον. Η εν λόγω Οδηγία ταξινομεί τις χημικές ενώσεις σε δύο διαφορετικές κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει χημικές ουσίες, οι οποίες βασίζονται στην τοξικότητά τους, στην εμμονή τους και στη βιοσυσσώρευσή τους. 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 που έχουν επιβλαβή επίδραση στο υδάτινο περιβάλλον, η οποία δύναται εντούτοις να περιοριστεί σε μία συγκεκριμένη περιοχή και επίσης εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά και την τοποθεσία των συγκεκριμένων υδάτων. Επίσης, σύμφωνα με την παρούσα, όλα τα κράτη μέλη υποχρεούνται να μειώσουν τη ρύπανση στα ύδατα εφαρμόζοντας οικονομικές μεθόδους οι οποίες χρησιμοποιούν τις τελευταίες τεχνικές εξελίξεις. Κάθε μέλος πρέπει να γνωστοποιεί στο αρμόδιο συμβούλιο, που είναι η αρμόδια Αρχή, τη μέθοδο που θα ακολουθήσει. Επίσης, η αρμόδια Αρχή μπορεί να προτείνει και να παρακολουθεί τη μέθοδο περιορισμού των βλαβερών ουσιών, συμπεριλαμβανομένου και του χρωμίου, του κάθε μέλους. Ανάλογα με την περίπτωση, ένα ή περισσότερα κράτη μέλη μπορούν ατομικά ή από κοινού να λάβουν αυστηρότερα μέτρα από τα προβλεπόμενα της παρούσας Οδηγίας.

Οδηγία 80/68/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 17ης Δεκεμβρίου 1979 περί προστασίας των υπογείων υδάτων από τη ρύπανση που προέρχεται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες

Η παρούσα Οδηγία έχει σκοπό την πρόληψη της ρύπανσης των υπογείων υδάτων από διάφορες επικίνδυνες ουσίες, συμπεριλαμβανομένου και του χρωμίου, οι οποίες απαριθμούνται στους καταλόγους I και II του Παραρτήματος, και τη μείωση των συνεπειών της σημερινής ρύπανσης που προκαλούν.

Ο κατάλογος II περιλαμβάνει τις ουσίες και τις κατηγορίες ουσιών που ανήκουν στις οικογένειες και ομάδες ουσιών, οι οποίες θα μπορούσαν να έχουν βλαπτικό αποτέλεσμα για τα υπόγεια ύδατα.

Για τη διασφάλιση του στόχου αυτού, τα κράτη μέλη οφείλουν να λαμβάνουν τα κατάλληλα μέτρα που κρίνουν αναγκαία έτσι ώστε να περιοριστεί η εισαγωγή των ουσιών που αναφέρονται στον κατάλογο II στα υπόγεια ύδατα και κατά συνέπεια να αποφευχθεί η επικείμενη ρύπανση. Ειδικότερα, υποχρεούνται να παρεμποδίσουν την απόρριψη των ουσιών που αναφέρονται στον κατάλογο I και να περιορίσουν την απόρριψη των ουσιών που αναφέρονται στον κατάλογο II. Επίσης, οφείλεται να πραγματοποιείται καταγραφή των αδειών απόρριψης των ουσιών του καταλόγου I και των άμεσων απορρίψεων των ουσιών του καταλόγου II που έχουν πραγματοποιηθεί στα υπόγεια ύδατα.

Το διαθέσιμο χρονικό διάστημα που δίδεται στα κράτη μέλη προς εφαρμογή των όρων της παρούσης Οδηγίας, αντιστοιχεί σε δύο έτη από την ημερομηνία έκδοσής της.

Τέλος, ειδικά για την Ελληνική Δημοκρατία, η οποία επρόκειτο να γίνει μέλος της Ευρωπαϊκής Οικονομικής Κοινότητας την 1η Ιανουαρίου 1981, κρίθηκε αναγκαία η παράταση της προθεσμίας που παραχωρείται στα κράτη μέλη για να θέσουν σε ισχύ τις νομοθετικές, κανονιστικές και διοικητικές διατάξεις που είναι αναγκαίες για να συμμορφωθούν με την παρούσα Οδηγία, από δύο σε τέσσερα χρόνια, δεδομένης της ανεπάρκειας της τεχνικής και διοικητικής υποδομής της.

Οδηγία 91/689/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 12ης Δεκεμβρίου 1991 για τα επικίνδυνα απόβλητα

Η Οδηγία 91/689 καταρτίζεται δυνάμει της παραγράφου 2 του άρθρου 2 της οδηγίας 75/442/ΕΟΚ και έχει ως αντικείμενο την προσέγγιση των νομοθεσιών των κρατών μελών σχετικά με την ελεγχόμενη διαχείριση των επικίνδυνων αποβλήτων.

Με βάση την παρούσα Οδηγία, τα κράτη μέλη οφείλουν να λαμβάνουν τα αναγκαία μέτρα προκειμένου:

- Να απαιτείται η καταγραφή και η αναγνώριση των επικίνδυνων αποβλήτων σε κάθε τοποθεσία όπου γίνεται η απόθεση (απόρριψή) τους.
- Να απαιτείται από τους φορείς και τις επιχειρήσεις που διαθέτουν, αξιοποιούν, συλλέγουν ή μεταφέρουν επικίνδυνα απόβλητα, να μην αναμειγνύουν τις διάφορες κατηγορίες επικίνδυνων αποβλήτων, ούτε να αναμειγνύουν επικίνδυνα με μη επικίνδυνα απόβλητα, στις περισσότερες των περιπτώσεων.
- κατά τη συλλογή, τη μεταφορά και την προσωρινή αποθήκευση των αποβλήτων, αυτά να είναι καταλλήλως συσκευασμένα και η επισήμανσή τους να γίνεται σύμφωνα με τους ισχύοντες διεθνείς και κοινοτικούς κανόνες.

Επίσης, η εν λόγω Οδηγία θεσπίζει μέτρα για την ασφαλή μεταφορά των επικίνδυνων αποβλήτων εφόσον αυτό απαιτείται, συμβουλεύει τα κράτη μέλη να προβούν στις κατάλληλες ενέργειες σε περίπτωση έκτακτης ανάγκης προκειμένου τα επικίνδυνα απόβλητα να μην αποτελέσουν απειλή κατά του πληθυσμού ή του περιβάλλοντος και γενικότερα στοχεύει στην ορθή διαχείριση των επικίνδυνων αποβλήτων.

Τέλος, ως επικίνδυνα απόβλητα θεωρούνται τα αντίστοιχα του Παραρτήματος Ι.Β., τα οποία επιπλέον είναι επιβαρυνμένα με ένα ή περισσότερα εκ των συστατικών που συμπεριλαμβάνονται στο Παράρτημα ΙΙ της παρούσας, μεταξύ των οποίων αναφέρονται και οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου.

Οδηγία 94/62/ΕΚ «Περί συσκευασιών και απορριμμάτων από συσκευασίες»

Με την παρούσα οδηγία της 20^{ης} Δεκεμβρίου 1994 αποσκοπείται η εναρμόνιση των εθνικών μέτρων που αφορούν τη διαχείριση των συσκευασιών και των απορριμμάτων συσκευασίας, προκειμένου, αφενός, να προληφθούν και να μειωθούν οι σχετικές επιπτώσεις τους επί του περιβάλλοντος όλων των χωρών της Κοινότητας καθώς και των τρίτων χωρών, επιτυγχάνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο υψηλό επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος, και, αφετέρου, να διασφαλισθεί η λειτουργία της εσωτερικής αγοράς και να αποφευχθούν εμπόδια στο εμπόριο καθώς και στρεβλώσεις και περιορισμοί του ανταγωνισμού στο χώρο της κοινότητας.

Για τον ανωτέρω σκοπό με την οδηγία θεσπίζονται μέτρα τα οποία έχουν ως πρώτη προτεραιότητα την πρόληψη δημιουργίας απορριμμάτων συσκευασιών ή στην επαναχρησιμοποίηση των συσκευασιών ή στην ανακύκλωση αυτών και τη δημιουργία άλλων μορφών ανάκτησης των απορριμμάτων συσκευασίας με τελικό σκοπό τη μείωση της συνολικής διάθεσης του είδους αυτού των απορριμμάτων.

Με την παρούσα οδηγία καλύπτονται όλες οι διατιθέμενες συσκευασίες στην αγορά της κοινότητας και όλα τα απορρίμματα συσκευασίας που προέρχονται από τη βιομηχανία, το εμπόριο, τα γραφεία, τα καταστήματα, τις υπηρεσίες, τα νοικοκυριά ή οποιαδήποτε άλλη πηγή ανεξάρτητα από τα υλικά της κατασκευής των. Η Οδηγία ισχύει με την επιφύλαξη των διατάξεων της οδηγίας 91/689/ΕΟΚ σχετικά με τα επικίνδυνα απόβλητα, καθώς και με την επιφύλαξη των υφισταμένων ποιοτικών απαιτήσεων σχετικά με την ασφάλεια, την προστασία της υγείας και τις απαιτήσεις περί μεταφοράς.

Εκτός των ανωτέρω, στο Άρθρο 11 της παρούσας περιλαμβάνονται τα επίπεδα τιμών συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στις συσκευασίες, ήτοι μολύβδου, καδμίου, υδραργύρου, χρωμίου κλπ. Συνεπώς, τα κράτη μέλη οφείλουν να εξασφαλίσουν ότι το άθροισμα των επιπέδων συγκέντρωσης μολύβδου, καδμίου, υδραργύρου και εξασθενούς χρωμίου στις συσκευασίες ή στα στοιχεία των συσκευασιών, δεν πρέπει να υπερβαίνει τις ακόλουθες τιμές:

Τα 600 ppm κατά βάρος έως τις 30 Ιουνίου 1998, τα 250 ppm κατά βάρος έως τις 30 Ιουνίου 1999 και τα 100 ppm κατά βάρος, έως τις 30 Ιουνίου 2001.

Οδηγία 96/61/ΕΚ για την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης (IPPC)

Η νομοθετική Οδηγία 96/61/ΕΚ της Ευρωπαϊκής Ένωσης ανήκει στην υφιστάμενη κοινοτική νομοθεσία περί της ολοκληρωμένης πρόληψης και έλεγχου της ρύπανσης και υιοθετήθηκε στις 24 Σεπτεμβρίου 1996. Η Οδηγία βρίσκεται σε εφαρμογή στην χώρα μας από τον Οκτώβριο του 1999. Στόχος της εν λόγω Οδηγίας, η οποία είναι γνωστή και ως Οδηγία IPPC (Integrated Pollution Prevention), είναι η ολοκληρωμένη πρόληψη και ο έλεγχος της ρύπανσης που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες βιομηχανικές δραστηριότητες. Με βάση την πρόγνωση και τη λήψη κατάλληλων μέτρων, επιδιώκει την επίτευξη ενός υψηλού επιπέδου

προστασίας και αποκατάστασης του περιβάλλοντος από τα επικίνδυνα χημικά τοξικά προϊόντα. Επίσης, η συγκεκριμένη Οδηγία προβλέπει το συνδυασμό της οικονομικής ευημερίας των επιχειρήσεων μέσω της μείωσης της σπατάλης των φυσικών πόρων, της ενέργειας, καθώς και τον περιορισμό των εκπομπών επικίνδυνων ουσιών χημικού και τοξικού τύπου. Ειδικότερα, στους βασικούς στόχους της Οδηγίας, συμπεριλαμβάνονται τα εξής:

- Η ολοκληρωμένη πρόληψη και ο έλεγχος της ρύπανσης που προκαλείται εκ των δραστηριοτήτων του Παραρτήματος Ι.
- Η εισαγωγή του θεσμού των Βέλτιστων Διαθέσιμων Τεχνικών (ΒΔΤ) προς επίτευξη του στόχου της επίλυσης του προβλήματος της ρύπανσης του περιβάλλοντος μέσω πρόληψης στην πηγή.
- Ο καθορισμός των βασικών αρχών των θεμελιωδών υποχρεώσεων (Άρθρο 3) των βιομηχανιών οι οποίες πρέπει να ακολουθούνται για την σωστή και νόμιμη λειτουργία τους.
- Η θέσπιση συστήματος αδειοδότησης και παράθεσης των σχετικών απαιτούμενων προϋποθέσεων που οφείλεται να πληρούνται για την έκδοση της κάθε άδειας. Επίσης, ο καθορισμός των υποχρεώσεων των κρατών-μελών (Άρθρο 5), του περιεχομένου της αίτησης αδειας (Άρθρο 6), της ολοκληρωμένης προσέγγισης της έκδοσης αδειών (Άρθρο 7) και η πρόβλεψη του τρόπου πρόσβασης του κοινού στις πληροφορίες και η συμμετοχή του στη διαδικασία χορήγησης των αδειών.
- Η πρόβλεψη του τρόπου ανταλλαγής πληροφοριών μεταξύ των κρατών-μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης αλλά και των ενδιαφερόμενων βιομηχανικών κλάδων και του περιεχομένου αυτής της πληροφόρησης (διαθέσιμες οριακές τιμές εκπομπής ανά κατηγορία δραστηριοτήτων του Παραρτήματος Ι κλπ. - Άρθρο 16), καθώς επίσης και η σχετική μέριμνα των διασυνοριακών επιπτώσεων (Άρθρο 17).

Η τήρηση της δέσμευσης όλων των σχετικών βιομηχανικών μονάδων επεξεργασίας και χρήσης ενώσεων εξασθενούς χρωμίου σχετικά με την απομάκρυνση του χρωμίου, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι δυσμενείς συνέπειες στους ζώντες οργανισμούς από την έκθεσή τους σε αυτό. Η τυχόν παράβαση της εν λόγω διάταξης, δύναται να επιφέρει ακόμα και τη διακοπή λειτουργίας της συγκεκριμένης βιομηχανικής μονάδας.

ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης

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

Μέσω της Οδηγίας 98/83/ΕΚ, θεσπίζεται ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό η συγκέντρωση των 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Στην Ελλάδα η εναρμόνιση της Οδηγίας 98/83 στο εθνικό δίκαιο πραγματοποιείται με την ΚΥΑ Υ2/2600/2001 - ΦΕΚ 892 Β'/11-7-01. Ωστόσο, δεν ορίζεται ανώτατο επιτρεπτό όριο ειδικά για το εξασθενές χρώμιο.

ΟΔΗΓΙΑ 2000/53/ΕΚ του Συμβουλίου για τα οχήματα στο τέλος του κύκλου ζωής τους (End of Life Vehicles)

Η Οδηγία (2000/53/ΕΚ - ELV) για τα οχήματα στο τέλος του κύκλου ζωής τους, καθορίζει τα μέτρα εκείνα τα οποία αποσκοπούν πρώτον, στην πρόληψη της δημιουργίας αποβλήτων από οχήματα και δεύτερον, στην επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση και άλλες μορφές ανάκτησης οχημάτων στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Άμεση συνέπεια αυτών, είναι η μείωση της ποσότητας των προς διάθεση αποβλήτων, καθώς και η βελτίωση της περιβαλλοντικής επίδοσης όλων των σχετικών, με τον κύκλο ζωής των οχημάτων και την επεξεργασία τους στο τέλος του κύκλου ζωής τους, οικονομικών φορέων. Η νομοθετική Οδηγία εστιάζεται σε τέσσερα βαρέα μέταλλα, ήτοι μόλυβδο, υδράργυρο, κάδμιο και εξασθενές χρώμιο, των οποίων η χρήση οφείλει να καταργηθεί σε όλα τα οχήματα που διατίθενται προς πώληση και κυκλοφορία στην Ευρωπαϊκή Ένωση από την 1 Ιουλίου 2003, με εξαίρεση ορισμένων περιπτώσεων που απαριθμούνται στο παράρτημα ΙΙ και υπό τους όρους που προσδιορίζονται σε αυτό. Ειδικότερα, η χρήση των εν λόγω βαρέων μετάλλων θα επιτρέπεται μόνο σε ορισμένες εφαρμογές σύμφωνα με τακτικά αναθεωρούμενο κατάλογο. Ο εν λόγω περιορισμός αποσκοπεί να εξασφαλίσει ότι τα συγκεκριμένα βαρέα μέταλλα δεν θα καταλήγουν απόβλητα τεμαχισμού και επίσης δεν θα αποτεφρώνονται αλλά ούτε θα καταλήγουν σε χωματερές.

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), αποτελεί μία προσπάθεια μείωσης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων λόγω αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (WEEE), μέσω περιορισμού της χρήσης επικίνδυνων ουσιών κατά την κατασκευή σχετικών προϊόντων. Στόχος των μέτρων αυτών είναι η προστασία της ανθρώπινης υγείας και η περιβαλλοντικώς ορθή αξιοποίηση και διάθεση των αντίστοιχων αποβλήτων που προκύπτουν. Ειδικότερα, τα κράτη μέλη υποχρεούνται να εξασφαλίσουν ότι, από την 1η Ιουλίου 2006, ο νέος ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός που θα διατίθεται στην αγορά, δεν θα περιέχει μόλυβδο, υδράργυρο, κάδμιο, εξασθενές χρώμιο, πολυβρωμοδιφαινύλια (PBB) ή πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες (PBDE). Εξαίρεση της παρούσης αποτελεί η χρήση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) ως αντιδιαβρωτικό μέσο του ανθρακούχου χάλυβα των συστημάτων ψύξης των ψυγείων απορρόφησης.

ΑΠΟΦΑΣΗ 2000/479/ΕΚ περί υιοθέτησης ενός ευρωπαϊκού μητρώου ρυπογόνων εκπομπών (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. Αναλυτικότερα, τα βασικά σημεία της παρούσας Απόφασης είναι τα εξής:

- Τα κράτη μέλη οφείλουν να υποβάλλουν στην Επιτροπή έκθεση σχετικά με τις εκπομπές όλων των συγκεκριμένων μονάδων παραγωγής

που εκτελούν μια ή περισσότερες δραστηριότητες, όπως αναφέρονται στο παράρτημα I της οδηγίας 96/61/ΕΚ.

- Η εν λόγω έκθεση οφείλει να περιλαμβάνει τις εκπομπές στην ατμόσφαιρα και στα ύδατα για όλους τους ρύπους εκείνους οι οποίοι υπερβαίνουν τις οριακές τιμές κατωφλίου, συμπεριλαμβανομένου και του Cr και των παραγώγων του, οι οποίες προσδιορίζονται στο παράρτημα A1 της παρούσης Απόφασης.

Επίσης, τα κράτη μέλη οφείλουν να παρέχουν στην Επιτροπή μια γενική έκθεση, στην οποία θα καταγράφονται τα εθνικά σύνολα όλων των αναφερομένων εκπομπών ανά κατηγορία πηγών, με την κύρια δραστηριότητα του παραρτήματος I και τον αντίστοιχο κωδικό NOSE-P, όπως αναφέρεται στο παράρτημα A3.

ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 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) αριθμ. 793/93 του Συμβουλίου και του κανονισμού (ΕΚ) αριθμ. 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.

Ο Κανονισμός REACH αποτελεί έναν νέο ευρωπαϊκό Κανονισμό σχετιζόμενο με τα χημικά και την ασφαλή τους χρήση, ενώ τέθηκε σε ισχύ την 1η Ιουνίου 2007. Ασχολείται με την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών ουσιών. Σκοπός του παρόντος κανονισμού είναι η εξασφάλιση ενός υψηλού επιπέδου προστασίας της υγείας του ανθρώπου και του περιβάλλοντος, συμπεριλαμβανομένης της προαγωγής εναλλακτικών μεθόδων αξιολόγησης των κινδύνων ουσιών, καθώς και της ελεύθερης κυκλοφορίας 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 είναι επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Οι δε διατάξεις του στηρίζονται στην αρχή της προφύλαξης.

Ο στόχος του νομοθετικού Κανονισμού REACH δύναται να επιτευχθεί μέσω έγκαιρης ταυτοποίησης των εγγενών ιδιοτήτων των χημικών ουσιών. Τα οφέλη του συστήματος REACH αναμένονται να αποδοθούν σταδιακά, με την εισαγωγή όλο και περισσότερων χημικών ουσιών στον εν λόγω νομοθετικό Κανονισμό.

Ο κανονισμός REACH, σχετικά με τη διαχείριση των κινδύνων που προκύπτουν από τις χημικές ουσίες, αποδίδει μεγαλύτερη ευθύνη στη βιομηχανία και παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ασφαλή χρήση των ουσιών αυτών. Οι κατασκευαστές και οι εισαγωγείς έχουν την ευθύνη της συλλογής των πληροφοριών περί των ιδιοτήτων των χημικών ουσιών, οι οποίες θα επιτρέπουν τον ασφαλή χειρισμό τους, καθώς επίσης και της καταγραφής των στοιχείων σε μια κεντρική βάση δεδομένων που θα διαχειρίζεται ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων (ECHA) στο Ελσίνκι, ο οποίος θα ενεργεί ως το κεντρικό σημείο του συστήματος

REACH. Ο ρόλος αυτού του κέντρου είναι η διαχείριση των βάσεων δεδομένων που απαιτούνται για τη λειτουργία του συστήματος, ο συντονισμός της αξιολόγησης των ύποπτων χημικών ουσιών και η διεύθυνση μίας δημόσιας και έγκυρης βάσης δεδομένων, η οποία να παρέχει στους καταναλωτές και στους επαγγελματίες τη δυνατότητα πρόσβασης σε πληροφορίες σχετικές με την επικινδυνότητα των τοξικών χημικών ουσιών τις οποίες πρόκειται να επεξεργασθούν. Ο κανονισμός απαιτεί, επίσης, την σταδιακή αντικατάσταση των επικίνδυνων χημικών, υπό την προϋπόθεση ότι 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 χρωμίου VI επί του συνολικού βάρους της κονίας επί ξηρού. Επίσης, στο Προσάρτημα I του κανονισμού, Σημείο 28 (καρκινογόνες ουσίες: κατηγορία 1), όπου αναγράφονται όλες οι καρκινογόνες ουσίες, αναφέρεται και το τριοξειδίο του χρωμίου (VI), ένωση στην οποία το χρώμιο κατέχει οξειδωτική βαθμίδα +6, δηλαδή είναι εξασθενές. Στο Προσάρτημα II, σημείο 28 - κατηγορία 2, αναφέρονται ως καρκινογόνες όλες οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, εξαιρουμένων ελάχιστων περιπτώσεων εκ των οποίων και το χρωμικό βάριο. Εν συνεχεία του ίδιου Προσαρτήματος, αναφέρονται ως καρκινογόνες ουσίες το χρωμικό χρώμιο και το διχλωριούχο χρωμυλιοξυχλωριούχο χρώμιο.

ΚΥΑ 4859/726/2001 (ΦΕΚ Β´ 253) περί μέτρων και περιορισμών για την προστασία του υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα περί καθορισμού οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο II της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976

Στην Ελλάδα, σύμφωνα με την Κοινή Υπουργική Απόφαση 4859/726, λαμβάνονται μέτρα και περιορισμοί σχετικά με την προστασία του υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορίζονται οι 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 εν λόγω οριακές τιμές, οφείλουν να εφαρμόζονται από τις βιομηχανικές μονάδες της Ελλάδας, οι οποίες διαχειρίζονται επικίνδυνα απόβλητα.

Με την ΚΥΑ 4859/726, ρυθμίζονται οι εκπομπές ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών τα οποία διατίθενται σε υδάτινους αποδέκτες. Ειδικότερα, οι συγκεντρώσεις αυτών σε ολικό Cr κυμαίνονται ανάλογα με τον αποδέκτη, ήτοι λίμνη, ποτάμι και παράκτια ύδατα, από 0.6 έως 3 mg L⁻¹. Αντίστοιχα όρια εκπομπών των βιομηχανικών ρύπων δύναται να καθοριστούν και από τις Νομαρχιακές Αυτοδιοικήσεις. Ειδικά για το εξασθενές χρώμιο στα υγρά απόβλητα, το θεσπισμένο όριο κυμαίνεται από 0.3 έως 1 mg L⁻¹, ενώ δεν υπάρχει ακόμα αντίστοιχο όριο για το έδαφος.

Επίσης, στην περίπτωση της επεξεργασίας των υδάτων εκτός της βιομηχανικής μονάδας, η Απόφαση προτείνει την πραγματοποίηση

δειγματοληψίας στον τόπο απόρριψης του μολυσμένου νερού. Σε περίπτωση παραβίασης της σχετικής Οδηγίας, οφείλουν λαμβάνονται μέτρα και κυρώσεις από το αρμόδιο Υπουργείο ΠΕΧΩΔΕ. Το ΥΠΕΧΩΔΕ είναι επίσης το αρμόδιο υπουργείο για τον έλεγχο, την επιτήρηση τήρησης των οριακών τιμών και τη σχετική ενημέρωση της Επιτροπής Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων.

ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103 (ΦΕΚ 1866/Β/03) - Τροποποίηση και συμπλήρωση της Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 «καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας των νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976 (Α/15)»

Με την παρούσα ΚΥΑ, καθορίζονται τα ανώτατα όρια εκπομπής (ELV) σχετικά με τη διάθεση υγρών αποβλήτων βιομηχανικών εγκαταστάσεων. Ειδικότερα για το εξασθενές χρώμιο, τα επιτρεπτά όρια αντιστοιχούν σε 1.0 mg L⁻¹ μηνιαίως και 2.0 mg L⁻¹ ημερησίως για ποτάμια, σε 0.6 mg L⁻¹ μηνιαίως και 1.2 mg L⁻¹ ημερησίως για λίμνες και σε 1.5 mg L⁻¹ μηνιαίως και 3.0 mg L⁻¹ ημερησίως για τα παράκτια νερά. Σημειώνεται, ότι το όριο του ποιοτικού στόχου για τα επιφανειακά ύδατα της χώρας, σχετικά με το ολικό χρώμιο, είναι τα 50 μg L⁻¹ (άρθρο παρ. 4.1 πίνακας 5 της απόφασης).

ΚΥΑ 20488/2010 (ΦΕΚ Β'749 /31.5.2010) - Καθορισμός ποιοτικών περιβαλλοντικών προτύπων στον ποταμό Ασωπό και οριακών τιμών εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στη λεκάνη απορροής του Ασωπού

Με την Κοινή Υπουργική Απόφαση υπ' αριθμόν 20488, 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. Στον Πίνακα 5 του Παραρτήματος Β, ορίζονται και ως ανώτατα όρια για το εξασθενές χρώμιο τα 30 μg L⁻¹ και για το ολικό χρώμιο τα 200 μg L⁻¹. Επίσης, στον πίνακα 2 του Παραρτήματος Α, περιλαμβάνονται τα θεσπισμένα Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ) 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)

Παράμετρος	Μονάδα	Ετήσια Μέση Συγκέντρωση	Μέγιστη Επιτρεπόμενη Συγκέντρωση
Χρώμιο Ολικό	μg L ⁻¹	23 (<40mgCaCO ₃ /l)	110
		42 (40-50mgCaCO ₃ /l)	
		50 (>50mg CaCO ₃ /l)	
Χρώμιο VI	μg L ⁻¹	3	11

ΚΥΑ 145116/02-02-2011 (ΦΕΚ Β΄ 354/2011) Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις

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 στον Πίνακα 4 του Παραρτήματος ΙΙ, ως μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση για το χρώμιο τα 0.1 mg L^{-1} .

Occupational Safety and Health Administration

Σύμφωνα με τον οργανισμό OSHA, ο οποίος εντάσσεται στο Υπουργείο Εργασίας των Ηνωμένων Πολιτειών και σχετίζεται με την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία, εκδόθηκε επιτρεπόμενο όριο έκθεσης (PEL) για το εξασθενές χρώμιο στις 28 Φλεβάρη του 2006. Σύμφωνα με το παρόν όριο, 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. Η συγκεκριμένη δραστική μείωση του ανώτατου ορίου, επηρεάζει κάθε βιομηχανική διαδικασία η οποία 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 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 το αυστηρότερο αυτό 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 γενικότερου 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.

U.S. Environmental Protection Agency

Σύμφωνα με τους κανονισμούς της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ έχουν θεσπιστεί τα εξής:

- Για τις υδατοδιαλυτές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), όπως το CrO, το TLV είναι $50 \mu\text{g m}^{-3}$ (ως Cr)
- Για αδιάλυτες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) το TLV⁴ είναι $10 \mu\text{g m}^{-3}$.
- Για τα εισπνεόμενα σωματίδια (particulates) εξασθενούς χρωμίου δίδεται το όριο RfC $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$, βασισμένο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια.

⁴ TLV=threshold limit value, δλδ τιμή κατώτατου ορίου

- Για τα εισπνεόμενα σωματίδια (chromic acid mists and dissolved Cr(VI)), δίδεται το όριο αναφοράς RfC (inhalation reference concentration) = 0.008 $\mu\text{g m}^{-3}$, το οποίο είναι βασισμένο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ανθρώπους.
- Η αναφερόμενη δόση (RfD = Reference Dose) για το εξασθενές χρώμιο 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.

Για το πόσιμο και υπόγειο νερό, ορίζεται ως ανώτατο όριο του ολικού χρωμίου τα 100 $\mu\text{g/L}$, θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου (USEPA).

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 ως χρονικώς σταθμισμένο μέσο όρο για ένα διάστημα 10 ωρών, για όλες τις ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), το 1 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Εκτός από τη μείωση του PEL (Permissible Exposure Limits) για το Cr(VI), ο νέος κανόνας OSHA θέτει μια σειρά υποχρεώσεων στους εργοδότες, σύμφωνα με τους οποίους καλούνται να πληρούν τις εξής προϋποθέσεις:

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

1.10. Τεχνολογίες απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από υδατικά συστήματα

Η χημική μορφή του χρωμίου αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους και καθοριστικούς παράγοντες, τόσο ως προς την κατάλληλη επιλογή της μεθόδου επεξεργασίας όσο και ως προς την αποτελεσματικότητα και εφάρμοσιμότητά της.

Όπως ήδη έχει αναλυθεί, οι δύο κύριες μορφές του χρωμίου στα υδατικά συστήματα είναι η τρισθενής Cr(III) και η εξασθενής Cr(VI). Το Cr(III) απαντάται ως κατιόν και στο εύρος του pH των φυσικών υδάτων παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα ($\text{Cr(OH)}_{3(s)}$, $K_{sp} \approx 10^{-30}$). Το Cr(VI) απαντάται ως χρωμικό $\text{HCrO}_4^- / \text{CrO}_4^{2-}$ ή ως διχρωμικό $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ανιόν. Αμφότερες οι μορφές αυτές είναι διαλυτές στο νερό και ο σχηματισμός της κάθε μίας αποτελεί συνάρτηση του pH του διαλύματος και της συγκέντρωσης του χρωμίου που βρίσκεται στην εξασθενή του βαθμίδα. Σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις ($< 1000 \text{ mg L}^{-1}$) εξασθενούς χρωμίου και τιμές pH που αντιστοιχούν σε εκείνες που συναντώνται στα φυσικά ύδατα, η μορφή HCrO_4^- αποτελεί την επικρατούσα των χρωμικών (Σχήμα 1.9.).

Λόγω των πολυάριθμων παραγωγικών διεργασιών στις οποίες χρησιμοποιείται το εξασθενές χρώμιο άμεσα ή έμμεσα, σε συνδυασμό με την πληθώρα των αρνητικών επιδράσεων και συνεπειών που δύναται να επιφέρει στο φυσικό περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία, έχουν αναπτυχθεί και τεκμηριωθεί τεχνικές απομάκρυνσης ή ανάκτησής του από τα 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-διαλυτοποίησης και προσρόφησης-εκρόφησης. Οι τεχνολογίες επεξεργασίας αυτές, απομακρύνουν αποτελεσματικά υψηλές συγκεντρώσεις (mg ανά L) Cr(III), Cr(VI) ή και των δύο εξ'αυτών, από βιομηχανικά απόβλητα. Εντούτοις, ένα μικρό αλλά ολοένα αυξανόμενο ποσοστό των ερευνητικών εργασιών έχουν μελετήσει ή προτείνει μεθόδους κατάλληλες ως προς την επεξεργασία χαμηλών συγκεντρώσεων χρωμίου που συναντώνται σε πηγές πόσιμων υδάτων.

Η ιοντική φύση του Cr(VI), η μεταλλική του συμπεριφορά, η χαμηλή διαλυτότητα του Cr(III) σε $\text{pH} \approx 8$, το σχετικά υψηλό ηλεκτροδιακό δυναμικό του χρωμικού οξέος ($E^\circ = +1.195\text{V}$), η χημεία των ενυδατωμένων συμπλόκων του, καθώς και η συγκεκριμένη ανιονική του μορφή, αποτελούν τους κυριότερους παράγοντες της επιμέρους επιλογής της κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας του σε εύρος χαμηλών συγκεντρώσεων αυτού ($\mu\text{g ανά L}$). Οι τεχνικές που έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση χαμηλών συγκεντρώσεων Cr(VI) ($\mu\text{g ανά L}$) συμπεριλαμβάνουν τη χρήση μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης, νανοδιήθησης και ηλεκτροδιάλυσης (ηλεκτροδιαπίδυσης), ιοντοεναλλακτικών μεθόδων, ενεργού άνθρακα, και συμβατικών μεθόδων όπως θρόμβωση-κροκίδωση, χημική αναγωγή, προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου, κ.α. [43].

Σε ότι αφορά τις διάφορες τεχνολογίες αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων νερών, ακολουθώντας μία προσέγγιση βασισμένη στην επικινδυνότητα του εξασθενούς χρωμίου (εισπνοή / κατάποση), οι στρατηγικές αποκατάστασης που έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί έως σήμερα διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: α) τις τεχνικές μείωσης της τοξικότητας του χρωμίου, β) τις τεχνικές απομάκρυνσης χρωμίου και γ) τις τεχνικές περιορισμού της ρύπανσης χρωμίου [81]. Οι τεχνολογίες αποκατάστασης διακρίνονται επίσης σε επί-τόπου τεχνολογίες (*in-situ*⁵) και μη (*ex-situ*⁶).

Οι μέθοδοι μείωσης της τοξικότητας του Cr(VI) βασίζονται κυρίως στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Έτσι, το εξασθενές χρώμιο μετατρέπεται σε τρισθενές, το οποίο εμφανίζει μικρότερο βαθμό τοξικότητας. 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 [81]. Οι τεχνικές απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου κατατάσσονται σε φυσικές, χημικές ή βιολογικές και χρησιμοποιούνται σε *in-situ* και *ex-situ* εφαρμογές. Οι τεχνικές περιορισμού έχουν ως στόχο να εμποδίσουν την εξάπλωση των ρυπαντών και περιλαμβάνουν την σταθεροποίηση ή στερεοποίηση, τη βιοσταθεροποίηση, τη φυτοεξυγίανση, την καταβύθιση, τον εγκλωβισμό (με καλύμματα ή φράγματα μικρής διαπερατότητας) και την υαλοποίηση του εδάφους. Κάποιες *in-situ* τεχνολογίες στοχεύουν με την παρεμβολή διαπερατών φραγμάτων, τα οποία περιέχουν τα κατάλληλα αντιδρώντα συστατικά, στη διέλευση του ρεύματος αποβλήτων, παρεμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο τη μετανάστευση του Cr(VI). Σε κάθε περίπτωση, οι εν λόγω τεχνικές δεν σκοπεύουν στη μείωση της συγκέντρωσης των ρυπαντών [81].

Ένα ποσοστό των ήδη χρησιμοποιούμενων τεχνολογιών θεωρούνται πλέον συμβατικές, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών βρίσκονται σε ερευνητικό στάδιο και δεν έχουν εφαρμοσθεί ακόμα σε μεγάλη κλίμακα. Οι κυριότερες από τις μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από ύδατα και υγρά απόβλητα, συμπεριλαμβάνουν τη χημική καταβύθιση, τις διάφορες διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες (αντίστροφη ώσμωση, υπερδιήθηση, νανοδιήθηση, μικροδιήθηση), την ιοντοεναλλαγή, την ηλεκτροκινητική εκχύλιση, την ηλεκτροχημική καταβύθιση, την ηλεκτροδιαπίδυση, την προσρόφηση, τη βιορόφηση, την εκφύσηση με αέρα, την εκφύσηση με ατμό κ.ά. [82,83]. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η τεχνολογία της προσρόφησης λόγω των σημαντικών βημάτων εξέλιξης που έχουν πραγματοποιηθεί και πλέον θεωρείται ως μία «σημαντική» τεχνολογία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

⁵ Ο όρος "*in situ*" χρησιμοποιείται για να περιγράψει την άμεση εφαρμογή μίας μεθόδου επεξεργασίας στο σημείο του περιβάλλοντος που εμφανίζει κάποιου είδους ρύπανση.

⁶ Αντίθετα ο όρος "*ex situ*" αναφέρεται στην εφαρμογή της κατάλληλης μεθόδου αποκατάστασης σε σημείο διαφορετικό από τη ρυπασμένη περιοχή. Ειδικότερα, πραγματοποιείται με εκσκαφή και μεταφορά στην περίπτωση του ρυπασμένου εδάφους, ή με άντληση και μεταφορά στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων, σε ειδικές μονάδες επεξεργασίας.

Οι μέθοδοι χημικής καταβύθισης αποτελούν τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας βιομηχανικών λυμάτων τα οποία περιέχουν Cr(VI) και πραγματοποιούνται σε δύο στάδια, ήτοι με αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) υπό όξινες συνθήκες ($pH \approx 2-3$) και ακολούθως καταβύθιση αυτού, κυρίως ως $Cr(OH)_3$, $FeCr_2O_4(s)$, $Fe_xCr_y(OH)_{3(s)}$ ή και ως θειούχου, ανθρακικού και φωσφορικού άλατος του χρωμίου, σε βασικές συνθήκες ($pH \approx 8-10$). Στις μεθόδους καταβύθισης συμπεριλαμβάνονται η κροκίδωση/ θρόμβωση, που χρησιμοποιείται προς απομάκρυνση των κolloειδών, και η αποσκήρυνση με προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου (κυρίως για απομάκρυνση Cr(III)). Το βασικό μειονέκτημα της μεθόδου χημικής καταβύθισης είναι η παραγωγή ιλύος, που περιέχει μεγάλο ποσοστό εξασθενούς χρωμίου. Συνεπώς, το πρόβλημα μετατίθεται στην επεξεργασία και διάθεση του στερεού αυτού αποβλήτου, γεγονός που αυξάνει επιπλέον το κόστος της συγκεκριμένης μεθόδου.

Οι διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες (membrane separation processes) ή αλλιώς διεργασίες διήθησης μέσω μεμβρανών (membrane filtration processes), έχουν εφαρμοσθεί μεταξύ άλλων και για την απομάκρυνση του Cr(VI) [6]. Μια μεμβράνη αποτελεί ένα επιλεκτικό φράγμα που επιτρέπει διαμέσου των πόρων της τη διέλευση μόνο ορισμένων συστατικών 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). Η κατηγοριοποίηση των μεμβρανών γίνεται με βάση του μεγέθους των πόρων της μεμβράνης ή των προς απομάκρυνση μορίων, του υλικού κατασκευής τους και της διάταξής τους. Ανάλογα με το είδος της μεμβράνης αναπτύσσονται τρεις διαφορετικοί μηχανισμοί διαχωρισμού, ήτοι διαχωρισμός λόγω διαφοράς μεγέθους (πορώδεις μεμβράνες), λόγω διαφοράς διαλυτότητας, συγκέντρωσης και διάχυσης των διαφόρων συστατικών (πυκνές μεμβράνες) ή λόγω διαφοράς ηλεκτρικού φορτίου αυτών (ιοντοεναλλακτικές μεμβράνες). Οι μεμβράνες μικροδιήθησης, υπερδιήθησης και νανοδιήθησης είναι πορώδεις μεμβράνες, ενώ οι μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης είναι πυκνές μεμβράνες. Επίσης, στην κατηγορία των πυκνών μεμβρανών ανήκουν και οι υγρές μεμβράνες, η ικανότητα διαχωρισμού των οποίων στηρίζεται στη διαφορά συγκέντρωσης των συστατικών [6,15]. Ανάλογα με το υλικό κατασκευής τους, οι μεμβράνες κατατάσσονται στις συνθετικές οργανικές (αποτελούνται από πολυμερή υλικά όπως πολυακρυλονιτρίλιο, πολυσουλφονικά, πολυαιθυλένιο κ.α.) και στις συνθετικές ανόργανες (αποτελούνται από πορώδη κεραμικά υλικά) [7]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα μεμβρανών οι οποίες πραγματοποιούν διαχωρισμό συστατικών μέσω της διαφοράς του ηλεκτρικού τους φορτίου, είναι οι μεμβράνες ηλεκτροδιάλυσης που κατασκευάζονται κυρίως από ιοντοεναλλακτικές ρητίνες [30,31]. Οι μεμβράνες ταξινομούνται επίσης σε ομογενείς, μη ομογενείς (ανισότροπες) ή και σύνθετες, ανάλογα με τον αριθμό και τη σύσταση των στρωμάτων από τα οποία αποτελούνται. Τέλος, ανάλογα με τη διάταξή τους, οι μεμβράνες διαχωρίζονται σε επίπεδες και κυλινδρικές.

Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) και άλλων ρυπαντών, αποτελεί μία φυσικοχημική μέθοδο με αυξανόμενο ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Στηρίζεται στην αναγωγική ή οξειδωτική ικανότητα που

αποκτούν οι φωτοκαταλύτες (κυρίως ημιαγωγοί TiO_2), έπειτα από πρόσπτωση υπεριώδους ακτινοβολίας σε αυτούς, προκαλώντας την ενεργοποίησή τους [84].

Οι βιολογικές μέθοδοι αναγωγής του $Cr(VI)$ απαιτούν ελάχιστα αντιδραστήρια σε σχέση με τις χημικές και ηλεκτροχημικές μεθόδους, ενώ απαραίτητη είναι μία πηγή άνθρακα. Διεξάγονται με χρήση διάφορων μικροοργανισμών (αερόβια και αναερόβια βακτήρια, μύκητες, ζύμες ή άλγη) και αποτελούνται από τα εξής στάδια: α) προσρόφηση του $Cr(VI)$ στην κυτταρική επιφάνεια, β) τη διάχυση του χρωμίου εντός του κυττάρου και γ) την αναγωγή του σε $Cr(III)$.

Η γενικότερη κατηγορία της προσρόφησης, η οποία περιλαμβάνει και την διεργασία της ιοντοεναλλαγής, αποτελεί μία από τις σημαντικότερες μεθόδους απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων, όπως το εξασθενές χρώμιο, ενώ συγκεντρώνει το γενικότερο ερευνητικό ενδιαφέρον των τελευταίων δεκαετιών. Η έννοια της προσρόφησης, συμπεριλαμβάνει τη φυσική, τη χημική και την ηλεκτροστατική ρόφηση και περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 3.1. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία έχει μελετηθεί πληθώρα προσροφητικών υλικών, τόσο στη φυσική όσο και σε διάφορων ειδών τροποποιημένες μορφές τους, τα σημαντικότερα εκ των οποίων είναι ο ενεργός άνθρακας, τα αργιλοπυριτικά ορυκτά (π.χ. ζεόλιθοι), διάφορα γεωργικά παραπροϊόντα και διάφορα πολυμερή βιομηχανικά απόβλητα/ παραπροϊόντα, οι οργανικές πολυμερικές ρητίνες, οι ίνες χάλυβα, η ιλύς, η σκωρία υψικαμίνου και διάφορα βιοροφητικά υλικά, όπως φύκια, μύκητες, βακτήρια, φυτά και λιπάσματα. Η εφαρμογή καθενός από τα προαναφερόμενα προσροφητικά υλικά εμφανίζει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.

Συνοψίζοντας, οι διάφορες διαθέσιμες τεχνολογίες απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου δύναται να αποτελούν συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας ή, προς το παρόν τουλάχιστον, τεχνικές με αποκλειστικά ερευνητικό ενδιαφέρον. Έπειτα από λεπτομερή αξιολόγησή τους, σημειώνονται διάφορα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που τις χαρακτηρίζουν, τα οποία καταγράφονται στον πίνακα 1.10. Σε κάθε περίπτωση, η τελική επιλογή της κατάλληλης μεθόδου αποτελεί συνάρτηση πολυάριθμων σημαντικών παραγόντων και αποτελεί συνήθως μία πολύπλοκη διαδικασία. Οι σημαντικότεροι παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν για την πραγματοποίηση μίας ορθής επιλογής, συμπεριλαμβάνουν την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στην υδατική φάση του ρεύματος αποβλήτων, την αρχική σύσταση αυτής, το λειτουργικό κόστος και το γενικότερο επενδυτικό κεφάλαιο, την αξιοπιστία της μονάδας επεξεργασίας, τη γενική απόδοση της μεθόδου και τις τυχόν περιβαλλοντικές επιδράσεις της. Επίσης, η περαιτέρω μελέτη της κάθε μεθόδου και η εφαρμογή της σε πιλοτική κλίμακα θεωρείται απαραίτητη για την πλήρη κατανόηση των μηχανισμών απομάκρυνσης του $Cr(VI)$, την πληρέστερη αξιολόγησή της, καθώς και ευρύτερη πιθανή εδραίωσή της σε εφαρμογές διαφορετικών κλιμάκων και τοποθεσιών παγκοσμίως [85].

Πίνακας 1.10.

Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα τεχνικών απομάκρυνσης του Cr(VI) [85]

Τεχνική	Προσροφητικό	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Προσρόφηση	Ενεργός Άνθρακας	Πορώδες προσροφητικό, υψηλή χωρητικότητα, υψηλός ρυθμός προσρόφησης Γρήγορες κινητικές Το πιο αποδοτικό προσροφητικό	Υψηλό κόστος και ανάλογο με την ποιότητά του. Η απόδοσή του εξαρτάται από το είδος του ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιείται. Απαιτεί τροποποίηση προς βελτίωση της απόδοσης προσρόφησης. Παρουσιάζει μικρή εκλεκτικότητα. Η επανεργοποίησή του συνδέεται με υψηλό κόστος και απώλεια ποσότητας.
	Χυτοζάνη	Φυσικό πολυμερές χαμηλού κόστους, οικονομικά αποδοτικό, φιλικό στο περιβάλλον Εξαιρετικά αποτελεσματικό και εκλεκτικό προσροφητικό για μέταλλα σε αραιά και πυκνά διαλύματα Εξαιρετικές ιδιότητες διάχυσης Εύκολη αναγέννηση	Μη πορώδες προσροφητικό, η προσροφητική του ικανότητα εξαρτάται από την προέλευση του πολυσακχαρίτη και το βαθμός της Ν-ακετυλίωσης. Μεταβλητότητα στα πειραματικά χαρακτηριστικά, εξαρτώμενη από το pH. Απαιτεί χημική τροποποίηση προς βελτίωση της απόδοσής της.
	Βιοροφητικά	Χαμηλό κόστος, οικονομικά αποδοτικό σε χαμηλές συγκεντρώσεις, άριστη χρήση των χημικών, δεν απαιτεί προσθήκη θρεπτικών συστατικών Χαμηλή παραγωγή βιολογικής ιλύος Δυνατότητα αναγέννησης του προσροφητή και ανάκτησης των μετάλλων	Ευαισθησία σε διάφορες λειτουργικές συνθήκες όπως το pH και η ιοντική ισχύς. Ευαισθησία στην παρουσία οργανικών και ανόργανων πρόσθετων. Απαιτείται μεγάλη ποσότητα βιοροφητικού υλικού και αντικατάστασή του έπειτα από 5 - 10 κύκλους ρόφησης-εκρόφησης.
Διήθηση	Ανόργανες μεμβράνες	Υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα Μικρή απαίτηση χώρου Δυνατότητα εκλεκτικότητας μετάλλων, μικρή παραγωγή ιλύος	Υψηλό κόστος λειτουργίας, χαμηλή επιφάνεια Έμφραξη μεμβρανών

	Πολυμερικές μεμβράνες	Μικρή απαίτηση χώρου	Χαμηλή χημική και θερμική σταθερότητα Έμφραξη μεμβρανών
	Υγρές μεμβράνες	Υψηλή επιλεκτικότητα, υψηλός ρυθμός διάχυσης Μη παραγωγή ιλύος, λιγότερος χρόνος κατανάλωσης Μικρές ενεργειακές απαιτήσεις	Μειωμένη σταθερότητα των υποστηριγμένων υγρών μεμβρανών (SLM) λόγω απώλειας του υγρού των μεμβρανών στις υγρές φάσεις Διόγκωση του γαλακτώματος στην υγρή μεμβράνη γαλακτώματος (ELM) Μη καταλληλότητα όλων των ιοντοεναλλακτικών ρητίνων για την απομάκρυνση μετάλλων Υψηλό κόστος κεφαλαίου και συντήρησης Προσεχτικός έλεγχος κατά την τροφοδοσία
Ιοντοεναλλαγή	Ηλεκτρολυτικές μεμβράνες	Αποδοτική ενέργεια, χαμηλό κόστος συντήρησης	Συνεχής έλεγχος συγκέντρωσης διαλύματος Απαιτείται θέρμανση του διαλύματος προς μεγιστοποίηση της αποτελεσματικότητας
Ηλεκτροχημική επεξεργασία	Ηλεκτροχημική ιζηματοποίηση	Υψηλή επιλεκτικότητα, χαμηλό κόστος Δεν απαιτούνται πρόσθετα χημικά	Παραγωγή δενδρίτη Παραγωγή ιλύος

2. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΦΥΣΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

2.1. 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 τριθενή 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.

2.2. Πυριτικά ορυκτά

Πρόκειται για τη μεγαλύτερη ομάδα ορυκτών που αποτελούν το 25% των γνωστών έως σήμερα ορυκτών και το 90-95% της μάζας του φλοιού της Γης. Αυτός είναι και ο λόγος που η μέση σύστασή τους, η οποία αναλύεται στον πίνακα 2.1., ταυτίζεται περίπου με τη μέση σύσταση του γήινου φλοιού της Γης [86,87].

Πίνακας 2.1.

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: [88]

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 κοσμηματοποιία.

Τα πυριτικά ορυκτά ταξινομούνται σε έξι υποκατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο που συνδέονται μεταξύ τους τα τετράεδρα $(SiO_4)^{-4}$, οι 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 [88].

2.2.1. Νησοπυριτικά ορυκτά

Στα νησοπυριτικά ορυκτά τα τετράεδρα $(SiO_4)^{-4}$ δεν συνδέονται μεταξύ τους, είναι δηλαδή απομονωμένα και σχηματίζουν «νησίδες». Τα άτομα οξυγόνου των τετράεδρων αυτών συνδέονται κυρίως με τα δισθενή κατιόντα Fe, Mg και Ca και πιο σπάνια με τα δισθενή Ni, Co, Mn, Zn

και τα τρισθενή Al και Fe. Αυτό το είδος πλέγματος εμφανίζεται στις επιμέρους ομάδες των ολιβινών και γρανατών, στο τοπάζιο, στο ζirkόνιο, στον τιτανίτη, στον σιλλιμανίτη, στον ανδαλουσίτη, στο δισθενή ή κυανίτη, στον σταυρόλιθο και στο χλωριτοειδές [88,89].

Τα ορυκτά - μέλη της ομάδας των ολιβινών αποτελούν ισόμορφη σειρά μεταξύ των ακραίων μελών του φοροστερίτη Mg_2SiO_4 και του φαυαλίτη Fe_2SiO_4 . Επίσης, άλλη ισόμορφη σειρά παρατηρείται μεταξύ του φαυαλίτη και του τεφροϊτη Mn_2SiO_4 . Στην ομάδα των ολιβινών ανήκουν επιπλέον ο γλαυκοχρωίτης $CaMnSiO_4$ και ο μοντισελίτης $CaMgSiO_4$. Αναφορικά με τη δομή των ολιβινών, τα ανεξάρτητα τετράεδρα $(SiO_4)^{-4}$ συνδέονται με δισθενή ιόντα, το καθένα από τα οποία περιβάλλεται από έξι γειτονικά άτομα οξυγόνου, δηλαδή σχηματίζεται οκταεδρική σύνταξη.

Τα πυριτικά ορυκτά της ομάδας των γρανατών έχουν γενικό χημικό τύπο $R_3^2R_2^3(SiO_4)_3$, όπου τα δισθενή κατιόντα είναι Ca, Mg, Fe, Mn και τα τρισθενή Al, Fe, Cr. Χαρακτηριστικό της ομάδας αυτής είναι ότι όλα τα μέλη της κρυσταλλώνονται στην ολοεδρία του κυβικού συστήματος.

Το τοπάζιο $Al_2(SiO_4)(F,OH)$ είναι πυριτικό / φθοριούχο ορυκτό του αργιλίου. Αποτελείται από τετράεδρα $(SiO_4)^{-4}$ τα οποία συνδέονται με ιόντα Al που καταλαμβάνουν οκταεδρικές θέσεις. Το σύστημα κρυστάλλωσής του είναι ρομβικό. Το ζirkόνιο $Zr(SiO_4)$ αποτελεί ημιπολύτιμο λίθο με μεγάλη ανθεκτικότητα στην αποσάθρωση. Τα ιόντα Zr^{4+} συνδέουν τα τετράεδρα $(SiO_4)^{-4}$ και περιβάλλονται από 4 οξυγόνα [90]. Ο τιτανίτης ή σφήνα έχει γενικό χημικό τύπο $CaTi(SiO_4)(O,OH,F)$. Αποτελείται από ανεξάρτητα τετράεδρα $(SiO_4)^{-4}$ που συνδέονται με ομάδες CaO_7 και TiO_6 . Το σύστημα κρυστάλλωσής του είναι μονοκλινές. Ο σιλλιμανίτης, ο ανδαλουσίτης και ο κυανίτης (δισθενής) έχουν γενικό τύπο Al_2SiO_5 και αποτελούνται από οκτάεδρα αργιλίου-οξυγόνου που σχηματίζουν αλυσίδες. Οι δύο πρώτοι έχουν σύστημα κρυστάλλωσης ρομβικό, ενώ ο κυανίτης τρικλινές. Ο σταυρόλιθος έχει τύπο $(Fe^2, Mg)_2(Al, Fe^3)_9O_6(SiO_4)_4(O,OH)_2$ και σύστημα κρυστάλλωσης μονοκλινές και τέλος το χλωριτοειδές έχει τύπο $(Fe^{2+}, Mg, Mn)_2(Al, Fe^{3+})Al_2O_3(SiO_4)_2(OH)_4$ και σύστημα κρυστάλλωσης μονοκλινές ή τρικλινές [88].

2.2.2. Σωροπυριτικά ορυκτά

Το κοινό χαρακτηριστικό των ορυκτών αυτής της κατηγορίας είναι δύο τετράεδρα $(SiO_4)^{-4}$ που έχουν μία κοινή κορυφή, δηλαδή ένα κοινό οξυγόνο, έτσι ώστε να προκύπτει το ανιόν $(Si_2O_7)^{-6}$. Επίσης, τα ιόντα Al καταλαμβάνουν οκταεδρικές θέσεις. Οι ομάδες των σωροπυριτικών ορυκτών είναι η ομάδα του επιδότου, ο ημιμορφίτης, ο πουμπελλυϊτης και ο λωζονίτης.

Τα μέλη της ομάδας του επιδότου είναι ο ζοϊσίτης, το επίδοτο, ο πιεμοντίτης και ο αλλανίτης. Κρυσταλλώνονται στο ρομβικό και στο μονοκλινές σύστημα και η δομή τους αποτελείται από αλυσίδες οκταέδρων AlO_6 και $AlO_4(OH)_2$ που συνδέονται με ανεξάρτητες ομάδες SiO_4 και Si_2O_7 . Ο ημιμορφίτης έχει τύπο $Zn_4Si_2O_7(OH)_2H_2O$ και σύστημα κρυστάλλωσης ρομβικό. Ο πουμπελλυΐτης έχει τύπο $Ca_2Al_2(Mg, Al, Fe^{2+}, Fe^{3+})(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)_2(H_2O*OH)$ και είναι μονοκλινές ορυκτό που σχηματίζει ινώδεις, πρισματικούς και στηλώδεις κρυστάλλους. Τέλος, ο λωζονίτης έχει τύπο $CaAl_2(Si_2O_7)(OH)_2(H_2O)$ και είναι ορυκτό ρομβικού συστήματος κρυστάλλωσης. Απαντάται συχνά σε κυανοσχιστόλιθους μαζί με γλαυκοφανή, πουμπελλυΐτης και χλωρίτη [88].

2.2.3. Κυκλοπυριτικά ορυκτά

Τα ορυκτά αυτής της κατηγορίας αποτελούνται από τρία, τέσσερα ή έξι τετράεδρα $(SiO_4)^{-4}$ που έχουν κοινά δύο οξυγόνα. Δηλαδή συνδέονται σε δύο κορυφές που δημιουργούν κλειστούς δακτυλίους με αντίστοιχους χημικούς τύπους $(Si_3O_9)^{-6}$, $(Si_4O_{12})^{-8}$ και $(Si_6O_{18})^{-12}$. Το σχήμα των δακτυλίων είναι τριγωνικό, τετραγωνικό ή εξαγωνικό. Τα ορυκτά - μέλη αυτής της ομάδας είναι ο βήρυλλος, ο κορδιερίτης και ο τουρμαλίνης.

Ο βήρυλλος έχει τύπο $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$ και εξαγωνικό σύστημα κρυστάλλωσης. Οι εξαγωνικοί δακτύλιοι σχηματίζουν κολόνες κενές στο εσωτερικό τους. Μέσα στον δακτύλιο η κάθε ομάδα SiO_4 έχει δύο οξυγόνα κοινά με τις γειτονικές της ομάδες SiO_4 , ένα στην κάθε πλευρά, ενώ ενδιάμεσα των δακτυλίων τοποθετούνται τα άτομα του Al και του Be. Ο κορδιερίτης έχει τύπο $Al_3(Mg, Fe^2)_2(Si_5AlO_{18})$ και αποτελείται από εξαγωνικούς δακτύλιους Si_5AlO_{18} οι οποίοι ενώνονται με κοινά οξυγόνα ώστε να σχηματίζουν εξαγωνικές κολώνες όμοιες με αυτές της βηρύλλου και οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ιόντα Al σε τετραεδρική σύνταξη και με ιόντα Mg ή Fe^{2+} σε οκταεδρική. Σε υψηλές θερμοκρασίες το σύστημα κρυστάλλωσης είναι εξαγωνικό όμοιο με αυτό της βηρύλλου, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες το εξαγωνικό σύστημα υπόκειται παραμόρφωση και αντικαθίσταται από το ρομβικό. Τέλος, ο τουρμαλίνης έχει γενικό τύπο $NaR_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH, F)_4$ όπου $R = Fe, Mg, Al, Li$. Αποτελείται δε από τρεις επιμέρους μορφές που είναι ο δραβίτης, ο σορλίτης και ο ελβαΐτης, το σύστημα κρυστάλλωσης των οποίων είναι τριγωνικό [88].

2.2.4. Ινοπυριτικά ορυκτά

Στα ορυκτά αυτής της κατηγορίας τα τετράεδρα $(SiO_4)^{-4}$ συνδέονται μεταξύ τους έτσι ώστε να δημιουργούν αλυσίδες μονές ή διπλές. Οι επιμέρους ομάδες των ινοπυριτικών ορυκτών είναι η ομάδα των πυροξένων, ο βολλαστονίτης, η ομάδα αμφιβόλων και ο αιγιματίτης.

Τα ορυκτά της ομάδας των πυροξένων παρουσιάζουν ρομβική και μονοκλινή συμμετρία. Οι ρομβικοί πυρόξενοι (ορθοπυρόξενοι) έχουν χημικό τύπο $(Mg,Fe)SiO_3$, ενώ οι μονοκλινείς πυρόξενοι (κλινοπυρόξενοι) παρουσιάζουν πολύπλοκο χημισμό. Τέλος, αποτελούν την πιο σημαντική ομάδα σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών και απαντώνται σε πετρογραφικούς τύπους μαγματικών πετρωμάτων και επίσης σε μεταμορφωμένα πετρώματα από καθολική μεταμόρφωση ή μεταμόρφωση επαφής. Ο βολλαστονίτης έχει τύπο $CaSiO_3$ και η δομή του περιλαμβάνει δύο τετράεδρα $(SiO_4)^{-4}$ που συνδέονται με κοινή κορυφή όπως στα σωροπυριτικά ορυκτά και ένα τρίτο που τοποθετείται έτσι ώστε να παρουσιάζει μία ακμή παράλληλη στη διεύθυνση επιμήκυνσης της αλυσίδας. Έχει σύστημα κρυστάλλωσης τρικλινές. Βιβλιογραφικά, ο βολλαστονίτης έχει μελετηθεί ως προς την ικανότητά του στη δέσμευση χρωμικών ανιόντων Cr(VI) και μάλιστα χωρίς τη διαδικασία της τροποποίησης, εφόσον παρουσιάζει θετικό φορτίο επιφάνειας σε τιμές pH μικρότερες του 2.6, τιμή η οποία αντιστοιχεί στο ισοηλεκτρικό σημείο pH_{zpc} [91]. Τα ορυκτά της ομάδας των αμφιβόλων δομούνται από τετράεδρα $(Si,Al)O_4$ που ενώνονται σε διπλές αλυσίδες και ταξινομούνται σε 4 κύριες κατηγορίες, ήτοι Fe-Mg-Mn-ούχοι, Ca-ούχοι, Na-Ca-ούχοι και αλκαλικοί αμφίβολοι. Ο αινιγματίτης έχει τύπο $Na_2Fe_2TiSi_6O_{20}$, σύστημα κρυστάλλωσης τρικλινές και αποτελεί ορυκτό συστατικό αλκαλικών ηφαιστειακών και πλουτωνίων πετρωμάτων [88].

2.2.5. Φυλλοπυριτικά ορυκτά

Στα φυλλοπυριτικά ορυκτά, τα τετράεδρα SiO_4 , συνδέονται μεταξύ τους με τρία κοινά οξυγόνα και σχηματίζουν ένα επίπεδο δικτυοτετραέδρων με τη μορφή φύλλου. Οι επιμέρους ομάδες των φυλλοπυριτικών ορυκτών είναι η ομάδα των μαρμαρυγιών, ο πυροφυλλίτης, ο τάλκης, ο στιλπνομέλας, ο χλωρίτης, η ομάδα των σερπεντινών και η ομάδα των αργιλικών ορυκτών.

Η ομάδα των μαρμαρυγιών έχει γενικό τύπο $X_2\Psi_{4-6}Z_8O_{20}(OH,F)_4$, όπου $X=K,Na,Ca$ (ή και Ba,Rb,Cs), $\Psi=Al,Mg,Fe$ (ή και Mn,Cr,Ti,Li) και όπου $Z=Si,Al$ (ή και Fe^{3+}, Ti). Η δομή τους αποτελείται από δύο επίπεδα πλέγματα που αποτελούνται από τετράεδρα $(Si,Al)O_4$, μεταξύ των οποίων περιέχεται ένα στρώμα κατιόντων με οκταεδρική σύνταξη. Έχουν σύστημα κρυστάλλωσης μονοκλινές όπως και τα υπόλοιπα φυλλοπυριτικά ορυκτά. Τα κυριότερα ορυκτά των μαρμαρυγιών είναι ο μοσχοβίτης, ο παραγονίτης, ο μαργαρίτης, ο φλογοπίτης, ο βιοτίτης, ο λεπιδόλιθος και ο ξανθοφυλλίτης. Οι τρεις πρώτοι είναι διοκταεδρικοί μαρμαρυγίες και οι υπόλοιποι τριοκταεδρικοί μαρμαρυγίες, ταξινόμηση ανάλογα με το αν ο αριθμός των ιόντων της ομάδας Ψ είναι 4 ή 6. Ο πυροφυλλίτης έχει τύπο $Al_4(Si_8O_{20})(OH)_4$ και οι οκταεδρικές θέσεις που δημιουργούνται από τα τετράεδρα SiO_4 καταλαμβάνονται από ιόντα Al κατά τα 2/3, ενώ το υπόλοιπο 1/3 παραμένει κενό. Έτσι, δημιουργείται ηλεκτρική ουδετερότητα με συνέπεια την μη πρόσληψη πρόσθετων κατιόντων (K,Na,Ca) όπως συμβαίνει στην ομάδα των μαρμαρυγιών. Ο τάλκης έχει γενικό χημικό τύπο $Mg_6(Si_8O_{20})(OH)_4$ και η διαφορά στη δομή του με αυτή του πυροφυλλίτη είναι το ότι οι οκταεδρικές θέσεις

καταλαμβάνονται από ιόντα Mg και δεν σχηματίζονται κενές οκταεδρικές θέσεις. Ο σιλινομέλας έχει γενικό τύπο $(K, Na, Ca)_{0-1.4}(Fe^3, Fe^2, Mg, Al, Mn)_{5.9-8.2}(Si_8O_{20})(O, OH, H_2O)_{3.6-8.5}$ και αποτελείται από ενότητες με δομή τάλκη που περιέχουν σημαντικό ποσοστό Fe^{2+} και Fe^{3+} . Ο χλωρίτης έχει γενικό τύπο $(Mg, Al, Fe)_{12}(Si, Al)_8O_{20}(OH)_{16}$ και αποτελείται από εναλλασόμενες ενότητες $\Psi_6Z_8O_{20}(OH)_4$ με δομή τάλκη και ενότητες $\Psi_6(OH)_{12}$ με δομή βρουκίτη. Τα ορυκτά της ομάδας των σερπεντινών έχουν γενικό χημικό τύπο $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ και διαιρούνται σε τρεις κατηγορίες, ήτοι χρυσοτίλη, λιζαρδίκη και αντιγορίτη, ανάλογα με τον διαφορετικό τύπο δομής που παρουσιάζουν.

Τέλος, η ομάδα των αργιλικών ορυκτών (clay minerals) περιλαμβάνει ένυδρα πυριτικά ορυκτά του αργιλίου και του μαγνησίου. Οι κυριότερες υποομάδες αυτής της κατηγορίας είναι: 1) η ομάδα του καολινίτη, 2) η ομάδα του ιλλίτη, 3) η ομάδα του μοντμοριλλονίτη και 4) η ομάδα του βερμικουλίτη. Η δομή τους αποτελείται από επανάληψη σύνθετων στρωμάτων που αποτελούνται από 2 ή 3 επίπεδα πλέγματα κατιόντων με τετραεδρική ή οκταεδρική σύνταξη. Ειδικότερα στον καολινίτη, με τύπο $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$, τετράεδρα SiO_4 σχηματίζουν ένα επίπεδο πλέγμα τύπου $(Si_4O_{10})^{-4}$. Τα 2/3 των οκταεδρικών θέσεων καταλαμβάνονται από ιόντα Al, ενώ το υπόλοιπο 1/3 παραμένει κενό. Ο ιλλίτης έχει τύπο $K, Al_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4$ και αποτελείται από σύνθετα στρώματα, καθένα από τα οποία σχηματίζεται από ένα επίπεδο πλέγμα ιόντων Al σε οκταεδρική σύνταξη, μεταξύ δύο επίπεδων πλεγμάτων από τετράεδρα $(Si, Al)O_4$. Ο μοντμοριλλονίτης έχει γενικό τύπο $(Ca, Na)_{0.7}(Al, Mg, Fe)_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4 + n(H_2O)$ και παρουσιάζει παρόμοια δομή με αυτή του πυροφυλλίτη με τη σημαντική διαφορά ότι η ηλεκτρική ουδετερότητα διαταράσσεται λόγω αντικαταστάσεων τόσο σε οκταεδρικές όσο και σε τετραεδρικές θέσεις. Αποτέλεσμα αυτών είναι η τοποθέτηση κατιόντων (Na ή Ca) μεταξύ των στρωμάτων. Επίσης, μόρια νερού προσροφούνται μεταξύ των σύνθετων στρωμάτων, δημιουργώντας αλληπάλληλα στρώματα με κανονική διάταξη σε σχέση με τα γειτονικά επίπεδα πλέγματα από τετράεδρα. Ο βερμικουλίτης έχει γενικό τύπο $(Mg, Ca)_{0.7}(Mg, Fe, Al)_6(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4 + 8(H_2O)$ και παρουσιάζει παρόμοια δομή με αυτή του τάλκη και του πυροφυλλίτη, με τη διαφορά ότι η αντικατάσταση των Si γίνεται από Al και όχι από Mg, όπως στον τάλκη, και επίσης δεν υπάρχουν κενές οκταεδρικές θέσεις όπως στον πυροφυλλίτη. Τέλος, σημειώνεται και η ύπαρξη κατιόντων (κυρίως Mn) μεταξύ των στρωμάτων.

Η τεχνική του XRD και του DTA χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ορυκτών αυτής της ομάδας, αφού η διάκρισή τους στο μικροσκόπιο είναι αρκετά δύσκολη.

Τέλος, σχετικά με τη χρησιμότητα τους, σημειώνεται ότι τα αργιλικά ορυκτά χρησιμοποιούνται σαν καταλύτες στην απόσταξη πετρελαίου, στη χαρτοβιομηχανία, ο καολινίτης ειδικά χρησιμοποιείται στην κεραμική, ενώ ο μοντμοριλλονίτης στις στεγανοποιήσεις γεωτρήσεων [88, 89, 92].

2.2.6. Τεκτοपुरιτικά ορυκτά

Στα ορυκτά αυτής της κατηγορίας τα τετράεδρα SiO_4 συνδέονται μεταξύ τους και με τις τέσσερις κορυφές τους έτσι ώστε να δημιουργούν ένα τρισδιάστατο πλέγμα. Όλα τα οξυγόνα ανήκουν ταυτόχρονα σε δύο γειτονικά τετράεδρα. Όταν λάβει μέρος αντικατάσταση των ιόντων πυριτίου Si^{4+} από ιόντα αργιλίου Al^{3+} , προκύπτουν ελεύθερα αρνητικά σθένη οξυγόνων. Ο χημικός τύπος του σχηματιζόμενου ανιόντος είναι $(Si_{a-x}Al_x)O_{2a}^{-x}$. Έτσι, κατιόντα μετάλλων παρεμβάλλονται στη δομή των ορυκτών, σε ποσοστό που εξαρτάται από το ποσοστό αντικατάστασης των Si από Al, με σκοπό την εξουδετέρωση των αρνητικών σθενών και την αποκατάσταση της ηλεκτρικής ουδετερότητας. Οι κυριότερες ομάδες τεκτοपुरιτικών ορυκτών είναι η ομάδα των αστρίων, η ομάδα των αστριοειδών, τα ορυκτά του SiO_2 και την οικογένεια των ζεολίθων.

Η υποδιαίρεση των αστρίων σε περαιτέρω ομάδες απαιτεί τον συνδυασμό του χημισμού τους και της δομικής τους κατάστασης. Αν ληφθεί επιπλέον υπόψιν ότι η δομή των αστρίων εξαρτάται από τη θερμοκρασία κρυσταλλώσεως και από την μετέπειτα θερμική ιστορία τους, το συμπέρασμα είναι ότι η ταξινόμησή τους αποτελεί μία πολύπλοκη διαδικασία. Δύο μεγάλες υποομάδες τους είναι οι αλκαλικοί άστριοι με γενικό τύπο $(K,Na)Si_3AlO_8$ και τα πλαγιόκλαστα με τύπο $NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8$. Οι αλκαλικοί άστριοι περιλαμβάνουν το σανίδινο, το ορθόκλαστο, τον μικροκλινή, τα ανορθόκλαστα και τον αλβίτη. Τα δύο πρώτα εμφανίζουν μονοκλινή συμμετρία, ενώ τα επόμενα τρικλινή συμμετρία. Η κατηγορία των αστριοειδών περιλαμβάνει τον νεφελίτη (ελαιόλιθο), τον λευκίτη και την υποομάδα του σοδαλίθου. Όπως και οι άστριοι, τα αστριοειδή είναι αργιλοपुरιτικά ορυκτά του K και του Na. Ο νεφελίτης έχει τύπο $Na_3(K,Na)Al_4Si_4O_{16}$ και αποτελείται από τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 σε αναλογία 1:1 που συνδέονται με κοινά οξυγόνα και σχηματίζουν τρισδιάστατο πλέγμα. Επίσης, τα τετράεδρα SiO_4 έχουν τον ίδιο προσανατολισμό ενώ τα τετράεδρα AlO_4 τον αντίθετο. Τέλος, έχει εξαγωνικό σύστημα κρυστάλλωσης. Ο λευκίτης έχει γενικό τύπο $KAlSi_2O_6$ και αποτελείται από τετράεδρα $(Si,Al)O_4$ που συνδέονται με κοινές κορυφές σχηματίζοντας δακτυλίους από τέσσερα και έξι τετράεδρα. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται ένα πλέγμα στα κενά του οποίου τοποθετούνται ιόντα καλίου K^+ . Η υποομάδα του σοδαλίθου αποτελείται από τα επιμέρους ορυκτά σοδάλιθο, νοσεάνη, χαουίνη και κανκρινίτη. Τα τρία πρώτα παρουσιάζουν κυβική συμμετρία, ενώ ο κανκρινίτης κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα. Η υποομάδα των ορυκτών του SiO_2 αποτελείται από τον χαλαζία, τον τριδυμίτη και τον χριστοβαλίτη. Και οι τρεις μορφές τα ορυκτά παρουσιάζουν δύο μορφές, υψηλών και χαμηλών θερμοκρασιών. Οι ζεόλιθοι είναι ένυδρα αργιλοपुरιτικά ορυκτά κυρίως του Na και του Ca και στα κενά του πλέγματός τους παρεμβάλλονται μόρια νερού σε διάφορες αναλογίες. Στους ζεολίθους η αναλογία $O/(Al+Si)$ ισούται με 2 και ο γενικός τύπος της οικογένειάς τους είναι $(Na_2, K_2, Ca, Ba)[(Al, Si)O_2]_n * xH_2O$. Υπάρχουν διάφορες ομάδες ζεολίθων ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε κάλιο, νάτριο και ασβέστιο. Έτσι, οι ζεόλιθοι ταξινομούνται σε

K~Na-ούχους, σε Na-ούχους, σε Na~Ca-ούχους και σε Ca-ούχους [88]. Η προέλευση, τα είδη, οι ιδιότητες, η δομή και οι χρήσεις των ζεολίθων αναπτύσσονται αναλυτικά σε ξεχωριστή παράγραφο.

2.3. Ζεόλιθοι

2.3.1. Γενικές πληροφορίες (Γέννηση, σχηματισμός και προέλευση)

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 [93,94,95].

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 κλινοπιλόλιθος 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 [95]. 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 [96]. Επίσης, το pH των διαλυμάτων σχηματισμού των ζεολίθων ποικίλλει από ουδέτερο έως 10 [95].

Επί του παρόντος, η ομάδα των ζεολίθων συμπεριλαμβάνει περισσότερα των 40 φυσικά σχηματιζόμενων ειδών και αποτελεί την ευρύτερη ομάδα των πυριτικών ορυκτών. Τα είδη πετρωμάτων στα οποία έχουν αναγνωρισθεί 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 [94,95]. Στη μεγάλη τους πλειοψηφία οι ζεόλιθοι απαντώνται στο υλικό που πληρώνει κοιλάτητες και ρωγμές βασαλτικών πετρωμάτων, ενώ αποτελούν προϊόντα εξαλλοιώσεως πυροκλαστικών πετρωμάτων, όπως τόφφων και τοφφίτων [88,94]. 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 [94].

2.3.2. Κρυσταλλική χημεία και δομή των ζεολίθων

Οι ζεόλιθοι είναι ένυδρα κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά ορυκτά σύμφωνα με τον Breck [97], 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 7.2 Å, ενώ σε μερικές περιπτώσεις ζεολίθων τα κενά αποτελούν το 50% του όγκου τους [94]. 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/cm³. 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 [88,92]. 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 τετράεδρου με τέσσερα άτομα οξυγόνου στις κορυφές. Έτσι, κάθε άτομο οξυγόνου μοιράζεται μεταξύ δύο τετράεδρων. Η επέκταση στο άπειρο αυτής της σύνδεσης των τρισδιάστατων τετραέδρων σχηματίζει το πλέγμα των ζεολίθων [98]. 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 $M_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}] \cdot pH_2O$, 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 $M_{2/n}OAl_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ [95,98]. 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 [89,93,95]. Στον πίνακα 2.2. αναφέρονται οι τύποι, η χημική σύσταση και επιπλέον κρυσταλλογραφικά και δομικά στοιχεία για γνωστά είδη ζεολίθων.

Πίνακας 2.2.
Βασικά στοιχεία για διάφορες ομάδες ζεολίθων

Υποομάδα	Χημικός τύπος	Λόγος Si/Al, εναλλάξιμα κατιόντα	Συμμετρία	Συνολικός όγκος πόρων (%)	Έτος ανακάλυψης
Υποομάδα Ανάκτιμου					
- ανάκτιμο	$NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$	1.8-2.8, Na \gg Ca \approx K	κυβική	20	1784
- γαιρακίτης	$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O$	~ 2 , Ca \gg Na	μονοκλινής	21	1955
- βιοσεΐτης	$NaCa_5Al_{10}Si_3P_5O_{30}(OH)_{18} \cdot 8H_2O$		κυβική	20	1943
Υποομάδα Λωμοντίτη					
- λωμοντίτης	$Ca_4Al_8Si_{16}O_{48} \cdot 18H_2O$	2	μονοκλινής	32	1978
- yagawaralite	$CaAl_2Si_6O_{16} \cdot 4H_2O$	2.2, λίγο Na	μονοκλινής	29	1952
- brewsterite	$(Sr, Ba)_2Al_4Si_{12}O_{32} \cdot 10H_2O$	2.6-3.0, Sr > Ba > Ca	μονοκλινής	30	1822
- goosecreekite	$CaAl_2Si_6O_{16} \cdot 5H_2O$	3.0	μονοκλινής	32	1980
Υποομάδα Νατρόλιθου					
- νατρόλιθος	$Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$	1.5, λίγο Ca, K	ορθορομβική	22	1758
- τετρανατρόλιθος	$Na_{14.4}Ca_{0.4}Al_{15.3}Si_{24.7}O_{80} \cdot 16H_2O$	1.6-1.7, λίγο K	τετραγωνική	22	1969
- μεσόλιθος	$Na_{14}CaAl_{16}Si_{24}O_{80} \cdot 16H_2O$	1.4-1.6, Ca:Na ≥ 1	ορθορομβική	26	1813
- σκολεσίτης	$CaAl_2Si_6O_{16} \cdot 5H_2O$	1.5	μονοκλινής	31	1801
- γοναρδίτης	$Na_5Ca_2Al_9Si_{11}O_{40} \cdot 12H_2O$	1.1-1.4, Na:Ca=2-6	ορθορομβική ή τετραγωνική	31	1896
- θομσωνίτης	$Na_4Ca_8Al_{20}Si_{20}O_{80} \cdot 24H_2O$	1.0-1.1, Ca:Na=1.6-2.0	ορθορομβική	31	1801
- εδινγκονίτης	$Ba_2Al_4Si_6O_{20} \cdot 8H_2O$	1.5, λίγο Ca, K, Na	ορθορομβική ή τετραγωνική	36	1935

Πηγή: [93,95,105]

2.3.3. Ιδιότητες των ζεολίθων

Οι καθαροί ζεόλιθοι είναι επί τω πλείστων άχρωμοι ή λευκοί. Διάφορες αποχρώσεις που εμφανίζουν κάποια είδη ζεολίθων, όπως πράσινο, κίτρινο ή ρόδινο, οφείλεται σε μικρές ποσότητες προσμίξεων κυρίως οξειδίων του σιδήρου και αργιλικών ορυκτών. Με εξαίρεση αυτούς που παρουσιάζουν μεγάλη συγκέντρωση σε βάριο (αρμότμητος, εδινγκτονίτης), οι ζεόλιθοι έχουν μικρό ειδικό βάρος (1.9-2.65) λόγω της πορώδους δομής τους. Η σκληρότητά τους κυμαίνεται από 3.5 έως 5.5 της κλίμακας Mohs. Η μορφή της πλειοψηφίας των κρυστάλλων ταξινομείται σε τρεις ομάδες, ήτοι ινώδεις ή πρισματικοί (νατρόλιθος, μεσόλιθος, σκολεσίτης), πλακώδεις ή με μορφή ελασμάτων (ευλανδίτης, στιλβίτης) και ισοδιαμετρικοί (χαβαζίτης, ανάκτιμο) [94].

Οι φυσικοί ζεόλιθοι επιδεικνύουν θερμική σταθερότητα η οποία είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας στην οποία εκτίθενται. Η αποσύνθεση της χαμηλής περιεκτικότητας ζεολίθων σε πυρίτιο, λαμβάνει μέρος γύρω στους 700°C, ενώ οι υψηλής συγκέντρωσης ζεόλιθοι σε Si διατηρούν τη σταθερότητα της δομής τους ακόμα και σε συνθήκες όπου η θερμοκρασία υπερβαίνει τους 1300°C. Έχει παρατηρηθεί επίσης ότι η ιοντοεναλλαγή ορισμένων ζεολίθων (π.χ. χαβαζίτης) με μεγάλα κατιόντα (π.χ. ρουβίδιο, καίσιο), αυξάνει την αντοχή τους σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι ζεόλιθοι χαμηλού επιπέδου Si, εμφανίζουν μειωμένη σταθερότητα δομής σε όξινα περιβάλλοντα, σε αντίθεση με τους αντίστοιχους υψηλού επιπέδου οι οποίοι επιδεικνύουν αξιόλογη σταθερότητα σε όξινα περιβάλλοντα αλλά μειωμένη σε αλκαλικά. Ο χαρακτηρισμός των ζεολίθων σε υδρόφιλους και υδρόφοβους μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω τις τιμής του λόγου Si/Al που εμφανίζουν, ενώ η οριακή τιμή αυτού κατά την οποία η συμπεριφορά τους μεταβαίνει από υδρόφιλη σε υδρόφοβη, ισούται περίπου με 10. Η συγκέντρωση των κατιόντων που περιέχουν οι ζεόλιθοι, η θέση αυτών εντός του πλέγματος καθώς και η εκλεκτικότητα εναλλαγής τους, ποικίλουν σημαντικά ανάλογα με την τιμή του λόγου Si/Al, ενώ αποτελούν παράγοντες που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στις εφαρμογές τους ως προς την προσρόφηση, την κατάλυση και την ιοντοεναλλαγή που εμφανίζουν. Επίσης, οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από την εξαιρετική ιδιότητα του μεγάλου βαθμού προσβασιμότητας της εσωτερικής τους επιφάνειας, η οποία αποτελεί περίπου το 98% της συνολικής τους επιφάνειας που κυμαίνεται γύρω στα 300-700 m² g⁻¹ [93,94].

Η ικανότητα ιοντοεναλλαγής των ζεολίθων είναι γνωστή από το 1858 και βρίσκεται στο επίκεντρο του ερευνητικού ενδιαφέροντος τόσο από θερμοδυναμική όσο και από κινητική θεώρηση. Ο βαθμός εναλλαγής εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες, όπως το μέγεθος, το φορτίο, τη συγκέντρωση και τον ατομικό αριθμό του κατιόντος, τη δομή του ζεολίθου και τη θερμοκρασία. Οι ισόθερμες προσρόφησης αυτών, αποτελούν μέτρο της εκλεκτικότητας που παρουσιάζουν για ένα κατιόν έναντι κάποιου άλλου και παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη μετατροπή της φάσης τους εξαιτίας της εξέλιξης της ιοντοεναλλαγής ή της διατήρησης της φάσης τους λόγω αποκλεισμού ενός κατιόντος για το οποίο επιδεικνύουν ελάχιστη εκλεκτικότητα. Υπάρχει και η περίπτωση του αποκλεισμού ανταλλαγής ενός κατιόντος λόγω του ιδιαίτερα μεγάλου μεγέθους του (διάμετρος μεγαλύτερη από αυτή των καναλιών), ιδιότητα

που χαρακτηρίζει τους ζεολίθους ως «ιοντικά ή μοριακά κόσκινα». Σε μερικές περιπτώσεις ανταλλαγής συγκεκριμένων ιόντων από ζεολίθους, παρατηρείται μεταβολή έως και καταστροφή της δομής τους (ιοντοεναλλαγή $Ba^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}$ στον συνθετικό ζεόλιθο τύπου A). Η διάχυση των διάφορων κατιόντων εντός του πλέγματος των ζεολίθων δύναται να είναι περιορισμένη (particle-controlled diffusion) ή επιτρεπόμενη (surface diffusion). Εντός του κρυσταλλικού πλέγματος, η διάχυση προάγεται από τη βαθμίδα συγκέντρωσης καθώς και από τη βαθμίδα του ηλεκτρικού δυναμικού που εμφανίζεται λόγω της διαφοράς πυκνότητας των φορτίων (charge density differences) των εναλλάξιμων ιόντων [93,94].

Εν έτει 1857, διαπιστώθηκε από ερευνητές ότι οι ζεόλιθοι εμφανίζουν την ιδιότητα της αμφίδρομης αφυδάτωσης. Δηλαδή, κατά την αύξηση της θερμοκρασίας σημειώνεται αποβολή νερού από τα κανάλια τους κατά συνεχή ρυθμό και αντίστροφα επαναπροσρόφηση νερού κατά την έκθεσή του σε υδρατμούς. Επίσης, το 1909, παρατηρήθηκε ότι οι αφυδατωμένοι ζεόλιθοι είχαν την ικανότητα πρόσληψης και άλλων αερίων εκτός από υδρατμούς, όπως ατμούς ιωδίου, υδραργύρου, αμμωνίας, μεθυλικής και αιθυλικής αλκοόλης. Λόγω αυτής της συγκεκριμένης εκλεκτικής τους ιδιότητας, οι ζεόλιθοι χαρακτηρίστηκαν και ως «μοριακοί ηθμοί» [94].

Τέλος, οι ζεόλιθοι εμφανίζουν και οπτικές ιδιότητες λόγω των δεικτών διάθλασής τους, οι οποίοι για πυριτικά ορυκτά έχουν σχετικά χαμηλές τιμές και κυμαίνονται από 1.48 με 1.52. Είναι δε ευμετάβλητοι σε μεταβολές της αναλογίας Si/Al, της περιεκτικότητας σε νερό και σε κατιόντα. Ενδεικτικά, για κάποια είδη ζεολίθων (ανάλκιμο, χαβαζίτης, φιλλιψίτης και θομσονίτης) έχει παρατηρηθεί μείωση του δείκτη διάθλασής τους με αύξηση της αναλογίας Si/Al [94].

2.3.4. Χρήσεις, εφαρμογές και κοιτάσματα ζεολίθων

Οι εφαρμογές των ζεολίθων ταξινομούνται σε τρεις βασικές κατηγορίες, οι οποίες παρουσιάζουν ερευνητικό, βιομηχανικό και περιβαλλοντικό ενδιαφέρον: 1) προσρόφηση, 2) κατάλυση και 3) ιοντοεναλλαγή.

Ως προς τις εφαρμογές προσρόφησης, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται σε πληθώρα διεργασιών είτε απομάκρυνσης πολικών οργανικών μορίων είτε διαχωρισμού ουσιών λόγω της δράσης τους ως «μοριακά κόσκινα» ('molecular sieves'). Στον πίνακα 2.3. παρουσιάζονται οι πιο σημαντικές προσροφητικές εφαρμογές των ζεολίθων.

Ιδιαίτερο βιομηχανικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι εφαρμογές κατάλυσης των ζεολίθων. Ο μετασχηματισμός των υδρογονανθράκων προάγεται από την ισχυρή οξύτητα των ζεολίθων οι οποίοι προετοιμάζονται με κατάλληλες μεθόδους, όπως είναι η ιοντοεναλλαγή του αμμωνίου (NH_4^+) και άλλων κατιόντων. Ένα ακόμη εξαιρετικό χαρακτηριστικό των ζεολίθων σχετίζεται με την επίδραση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων ουσιών εντός των κοιλοτήτων και των καναλιών τους, προάγοντας με αυτόν τον τρόπο τις διμοριακές αντιδράσεις, όπως την αποδοτική ενδομοριακή μεταφορά του υδρογόνου. Οι ζεόλιθοι με υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο προάγουν τη μετατροπή των πολικών οξυγονομένων υδρογονανθράκων σε παραφίνες και αρωματικές ενώσεις.

Πίνακας 2.3.

Συνήθεις εμπορικές εφαρμογές των ζεολίθων ως προσροφητικά υλικά

Εφαρμογές Απομάκρυνσης / Καθαρισμού	Εφαρμογές Διαχωρισμού
<ul style="list-style-type: none"> • Εφαρμογές ξήρανσης: <ul style="list-style-type: none"> - φυσικού αερίου - αιθυλενίου - δέσμευση αερίων που χρησιμοποιούνται σε ψυκτικά κύκλα • Δέσμευση του CO₂ από: <ul style="list-style-type: none"> - φυσικό αέριο - καυσαέρια καπνοδόχων (CO₂+N₂) - μονάδες κρυογονικού διαχωρισμού του αέρα • Δέσμευση ενώσεων του θείου • Διεργασίες γλύκανσης του φυσικού αερίου και ρευστοποίησης των αερίων πετρελαίου • Απορρόφηση υδραργύρου Hg, νιτρικών NO_x και θειικών SO_x • Απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ενώσεων του ιωδίου από ροές τροφοδοσίας οξικού οξέος 	<ul style="list-style-type: none"> • Παραφινών • Ξυλενίου • Ολεφινών • Οργανικών διαλυτών • O₂ από τον αέρα • CO₂, SO₂, NH₃ • Ζάχαρης • Αμινοξέων • n-νιτροδοαμινών

Πηγή: [93,99]

Επίσης, βρίσκουν αυξανόμενη χρήση στη σύνθεση οργανικών μέσων και άριστης ποιότητας χημικών. Διαδικασίες όπως η ετερογενοποίηση και η αναγέννηση των καταλυτών αποτελούν περαιτέρω πλεονεκτήματα των ζεολίθων τα οποία χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. Στον πίνακα 2.4. αναφέρονται αναλυτικά οι εφαρμογές των ζεολίθων στην κατάλυση.

Σχεδόν σε όλο τον κόσμο απαντώνται κοιτάσματα φυσικών ζεολιθών, όπως στην Αριζόνα, στην Καλιφόρνια, στη Νεβάδα, στο Νέο Μεξικό, στο Τέξας, στην Ισλανδία, στη Ρωσία, στη Νέα Ζηλανδία, στην Ιαπωνία και στο Εθνικό Πάρκο Yellowstone στην Αμερική [94,95,100]. Κοιτάσματα φυσικών ζεολιθών έχουν εντοπιστεί επίσης και στον ελλαδικό χώρο, όπως στους νομούς Ροδόπης και Έβρου και σε αρκετά νησιά του Αιγαίου, όπως στη Σαντορίνη, στη Σάμο και στη Μήλο [101].

Πίνακας 2.4.
Εφαρμογές των ζεολίθων στην κατάλυση

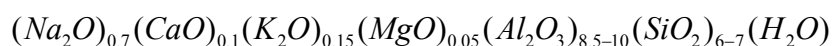
<ul style="list-style-type: none"> • Ανόργανες αντιδράσεις <ul style="list-style-type: none"> - Οξειδωση του H_2O - Αναγωγή της NH_3 - Οξειδοαναγωγή του CO - Υδρογόνωση του CO_2 - Διάσπαση του νερού • Οργανικές αντιδράσεις <ul style="list-style-type: none"> - Αρωματοποίηση - Αρωματικές ενώσεις (υδρογόνωση, υδροαλκυλίωση, υδροξυλίωση, νιτροποίηση, οξείδωση, οξυαλογόνωση κλπ.) • Αλδολική συμπύκνωση • Αλκυλίωση (ανιλίνης, βενζενίου, διφαινυλίου, αιθυλοβενζενίου, ναφθαλίνης, πολυαρωματικών ενώσεων κλπ.) • Αναδιάταξη Beckman (κυκλοεξανόνη σε καπρολακτάμη) • Χειρόμορφη υδρογόνωση (εκλεκτικότητα εναντιομερών) • Ενεργοποίηση και φωτοκαταλυτική οξείδωση του CH_4 • Αποχλωρίωση χλωροαρωματικών • Χλωρίωση του διφαινυλομεθανίου 	<ul style="list-style-type: none"> • Οξείδωση χλωρανθράκων • Αποσύνθεση χλωροφθορανθράκων • Υδρογόνωση κινναμωμάλδεϋδης • Σύνθεση κινναμωμικών εστέρων • Αρωματοποίηση, ισομερισμός και οξείδωση του κυκλοεξανίου • Αλκυλίωση, υδρογονοπυρόλυση και ισομερισμός υδρογονανθράκων • Αφυδάτωση • Εποξείδωση (κυκλοεξανίου, ολεφινών, α-πινενίου, προπυλενίου και στυρενίου) • Αντίδραση Friedel-Craft αρωματικών ενώσεων (αλκυλίωση βουτυλοφαινόλης με κινναμυλική αλκοόλη) • Αντίδραση Fischer-Tropsch (υδρογόνωση CO) • Μετατροπή μεθανόλης σε βενζίνη • Μεθανίωση • Αναγωγή MPV (Meerwin-Ponndorf-Verley) (αναγωγή ακόρεστων κετονών) • Οξυαλογόνωση αρωματικών • Αντίδραση Heck (ακετοφαινόλη+ακρυλικό → ακρυλικός εστέρας) • υδρογόνωση και αφυδρογόνωση
---	---

Πηγή: [93,99,102]

2.3.5. Κλινοπτιλόλιθος

Σχεδόν τέσσερις δεκαετίες διανύθηκαν (Pirson 1890 - Hay&Bannister 1934) όπου επικρατούσε σύγχυση στην επιστημονική κοινότητα σχετικά με τη κατάληξη της χημικής σύστασης, της ονομασίας (Schaller 1932) και της ταξινόμησης του ορυκτού εκείνου που τελικά έλαβε το όνομα «κλινοπτιλόλιθος». Οι μελέτες με ακτίνες X που διεξήχθησαν από τους Hay and Bannister το 1934, κατέληξαν σχετικά με τον κλινοπτιλόλιθο ότι επρόκειτο για έναν υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο ευλανδίτη. Η υψηλή σταθερότητά του συναρτίζεται της θερμοκρασίας, σε σύγκριση με τον ευλανδίτη, αποδόθηκε από τον Mumpton (1960) στον αυξημένο λόγο Si/Al (>4) και από τους Mason and Sand (1960) κυρίως στην αυξημένη περιεκτικότητά του σε κάλιο.

Σχετικά με τη χημική τους σύσταση, τα είδη του κλινοπτιλόλιθου διαχωρίζονται σε χαμηλής (low-silica) και υψηλής (high-silica) περιεκτικότητας πυριτίου. Έχει παρατηρηθεί ότι τα είδη της πρώτης κατηγορίας είναι πλούσια σε ασβέστιο, ενώ μπορεί να περιέχουν βάριο και στρόντιο. Σε αντίθεση, οι υψηλού πυριτίου κλινοπτιλόλιθοι είναι πλούσιοι σε κάλιο, νάτριο και μαγνήσιο. Ο γενικός τύπος παρουσίασης των αναλογιών της σύστασης που προτείνεται για τον κλινοπτιλόλιθο, είναι ο ακόλουθος [89]:



Η κρυσταλλική δομή του κλινοπιλόλιθου, όπως προτάθηκε από τους Merkle and Slawther [103], αποτελείται από τετράεδρα $(Si,Al)O_4$, τα οποία συνδέονται σε στρώματα πάχους 0.9nm, μέσω δεσμών $Si-O-Si$ και $Si-O-Al$, σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο πλέγμα. Το σύστημα κρυστάλλωσης του κλινοπιλόλιθου είναι μονοκλινές και το σύστημα καναλιών του διδιάστατο, αποτελούμενο από 8-μελείς και 10-μελείς δακτυλίου [95,104].

Αναφορικά με τις οπτικές του ιδιότητες, παρατηρείται ότι οι δείκτες διάθλασης και ανάκλασης μειώνονται με αύξηση του λόγου Si/Al και με μείωση του περιεχόμενου ασβεστίου. Μελέτες θερμικής σταθερότητας DTA, αποδεικνύουν ότι ο κλινοπιλόλιθος επιδεικνύει σαφώς μεγαλύτερη σταθερότητα δομής από τον ευλανδίτη σε συνάρτηση με την άνοδο της θερμοκρασίας. Ενώ η δομή του ευλανδίτη καταστρέφεται ολοσχερώς έπειτα από παραμονή του σε θερμοκρασία 350 °C για περίπου 3 με 4 ώρες [95], ο κλινοπιλόλιθος παρουσιάζει αντοχή ακόμη και σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 800 °C [89].

Σημαντικά κοιτάσματα κλινοπιλόλιθου συναντώνται στη Νέα Ζηλανδία, στην Ιαπωνία, στην Ουγγαρία, στις Ηνωμένες Πολιτείες και στην Ελλάδα (Θράκη, Λαγγάδες, Ακρωτήρι, Σαντορίνη, Κίμωλος) [89].

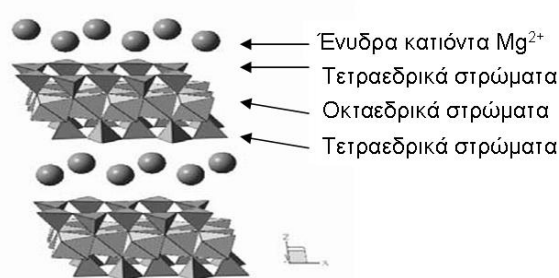
2.4. Βερμικουλίτης

Η λέξη «βερμικουλίτης» προέρχεται από την λατινική “vermiculair” (“to breed worms”). Το ορυκτό «βερμικουλίτης» ανήκει στα αργιλικά ορυκτά, η οποία είναι υποομάδα των φυλλοπυριτικών ορυκτών που με τη σειρά τους υπάγονται στη γενικότερη κατηγορία των πυριτικών ορυκτών (ομάδα βερμικουλίτη < αργιλικά ορυκτά < φυλλοπυριτικά ορυκτά < πυριτικά ορυκτά), όπως αναλύεται στο υποκεφάλαιο 2.2.

Ως προς τα φυσικά του χαρακτηριστικά, ο βερμικουλίτης μπορεί να είναι λευκός ή να βρίσκεται σε διάφορες αποχρώσεις, όπως πράσινος, καστανοκίτρινος, τεφρόλευκος, καστανός ή χρυσαφής. Εμφανίζει σημείο τήξης στους 1315 °C και μετατρέπεται σε τέφρα γύρω στους 1260 °C. Σχηματίζει λεπτοφυλλώδεις κρυστάλλους και η λάμψη του μπορεί να χαρακτηριστεί ως υαλώδης. Στη φύση απαντάται σε αποθέματα μικρού βάθους κυρίως με τη μορφή μαγνησίου και σχηματίζεται από την επιφανειακή αποσάθρωση-εξαλλοίωση φλογοπίτη και βιοτίτη. Λόγω του ότι η αποσάθρωση είναι ατελής, βρίσκεται συνήθως ενσωματωμένος με τα ορυκτά από τα οποία προέρχεται, σχηματίζοντας μία ενδοστρωματωμένη φάση (υδροβιοτίτης). Τα κυριότερα κοιτάσματα βερμικουλίτη βρίσκονται στη Βραζιλία, στη Νότιο Αφρική, στην Κίνα, στη Ζιμπάμπουε και τις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής [89]. Ο γενικός τύπος του βερμικουλίτη είναι ο $(Mg,Ca)_{0.7}(Mg,Fe,Al)_6(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4+8(H_2O)$. Η δομή του αποτελείται από επίπεδα πλέγματα που δημιουργούνται από τετράεδρα αργιλίου και πυριτίου. Μεταξύ δύο επίπεδων πλεγμάτων υπάρχουν οκταεδρικές θέσεις οι οποίες καταλαμβάνονται από ιόντα Mg , ενώ δεν εμφανίζονται κενές οκταεδρικές θέσεις όπως σε άλλα ορυκτά (π.χ. πυροφυλλίτης). Επίσης, μεταξύ των στρωμάτων περικλείονται κατιόντων (κυρίως Mn) [88]. Το Σχήμα 2.1. αποτελεί μία σχηματική αναπαράσταση

της δομής του *Mg*-βερμικουλίτη. Το φορτίο του βερμικουλίτη είναι αρνητικό όπως προκύπτει από τις αντικαταστάσεις του Si^{4+} από Al^{3+} . Αυτό το αρνητικό φορτίο εξισορροπείται από διάφορα κατιόντα (co-ions) που βρίσκονται μεταξύ των στρωμάτων και τα οποία είναι αυτά που εναλλάσσονται εύκολα σε περίπτωση ιοντοεναλλαγής. Το κύριο κατιόν που εξυπηρετεί αυτό τον σκοπό στον βερμικουλίτη είναι το μαγνήσιο. Η επικρατούσα άποψη για τη θέση του νερού στο πλέγμα του βερμικουλίτη, είναι το ότι κάθε ιόν μαγνησίου Mg^{2+} περιβάλλεται από έξι μόρια νερού τα οποία δημιουργούν μία παραμορφωμένη εξαγωνική διάταξη, η οποία συνδέεται με ένα ιόν οξυγόνου στη διάταξη των φύλλων του πυριτίου [106]. Ο βερμικουλίτης επίσης εμφανίζει τη μοναδική ιδιότητα να αυξάνει τον όγκο του έως και 100 φορές του αρχικού του, με δύο τρόπους: 1) με απελευθέρωση του διαστρωματικού νερού που περιέχει λόγω απότομης θέρμανσής του σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες ($\sim 900^{\circ}C$) και επαγωγική διάσπαση των στρωμάτων των μαρμαρυγιών και 2) με επεξεργασία του με διάφορα οξειδωτικά μέσα (υπεροξειδίο του υδρογόνου) [89].

Οι χρήσεις και οι εφαρμογές του βερμικουλίτη ξεκινούν από την καθημερινή ζωή. Η χρησιμότητα του στην ανάπτυξη των φυτικών οργανισμών είναι σημαντική, εφόσον λειτουργεί ως εδαφοβελτιωτικό σχετικά με τη ρύθμιση του αερισμού και την κατακράτηση της υγρασίας και των θρεπτικών συστατικών για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Με αυτόν τον τρόπο το βελτιώνονται οι συνθήκες του εδάφους και αποκτούν καταλληλότητα ανάπτυξης των φυτών. Ένα ακόμα πλεονέκτημα, είναι το ότι δεν δημιουργεί προβλήματα επαφής με το δέρμα (π.χ. ερεθισμό), το pH του κυμαίνεται από 7.0 έως 9.5, είναι μη τοξικός και δεν υπόκειται σε κάποιου είδους αλλοίωση με την πάροδο του χρόνου. Τέλος, λόγω της υψηλής εναλλακτικής του ικανότητας (cation exchange capacity - CEC) χρησιμοποιείται εκτενώς σε ερευνητικές εργασίες ιοντοεναλλαγής-κατακράτησης βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα και υδάτινους αποδέκτες [89].



Σχήμα 2.1. Σχηματική αναπαράσταση της δομής του *Mg*-βερμικουλίτη [107]

2.5. Μπεντονίτης

Ο μπεντονίτης, όμοια με τον βερμικουλίτη, ανήκει στην ομάδα των αργιλικών ορυκτών, η οποία είναι υποομάδα των φυλλοπυριτικών ορυκτών που με τη σειρά τους υπάγονται στη γενικότερη κατηγορία των πυριτικών ορυκτών (ομάδα βερμικουλίτη < αργιλικά ορυκτά < φυλλοπυριτικά ορυκτά < πυριτικά ορυκτά), όπως αναλύεται στο υποκεφάλαιο 2.2. Ο όρος «μπεντονίτης» προτάθηκε από τον Knight το

1898, χάρη στην περιοχή του Benton Shale όπου αναγνωρίστηκε για πρώτη φορά. Αποτελείται από αργιλοπυριτικά ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών, τα οποία δημιουργούνται κυρίως λόγω εξαλλοίωσης ηφαιστειακών τόφφων. Λόγω αυτού συνήθως περιέχει κόκκους του αρχικού ηφαιστειακού πετρώματος από το οποίο σχηματίστηκε. Το ενδεχόμενο διόγκωσής του λόγω απορρόφησης υγρασίας, αποτελεί και κριτήριο ταξινόμησής του. Ειδικότερα, ο πλούσιος σε (Na^+) μπεντονίτης εμφανίζει μεγάλη ικανότητα διόγκωσης (νατρούχος), ενώ ο μπεντονίτης ασβεστίου (Ca^{2+}) (ασβεστούχος) επιδεικνύει μικρότερη ικανότητα διόγκωσης. Υπάρχει επίσης και ο ενδιάμεσος διόγκωσης μπεντονίτης. Αναφέρονται επίσης και ποικιλίες μπεντονίτη λιθίου και υψηλής διόγκωσης (εκτορίτης), όπως και άλλοι που περιέχουν μαγνήσιο Mg^{2+} (σαπωνίτης) ή υδρογόνο ως κύριο εναλλάξιμο ιόν [94].

Ως προς τη σύστασή του, ο μπεντονίτης αποτελείται κατά το μεγαλύτερο ποσοστό από μοντμοριλλονίτη, ο οποίος αποτελεί μέλος της ομάδας των σμεκτιτών. Δομικά, αποτελείται από δύο επίπεδα πλέγματα τετραέδρων διοξειδίου του πυριτίου τα οποία συνδέονται με ένα κεντρικό επίπεδο πλέγμα οκταέδρων αργιλίου το οποίο παρευρίσκεται ανάμεσά τους. Οι υποκαταστάσεις του πυριτίου (Si^{4+}) από αργίλιο (Al^{3+}) και μαγνήσιο (Mg^{2+}) πραγματοποιούνται σε τετραεδρικές θέσεις και των κατιόντων σε οκταεδρικές. Έτσι, το συνολικό του φορτίο είναι αρνητικό. Η ηλεκτρική ουδετερότητα αποκαθίσταται με προσρόφηση ιόντων στην επιφάνεια του ορυκτού αντίθετου φορτίο από αυτό του πλέγματος (π.χ. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , H^+ , Mg^{2+}), τα οποία αποτελούν τα εναλλάξιμα ιόντα του [108]. Γενικότερα εναλλάξιμα ιόντα του πλέγματος του μπεντονίτη αποτελεί το νάτριο, το κάλιο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο, το λίθιο και το υδρογόνο. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των ειδών μπεντονίτη ποικίλει από 60 έως 150 meq g^{-1} [94]. Σημαντική ιδιότητα του μπεντονίτη αποτελεί η διεϊσδυση μορίων νερού και άλλων πολικών μορίων εντός των δομικών επιπέδων του, με αποτέλεσμα τη μονοδιάσταση διόγκωση του πλέγματός του [94,109].

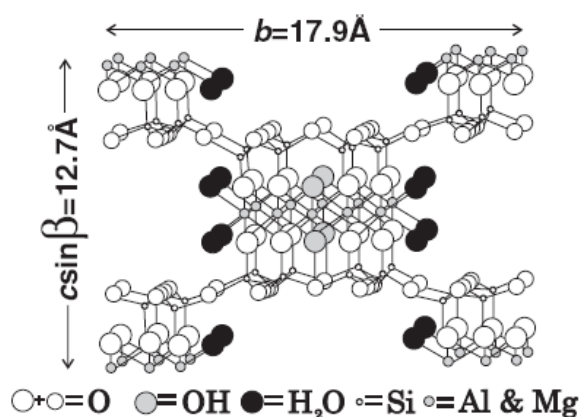
Ως προς τις φυσικές του ιδιότητες ο μπεντονίτης χαρακτηρίζεται από μαλακή σαπωνώδη υφή και χρώμα που ποικίλει ανάλογα με την περιεκτικότητα της υγρασίας του δείγματος σε κίτρινο-πράσινο ή γκρι. Η αφαίρεση της υγρασίας οδηγεί σε πιο ανοιχτά χρώματα.

Οι χρήσεις του μπεντονίτη είναι πολυάριθμες και έτσι το εν λόγω ορυκτό έχει χαρακτηριστεί ως "το υλικό με τις χίλιες χρήσεις". Οι κυριότερες εξ' αυτών είναι οι εξής: λίπανση και στεγανοποίηση γεωτρήσεων, φραγμάτων, δεξαμενών, στοών μεταλλείων κ.ά., συνδετικό υλικό των άμμων χυτηρίων για την κατασκευή καλουπιών, σφαιροποίηση σιδηρομεταλλεύματος, διηθητική χρήση (διαύγαση κρασιού, αποχρωματισμός λαδιού, κολλοειδή φίλτρα χρωμάτων), συστατικό καλλυντικών, πρόσθετο φαρμακευτικών προϊόντων, λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων, πρόσθετο κεραμικών υλικών προς αύξηση της πλαστικότητάς τους, υλικό πυροπροστασίας, συστατικό κατασκευής αντιγραφικού χαρτιού που δεν χρειάζεται καρμπόν, εδαφοβελτιωτικό κ.ά.

Τα πιο σημαντικά κοιτάσματα εξόρυξης μπεντονίτη, βρίσκονται σε πληθώρα χωρών, όπως είναι: η Ελλάδα (Μήλος, Κίμωλος, Μύκονος, Λέσβος, Χίος κ.ά.), η Ιταλία, η Κύπρος, η Ισπανία, η Αλγερία, η Ουγγαρία, η Γερμανία, η Νότιος Αφρική, το Μαρόκο, το Μεξικό, οι Η.Π.Α., η Αργεντινή, το Περού και ο Καναδάς.

2.6. Ατταπουλγίτης

Ο ατταπουλγίτης ή παλιγορσκήτης είναι ένα ένυδρο αργιλικό φυλλοπυριτικό ορυκτό της ομάδας των χορμιτών, πλούσιο σε πυριτικά άλατα μαγνησίου και αργιλίου. Στην επιφάνειά του εμφανίζει λειτουργικές ομάδες $-OH$ και παρουσιάζει προσροφητικές ιδιότητες και θερμική σταθερότητα [110]. Έχει τύπο στοιβάδας 2:1, η οποία παρουσιάζει ενδιάμεση διοκταεδρική και τριοκταεδρική δομή. Το πλέγμα του αποτελείται από συνεχείς αλυσίδες τετραέδρων SiO_4 που εκτείνονται παράλληλα στον x -άξονα (ινώδης δομή) και ενώνονται με ανεστραμμένους δεσμούς $Si-O-Si$, δημιουργώντας ένα συνεχές τετραεδρικό και ένα ασυνεχές οκταεδρικό φύλλο. Οι οκταεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται κυρίως από ιόντα Mg^{2+} με μερική αντικατάσταση από Al^{3+} ή Fe^{3+} . Η ασυνεχής οκταεδρική δομή, δημιουργεί ελεύθερα κανάλια (free channels), που πληρώνονται με μόρια ζεολιθικού νερού [111]. Ο συνδυασμός πορώδους και ινώδους δομής, καναλιών, μικροπόρων (διαμέτρου 200 \AA) και χαμηλής κοκκομετρίας εξασφαλίζει μεγάλη ειδική επιφάνεια στο ορυκτό, καθιστώντας τον ισχυρά προσροφητικό υλικό ακόμα και στη φυσική του μορφή. Η ατταπουλγιτική άργιλος του λατομείου Πευκάκι, κοντά στο χωριό Κνίδι του νομού Γρεβενών, παρουσιάζει ειδική επιφάνεια ίση με $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (μέθοδος ποροσιμετρίας αζώτου BET N_2) και η ιοντοανταλλακτική ικανότητα ίση με $25 \text{ meq} / 100 \text{ g}$ (μέθοδος αμμωνίου - 'ammonium acetate method') [112]. Ο γενικός θεωρητικός προτεινόμενος τύπος του ατταπουλγίτη, είναι ο $Mg_{1.5}Al_{0.5}Si_4O_{10}(OH)_4 \cdot 4(H_2O)$ [113].



Σχήμα 2.2. Δομή του πλέγματος του ατταπουλγίτη [111]

Ο ατταπουλγίτης χρησιμοποιείται σε διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως σε έργα απορρύπανσης εδαφών [114,115] και υπόγειων υδάτων [116-120], οι οποίες αποτελούν σύγχρονο πεδίο έρευνας και αναφέρονται από τη διεθνή βιβλιογραφία. Η δομή του ατταπουλγίτη είναι τύπου αλυσίδας και σχηματίζει βελονοειδής ή ελασματοειδής κρυστάλλους. Κατά τη διασπορά τους παρουσιάζουν αδρανή συμπεριφορά

και δεν υπόκεινται διόγκωση όπως ο βερμικουλίτης και ο μπεντονίτης. Επιπλέον, λόγω της ιδιαίτερης κρυσταλλικής του δομής (Σχήμα 2.2.) και των κολλοειδών (θιξοτροπικών), πυκνωτικών και ανασταλτικών ιδιοτήτων του δικτυωτού πλέγματός του, παρουσιάζει ευρεία εφαρμογή σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς (καλλυντικά, χρώματα, απορρυπαντικά κ.ά.) [113]. Επίσης, λόγω της θερμικής σταθερότητας που επιδεικνύει και της μη κροκίδωσής του από διάφορους ηλεκτρολύτες, βρίσκει εφαρμογή σε γεωτρήσεις προς συγκράτηση των αλάτων των υδάτων, καθώς και σε γεωτρήσεις γεωθερμικών πηγών [121].

Ο σχηματισμός του ατταπουλγίτη ευνοείται παρουσία διαλυμάτων μαγνησίου και λαμβάνει μέρος κυρίως σε πυθμένες αλμυρών λιμνών ή λόγω αποσάθρωσης σερπεντινικών πετρωμάτων. Συναντάται επίσης σε θαλάσσιους πηλόλιθους οι οποίοι συνδέονται με ηφαιστειακή δραστηριότητα [113]. Τα παγκόσμια αποθέματα του ατταπουλγίτη κυμαίνονται στα 3 εκατομμύρια τόνους.

2.7. Περλίτης

Ο περλίτης είναι ένα υλικό που μπορεί να χαρακτηριστεί ως όξινο υελώδες ηφαιστειακό πέτρωμα. Αποτελείται συνήθως από κρυστάλλους χαλαζία, αστρίων και βιοτίτη. Η περιεκτικότητά του σε SiO_2 ανέρχεται σε 72-76% και του κρυσταλλικού νερού του σε 2-6%. Οι ρωγμές που σχηματίστηκαν κατά την ψύξη της ηφαιστειακής ύελου, χωρίζουν το πέτρωμα σε μικρά σφαιρικά σωματίδια (μεγέθους που κυμαίνεται από χιλιοστόμετρα έως εκατοστόμετρα), που προσεγγίζουν στην εμφάνιση μαργαριτάρια ή πέρλες. Ιδανική τοποθεσία για τον σχηματισμό του περλίτη αποτελεί ο θαλάσσιος χώρος, εφόσον είναι δυνατή η ταχύτατη ψύξη της λάβας λόγω του νερού προς δημιουργία υέλου. Η ικανότητα διόγκωσης του περλίτη κατά τη θέρμανσή του, οφείλεται στο υψηλό ποσοστό του περιεχόμενου νερού του, το οποίο από κολλοειδή κατάσταση μετατρέπεται σε ατμό και κατά συνέπεια προκαλεί διόγκωση κατά τον εγκλωβισμό του στους κόκκους του υλικού. Σε θερμοκρασίες που ανέρχονται στο εύρος 750-1000⁰C, η διόγκωσή του μπορεί να φθάσει και στο εικοσαπλάσιο του αρχικού του όγκου.

Οι περλίτες ταξινομούνται σε τρεις κύριες μορφές, ανάλογα με τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά που διαθέτουν, ήτοι κισσηρώδης, κοκκώδης και κλασσικός περλίτης (Πίν. 2.5).

Πίνακας 2.5.
Χαρακτηριστικά κύριων μορφών περλίτη [94]

Ιδιότητες	Είδος περλίτη		
	κισσηρώδης	κοκκώδης	κλασσικός
χρώμα	Γκρι ανοιχτό-κιτρινωπό	Κίτρινο-γκρι-καφέ	Σκούρο γκρι-μαύρο
διόγκωση	ικανοποιητική	Ικανοποιητική	-
ευθραυστότητα	υψηλή		-
Κύριο κοίτασμα	New Mexico	Μήλος (Ελλάδα)	Κω (Ελλάδα)
εμπορικότητα	Χαμηλή	Ικανοποιητική	-
Λοιπά χαρακτηριστικά	Ελαφρύς, αφρώδης, Μεγάλος αριθμός πόρων	Ζαχαρώδη εμφάνιση	Κυψελοειδής δομή

Ο περλίτης εμφανίζει άριστες τεχνικές ιδιότητες, όπως ανθεκτικότητα στην υγρασία, στη μεταβλητότητα της θερμοκρασίας και σε υψηλές θερμοκρασίες, δεν καίγεται, δεν προσβάλλεται από οξέα, αλκάλια και μύκητες και είναι χημικά αδρανής. Οι χρήσεις του απευθύνονται σε διάφορους τομείς, όπως στην οικοδομική (μονωτικό υλικό, βελτίωση ιδιοτήτων τσιμέντου), στην κηπουρική (πρόσθετο εδάφους για τη διατήρηση της υγρασίας), μόνωση-ηχομόνωση (βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στην κρυογενετική λόγω εμπόδισης διάδοσης της θερμότητας), διήθηση (βιομηχανία μπίρας, κρασιού, ζάχαρης, νερού, λαδιού και φαρμάκων). Επίσης, χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε πλαστικά, χρώματα και απορρυπαντικά, στη δέσμευση φίκων και βακτηρίων κατά την παρασκευή μπίρας, καθώς και στον εξευγενισμό χυμών φρούτων [94,122].

Τα κοιτάσματα περλίτη στον ελλαδικό χώρο βρίσκονται στα νησιά Μήλο, Κω, Νίσυρο, Λέσβο και Αντίπαρο, ενώ οι κύριες χώρες παραγωγής του είναι η Ελλάδα (2^η), η Ιταλία, η Ουγγαρία, η Βουλγαρία, η Τουρκία, η πρώην Σοβιετική Ένωση και οι Η.Π.Α. [94].

2.8. Απομάκρυνση Cr(VI) με φυσικά ορυκτά τροποποιημένα με οργανικές ενώσεις

2.8.1. 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 [123]. 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^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} κ.ά. [124,125,126-128,129]. Αντίθετα όμως, εμφανίζουν ελάχιστη ή καθόλου ηλεκτροστατική έλξη ως προς τα ανιόντα ή τις ανιονικές ομάδες μετάλλων ή αμετάλλων, όπως είναι τα χρωμικά [128].

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 σημειώνεται 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 επιφανείας⁷, με αποτέλεσμα αυτό να αποκτά ικανότητα προσρόφησης

⁷ Όπως έχει προαναφερθεί, τόσο οι ζεόλιθοι που ανήκουν στα τεκτοपुरιτικά ορυκτά όσο και τα φυλλοपुरιτικά ορυκτά που συμπεριλαμβάνουν επιμέρους ορυκτά, όπως ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης, ανήκουν στη γενικότερη κατηγορία των κρυσταλλικών πυριτικών ορυκτών, τα οποία επιδκνύουν ικανότητες ιοντοεναλλαγής θετικών ιόντων,

ανόργανων ανιονικών ρυπαντών, όπως χρωμικά ($HCrO_4^-$ ή $Cr_2O_7^{2-}$ ή CrO_4^{2-}) [45,124,129,57,130,131,50], ιωδιούχα (I^- , IO_3^-) [132], αντιμονικά ($Sb(OH)_6^-$) [133], αρσενικά ($H_2AsO_4^-$) [134-138], σεληνικά (SeO_4^{2-}) [130,139], νιτρικά (NO_3^-) [140,141], θειικά (SO_4^{2-}) [130,140], χλωρικά (Cl^-) [142], ανθρακικά (CO_3^{2-}) [142], φωσφορικά (PO_4^{3-}) [143], κ.ά., διατηρώντας μέρος της ικανότητας δέσμησης κατιόντων αλλά και μη πολικών οργανικών ενώσεων⁸ [124,125,57,132,133,144-146].

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 υπό 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 δέσμηση ανιονικών ομάδων όπως το Cr (VI) αλλά και μη πολικών οργανικών ενώσεων, αναφέρονται αναλυτικά στον Πίνακα 2.6. Επίσης, στον Πίνακα 2.7. αναφέρονται οι κυριότερες εκ των οργανικών ενώσεων, των οποίων έχει μελετηθεί η δέσμηση με χρήση οργανικά τροποποιημένα ορυκτά.

Όπως προκύπτει και από τα δεδομένα του Πίνακα 2.6., το δεκαεξυλοτριμεθυλοαμμώνιο (hexadecyltrimethylammonium), με σύντομη γραφή HDTMA, αποτελεί την περισσότερο διαδεδομένη οργανική επιφανειοδραστική ουσία που χρησιμοποιείται εκτενώς στη διεθνή βιβλιογραφία. Η ουσία αυτή αποτελεί έναν αλειφατικό υδρογονάνθρακα που διαθέτει μία υδρόφοβη μακρά αλυσίδα αλκυλίων και ένα υδρόφιλο τεταρτοταγές θετικά φορτισμένο μέρος αμμωνίου [130,144,147]. Σχετικά με την τροποποίηση της επιφάνειας των ορυκτών χρησιμοποιούνται κυρίως άλατα βρωμίου (Br^-) ή χλωρίου (Cl^-) του HDTMA. Έτσι, η τελική ονομασία της εν λόγω οργανικής ένωσης είναι η δεκαεξυλοτριμεθυλοαμμωνιο-βρωμίδιο (hexadecyltrimethylammonium-bromide⁹) 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-

λόγω της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειάς τους [124,125,126,127,129]. Έτσι, τα υλικά αυτά παρουσιάζουν ελάχιστη ή μηδενική έλξη για τις ανιονικές ομάδες [124].

⁸ Αναφέρονται και ως μη ιονικές οργανικές ενώσεις (nonionic organic compounds-NOCs) [178].

⁹ Επίσης, δίδονται και τα εξής συνώνυμα ονόματα της ένωσης που συναντώνται στη βιβλιογραφία: Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB); 1-Hexadecanaminium, N,N,N-trimethyl-, bromide; Cetrimumium bromide; C16-alkyltrimethylammonium bromide; Hexadecanaminium, N,N,N-trimethyl-, bromide; Cetyl Trimethyl Ammonium bromide και Cetrimumium bromide. Αντίστοιχα ονόματα υφίστανται και για το άλας του χλωρίου.

chloride) με συντακτικό τύπο $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_3$ και μοριακό τύπο $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{ClN}$.

Πίνακας 2.6.

Οργανικές κατιονικές επιφανειοδραστικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως τροποποιητές του φορτίου επιφάνειας των φυσικών ορυκτών

Οργανική κατιονική επιφανειοδραστική ουσία (organic cationic surfactant)	Αναφορά (Reference)
HDTMA-Br (hexadecyltrimethylammonium-bromide)	[75, 125, 129, 130, 131, 132-135, 140, 141, 144-151, 152-185, 188-193]
HDTMA-Cl (hexadecyltrimethylammonium-chloride)	[147, 156, 159, 180, 186, 189]
ODA (octadecylammonium acetate)	[136]
ODTMA-Br (octadecyltrimethylammonium bromide)	[132, 146]
polyhexamethylene-guanidine	[45]
octadecylpolyhexamethylene-guanidine	[45]
EHDDMA (ethylhexadecyldimethylammonium)	[124]
HDTMA- HSO_4 (hexadecyltrimethylammonium-hydrogen sulfate)	[124, 156, 159]
DTAB ¹⁰ (dodecyltrimethylammonium bromide)	[148, 167, 187, 188, 193]
HMNA-Br ₂ (N,N,N,N',N',N'-Hexamethyl-1,9-nonanediammonium dibromide)	[57, 187]
STAC stearyltriethylammonium chloride	[166, 194]
CPB $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NBr}$ (n-cetylpyridinium ¹¹ bromide)	[50, 195-197]
CPC (cetylpyridinium chloride)	[196, 198]
TMPA (trimethylphenylammonium)	[170, 199]
DODMA-Br (dioctadecyldimethylammonium bromide)	[166, 193, 200]
DTDMAC (DMDTA Cl) (ditallowdimethylammonium chloride)	[166, 201, 202]
BDMODA-Cl (benzyldimethyloctadecylammonium chloride)	[203]
DDA-Br (dimethyldioctadecylammonium bromide)	[203]
DPC (dodecylpyridinium chloride)	[204-206]
TMAB ή TBA-Br (tetramethylammonium bromide)	[157, 204]
TMAC (tetramethylammonium chloride)	[207]

¹⁰ Αναφέρονται και οι συντομογραφίες DDTMA και DTMA.

¹¹ Αναφέρεται και ως hexadecylpyridinium

KH-792 (N-β-aminoethyl-γ-aminopropyltrimethoxysilane)	[208]
Arquad 2HT-75 ¹²	[49]
TBA-Br (tetrabutylammonium bromide)	[65]
DBDA-Cl dodecylbenzyltrimethylammonium-chloride	[146]
NTMA (nonyltrimethylammonium)	[209]
PEG (poly(ethylene glycol) butyl ether)	[210]
CAR (carnitine)	[211]
CYSTE (cystein ethyl ester)	[211]
CYSTI (cystine dimethyl ester)	[211]
THIAM (thiamine)	[211]
PTMA (phenyltrimethylammonium)	[211]
DEA (diethylamine)	[212]
CDTMA (cyclododecyltrimethylammonium)	[193]
DDDMA (didodecyltrimethylammonium)	[193]

Πίνακας 2.7.

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	[145] [201,202]
διβενζοφουράνιο (dibenzofuran)	μπεντονίτης	HDTMA-Br	[171]
δικλοφενάκη (diclofenac)	ζεόλιθος (κλινοπτιλόλιθος)	CPC	[198]
υπερχλωροαιθυλένιο (perchloroethylene- PCE)	καολινίτης, ιλλίτης, σμεκτίτης	HDTMA-Br	[178]
φαινόλη (phenol)	rectorite κλινοπτιλόλιθος μπεντονίτης μπεντονίτης	DBDA-Cl, ODTMA-Br, HDTMA-Br HDTMA-Br HDTMA-Br HDTMA-Br, HDTMA-Cl	[146] [185] [164,175,191] [189]
m- nitrophenols	μπεντονίτης	HDTMA-Br, PEG	[210]
o-nitrophenols	μπεντονίτης	HDTMA-Br, PEG	[210]
p- nitrophenols	μπεντονίτης μπεντονίτης	HDTMA-Br, PEG HDTMA-Br	[210] [175]
dibenzothiophene	βερμικουλίτης	HDTMA-Cl	[186]

¹² Αποτελείται από di(hydrogenated tallow) dimethylammonium chloride (~75%) και 2-propanol (~14%) και νερό (~11%) [49(Sarkar)].

<u>μικροβιοκτόνα</u> (pesticides) -hexazinone -triadimefon -alachlor -carbaryl -imazethapyr -herbicide simazine	μπεντονίτης	CAR, CYSTE, CYSTI, THIAM, PTMA, HDTMA CAR, CYSTI, THIAM	[211] [211,213]
textile dyes	μπεντονίτης	HDTMA-Br	[190]
congo red (anionic dye)	βερμικουλίτης	HDTMA-Br	[149]
aniline	μπεντονίτης μοντμοριλλονίτης	HDTMA-Br DEA	[175] [212]
poly(p-dioxanone)	βερμικουλίτης	HDTMA-Br	[192]
biphenyl	μοντμοριλλονίτης	HDTMA-Br, TMAC	[207]
τολουόλιο (toluene)	μπεντονίτης	HDTMA-Br	[175,201,202]
BTEX mixture (benzene, toluene, ethylbenzene, p-xylene, m-xylene, o-xylene)	μπεντονίτης, βερμικουλίτης	CDTMA, DTMA, HDTMA, DDDMA, DODMA	[193]
βενζόλιο (benzene)	μπεντονίτης	HDTMA-Br	[175]
αιθυλοβενζόλιο (ethylbenzene)	μπεντονίτης	HDTMA-Br	[175]
nitrobenzene	μπεντονίτης	HDTMA-Br	[175]
<u>εντομοκτόνα</u> (insecticides) -DDT -Propoxur -Cyfluthrin -α-cypermethrin	μπεντονίτης	HDTMA-Cl	[184]

2.8.2. Μηχανισμοί τροποποίησης φυσικών ορυκτών με HDTMA-Br και δέσμησης 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 τείνουν να σχηματίσουν ένα μονοστρωματικό επικάλυμμα (monolayer coat) στην επιφάνεια του ορυκτού, το οποίο συγκρατείται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις (coulombic interactions) λόγω ιοντοεναλλαγής κατιόντων (cation exchange) [130,140]. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου η συγκέντρωση του HDTMA ξεπεράσει την χαρακτηριστική κρίσιμη συγκέντρωση CMC, τα ροφημένα μόρια της ουσίας τείνουν να 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 [130]. Ακολούθως, όταν εκπληρώνεται το τελευταίο εκ των προαναφερόμενων ειδών φόρτισης των ορυκτών με HDTMA, οι προς απομάκρυνση ανιονικές ομάδες συνδέονται στο τροποποιημένο πλέον ορυκτό με ανιοντοεναλλαγή (anion exchange) [140,159,178]. Η διστρωματική μορφή της οργανικής ουσίας είναι πιο ικανοποιητική ως προς τη δέσμηση χρωμικών από τη μονοστρωματική [125,130].

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). Ακολούθως, όταν φορτίσουμε το ορυκτό με ποσότητα οργανικού ισοδύναμη με την ECEC αυτού (100% ECEC), τα κατιόντα της εξωτερικής του επιφάνειας ανταλλάσσονται με το υδρόφιλο θετικά φορτισμένο άκρο της οργανικής αλυσίδας, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μονομοριακού στρώματος (monolayer) οργανικών μορίων στην επιφάνειά του προσροφητή και τη μετατροπή του φορτίου του από αρνητικό σε ουδέτερο. Στην περίπτωση που η ποσότητα του οργανικού μορίου είναι διπλάσια της ECEC 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 τα υδρόφιλα άκρα του δεύτερου οργανικού στρώματος, τα οποία σε υδατικό διάλυμα είναι θετικά φορτισμένα, να παραμένουν ελεύθερα. 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 [144,214].

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 [130,147,215]. Η διστρωματική στοιβάδα εντούτοις, παρουσιάζει επίσης μεγάλη αντοχή στην έκπλυση με υδατικά και οργανικά διαλύματα, σε σημείο όπου μόνο ένα μικρό ποσοστό οργανικών μορίων αποσπάται από αυτήν. Επιπλέον, η ισχυρή και σταθερή σύνδεση που δημιουργείται μεταξύ των οργανικών μορίων και του πλέγματος του φυσικού ορυκτού παρέχει προστασία στην οργανική ουσία σε περίπτωση ακραίων θερμοκρασιακών συνθηκών και καθιστά την τήξη και πυρόλυσή της σχεδόν αδύνατη [131]. Στην περίπτωση όμως όπου η φόρτιση του ορυκτού επιχειρηθεί με συγκέντρωση οργανικής ουσίας μεγαλύτερη από τη διπλάσια της ECEC του ορυκτού, δημιουργούνται χαλαροί δεσμοί μεταξύ αυτής και του ορυκτού, με αποτέλεσμα το σχηματισμό συσσωματωμάτων οργανικών μορίων τα οποία και απομακρύνονται εύκολα [130,214].

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 (ECEC), 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 [130,153,156], οι οποίες συγκρατούνται μεταξύ των ανθρακικών αλυσίδων των δύο μονομοριακών στρωμάτων που δημιουργούν οι τεταρτοταγείς αμίνες (Σχήμα 2.3.). 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 [144,214].

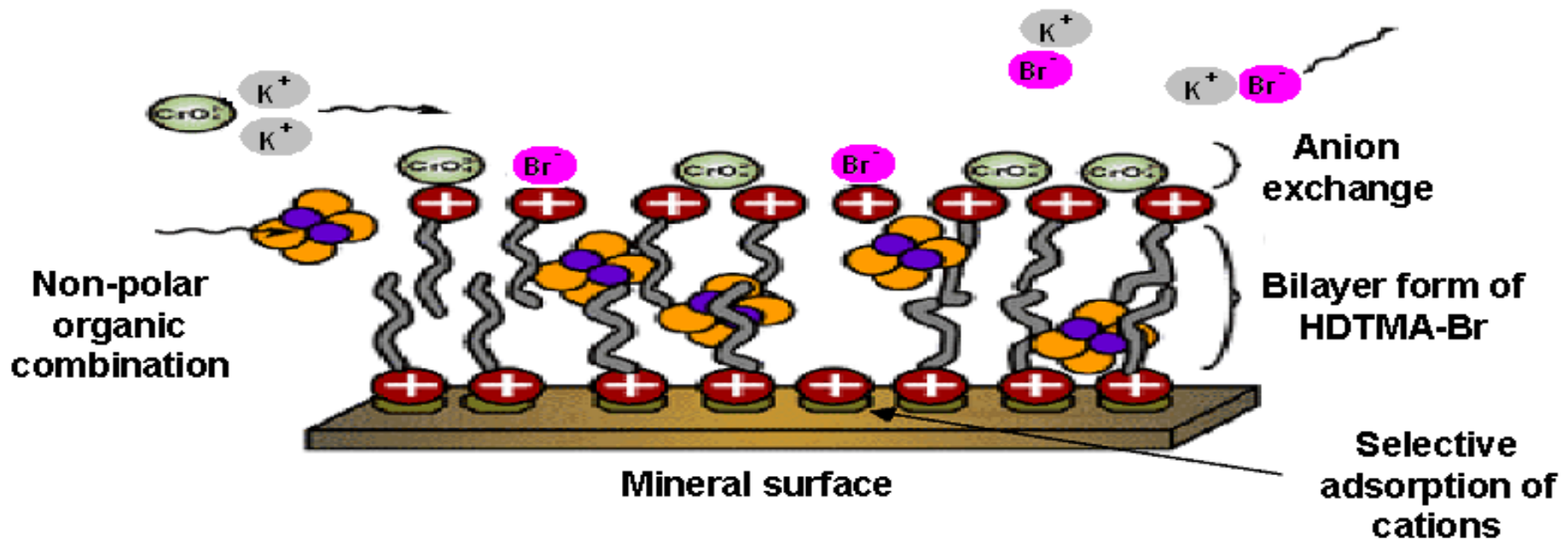
Οι συνολικές δυνάμεις και αλληλεπιδράσεις μέσα από τις οποίες επέρχεται η τελική ισορροπία ρόφησης του οργανικού μορίου και των

ρυπαντών στην επιφάνεια του ορυκτού, απεικονίζονται στο σχήμα 2.3. και είναι οι εξής [159]:

(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, (5) 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^-) [147,150,159,178,214].

2.8.3. 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 [215]. Όπως αναφέρουν οι Campos et al. το 2007 [124], η χρήση τους για την απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων προτάθηκε για πρώτη φορά από τους Boyd et al. [216] το 1988. Στις πρώιμες σχετικές με την τροποποίηση των ζεολίθων και των αργιλικών ορυκτών μελέτες, 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) [216-218]. Όμως, στα μέσα της δεκαετίας του 1990, οι Xu and Boyd [147,150] 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 [215]. Το τελευταίο εύρημα αποτελεί αρχή της έννοιας του διστρωματικού σχηματισμού των οργανικών μορίων και γενικότερα των μηχανισμών που προαναφέρθηκαν. Έκτοτε, αναπτύχθηκαν πολυάριθμες μελέτες που εξέτασαν τη δέσμευση χρωμικών ανιόντων σε διάφορα ορυκτά (ζεολίθους 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 [130], μελέτησαν τους πιθανούς μηχανισμούς δέσμευσης των χρωμικών ανιόντων της μορφής (CrO_4^{2-}), των θειικών (SO_4^{2-}) και των σεληνικών (SeO_4^{2-}), με χρήση τροποποιημένου με HDTMA-Br ζεόλιθου (κλινοπτιλόλιθου).



Σχήμα 2.3. 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 μη πολικές οργανικές ενώσεις όπως το υπερχλωροαιθυλένιο (perchloroethylene-PCE), εγκλωβίζονται μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου οργανικού στρώματος [144].

Η επιλογή των συγκεκριμένων ανιονικών ομάδων έγινε λόγω της δισθενούς μορφής τους. Καταρχάς απέδειξαν ότι ο φυσικός κλινοπιλλόλιθος δεν επιδεικνύει καμία ικανότητα δέσμησης 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 έπειτα από 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 το 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 δέσμησης (adsorption capacity) ειδικά για τα χρωμικά βρέθηκε ίση με 4.08 mmol χρωμικών ανά kg ορυκτού (0.21 mg Cr(VI) ανά g ορυκτού).

Στη συνέχεια οι Xu and Boyd σε δύο εργασίες τους το 1995 [147,150], μελέτησαν διεξοδικά τους μηχανισμούς δέσμησης του HDTMA σε δύο διαφορετικές κατηγορίες ορυκτών, με κριτήριο την επικείμενη ή όχι διόγκωσή τους. 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 πρωταρχικός λόγος αυτής της πολυπλοκότητας, εντοπίστηκε στο γεγονός ότι στα swelling ορυκτά το πρώτο στρώμα των οργανικών μορίων δεν συνδέεται μόνο στην επιφάνειά τους αλλά διεισδύει και στο εσωτερικό των στρωμάτων τους (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 μέσω υδρόφοβων δεσμών. Συμπερασματικά λοιπόν, σε αντίθεση με τα ευρήματα των Haggerty and Bowman, το μοντέλο της διπλοστοιβάδας των οργανικών μορίων δύναται υπό κατάλληλες συνθήκες να αποτελέσει μία σταθερή δομή για μετέπειτα χρήση του σε εφαρμογές περιβαλλοντικής αποκατάστασης.

Η ερευνητική εργασία των Li et al. (1998) [140], 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 ευρήματος 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 ανιονικών ομάδων στην επιφάνεια του ζεολίθου είναι η ανταλλαγή ανιόντων (anion exchange). Σκοπός επίσης της εν λόγω εργασίας, ήταν η μελέτη της 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 θεικών. 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^{-1} . Τέλος, παρατηρήθηκε ότι η παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων και κυρίως των θεικών που είναι δισθενή, αποτέλεσε ανασταλτικό παράγοντα της ρόφησης των χρωμικών, τα οποία βρίσκονταν σε σταθερή αρχική συγκέντρωση στο διάλυμα, και μάλιστα ότι η μείωση της ικανότητας δέσμευσής τους ήταν ανάλογη με τη συγκέντρωση αυτών. Ένας ακόμα ανασταλτικός παράγοντας της ρόφησης των χρωμικών, βρέθηκε να είναι η αύξηση της ιοντικής ισχύος 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 του εξασθενούς χρωμίου, σε υδατικά διαλύματα.

Σε χρονικά παράλληλη εργασία τους οι Li and Bowman [159], διερεύνησαν την επίδραση των ανιόντων που ισορροπούν το φορτίο του δεύτερου στρώματος (counterions) των οργανικών μορίων, πρώτον σχετικά με τη σταθερότητα της διπλοστοιβάδας 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 βρωμιόντα 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 είδη ανιόντων. 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: 11 mmol kg^{-1} ή 0.57 mg g^{-1} για τα Br^- , 16 mmol kg^{-1} ή 0.83 mg g^{-1} για τα Cl^- και 28 mmol kg^{-1} ή 1.45 mg g^{-1} 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. [183] 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 [151], 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 υδροξύλια (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 13 mmol kg^{-1} ή $0,67 \text{ mg g}^{-1}$. Τέλος, προτείνουν ότι το εν λόγω τροποποιημένο υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αντιδραστήρες διαλείποντος 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 [153], 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 Zhu et al. το 2003 [219], παρουσίασαν μία ολοκληρωμένη μελέτη σχετικά με τους πιθανούς τρόπους σύνδεσης των μορίων της οργανικής ένωσης HDTMA⁺, συναρτήσει της συγκέντρωσης πλήρωσης αυτής, έπειτα από παρεμβολή τους στον ενδοστρωματικό χώρο φυσικών ορυκτών που παρουσιάζουν τη δυνατότητα της διόγκωσης. Ειδικότερα, πραγματοποίησαν διερεύνηση των πιθανών χωροταξικών διατάξεων των οργανικών μορίων εντός των στρωμάτων του μπεντονίτη, καθώς και συσχέτιση αυτών με τα γενικότερα μοντέλα διάταξης παρόμοιων οργανικών μορίων σε διάφορους προσροφητές. Μέσω τροποποίησης δειγμάτων μπεντονίτη με διαφορετικές συγκεντρώσεις HDTMA και ακόλουθη ανάλυση αυτών με την τεχνική XRD, δόθηκε η δυνατότητα υπολογισμού του πάχους των στρωμάτων (d-spacing) του μπεντονίτη πριν και έπειτα από την προσθήκη της τασιενεργής ουσίας. Επίσης, με τη βοήθεια σχετικού θεωρητικού υπολογισμού, επιτεύχθηκε ταύτιση των στοιχείων XRD με τα προτεινόμενα μοντέλα διάταξης. Εν τέλει, αυξανόμενης της συγκέντρωσης του HDTMA λαμβάνουν μέρος τα εξής μοντέλα διάταξης: Πλευρική μονοστοιβάδα HDTMA (lateral monolayer) που αντιστοιχεί σε $d=1.48$ nm, πλευρική διπλοστοιβάδα (lateral bilayer) που αντιστοιχεί σε $d=1.78$ nm, ψευδο-τριπλοστοιβάδα (pseudotrilayer) που αντιστοιχεί σε $d=1.98$ nm, μονοστοιβάδα τύπου παραφίνης (paraffin-type monolayer) που αντιστοιχεί σε $d=3.05$ nm και διπλοστοιβάδα τύπου παραφίνης (paraffin-type bilayer) που αντιστοιχεί σε $d=4.03$ nm.

Οι Zhiaci et al. (2004) [50], 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 641 mmol kg^{-1} 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 προσρόφσή τους παρατηρήθηκε από τα δείγματα με το μεγαλύτερο λόγο $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $21.43 \text{ mmol kg}^{-1}$ (1.11 mg g^{-1}) στην περίπτωση του CPB και $16.65 \text{ mmol kg}^{-1}$ (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 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ καθώς και ECEC από τους αντίστοιχους φυσικούς, έδειξε τη μεγαλύτερη ικανότητα, ίση με $85.76 \text{ mmol kg}^{-1}$ (4.46 mg g^{-1}).

Οι Majdan et al. (2005) [75], 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, απέδειξαν ότι έπειτα από την τροποποίησή του με HDTMA η αργιλοπυριτική του βάση διατηρεί τη σκελετική χημική του σύνθεση. Στη συνέχεια, μέσω της ανάλυσης SWAXS (small wide angle X-ray scattering), επικυρώθηκε η υπάρχουσα έως τότε υπόθεση, 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 αντλούμενων πληροφοριών εκ της παρούσας ανάλυσης, απεικονίζονται για πρώτη φορά οι πιθανές διευθετήσεις τόσο των οργανικών όσο και των χρωμικών μορίων στα εσωτερικά στρώματα του μπεντονίτη.

Ένα χρόνο αργότερα (2006) η ίδια ερευνητική ομάδα [131] μελέτησε τα χαρακτηριστικά του τροποποιημένου με HDTMA-Br χαβαζίτη¹³ με διάφορες μεθόδους, όπως FTIR, XRD, SEM και DTG, και στη συνέχεια διερεύνησε την αποτελεσματικότητά του ως προς τη δέσμευση των χρωμικών ανιόντων. Ειδικότερα, η ανάλυση XRD έδειξε ότι η δομή του χαβαζίτη πριν και μετά την τροποποίηση παραμένει σχεδόν αναλλοίωτη. Το

¹³ Ο χαβαζίτης αποτελεί είδος φυσικού ζεολίθου.

γεγονός αυτό αποτελεί απόδειξη ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ των οργανικών μορίων και του πλέγματος του ορυκτού είναι κυρίως επιφανειακή και κατά συνέπεια δεν σημειώνεται εισχώρηση (intercalation) αυτών στο εσωτερικό της δομής του, δηλαδή στον ενδοστρωματικό του χώρο. Μέσω της ανάλυσης SEM βρέθηκε ότι ο λόγος HDTMA/Al ισούται με 0.35, γεγονός που σημαίνει ότι το 35% της ικανότητας εναλλαγής κατιόντων (CEC) του φυσικού ορυκτού καταλαμβάνεται από την οργανική ένωση. Κατ'επέκταση επιβεβαιώνεται ότι αν και η δέσμευση των HDTMA μορίων είναι επιφανειακή, εντούτοις η ρόφηση αυτών πραγματοποιείται κυρίως στις κοιλότητες (cavities) του χαβαζίτη των οποίων το μέγεθος ($\sim 11 \times 6.6 \text{ \AA}$) επιτρέπει την παρούσα διαδικασία. Η μελέτη θερμικής σταθερότητας DTG, έδειξε ότι η θερμοκρασία πυρόλυσης του HDTMA αυξάνεται σημαντικά έπειτα από τη ρόφηση του στο ορυκτό, γεγονός που οφείλεται στην εξαιρετικά ισχυρή αλληλεπίδρασή του με αυτό μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων και Van der Waals. Η μελέτη κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών έδειξε ότι η προσέγγιση της ισορροπίας πραγματοποιείται εντός 120 min, ενώ το μοντέλο της πρώτης τάξης φάνηκε να περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Τέλος, στα πλεονεκτήματα της παρούσας τεχνολογίας συνυπολογίζεται και η απώλεια αλλοίωσης της δομής του φυσικού ορυκτού έπειτα τόσο από το στάδιο τροποποίησής του όσο και από το στάδιο δέσμευσης των χρωμικών ανιόντων.

Την ίδια χρονική περίοδο οι Warchoř et al. [132] μελέτησαν την εφαρμογή του τροποποιημένου με HDTMA-Br και ODTMA-Br (octadecyltrimethyl-ammonium bromide) φυσικού ζεολίθου στην προσρόφηση των χρωμικών και ιωδιούχων ανιόντων. Τα τροποποιημένα ορυκτά χαρακτηρίστηκαν μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), της φασματομετρίας υπέρυθρου (FTIR) και της μέτρησης του δυναμικού ζ (zeta potential). Έπειτα από τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας αποδείχθηκε ότι το pH αποτέλεσε τη σημαντικότερη παράμετρο, ενώ η μέγιστη προσροφητική ικανότητα ως προς τα χρωμικά επιτεύχθηκε στον HDTMA-ζεόλιθο (2.27 mg g^{-1}) και για $\text{pH}=4$. Αντιθέτως, η τροποποίηση του ζεολίθου μέσω της οργανικής ένωσης ODTMA-Br έδειξε να είναι πιο αποτελεσματική ως προς τη δέσμευση των ιωδιούχων (4.02 mg g^{-1}).

Ένα χρόνο αργότερα (2007), οι Campos and Buchler [124] μελέτησαν την ικανότητα δέσμευσης δειγμάτων φυσικού οργανικά τροποποιημένου ζεόλιθου (mordenite) ως προς τα χρωμικά ανιόντα. Ειδικότερα, εξέτασαν την απόδοση του τροποποιημένου ορυκτού χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές οργανικές ενώσεις, ήτοι την HDTMA- HSO_4 και την EHDDMA (ethylhexadecyldimethylammonium). Στα συμπεράσματα της εν λόγω μελέτης αναφέρεται ότι ο τροποποιημένος με HDTMA- HSO_4 ζεόλιθος επιδεικνύει υψηλότερα ποσοστά δέσμευσης του Cr(VI) (93%) σε σχέση με τον EHDDMA τροποποιημένο ζεόλιθο (67%), για αρχική συγκέντρωση χρωμικών 2.5 mg L^{-1} και ορυκτού 100 g L^{-1} .

Οι Ramos et al. (2008) [129], μελέτησαν την προσρόφηση των χρωμικών στο φυσικό οργανικά τροποποιημένο με HDTMA-Br ζεόλιθο (κλινοπτιλόλιθο) (SMZ) συναρτήσεως του pH και της θερμοκρασίας, κατά τη διεξαγωγή της διεργασίας ισόθερμης προσρόφησης. Καταρχάς, παρατήρησαν ότι η ειδική επιφάνεια καθώς και ο όγκος των πόρων του φυσικού ζεολίθου μειώνεται έπειτα από την οργανική του τροποποίηση,

λόγω της έμφραξης (pore blocking) αυτών από τα οργανικά μόρια. Αναφορικά με το pH, παρατήρησαν ότι όταν αυτό λαμβάνει την τιμή έξι (6) η προσροφητική ικανότητα του τροποποιημένου υλικού μεγιστοποιείται. Επίσης, μία επικείμενη αύξηση της θερμοκρασίας από 15°C σε 25°C συντελεί στη μείωση της απόδοσης του ορυκτού ως προς τη δέσμευση του Cr(VI) λόγω του εξόθερμου χαρακτήρα της εν λόγω αντίδρασης. Η ισόθερμη προσρόφησης του Cr(VI) έδειξε να περιγράφεται ικανοποιητικά από την εξίσωση του Langmuir, ενώ η μελέτη εκρόφησης του Cr(VI) από τον οργανο-ζεόλιθο έδειξε ότι η δέσμευση των χρωμικών σε αυτόν είναι μη αντιστρεπτή, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η δέσμευση των χρωμικών πραγματοποιείται μέσω χημειορόφησης. Τέλος, στην παρούσα εργασία διεξήχθη συγκριτική μελέτη της προσροφητικής ικανότητας δύο ακόμη προσροφητών, ήτοι του εμπορικού κοκκώδους ενεργού άνθρακα (commercial granular activated carbon) και του οργανικά τροποποιημένου μπεντονίτη (organobentonite) με την ίδια οργανική ένωση. Η τελική κατάταξη των τριών προσροφητών, έλαβε την ακόλουθη σειρά: ενεργός άνθρακας > οργανο-μπεντονίτης > οργανο-ζεόλιθος.

Οι Yusof et al. (2009) [125], μελέτησαν την ικανότητα προσρόφησης δύο ειδών ζεολίθων, ήτοι του εμπορικού και ενός συνθετικού από τέφρα φλοιών ρυζιού, έναντι των χρωμικών και των αρσενικών ανιόντων, οι οποίοι πρώτα υποβλήθηκαν σε οργανική τροποποίηση με την ένωση HDTMA-Br. Σε αντίθεση με τα μη τροποποιημένα δείγματα των ορυκτών, τα οποία δεν επέδειξαν ιδιαίτερη ικανότητα προσρόφησης, τα τροποποιημένα αμφότερα παρουσίασαν αξιόλογη δεσμευτική ικανότητα. Συγκριτικά μεταξύ του εμπορικού και του συνθετικού ζεολίθου, ο τελευταίος επέδειξε μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης και για τα δύο είδη ανιόντων, γεγονός που αποδόθηκε στο μικρότερο λόγο Si/Al. Το βέλτιστο pH δέσμευσης του Cr(VI) βρέθηκε να είναι το 3 (τρία) λόγω της κυριαρχίας των μονοσθενών ομάδων χρωμικών και αρσενικών, ενώ τα δεδομένα της ισόθερμης προσρόφησης περιγράφηκαν ικανοποιητικά από το μοντέλο της ισόθερμης του Langmuir. Τέλος, στην παρούσα μελέτη βρέθηκε ότι οι μέγιστες προσροφητικές ικανότητες των δύο δειγμάτων σημειώθηκαν έπειτα από προσθήκη τέτοιας ποσότητας HDTMA η οποία αντιστοιχεί στο 100% της CEC της επιφάνειας των προσροφητών. Το συμπέρασμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τους Haggerty and Bowman (1994) [130] αλλά εκφράζει μία άποψη η οποία έχει καταρριφθεί από πληθώρα ερευνητών, όπως αναφέρεται εκτενέστερα στην ανασκόπηση βιβλιογραφίας της παρούσας διατριβής, επειδή συνδέεται με τη δημιουργία οργανικής μονοστοιβάδας και όχι διπλοστοιβάδας που θεωρείται πλέον καταλληλότερη ως προς τη δέσμευση των χρωμικών.

Οι Hu and Luo (2010) [182], μελέτησαν την προσρόφηση των χρωμικών στον μπεντονίτη έπειτα από δύο διαφορετικά είδη οργανικής τροποποίησής του. Ειδικότερα, χρησιμοποιήθηκαν οι οργανικές ενώσεις aluminum hydroxypolycation and cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB ή HDTMA-Br), το ενδεχόμενο της εισχώρησης των οργανικών μορίων τους στον μπεντονίτη διερευνήθηκε με τρεις διαφορετικές μεθόδους. Δηλαδή, εξετάσθηκε η προσθήκη και των δύο ουσιών σε κάθε περίπτωση αλλά με διαφορετική σειρά και η ταυτόχρονη προσθήκη αυτών κατά τη διαδικασία τροποποίησης του μπεντονίτη. Ο χαρακτηρισμός των εν λόγω δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω διάφορων αναλυτικών μεθόδων, όπως XRD, FTIR, XPS και zeta-potential. Παρατηρήθηκε ότι στην περίπτωση τροποποίησης

του ορυκτού με προσθήκη μίγματος των δύο εξεταζόμενων ουσιών, έλαβε μέρος μεγαλύτερη διεύρυνση του ενδοστρωματικού διαστήματος (d-spacing). Τα πειραματικά αποτελέσματα δέσμησης των χρωμικών, αποκάλυψαν ότι η πιο αποτελεσματική μέθοδος εκ των τριών ήταν εκείνη όπου η ένωση aluminum hydroxypolycation προστίθεται πρωτύτερα από την CTMAB. Το βέλτιστο pH της διεργασίας βρέθηκε να αντιστοιχεί στην τιμή 6 (έξι) και η βέλτιστη θερμοκρασία οι 298⁰K ή οι 25⁰C. Η μελέτη της κινητικής της διεργασίας έδειξε ότι ο χρόνος προσέγγισης της ισορροπίας αντιστοιχεί σε περίπου 20 min, ενώ τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται επαρκώς από το μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξης. Τέλος, η μελέτη της ισόθερμης προσρόφησης βρέθηκε να υπακούει στο μοντέλο του Langmuir με τις αντίστοιχες ικανότητες προσρόφησης σε συνθήκες ισορροπίας να αντιστοιχούν σε 11.97, 6.541 και 9.09 mg g⁻¹, για την προσθήκη της aluminum hydroxypolycation πρώτα από την CTMAB, της CTMAB πριν της aluminum hydroxypolycation και για την ταυτόχρονη προσθήκη και των δύο οργανικών ενώσεων, αντίστοιχα.

Οι Zeng et al. (2010) [177], πραγματοποίησαν μελέτη της προσρόφησης του Cr(VI) σε δύο διαφορετικά είδη φυσικού ζεολίθου, ήτοι του Korea Pohang κλινοπτιλόλιθου και του Haruna χαβαζίτη, έπειτα από τροποποίησή τους με HDTMA-Br. Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων έγινε με τις μεθόδους XRD και FTIR. Μελετήθηκαν διάφορες παράμετροι με σκοπό τη βελτιστοποίησή τους, όπως ο χρόνος επαφής, η αρχική συγκέντρωση των χρωμικών, το pH του διαλύματος προσρόφησης, η ιοντική ισχύς και η επίδραση ανταγωνιστικών ανιόντων ως προς τα χρωμικά. Η προσέγγιση της ισορροπίας προσρόφησης βρέθηκε να αντιστοιχεί σε 120 min και για τα δύο είδη ζεολίθου, ενώ το μοντέλο δεύτερης τάξης έδειξε υψηλή ικανότητα περιγραφής των πειραματικών δεδομένων σε κάθε περίπτωση. Οι δε προσροφητικές χωρητικότητες των δύο δειγμάτων βρέθηκαν ισοδύναμες. Επίσης, η ιοντική ισχύς σημείωσε χαρακτηριστική αρνητική επίδραση στην προσρόφηση του Cr(VI). Τέλος, η παρουσία χλωρικών και νιτρικών ανιόντων, καθώς και κατιόντων του ασβεστίου και του μαγνησίου δεν λειτούργησε αρνητικά στην προσρόφηση των χρωμικών, ενώ αντίθετα η παρουσία θειικών, ανθρακικών και φωσφορικών ανιόντων βρέθηκε να έχει ισχυρή επίδραση στη διεργασία προσρόφησης του Cr(VI).

2.9. Απομάκρυνση Cr(VI) με φυσικά ορυκτά τροποποιημένα με Fe(II) και Fe⁰

2.9.1. Εισαγωγικά στοιχεία

Σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες ο σίδηρος μηδενικού σθένους (zero valent iron-ZVI ή Fe⁰), στη μορφή των μικρο ή νανο σωματιδίων, 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 [220-223]. Αναλυτικότερα, η παρούσα τεχνολογία έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς στην αναγωγή χλωριωμένων μεθανίων (chlorinated methanes) [224], αιθανίων (ethanes) [225], βενζενίων (benzenes), χλωριωμένου και πολυχλωριωμένου διφαινυλίου (chlorinated and polychlorinated

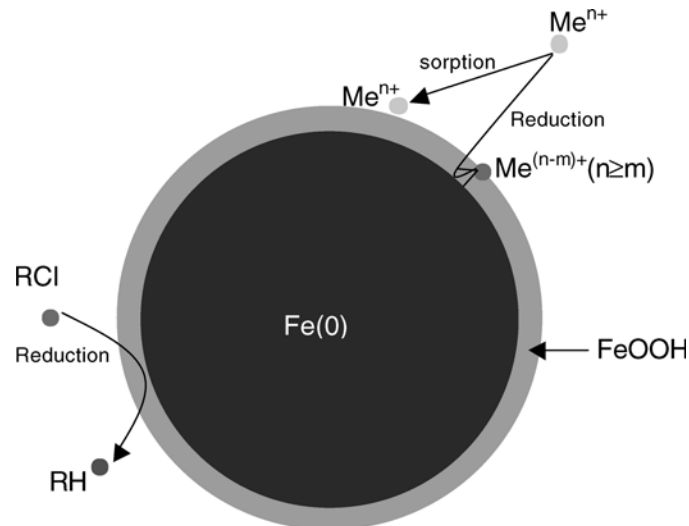
biphenyl) [226,227], νιτροβενζενίου¹⁴ (nitrobenzene) [228,229,230] και σε πληθώρα άλλων οργανικών ρυπαντών, όπως αναγράφονται στον Πίνακα 3.2. Η αναγωγή των αναφερθέντων ενώσεων αποσκοπεί στον μετασχηματισμό τους σε ηπιότερους και λιγότερο βλαβερούς για το περιβάλλον υδρογονάνθρακες.

Χάρη στο υποκολλοειδές τους μέγεθος (subcolloidal size) και στις μοναδικές μοριακές και/ή ατομικές τους δομές, πολλά νανοϋλικά (nanomaterials) έχει αποδειχθεί ότι κατέχουν εξαιρετικές 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 η σταθεροποίησή τους. Συνεπώς, το εξαιρετικά υψηλό κλάσμα επιφάνειας προς όγκο που κατέχουν, προσδίδει στην επιφάνειά τους εκπληκτική αποτελεσματικότητα [231]. Αναφέρεται μάλιστα ότι η εν λόγω αύξηση του κλάσματος αυτού έχει και κβαντομηχανικά αποτελέσματα¹⁵ [231,232].

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 τη γενικότερη αποκατάσταση του περιβάλλοντος [231,233].

¹⁴ Πρόκειται για οργανική ουσία με χημικό τύπο $C_6H_5NO_2$. Σε μικρές ποσότητες χρησιμοποιείται ως αρωματική ουσία και πρόσθετο αρωμάτων. Σε μεγάλες ποσότητες είναι τοξική.

¹⁵ Σχετικές πληροφορίες δίνει η θεωρία των 'quantum size effects', η οποία αναφέρει ότι η μείωση των διαστάσεων των σωματιδίων στην κλίμακα των νανόμετρων ($10^{-9}m$) δύναται να μεταβάλει την ενέργεια και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών. Επίσης, το 'quantum size effects' των νανοϋλικών έχει βρει πολλές σημαντικές εφαρμογές, όπως στην ηλεκτρονική, την αποθήκευση πληροφοριών και τους νανοαισθητήρες (nanosensors).



Σχήμα 2.4. 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 οξειδωσης του σιδήρου (π.χ. οξειδία/υδροξειδία του σιδήρου) και παρέχει θέσεις για σχηματισμό χημικών συμπλόκων (π.χ. χημική ρόφηση) [231].

Πίνακας 2.8.

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

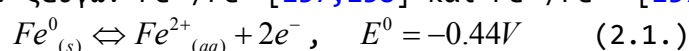
<p>1) Chlorinated methanes [224]</p> <ul style="list-style-type: none"> -Carbon tetrachloride (CCl_4) -Chloroform (CHCl_3) -Dichloromethane (CH_2Cl_2) -Chloromethane (CH_3Cl) <p>2) Chlorinated benzenes</p> <ul style="list-style-type: none"> -Hexachlorobenzene (C_6Cl_6) -Pentachlorobenzene (C_6HCl_5) -Tetrachlorobenzenes ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$) -Trichlorobenzenes ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$) -Dichlorobenzenes ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$) -Chlorobenzene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) <p>3) Nitrobenzene $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$</p> <p>4) Pesticides</p> <ul style="list-style-type: none"> -DDT ($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$) -Lindane ($\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$) <p>5) Organic dyes</p> <ul style="list-style-type: none"> -Orange II ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$) -Chrysoidine ($\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ClN}_4$) -Tropaeolin O ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}$) -Acid Orange 	<p>7) Trihalomethanes</p> <ul style="list-style-type: none"> -Bromoform (CHBr_3) -Dibromochloromethane (CHBr_2Cl) -Dichlorobromomethane (CHBrCl_2) <p>8) Chlorinated ethanes [225]</p> <ul style="list-style-type: none"> -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 <p>9) Chlorinated ethenes</p> <ul style="list-style-type: none"> -Tetrachloroethene (C_2Cl_4) -Trichloroethene (C_2HCl_3) -cis-Dichloroethene ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) -trans-Dichloroethene ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) -1,1-Dichloroethene ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) -Vinyl chloride ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) <p>10) Other polychlorinated hydrocarbons</p> <ul style="list-style-type: none"> -PCBs -Dioxins -Pentachlorophenol ($\text{C}_6\text{HCl}_5\text{O}$) <p>11) Other organic contaminants</p>
--	--

-Acid Red 6) Heavy metal ions -Mercury (Hg^{2+}) -Nickel (Ni^{2+}) -Silver (Ag^+) -Cadmium (Cd^{2+})	-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) Dechlorinating trichloroethylene [234] 15) Chlorinated phenols [235]
---	---

Πηγή: [226,228,233]

2.9.2. Προϋποθέσεις και τάση οξειδοαναγωγής $Fe^0/Cr(VI)$

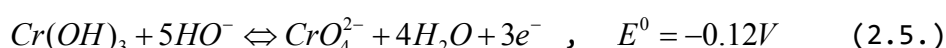
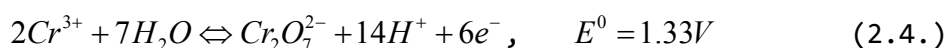
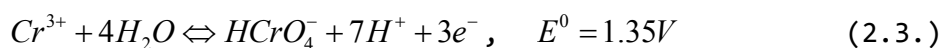
Τα μέταλλα στη μηδενική βαθμίδα σθένους τους (zero-valence-state), όπως ο μεταλλικός σίδηρος (Fe^0), δύνανται να χρησιμοποιηθούν ως δότες ηλεκτρονίων έτσι ώστε να ανάγουν άλλα μέταλλα, με την διαδικασία της οξειδοαναγωγής, σε καταστάσεις σθένους οι οποίες παρουσιάζουν μικρότερη διαλυτότητα στο νερό [52,236]. Ο μεταλλικός σίδηρος αποτελεί ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο, σύμφωνα με τα αρνητικά πρότυπα δυναμικά¹⁶ των ζευγών Fe^{2+}/Fe^0 [237,238] και Fe^{3+}/Fe^0 [237]:



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 οξειδωσης του σιδήρου από Fe^0 σε Fe^{2+} και κατά συνέπεια συμβάλλουν στην αναγωγή του $Cr(VI)$ [240,241]. 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 οξειδωση του σιδήρου με διαδικασίες διάβρωσης απ'τη μορφή Fe^0 στις μορφές Fe^{2+} και Fe^{3+} , δύο ή τρία αντιστοιχώς ηλεκτρόνια ελευθερώνονται από τον σίδηρο [242]. Άμεσο αποτέλεσμα παράλληλο με την οξειδωση 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+}) [243].

¹⁶ 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 [239(Ρακιντζής 1994)].

Οι μορφές $HCrO_4^-$ και $Cr_2O_7^{2-}$ του εξασθενούς χρωμίου, οι οποίες επικρατούν σε υδατικά διαλύματα με $pH < 6 \sim 6.5$ [9,125,84,244], συμπεριφέρονται ως ισχυρά οξειδωτικά μέσα [52]. Αντιθέτως, η μορφή CrO_4^{2-} εμφανίζεται σε $pH > 6 \sim 6.5$ και συμπεριφέρεται ως ήπιο οξειδωτικό μέσο [237]. Κατά συνέπεια, σε υψηλές τιμές pH η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές καθίσταται δύσκολη έως ελάχιστη. Τα άνωθι συμπεράσματα προκύπτουν από τα πρότυπα δυναμικά των αντίστοιχων οξειδοαναγωγικών συστημάτων [52,245,246]:



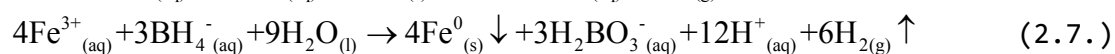
Η επίτευξη της αναγωγής του χρωμίου από εξασθενές Cr(VI) σε τρισθενές Cr(III) μπορεί να χαρακτηριστεί ως μία διαδικασία ευεργετική για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, από την άποψη ότι ένα πιο κινητικό και τοξικό είδος χρωμίου με μεγαλύτερη διαλυτότητα, μετατρέπεται σε μία άλλη μορφή λιγότερο ευκίνητη και τοξική με παράλληλη μικρότερη διαλυτότητα στο νερό. Η κινητικότητα (mobility) του εξασθενούς χρωμίου δεν περιορίζεται στο υδατικό περιβάλλον όπου τα ανιονικά του είδη παρουσιάζουν υψηλή διαλυτότητα αλλά σημειώνεται επίσης και στα εδάφη, κυρίως λόγω της ασθενούς ρόφησής του από την ανόργανη ύλη [52,247,248,249].

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

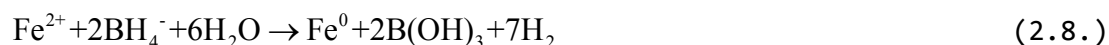
Στη βιβλιογραφία αναφέρονται δύο τρόποι δημιουργίας μεταλλικού σιδήρου μηδενικού σθένους ZVI (Fe^0), ο εμπορικός και ο εργαστηριακός. Στο εμπόριο είναι δυνατόν να κατασκευασθούν είτε κράματα με βάση τον ZVI (ZVI-based alloys) είτε αντιδραστήρια βαθμού ZVI (reagent grade ZVI). Τα κράματα με βάση τον ZVI προετοιμάζονται από υπολείμματα παραγωγής σιδήρου (scrap iron), από ελατό χυτοσίδηρο (ductile cast iron) ή από χάλυβα έπειτα από άλεση, κοσκίνιση και σκλήρυνση υπό συνθήκες οξείδωσης. Το υλικό που προκύπτει έχει συνήθως ένα εξωτερικό στρώμα οξειδίων του σιδήρου [241,250]. 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 [250]. 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 [52].

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) [251] ή

τριθενούς (Fe^{3+} -ferric) [252] σιδήρου σε Fe^0 σύμφωνα με τις ακόλουθες εξισώσεις:



Οι Lee et al. 2006 [253], αναφέρουν την εξίσωση της αναγωγής του Fe^{2+} ελάχιστα διαφοροποιημένη:



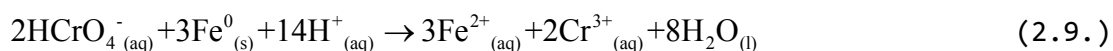
Ο σίδηρος Fe^0 που παράγεται από την προαναφερθείσα μέθοδο, έχει συνήθως διαστάσεις διαμέτρου κόκκων της τάξεως των μικρόμετρων (μZVI) ή των νανόμετρων (nZVI). Οι διαστάσεις της επιφάνειά του κυμαίνονται σε 20-40 m^2/g γεγονός που τον καθιστά 10-1000 φορές περισσότερο αποδοτικό και ενεργοποιημένο συγκριτικά με τον κοκκώδη ZVI [254]. 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 [255]. Στην περίπτωση όμως όπου ο ZVI έχει προετοιμαστεί παρουσία κάποιου μέσου-επιστρώματος (template), όπως κάποιου αργιλοπυριτικού ορυκτού (π.χ. ζεολίθος), 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. $\text{Cr}(\text{VI})$) και κατιόντα (π.χ. Pb^{2+} , Cd^{2+}) βαρέων μετάλλων που αυτό παρέχει [253,256]. 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 [253] ή με σχηματισμό πελλέτας (pellet) η οποία εκτός των άλλων βοηθά στη συντήρηση των επιθυμητών υδραυλικών ιδιοτήτων του υλικού [257].

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 $\text{Fe}(\text{II})$ και $\text{Fe}(\text{III})$ με την αιθάλη (carbon black) στους 600-800°C [255]. 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 $\text{Cr}(\text{III})$, φαίνεται ότι δεν ταυτίζεται με υψηλές αποδόσεις και επίσης είναι αξιοσημείωτα χρονοβόρα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι μία αναλογία moles Fe/Cr ($\text{C}-\text{Fe}^0$) ίση με 10:3 είναι ικανή να αναγάγει χρωμικά συγκέντρωσης μόλις 10 mg L^{-1} σε ένα διάστημα τριών ημερών!

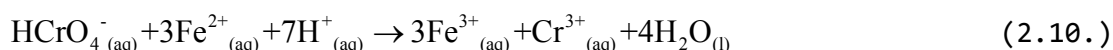
2.9.4. Ανάλυση μηχανισμού αναγωγής Cr(VI) με Fe⁰

Ο γενικός προτεινόμενος μηχανισμός για την απομάκρυνση των χρωμικών περιλαμβάνει τα εξής δύο γενικά στάδια: 1^{ov}) την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε τρισθενές Cr(III) και 2^{ov}) την επακόλουθη ιζηματοποίηση του Cr(III) και του Fe(III) με τη μορφή υδροξειδίων του καθενός ή μείγμα υδροξειδίων Cr(III)/Fe(III) αυτών [243,253,258-264]. Η ισχύς του προαναφερόμενου μηχανισμού έχει επικυρωθεί με διάφορες φασματοσκοπικές αναλύσεις, κυριότερες εκ των οποίων είναι οι ακόλουθες: XRD, SEM, XPS, XANES, EXAFS. Ως επί των πλείστων, ο ρυθμός της αναγωγής των χρωμικών είναι αρκετά γρήγορος [244,262,265] και ανάλογος με τη συγκέντρωση του Fe⁰ [265,266], ενώ παρουσιάζεται πιο αργός σε μεγαλύτερες τιμές του pH [244] αλλά και πιο ταχύς σε μικρότερες τιμές pH [242,267-269]. 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) [253]. Στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγουν και οι Yoon et al. 2011, οι οποίοι αναφέρουν ότι σε pH 5 η κινητική της αναγωγής των χρωμικών με Fe⁰ είχε μεγαλύτερη απόδοση σε σύγκριση με αντίστοιχη που πραγματοποιήθηκε στις ίδιες συνθήκες αλλά με μείωση του pH στην τιμή 4 [237]. Η αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης σε όξινα pH εξηγείται ως εξής: η αύξηση της διαθεσιμότητας των πρωτονίων, τα οποία λειτουργούν ως αποδέκτες ηλεκτρονίων, συνεπάγεται την αύξηση της μεταφοράς των ηλεκτρονίων εντός του μετάλλου. Το γεγονός αυτό με τη σειρά του έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού οξειδωσης του σιδήρου από Fe⁰ σε Fe²⁺ και Fe³⁺ αντίστοιχα και κατά συνέπεια και της αναγωγής του χρωμίου από Cr⁶⁺ σε Cr³⁺ [242]. Επίσης, το φαινόμενο της ελαττωμένης απομάκρυνσης χρωμικών σε χαμηλές τιμές pH, ή ακριβέστερα της μειωμένης αναγωγής του από εξασθενές σε τρισθενές, εξηγείται από τους Gheju et al. (2008) [52] και τους Djoudi et al. (2007) [270], 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 Fe⁰. 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 χρωμίου από ZVI-zeolite με KCl, 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) [253].

Σχετικά με την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με ZVI έχουν προταθεί αρκετοί επιμέρους μηχανισμοί-μονοπάτια. Ο πρώτος εξ'αυτών (ετερογενής ή άμεση αναγωγή του Cr⁶⁺), περιλαμβάνει την άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του ZVI στα χρωμικά, σύμφωνα με την εξίσωση [52,271-273]:

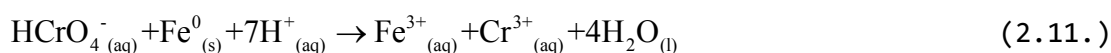


Ειδικότερα, τα βήματα που προτείνονται για αυτόν τον μηχανισμό είναι τα εξής [259,273-276]: (1) διάχυση του Cr(VI) από το υπόλοιπο διάλυμα στην επιφάνεια του ZVI δια μέσω του οριακού στρώματος του Nernst, (2) προσρόφηση του Cr(VI) πάνω στην επιφάνεια του ZVI η οποία ακόμη δεν έχει αντιδράσει, (3) αναγωγή 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 Cr⁶⁺), περιλαμβάνει την έμμεση αναγωγή του Cr⁶⁺ από τα κατιόντα σιδήρου Fe²⁺ τα οποία σχηματίστηκαν μέσω της εξίσωσης 3.9. Η εν λόγω διαδικασία περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση [52,271-273,277]:



Ο προαναφερόμενος μηχανισμός έχει ισχύ και στην περίπτωση όπου τα κατιόντα δισθενούς σιδήρου Fe²⁺ προκύπτουν από διάλυση του άλατος FeCl₂ σε νερό και όχι από τον ετερογενή μηχανισμό [278].

Η συνολική αντίδραση της άμεσης και έμμεσης αναγωγής του Cr(VI) από τον ZVI, περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση 3.11. [52]:



Οι Blowes et al. 1997 [262], 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 [277,279]:



Αρκετοί ερευνητές αναφέρουν και έναν τρίτο μηχανισμό-μονοπάτι έμμεσης αναγωγής του Cr(VI) με μοριακό [236,241,273,280] ή ατομικό ενεργό υδρογόνο [241,281] το οποίο εμφανίζεται ως προϊόν της διάβρωσης του σιδήρου:



Η τεχνολογία της αναγωγής διάφορων οξειδωτικών μέσων όπως τα χρωμικά, μέσω του ισχυρού αναγωγικού μέσου Fe⁰, πραγματοποιείται ευρύτατα στη βιβλιογραφία δίχως την παρουσία κάποιου πρόσθετου στερεού υλικού [265]. Εντούτοις, υπάρχει και η δυνατότητα της απλής συνδυαστικής προσθήκης ή ενσωμάτωσης στην εφαρμογή της παρούσας τεχνολογίας κάποιου κατάλληλου στερεού μέσου - επιστρώματος

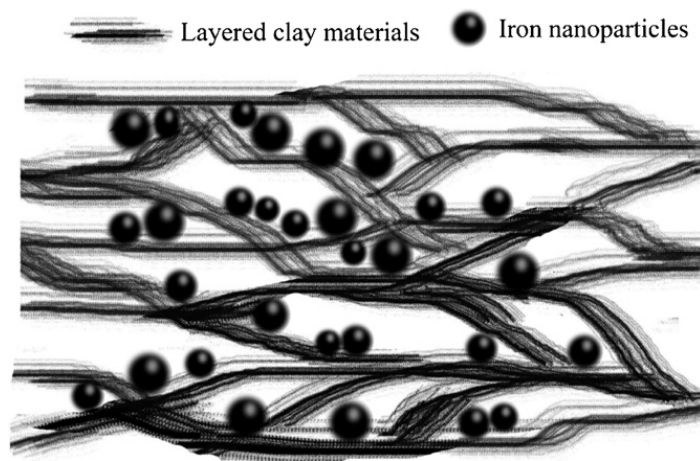
(template), όπως ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας (granular activated carbon) [282] και διάφορα φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως ο ζεόλιθος [253,256], ο παλυγοροκίτης-ατταπουλγίτης [283] και ο μπεντονίτης [284-286]. Στην περίπτωση όπου επιχειρείται απλή προσθήκη κάποιου πρόσθετου υλικού, υπό την προϋπόθεση ότι αυτό είναι κατάλληλο, δύναται να σημειωθεί ενίσχυση της δραστηριότητας του ZVI ως προς την αναγωγή των χρωμικών. Αυτό συμβαίνει διότι τέτοιου είδους υλικά χαρακτηρίζονται από επιφάνειες οι οποίες παρουσιάζουν υψηλή προσροφητικότητα για τα προϊόντα της αντίδρασης οξειδοαναγωγής, ήτοι για τα σχηματιζόμενα οξειδία του σιδήρου και του χρωμίου, τα οποία τείνουν να καταβυθίζονται προκαλώντας έμφραξη στην επιφάνεια κατάληξής τους. Κατά συνέπεια, με αυτόν τον τρόπο τα σωματίδια του ZVI προστατεύονται από μία επικείμενη έμφραξη και προφανώς μείωση της δραστηριότητας και αποτελεσματικότητάς τους [52]. Ο σκοπός της μεθόδου ενσωμάτωσης του πρόσθετου υλικού στη δράση του ZVI, είναι η επίτευξη αναγωγής του οξειδωτικού μέσου και ταυτόχρονης προσρόφησής του στην επιφάνεια του πρόσθετου στερεού υλικού [228,253]. Στην περίπτωση όπου το προαναφερόμενο υλικό είναι κάποιο φυσικό ορυκτό, όπως ο ζεόλιθος, τα οφέλη από την εφαρμογή αυτής της συνδυαστικής τεχνολογίας είναι ποικίλα. Καταρχάς, ο υπολογισμός της ικανότητας εναλλαγής κατιόντων (CEC)¹⁷ αλλά και η μέτρηση της επιφάνειας του ζεολίθου με τη μέθοδο BET¹⁸, πριν (φυσικός) και μετά τη μετατροπή του (Fe-loaded zeolite), αποδεικνύουν ότι εμφανίζονται ελάχιστες διαφορές. Άμεση ένδειξη αυτής της παρατήρησης είναι το ότι η μορφή σιδήρου (Fe^0) που εμφανίστηκε κατά κύριο λόγο στην επιφάνεια του ζεολίθου, δεν προκάλεσε σημαντική έμφραξη (block) ή καταστροφή της διόδου προς τα κανάλια και τους πόρους του ορυκτού (pore channel) ούτως ώστε να περιοριστεί η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, η οποία αποτελεί επίσης φυσική και θεμελιώδη ιδιότητα της οικογένειας των ζεολίθων. Η σπουδαιότητα και το μεγάλο πλεονέκτημα αυτής της συνδυαστικής τεχνολογίας είναι η ταυτόχρονη δράση των ZVI-zeolites σε ύδατα τα οποία περιέχουν εκτός από χρωμικά ανιόντα και οποιοδήποτε άλλο βαρύ μέταλλο¹⁹ το οποίο απαντάται στη φύση με τη μορφή κατιόντος. Ως καινοτόμος ιδέα, έχει προταθεί η εφαρμογή της συγκεκριμένης τεχνολογίας και σε ενεργά υδροπερατά φράγματα (permeable reactive barriers-PRBs), εμφανίζοντας εμφανή και αξιολογικά προτερήματα τα οποία περιγράφονται αναλυτικά στην παράγραφο 2.9.7. [253]. 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 θετικά και θεωρείται ιδανική στα ενεργά υδροπερατά φράγματα (PRBs), υπό συγκεκριμένη βέβαια αναλογία ορυκτού/ Fe^0 (w/w) με σκοπό την αποφυγή της έμφραξης [242]. Επίσης, ο ρόλος των φυσικών ορυκτών επεκτείνεται στην υλοποίηση μίας ακόμα συνδυαστικής εφαρμογής με ενισχυμένα

¹⁷ CEC= cation exchange capacity

¹⁸ BET= Brunauer, Emmett and Teller, 1938.

¹⁹ Τα σημαντικότερα βαρέα μέταλλα είναι ο Pb, Zn, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni [287]

πλεονεκτήματα ως προς την αποκατάσταση του περιβάλλοντος από ποικίλους ρυπαντές, οργανικούς ή ανόργανους. Ειδικότερα, σύμφωνα με σχετικές ερευνητικές μελέτες αναφέρεται η δυνατότητα του συνδυασμού της τεχνολογίας των οργανικά τροποποιημένων προσροφητών με αυτή του σιδήρου μηδενικού σθένους. Με αυτόν τον τρόπο, 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 [257,285,286]. Αναφέρεται επίσης ότι η παρουσία του προσροφητή και της οργανικής επιφανειοδραστικής ουσίας στην παρούσα συνδυαστική τεχνολογία, λειτουργεί βελτιωτικά στη δράση των σωματιδίων του σιδήρου λόγω μείωσης του μεγέθους τους, καθώς και της έκτασης των πιθανών συσσωματωμάτων μεταξύ τους [285,286]. Τέλος, οι Shi et al. (2011) [288] αναφέρουν ότι ο μπεντονίτης, σε ρόλο επιστρώματος, δύναται τόσο να σταθεροποιήσει και να διανείμει τα νανοσωματίδια Fe^0 όσο και να περιορίσει τη δημιουργία συσσωματωμάτων μεταξύ των νανοσωματιδίων, με αποτέλεσμα να αυξηθεί η δραστηρότητά τους. Αναφέρεται επίσης ότι τα ορυκτά με δυνατότητα διόγκωσης (swelling ορυκτά), όπως τα αργιλικά ορυκτά (π.χ. μπεντονίτης, βερμικουλίτης), σε αντίθεση με τα ορυκτά της οικογένειας των ζεολίθων, παρέχουν τη δυνατότητα της εισχώρησης και εγκλωβισμού των νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους εκτός από την επιφάνειά τους και στο εσωτερικό της δομής τους, ήτοι στον ενδοστρωματικό τους χώρο (intercalation) [285]. Στο Σχήμα 2.5. δίδεται μία σχηματική απεικόνιση της τμηματικής δομής των αργιλικών ορυκτών, έπειτα από τροποποίησή τους με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους [285].



Σχήμα 2.5. Σχηματική απεικόνιση της τμηματικής δομής των αργιλικών ορυκτών, έπειτα από τροποποίησή τους με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους [285].

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

Στην παράγραφο 3.8.4. 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) [289] 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 μολύβδου. Το νέο αυτό υλικό παρασκευάστηκε σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, πραγματοποιήθηκε τροποποίηση της επιφάνειάς του με κατιόντα 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 περιεχόμενο 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 ($\sim 52 mg L^{-1}$), 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 ζεολίθου αρχικής μορφής, 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 αξιολογής 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) [253] παρουσίασαν μία παρόμοια εργασία συνδυασμένης δράσης Fe^0 και ζεολίθου κοκκομετρίας τάξης mm, ως προς την ικανότητα δέσμευσης χρωμικών ανιόντων και κατιόντων καδμίου. Ο μηχανισμός δέσμευσης των κατιόντων καδμίου ήταν 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 νέο 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 ήταν 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^{-1} .

Οι Shi et al. (2011) [288], 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) [290] 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 δραστηκότητας 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

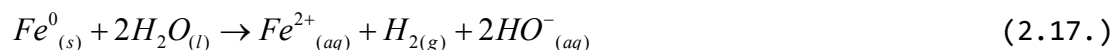
προεπεξεργασίας του ορυκτού με τα κατιόντα του αργιλίου, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο τις δυνατότητες των νανοσωματιδίων του σιδήρου μηδενικού σθένους μειώνοντας την έμφραξη της επιφάνειάς τους από καταβύθιση προϊόντων οξειδωσης.

2.9.6. 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 εξελίσσοντας την οξειδοαναγωγή σύμφωνα με την εξίσωση που ακολουθεί [52,243,266]:



Στην περίπτωση απουσίας οξυγόνου, δηλαδή αναερόβιων συνθηκών, με παράλληλη απουσία και οξειδωτικών μέσων, το νερό καθίσταται αποδέκτης ηλεκτρονίων υπό αλκαλικές ή ελαφρώς όξινες συνθήκες [291,292,238], 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 [293,294]:



Η αναερόβια διάβρωση του σιδήρου είναι αργή, ενώ η αερόβια διάβρωση (οξείδωση) είναι ταχύτερη υπό τον όρο ότι υπάρχει διαθέσιμο οξυγόνο O_2 [250].

2.9.7. Τεχνολογία PRBs (permeable reactive barriers)

Από τα μέσα της δεκαετίας του 1990, έμφαση δόθηκε από τους ερευνητές στην ανάπτυξη και εφαρμογή μεθόδων αναγωγής του Cr(VI) στην αρχική θέση παρουσίας του (in situ), χρησιμοποιώντας ενεργούς υδροπερατούς φραγμούς (permeable reactive barriers-PRBs). Η παρούσα τεχνολογία αποτελεί μια παθητική μέθοδο κατεργασίας υπόγειων υδάτων που έχουν ρυπανθεί από 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 δια μέσω 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 αναγωγή, αναγωγική καταβύθιση, προσρόφηση, καταβύθιση και ιοντοεναλλαγή [52,243,295,296]. 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 [250].

Η πρώτη δοκιμαστική πιλοτικής-κλίμακας μονάδα PRB η οποία αποτελείται από ένα μείγμα κοκκώδους ZVI, ακατέργαστης άμμου και εγχώριου πετρώματος (aquifer), τοποθετήθηκε τον Σεπτέμβριο του 1994 στην πόλη Ελίζαμπεθ της Νότιας Καλιφόρνια στην Αμερική. Σκοπός ήταν η αξιολόγηση της *in situ* αποκατάστασης ενός μείγματος ροής χρωμικών, τριχλωροαιθυλενίου (trichloroethylene-TCE)²⁰, διχλωροαιθυλενίου (cis-dichloroethylene)²¹ και χλωροαιθυλενίου (chloroethylene)²² [297-299,300]. Η προσπάθεια θεωρήθηκε επιτυχημένη και προέτρεψε την υλοποίηση μίας ευρείας κλίμακας μονάδας, η οποία τοποθετήθηκε τον Ιούνιο του 1996 και λειτούργησε επιτυχώς [301,302-304].

Παρ'όλα τα πλεονεκτήματα της τοποθέτησης ενεργών υδροπερατών φραγμών που παρουσιάστηκαν παραπάνω, εντούτοις η πρακτική εφαρμογή της παρούσας τεχνολογίας περιορίζεται λόγω διαφόρων αρνητικών παραγόντων. Καταρχάς, σημειώνεται ότι το κόστος που συνδέεται τόσο με την παρασκευή μεγάλων ποσοτήτων υλικού, που αντιστοιχούν σε αρκετούς τόνους, όσο και με την κατασκευή ενός φραγμού σε μεγάλα βάθη είναι αρκετά υψηλό [231]. Ένα επίσης αρνητικό σημείο των PRBs θεωρείται το ότι απευθύνονται αποκλειστικά στους ρυπογόνους παράγοντες που περιέχονται στα συγκεκριμένα ρεύματα των υδάτων, τα οποία ρέουν μέσω αυτών, και κατά συνέπεια δεν δύνανται να συμβάλουν στη γενικότερη απορρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα μίας ευρύτερης περιοχής [52]. Για τους ανωτέρω κυρίως λόγους, έχει προταθεί από τους ερευνητές η εφαρμογή της τεχνολογίας της διάχυσης νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους (nanoscale ZVI material) εντός συγκεκριμένων εδαφών κάτω από τα οποία εκτείνεται κάποιου είδους ρύπανση, η οποία πιθανότατα οφείλεται στην παρουσία μίας σχετικής εγκατάστασης [254]. Εντούτοις, ακόμα και αυτή η τελευταίως αναφερθείσα τεχνολογία δύναται να παρουσιάζει διάφορα προβλήματα, συμπεριλαμβανομένης της αυξημένης τάσης των νανοσωματιδίων του σιδήρου μηδενικού σθένους τόσο προς σχηματισμό συσσωματωμάτων, λόγω των εξαιρετικά μικρών διαστάσεών τους, όσο και της τάσης που εμφανίζουν προς μόνιμη προσκόλληση σε αιωρούμενα σωματίδια και ιζήματα [52,231,254].

²⁰ Ονομάζεται και τριχλωροαιθέριο και χρησιμοποιείται ως βιομηχανικός διαλύτης. Είναι μη-εύφλεκτο, τοξικό υγρό με τύπο $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ (C_2HCl_3). Έχει σημείο ζέσεως (σ.ζ.) τους $87,2^\circ\text{C}$ και γλυκερή οσμή.

²¹ Ονομάζεται και διχλωροαιθέριο (dichloroethene-DCE). Είναι εξαιρετικά εύφλεκτο, άχρωμο υγρό με τύπο $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$). Έχει σημείο ζέσεως (σ.ζ.) τους 32°C και οξεία οσμή.

²² Ονομάζεται και βινυλοχλωρίδιο ή χλωροαιθέριο (vinyl chloride). Πρόκειται για τοξικό αέριο με συντακτικό τύπο $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$). Έχει σημείο ζέσεως (σ.ζ.) τους $-13,4^\circ\text{C}$ και δυσάρεστη γλυκερή οσμή.

2.10. Απομάκρυνση Cr(VI) με φυσικά ορυκτά τροποποιημένα με κατιόντα μετάλλων

2.10.1. Εισαγωγικά στοιχεία

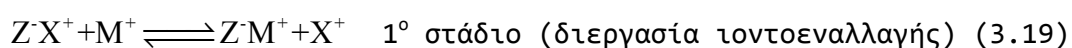
Όπως προαναφέρθηκε στην παράγραφο 2.8.1., τα φυσικά ορυκτά επιδεικνύουν εξαιρετικές ικανότητες ιοντοεναλλαγής με κατιόντα διαφόρων μετάλλων, όπως Pb^{2+} , Ag^+ , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} κ.ά., λόγω του αρνητικά φορτισμένου πλέγματος που διαθέτουν. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, παράλληλα με τη μέθοδο τροποποίησης των φυσικών ορυκτών με επιφανειοδραστικές τασιενεργές οργανικές ενώσεις, έχει επίσης μελετηθεί η πιθανότητα δέσμησης συγκεκριμένων ανιονικών ομάδων, όπως ιωδιούχων (I^-) [305,306], αρσενικών ($H_2AsO_4^-$) [307] και χρωμικών ($HCrO_4^-$ ή CrO_4^{2-}) [128,165], με χρήση ορισμένων κατιονικών μορφών των φυσικών ορυκτών. Ειδικότερα, έχουν μελετηθεί διάφορα είδη φυσικών ζεολίθων, δείγματα των οποίων έχουν υποστεί επεξεργασία με ένα ή περισσότερα κατιόντα μετάλλων και έχουν μεταβεί στις αντίστοιχες κατιονικές τους μορφές.

Ο Gradev (1987) [305] μελέτησε πρώτος το ενδεχόμενο δέσμησης των ανιόντων ραδιενεργού ιωδίου (I^-) με χρήση τεσσάρων διαφορετικών κατιονικών μορφών φυσικού ασβεστίου-νατρίου κλινοπτιλόλιθου, ήτοι μορφή αργύρου (Ag^+), θαλλίου (Tl^+), υδραργύρου (Hg^+) και μολύβδου (Pb^{2+}). Ακολούθησε ο Faghiihan με τρεις μελέτες του, αναφορικά με τη δέσμηση τριών ανιονικών ομάδων, ήτοι ιωδιούχα, αρσενικά και χρωμικά. Στην πρώτη εξ'αυτών (2002), χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά είδη ζεολίθων (κλινοπτιλόλιθο και νατρόλιθο), τα οποία τροποποιήθηκαν με 8 διαφορετικά κατιόντα ή κατιονικές ομάδες (NH_4^+ , Na^+ , Pb^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Tl^+ και Hg_2^{2+}) [306]. Από τη μελέτη αυτή, όπως και την προαναφερόμενη του Gradev, προέκυψε ότι οι μορφές του αργύρου και του μολύβδου επέδειξαν υψηλότερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση των ιωδιούχων, με την αντίστοιχη του αργύρου να υπερέχει. Εντούτοις, η μορφή του μολύβδου επέδειξε μεγαλύτερη σταθερότητα σε πειράματα εκρόφησης των ιωδιούχων, τόσο σε υδατικό διάλυμα όσο και σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου. Στη δεύτερη εργασία (2005), σχετικά με τη δέσμηση των αρσενικών, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα κλινοπτιλόλιθου από το Ιράν, τα οποία τροποποιήθηκαν με 3 διαφορετικά κατιόντα (Fe^{3+} , Pb^{2+} και Ag^+). Επίσης βρέθηκε ότι ο υψηλότερος ρυθμός προσρόφησης των αρσενικών, επιτυγχάνεται με τη μορφή Pb-κλινοπτιλόλιθου (Pb-exchanged form) [307]. Στην τρίτη σχετική εργασία των Faghiihan και Bowman (2005), πραγματοποιήθηκε εκτενής διερεύνηση της δέσμησης των χρωμικών από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικού κλινοπτιλόλιθου (New Mexico, USA) τροποποιημένου με 12 διαφορετικά κατιόντα (Pb^{2+} , Ag^+ , Ba^{2+} , Hg_2^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+} και Fe^{3+}) [128]. Σύμφωνα με τα ευρήματα και της παρούσης, οι μορφές του μολύβδου και του αργύρου επέδειξαν και στην περίπτωση των χρωμικών ανιόντων τις μεγαλύτερες προσροφητικές χωρητικότητες q_e , με τη μορφή του μολύβδου να υπερέχει (29.12 έναντι 21.32 mg g⁻¹). Τέλος, στο αντίστοιχο πείραμα εκρόφησης το οποίο πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα απιονισμένου ύδατος, βρέθηκαν παραπλήσια ποσοστά εκροφούμενων χρωμικών που αντιστοιχούν σε 5.79% για τη μορφή Pb^{2+} και 5.69% για τη μορφή Ag^+ .

2.10.2. Μηχανισμοί τροποποίησης φυσικών ορυκτών με κατιόντα μετάλλων και δέσμευσης χρωμικών ανιόντων

Η ολοκλήρωση της παρούσας τεχνολογίας αποτελείται από 2 στάδια. Πρώτον, την τροποποίηση των φυσικών ορυκτών με τα διάφορα κατιόντα μετάλλων που προαναφέρθηκαν, ώστε να δημιουργηθούν οι αντίστοιχες κατιονικές μορφές τους, και δεύτερον τη δέσμευση των χρωμικών ανιόντων από την υδατική φάση στην επιφάνεια των ορυκτών.

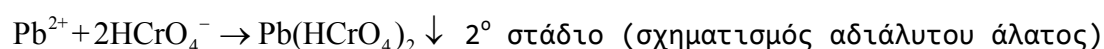
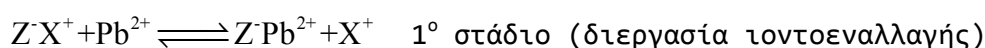
Ο μηχανισμός που λαμβάνει μέρος στο πρώτο στάδιο, είναι η απλή διεργασία της ιοντοεναλλαγής (Παράγραφος 3.2.), η οποία συμβαίνει μεταξύ των εναλλάξιμων κατιόντων της επιφάνειας και του πλέγματος των ορυκτών και των κατιόντων του διαλύματος τροποποίησης. Τα κατιόντα τροποποίησης καταλαμβάνουν τις κατάλληλες γι'αυτά εναλλάξιμες θέσεις του πλέγματος, ενώ τα αρχικά εναλλάξιμα ιόντα του ορυκτού απελευθερώνονται στο διάλυμα. Όταν η αντίστοιχη κατιονική μορφή του ορυκτού έρχεται σε επαφή με το διάλυμα στο οποίο περιέχονται τα προς δέσμευση ανιόντα ($K_2Cr_2O_7$, NaI κλπ.) (2^ο στάδιο), ξεκινά μία διαδικασία εκ νέου ανταλλαγής (re-exchange) των ιόντων τροποποίησης (π.χ. Pb^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Tl^+) με τα κατιόντα του διαλύματος (K^+ , Na^+ κλπ.). Κατά την έξοδό τους από τα κανάλια του ορυκτού, τα ιόντα τροποποίησης έρχονται σε επαφή με τα ανιόντα του διαλύματος ($HCrO_4^-$, I^-) και ακολούθως σχηματίζονται τα αντίστοιχα δυσδιάλυτα άλατα (π.χ. χρωμικός μόλυβδος, ιωδιούχος άργυρος κλπ.), τα οποία στη συνέχεια προσροφώνται (παγιδεύονται) ως ιζήματα στην επιφάνεια των ορυκτών. Εν τέλει, το δεύτερο στάδιο της δέσμευσης των ανιόντων του διαλύματος δύναται να χωριστεί σε επιπλέον δύο στάδια, τα εξής: Πρώτον, το σχηματισμό των αδιάλυτων αλάτων και δεύτερον, την τελική τους καθίζηση στον χρησιμοποιούμενο προσροφητή. Κατά συνέπεια, συμπεριλαμβανομένης και της αρχικής ιοντοεναλλαγής που λαμβάνει μέρος, προκύπτουν συνολικά 3 στάδια στα οποία ολοκληρώνεται ο μηχανισμός της εν λόγω τεχνολογίας. Οι πιθανές εξισώσεις που δύνανται να περιγράψουν τα δύο πρώτα στάδια, είναι οι εξής:



όπου, X^+ = εναλλάξιμα κατιόντα πλέγματος (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} κλπ.), M^+ = κατιόντα διαλύματος τροποποίησης (Pb^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Tl^+ κλπ.), Y^- = ανιόντα απομάκρυνσης ($HCrO_4^-$, I^- , $H_2AsO_4^-$ κλπ.) και Z^- = αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια ορυκτού. Η πρώτη εκ των αντιδράσεων αυτών χαρακτηρίζεται από την τιμή της σταθεράς ιοντοεναλλαγής, ενώ η δεύτερη από την τιμή του γινομένου διαλυτότητας του αντίστοιχου εν δυνάμει σχηματιζόμενου αδιάλυτου άλατος [305]. Αναφέρεται ειδικότερα, ότι η μικρή τιμή του γινομένου διαλυτότητας του αντίστοιχου σχηματιζόμενου άλατος αποτελεί την κινητήρια δύναμη ώστε να υπερνικηθεί το εμπόδιο των αναπτυσσόμενων δυνάμεων άπωσης μεταξύ των ανιόντων απομάκρυνσης ($HCrO_4^-$, I^-) και του αρνητικά φορτισμένου πλέγματος του ορυκτού [307]. Ο ανωτέρω προτεινόμενος μηχανισμός βρίσκεται σε συμφωνία με αντίστοιχα φαινόμενα προσρόφησης, μέσω

καταβύθισης, σε συνθετικούς ιοντοεναλλάκτες. Επίσης, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, ο σχηματισμός των σχηματιζόμενων ιζημάτων συμβαίνει μόνο στην επιφάνεια του ορυκτού, πιθανώς λόγω της επίδρασης του δυναμικού Donnan (ο ελεύθερος ηλεκτρολύτης απομακρύνεται πλήρως από τη φάση του προσροφητή ως αποτέλεσμα της ισοροπίας Donnan) και όχι λόγω της παρεμπόδισης της κίνησης των ηλεκτρονίων.

Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιείται ως κατιόν τροποποίησης ο μόλυβδος (Pb^{2+}) και ως ανιόν απομάκρυνσης το όξινο χρωμικό ανιόν ($HCrO_4^-$). Συνεπώς, κατ'αντιστοιχία, οι άνωθι εξισώσεις θα μετατραπούν ως εξής:



Η επιλογή του μολύβδου ως κατιόν τροποποίησης, έγινε εξ'αρχής με βάση το προαναφερόμενο κριτήριο της τιμής της σταθεράς διαλυτότητας K_{sp} των εν δυνάμει σχηματιζόμενων αλάτων. Ειδικότερα, σύμφωνα με σχετική μελέτη, η σταθερά K_{sp} του άλατος χρωμικού μολύβδου ισούται με 2.8×10^{-13} και μάλιστα είναι μικρότερη όλων των υπόλοιπων δυσδιάλυτων αλάτων που εξετάζονται (Πίνακας 2.8.) [128]. Κατά συνέπεια, το συγκεκριμένο άλας δύναται να προσδώσει στη δέσμευση των χρωμικών τη μεγαλύτερη σταθερότητα.

Πίνακας 2.9.

Σταθερές διαλυτότητας K_{sp} διάφορων χρωμικών δυσδιάλυτων αλάτων (ιζημάτων) [128]

Σχηματιζόμενο ίζημα	K_{sp}
$PbCrO_4$	2.8×10^{-13}
Ag_2CrO_4	1.1×10^{-12}
$BaCrO_4$	2.2×10^{-10}
Hg_2CrO_4	2.0×10^{-9}
$CuCrO_4$	3.6×10^{-6}
$SrCrO_4$	2.2×10^{-5}
$CaCrO_4$	7.1×10^{-4}
Na_2CrO_4	50g / 100g H_2O
K_2CrO_4	62.9g / 100g H_2O
$MgCrO_4$	Αρκετά διαλυτό
$NiCrO_4$	0.9g / 100g H_2O
$Fe_2(CrO_4)_3$	Διαλυτό

Προς επιπρόσθετη αξιολόγηση του είδους του σχηματιζόμενου ιζήματος, χρησιμοποιείται η εξίσωση των Rachinski and Lurie, τουλάχιστον για την περίπτωση των ιωδιούχων [305]:

$$q = q_0 - \frac{H}{c \times \frac{Z_0}{Z}}$$

όπου q και q_0 η γραμμομοριακή συγκέντρωση του όγκου του ιόντος ιωδίου (I^-) στο ίζημα και στο διάλυμα σε κατάσταση ισορροπίας, αντίστοιχα, c η χωρητικότητα του προσροφητή, H μία σταθερά που σχετίζεται με το γινόμενο διαλυτότητας του αντίστοιχου σχηματιζόμενου ιωδιούχου άλατος, Z και Z_0 η οξειδωτική βαθμίδα του ιόντος τροποποίησης και του ιόντος ιωδίου, αντίστοιχα.

2.10.3. Περιβαλλοντική συμβολή και δυνατότητες εφαρμογής της μεθόδου

Η παρούσα τεχνολογία βρίσκεται ακόμα σε πρώιμο στάδιο σχετικά με τη γενική περιβαλλοντική εφαρμογή της, κυρίως λόγω του ότι κάποια εκ των κατιόντων τροποποίησης που χρησιμοποιούνται στη διεργασία είναι επίσης τοξικά. Εντούτοις, μία πιθανώς ορθολογική αξιοποίησή της σχετίζεται με τη χρήση των φυσικών μη-τροποποιημένων ορυκτών σε εκροές βιομηχανικών υγρών αποβλήτων τα οποία ήδη περιέχουν κατιόντα βαρέων μετάλλων (1^ο στάδιο) και ακολούθως τοποθέτηση των πλέον κατιονικών μορφών αυτών σε εκροές ρευμάτων χρωμικών αποβλήτων (2^ο στάδιο) [128]. Στην εξέλιξη του δευτέρου σταδίου, ενδέχεται να παρουσιαστούν επιπλοκές μόνο στην περίπτωση όπου η ροή των εν λόγω βιομηχανικών αποβλήτων εμπεριέχει και οργανικές ενώσεις, οι οποίες δύναται να σχηματίσουν σύμπλοκα με τα χρωμικά ανιόντα και κατά συνέπεια να μειώσουν τη δεσμευτική χωρητικότητα και συνεισφορά των τροποποιημένων ορυκτών [308]. Τέλος, στην τελευταία αυτή περίπτωση, το προαναφερόμενο πρόβλημα εξαλείφεται υπό τον όρο ότι τα ανεπιθύμητα αυτά σύμπλοκα παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερά διαλυτότητας k_{sp} από τα αντίστοιχα χρωμικά άλατα [128].

2.11. Αξιολόγηση και σύγκριση τεχνολογιών

Οι τρεις τεχνολογίες απομάκρυνσης του Cr(VI), των οποίων η θεωρία και οι μηχανισμοί λειτουργίας προηγήθηκαν, παρουσιάζουν εκτός από τα δεδομένα πλεονεκτήματα και ορισμένα μειονεκτήματα, τα οποία οφείλουν να λαμβάνονται υπόψιν πριν την *in situ* ή *ex situ* εφαρμογή τους.

Τα μειονεκτήματα της τεχνολογίας απομάκρυνσης του Cr(VI) με χρήση φυσικών τροποποιημένων με οργανικές ενώσεις ορυκτών, μπορούν να συμπεριληφθούν στα εξής: 1) Τα φυσικά ορυκτά, έπειτα από την τροποποίησή τους, χάνουν ένα μεγάλο μέρος της ικανότητάς τους για ανταλλαγή κατιόντων (cation exchange capacity-CEC), λόγω πλήρωσης των εν λόγω θέσεων από την αντίστοιχη οργανική κατιονική επιφανειοδραστική ουσία, 2) τα προσροφημένα μόρια της οργανικής ουσίας, τα οποία σχηματίζουν διπλοστοιβάδα (patchy bilayer ή bilayer) ή όποιας άλλης μορφής μοντέλο διάταξης, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 2.8.3., παρέχοντας με αυτόν τον τρόπο θέσεις

ανταλλαγής ανιόντων, ενδέχεται να εκροφηθούν από την επιφάνεια του ζεολίθου [130] με ταυτόχρονη απελευθέρωση των χρωμικών μορίων [253].

Η τεχνολογία απορρύπανσης των υδάτων από το Cr(VI), μέσω φυσικών ορυκτών τροποποιημένων με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους, εμφανίζει επίσης σημαντικά και αξιοσημείωτα μειονεκτήματα, τα κυριότερα των οποίων περιγράφονται ακολούθως: 1) Το κόστος των αντιδραστηρίων που απαιτούνται για την παρασκευή τους, ανάλογα με την αντίστοιχη μέθοδο που ακολουθείται, είναι εξαιρετικό υψηλό. Το γεγονός αυτό γίνεται πιο έντονο στην περίπτωση του σχεδιασμού κατασκευής ενός PRB, όπου απαιτούνται αρκετές δεκάδες τόνοι υλικού. 2) Τα νανοσωματίδια Fe^0 (n-ZVI), παρ'όλη την αυξημένη δραστηριότητα που τους προσδίδει το εξαιρετικά μικρό τους μέγεθος σε σχέση με τα αντίστοιχα $micro-Fe^0$ (μ -ZVI), εμφανίζουν μία ισχυρή τάση να σχηματίζουν συσσωματώματα, τα οποία συντελούν στη μείωση της διαθέσιμης ενεργής τους επιφάνειας και κατά συνέπεια στη μείωση της δραστηριότητας και αποδοτικότητάς τους. Βελτιωτική ενέργεια προς αποφυγή του συγκεκριμένου προβλήματος, όπως αναφέρεται αναλυτικά στην παράγραφο 2.9.4., αποτελεί η προσθήκη ενός κατάλληλου μέσου-επιστρώματος, το οποίο λειτουργεί ευεργετικά στη δράση του n-ZVI, συμβάλλοντας τόσο στην ενίσχυση της δραστηριότητάς του όσο και στη σταθεροποίηση και διατήρηση της αρχικής του δομής. 3) Το κυριότερο όμως μειονέκτημα της παρούσας τεχνολογίας, το οποίο μάλιστα συνδέεται και με τη φύση του σιδήρου, αποτελεί η ισχυρή τάση του n-ZVI προς οξειδωσή του, κυρίως σε Fe^{2+} , σε συνθήκες παρουσίας ατμοσφαιρικού οξυγόνου και μάλιστα μέσα σε λίγες ώρες από τη στιγμή της παρασκευής του. Ενδέχεται να λάβουν μέρος ορισμένες βελτιωτικές ενέργειες, οι οποίες δύναται να συμβάλουν στη μείωση της έντασης του παρόντος προβλήματος και όχι στην εξάλειψή του, όπως περιγράφονται ακολούθως: 1) Ενσωμάτωση, ως μέσο-επίστρωμα, ενός φυσικού ορυκτού το οποίο να έχει τη δυνατότητα της διόγκωσης (swelling), όπως μπεντονίτης ή βερμικουλίτης. Με αυτόν τον τρόπο, τα νανοσωματίδια του Fe^0 εγκλωβίζονται στον ενδοστρωματικό χώρο των φύλλων των ορυκτών, γεγονός που κατά συνέπεια δρα προστατευτικά ως προς τη διατήρηση της μηδενικής οξειδωτικής τους βαθμίδας. 2) Ακόμα και στην προαναφερθείσα περίπτωση, οι διαδοχικές εκπλύσεις του n-ZVI, κατά τη στιγμή της παρασκευής του, με αιθανόλη υψηλής καθαρότητας (99%), λειτουργεί ως ένας επιπλέον προστατευτικός παράγοντας από την οξειδωσή του [283]. 3) Τέλος, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [285], η συνεργιστική δράση των τεχνολογιών της τροποποίησης φυσικών ορυκτών μέσω οργανικών ενώσεων και n-ZVI, δύναται να βελτιώσει αισθητά τη δράση των νανοσωματιδίων Fe^0 , λόγω μείωσης των συσσωματωμάτων που τείνουν να δημιουργήσουν και αύξησης του βαθμού διανομής τους στην επιφάνεια του ορυκτού.

Η απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων με χρήση ορυκτών τροποποιημένων με κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} , αποτελεί μία ιδιαίτερος εξειδικευμένη τεχνολογία, η οποία προϋποθέτει χρήση ενός τοξικού μετάλλου με τελικό σκοπό τη δέσμευση ενός επίσης τοξικού ρυπαντή. Το γεγονός αυτό, αν και καθιστά την παρούσα μέθοδο ιδανική σε περίπτωση διαχείρισης διαδοχικών ρευμάτων αποβλήτων, τα οποία περιέχουν τους αντίστοιχους ρυπαντές που προαναφέρθηκαν, εντούτοις λειτουργεί περιοριστικά ως προς την ευρύτερη εφαρμογή της για την εξυγίανση του υδροφόρου ορίζοντα.

3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

3.1. Προσρόφηση

Στη Χημική Μηχανική, η προσρόφηση θεωρείται μέθοδος διαχωρισμού συγκεκριμένων συστατικών μίας φάσης ρευστού, μέσω μεταφοράς τους στην επιφάνεια ενός στερεού προσροφητικού μέσου. Γενικότερα, ο όρος προσρόφηση περιγράφει τη συγκράτηση αερίων ή υγρών συστατικών μιγμάτων από την επιφάνεια ή/και την εσωτερική επιφάνεια στερεών με πόρους [309]. Η διεργασία της προσρόφησης ενισχύεται από ενεργές θέσεις ή ενεργά κέντρα που περιέχονται στις επιφάνειες των προσροφητών, οι οποίες σε κάθε περίπτωση είναι μη λείες και αποτελούνται από κοιλάδες και κορυφές. Η ανωμαλία δε αυτή των επιφανειών, τις καθιστά επιδεκτικές σε υπολειπόμενα πεδία δυνάμεων και επαγωγικά πραγματοποιείται προσέλκυση ατόμων αερίου ή υγρού της γύρω περιοχής [310]. Η προσρόφηση κατηγοριοποιείται σε τρεις κατηγορίες, ήτοι φυσική, χημειορόφηση και ηλεκτροστατική, αναλόγως του είδους των δεσμών που λαμβάνουν χώρα [311].

Στη φυσική προσρόφηση, οι δυνάμεις με τις οποίες συγκρατούνται τα μόρια του ρευστού στη στερεά επιφάνεια του προσροφητή, είναι σχετικά ασθενείς. Στη βιβλιογραφία οι εν λόγω δυνάμεις χαρακτηρίζονται ως ελκτικές Van der Waals και ηλεκτροστατικής φύσεως [312]. Οι πρώτες συνδέονται με κάθε μορφής φυσικής προσρόφησης, ενώ οι δεύτερες αξιολογούνται στην περίπτωση των προσροφητών με ιοντική δομή (π.χ. ζεόλιθος). Λόγω των ασθενών δυνάμεων της φυσικής προσρόφησης, επικρατούν μικρές ενεργειακές απαιτήσεις (ενέργεια ενεργοποίησης ~ 1 kcal/g-mol) και κατά συνέπεια η ισορροπία που επιτυγχάνεται είναι ταχεία και αναστρέψιμη. Η φυσική προσρόφηση θεωρείται αρκετά ισχυρή ώστε να συγκεντρώσει αποτελεσματικά τα μόρια μιας ουσίας κοντά και επί της στερεάς επιφάνειας, αυξάνει ανάλογα με την έκταση αυτής, μπορεί να είναι μονοστρωματική ή πολυστρωματική, ενώ δεν εξαρτάται από την παρουσία ανωμαλιών στην επιφάνεια του στερεού. Τέλος, η φυσική προσρόφηση είναι εξώθερμη διαδικασία με ποσά έκλυσης θερμότητας τάξεως αντίστοιχης με τη θερμότητα συμπύκνωσης ($\sim 0.5-5$ kcal g-mol⁻¹) και μειώνεται σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας [310].

Στην περίπτωση όπου λαμβάνει χώρα η χημική προσρόφηση ή χημειορόφηση²³, μεταξύ των προσροφούμενων μορίων της ουσίας και της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου αναπτύσσονται δυνάμεις πολύ ισχυρότερες από εκείνες της φυσικής προσρόφησης. Ειδικότερα, σημειώνεται ανταλλαγή ηλεκτρονίων και δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ των μορίων των δύο φάσεων. Σύμφωνα με τον Langmuir (1916), τα χημειοροφημένα μόρια συγκρατούνται πάνω στη στερεά επιφάνεια με δυνάμεις σθένους αντίστοιχες με εκείνες που συγκρατούν τα άτομα εντός των μορίων. Η άποψη αυτή ενισχύεται, με το γεγονός ότι κατά την διεξαγωγή της χημειορόφησης εκλύονται μεγάλα ποσά θερμότητας τα οποία είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτά των χημικών αντιδράσεων

²³ Τον όρο «χημειορόφηση» πρότεινε ο Taylor το 1931, για να περιγράψει τον τρόπο σύνδεσης και συγκράτησης των μορίων των αερίων πάνω σε στερεές επιφάνειες, μέσω ισχυρών δεσμών σθένους [313].

(5-100 kcal g-mol⁻¹) [314]. Σε αντίθεση με τη φυσική προσρόφηση που είναι αντιστρεπτή, πιθανώς πολυστρωματική και μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, η χημειορόφηση αποτελεί μη αντιστρεπτή μονοστρωματική διεργασία και επιδεικνύει μεγαλύτερη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες [310,312,315]. Ο κύριος λόγος όπου η χημειορόφηση περιορίζεται στο σχηματισμό μονομοριακού στρώματος, είναι το ότι οι δυνάμεις σθένους με τις οποίες τα ροφημένα μόρια μίας ουσίας συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή εξασθενούν ραγδαία σε συνάρτηση με την απόσταση και γίνονται αμελητέες όταν αυτή ξεπεράσει τις αποστάσεις των συνηθισμένων δεσμών, γεγονός που καθιστά και τη χημειορόφηση αδύνατη [310]. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται δύο είδη χημειορόφησης: 1) η ενεργοποιημένη χημειορόφηση και 2) η μη-ενεργοποιημένη. Στην ενεργοποιημένη χημειορόφηση ο βαθμός ρόφησης μεταβάλλεται συναρτήσει της θερμοκρασίας σύμφωνα με μία συγκεκριμένη τιμή ενέργειας ενεργοποίησης στην εξίσωση του Arrhenius. Ο όρος μη-ενεργοποιημένη χημειορόφηση, χρησιμοποιείται για τα συστήματα εκείνα στα οποία η χημειορόφηση εξελίσσεται με ταχύ ρυθμό, υποδηλώνοντας ότι η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης τείνει στο μηδέν. Σε χαμηλές θερμοκρασίας φαίνεται να ευνοείται η μη-ενεργοποιημένη προσρόφηση, λόγω της ταχύτητας της ρόφησης. Αντίθετα, σε υψηλές θερμοκρασίας ο ρυθμός ρόφησης είναι σχετικά αργός και εξαρτώμενος από αυτήν, οπότε το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως ενεργοποιημένη χημειορόφηση.

Στην περίπτωση όπου τα προσροφητικά μέσα διαθέτουν ιοντική δομή, όπως είναι ο ζεόλιθος, τότε αναπτύσσουν ηλεκτρικό πεδίο στην περιοχή της επιφάνειάς τους και η ρόφηση των μορίων μίας ουσίας σε αυτά πραγματοποιείται μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων και το φαινόμενο ονομάζεται ηλεκτροστατική προσρόφηση. Η εν λόγω διεργασία ολοκληρώνεται μέσω των έλξεων μεταξύ αντίθετων φορτίων Coulomb και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ σημειακού φορτίου και διπόλου [311].

Υπάρχει το ενδεχόμενο σε ένα σύστημα προσρόφησης, η προσρόφηση των μορίων μίας ουσίας να οφείλεται τόσο στη φυσική όσο και στη χημική μορφή προσρόφησης. Στην πλειοψηφία όμως των συστημάτων η φυσική προσρόφηση κυριαρχεί [316]. Στον πίνακα 3.1. επιχειρείται μία συγκριτική ανάλυση μεταξύ της φυσικής και της χημικής προσρόφησης, μέσω της συμπεριφοράς που παρουσιάζουν σε διάφορες σημαντικές παραμέτρους.

Η διαμόρφωση και η δομή του πορώδους αποτελεί τη σημαντικότερη ιδιότητα του προσροφητή. Καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση της προσρόφησης και την καταλληλότητα της εφαρμογής του. Η γρήγορη κινητική και η υψηλή προσροφητική ικανότητα, θεωρούνται σημαντικά στοιχεία που οφείλει να παρέχει ένα προσροφητικό υλικό υψηλών προδιαγραφών. Επομένως, ένα υλικό πρέπει να διαθέτει μεγάλο μικροπορώδη όγκο και σημαντικό δίκτυο πόρων, ώστε να ευνοείται η μεταφορά των ροφούμενων μορίων στο εσωτερικό του [316,317]. Σε προσροφητικά υλικά όπως είναι τα φυσικά ορυκτά (π.χ. ζεόλιθος), η διεξαγωγή της προσρόφησης καθορίζεται κυρίως από τους μικρόπορους και τους μεσόπορους, ενώ οι μακρόποροι λειτουργούν ως «οδική αρτηρία» προς τα σημεία προσρόφησης του μέσου [316].

Η κατανομή του μεγέθους των πόρων, το σχήμα τους, η επιφάνεια (εκφράζεται ως ειδική επιφάνεια σε m^2g^{-1}), η μηχανική αντοχή και η πυκνότητά τους, αποτελούν τις κυριότερες ιδιότητες ενός σωματιδίου που καθορίζουν τη συμπεριφορά ενός προσροφητικού μέσου σε μία διεργασία προσρόφησης. Στην πειραματική διαδικασία της παρούσας μελέτης το σχήμα των σωματιδίων των προσροφητικών μέσων θεωρείται σφαιρικό (τιμές σφαιρικότητας= 0.65-0.95) [316].

Πίνακας 3.1.

Συγκριτική ανάλυση φυσικής και χημικής προσρόφησης [310,311,312]

Παράμετροι	Φυσική προσρόφηση	Χημειορόφηση
Προσροφητικό μέσο	Όλα τα στερεά	Συγκεκριμένα στερεά
Προσροφούμενη ουσία	Όλα τα ρευστά υπό της κρίσιμης θερμοκρασίας	Ορισμένα ρευστά χημικώς ενεργά
Θερμοκρασιακό εύρος	Χαμηλές θερμοκρασίες	Γενικά υψηλές θερμοκρασίες χωρίς ιδιαίτερο περιορισμό. Εξαρτάται από το ροφούμενο μόριο.
Θερμότητα προσρόφησης	Χαμηλή ($\approx \Delta H_{\text{συμπ.}}$)	Υψηλή. Είναι της τάξης της θερμότητας αντίδρασης.
Κάλυψη επιφάνειας	Πολυστρωματική	Μονομοριακή
Κινητική (ρυθμός)	Ταχεία	Μη-ενεργοποιημένη: Ταχεία Ενεργοποιημένη: Σχετικά αργή
Ενέργεια ενεργοποίησης	Χαμηλή	Μη-ενεργοποιημένη: χαμηλή Ενεργοποιημένη: υψηλή
Αντιστρεψιμότητα	Εξαιρετικά αντιστρεπτή	Συχνά μη-αντιστρεπτή
Ενθαλπία	Συνήθως $\sim 5-40 \text{ kJ mol}^{-1}$. Εξαρτάται από την πολικότητα και τη μοριακή μάζα.	Εξαρτάται από την ισχύ του ιοντικού δεσμού. Συνήθως $\sim 40-800 \text{ kJ mol}^{-1}$.
Χρησιμότητα	Προσδιορισμός της επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων	Προσδιορισμός της επιφάνειας των ενεργών κέντρων και τη διευκρίνιση των μηχανισμών κινητικής.

Πίνακας 3.2.

Διαχωρισμός (κατά IUPAC) των πόρων ενός προσροφητή σύμφωνα με το μέγεθός τους [311,318]

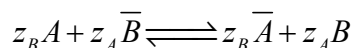
Χαρακτηρισμός	Διάμετρος πόρων $d(\text{nm})$
Μακρόποροι (macropores)	$d > 50$
Μεσόποροι (mesopores)	$2 \leq d \leq 50$
Μικρόποροι (micropores)	$d < 2$
Έξτρα-μικρόποροι (super micropores)	$0.7 \leq d_0^a \leq 2$
Υπερμικρόποροι (ultra micropores)	$d < 0.7$

όπου d_0^a το πλάτος των πόρων τύπου σχισμής (slit-type pores) ή η διάμετρος των πόρων κυλινδρικού τύπου (cylindrical pores).

3.2. Ιοντοεναλλαγή

Ιοντοεναλλαγή ονομάζεται η φυσικοχημική διεργασία, μέσω της οποίας τα ιόντα του διαλύματος (υγρή φάση) μεταφέρονται στη στερεά φάση ενός ηλεκτρολύτη, ο οποίος έχει την ιδιότητα να απελευθερώνει ιόντα διαφορετικού τύπου αλλά του ίδιου φορτίου. Ειδικότερα, λαμβάνει μέρος μία εναλλαγή μεταξύ των ιόντων του διαλύματος με τα αντίστοιχα της στερεάς φάσης, δηλαδή του προσροφητικού μέσου. Για να

πραγματοποιηθεί η παρούσα διεργασία, απαιτείται από το υλικό που βρίσκεται στη στερεά φάση να έχει τη δυνατότητα, λόγω των ιδιοτήτων της δομής του, να ανταλλάσσει ιόντα, στοιχειομετρικά. Αυτού του είδους τα προσροφητικά υλικά καλούνται ιοντοεναλλάκτες. Τα λειτουργικά πολυμερή (functional polymers), οι ιοντοεναλλακτικές ρητίνες (chelating resins) και τα φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά, αποτελούν τους ευρύτερα γνωστούς ιοντοεναλλάκτες [319]. Η ιοντοεναλλαγή αποτελεί αντιστρεπτή, μη χημική διεργασία, η οποία περιλαμβάνει χημικά ισοδύναμες ποσότητες. Η εξίσωση που περιγράφει τη γενική ισορροπία εναλλαγής πλήρως ιοντισμένων συστημάτων, είναι η εξής [320]:

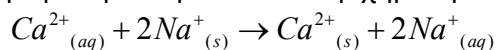


όπου οι άνω μπάρες υποδεικνύουν τα ιοντικά είδη στη φάση του ιοντοεναλλάκτη και τα z_A , z_B , αντιστοιχούν στα σθένη των ιόντων A και B.

Ο χαρακτηρισμός της ιοντοεναλλαγής ως μη χημικής διεργασίας, μπορεί να πιστοποιηθεί και από την εξαιρετικά χαμηλή εκλυόμενη θερμότητα κατά τη διεξαγωγή της ($< 2 \text{ kcal mol}^{-1}$) [321].

Προϋπόθεση πραγματοποίησης της ιοντοεναλλαγής, αποτελεί η μεγαλύτερη προδιάθεση των ιόντων του διαλύματος για ρόφηση και επίσης η εντονότερη συγκράτησή τους από το μοριακό συγκρότημα του ιοντοεναλλάκτη σε σχέση με τα υπόλοιπα ιόντα του [89]. Τα εν δυνάμει εναλλασσόμενα ιόντα του ιοντοεναλλάκτη, ανεξαρτήτως του είδους φορτίου τους (θετικού ή αρνητικού), λειτουργούν αρχικά ως εξισορροπητές του αντίθετου ως προς αυτά φορτίου που τον χαρακτηρίζει. Για αυτόν τον λόγο, ονομάζονται ιόντα αντιστάθμισης (counter ions) [311,321]. Υπάρχει η δυνατότητα της αύξησης της περιεκτικότητας των ιόντων αντιστάθμισης, στην περίπτωση όπου ο ιοντοεναλλάκτης έλθει σε διαρκή επαφή με κάποιον διαλύτη. Τότε, τα μόρια του διαλύτη δύνανται να εισχωρήσουν στο εσωτερικό του στερεού και να προκαλέσουν διόγκωσή του (swelling) σε βαθμό εξαρτώμενο από το είδος των ιόντων αντιστάθμισης (counterions). Τα ροφημένα μόρια του ηλεκτρολύτη συνοδεύονται από ένα ισοδύναμο ποσό νέων ιόντων αντιστάθμισης, τα οποία καλούνται co-ions [311].

Η ιοντοεναλλαγή χρησιμοποιείται ευρέως και θεωρείται μία εκ των βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών διαχείρισης των υδάτων και των υγρών αποβλήτων κατά την έξοδό τους από κάθε είδους συστήματα βιομηχανικής δραστηριότητας (end-of-pipe technique), αντικαθιστώντας τους επικίνδυνους ιοντικούς μολυντές με άλλες ιοντικές ουσίες μη (ή λιγότερο) ρυπογόνες για το περιβάλλον. Σε κάθε περίπτωση, για την επιτυχή εξέλιξη της διαδικασίας, τα δύο είδη ιόντων ή ιοντικών ενώσεων που εναλλάσσονται, πρέπει να έχουν ίδιου τύπου ηλεκτρικό φορτίο (θετικό ή αρνητικό) [311]. Η πιο απλή εφαρμογή της ιοντοεναλλαγής θεωρείται η αποσκλήρυνση του νερού (water softening), η οποία σκοπεύει στη μείωση του περιεχόμενου ασβεστίου και μαγνησίου και μπορεί να περιγραφεί με την ακόλουθη χημική εξίσωση:



Ωστόσο, η πλέον σημαντική εφαρμογή της, είναι η απομάκρυνση των βαρέων τοξικών μετάλλων από τα ύδατα, προς βελτίωση της ποιότητάς τους.

Ως φαινόμενο, η ιοντοεναλλαγή, έχει κοινά στοιχεία με τη προσρόφηση (ρόφηση) από την άποψη του ότι αποτελούν διεργασίες διάχυσης, στις οποίες τελικά πραγματοποιείται δέσμευση μίας ουσίας από μία στερεά φάση. Εντούτοις, η χαρακτηριστική τους διαφορά έγκειται στο ότι η ιοντοεναλλαγή αποτελεί στοιχειομετρική διαδικασία, γεγονός που δεν ισχύει και για την προσρόφηση. Ειδικότερα, ενώ στην ιοντοεναλλαγή λαμβάνει μέρος αντικατάσταση ενός ιόντος με αντίστοιχο όμοιου φορτίου και σθένους (π.χ. μονοσθενές με μονοσθενές ή δισθενές με δισθενές), στην προσρόφηση δεν πραγματοποιείται όμοια αντικατάσταση του ροφημένου μορίου [321]. Επίσης, στην προσρόφηση υπάρχει η δυνατότητα της δέσμευσης και ενός ηλεκτρικά ουδέτερου μορίου [322]. Επίσης, η ιοντοεναλλαγή εξελίσσεται γρήγορα, εφόσον ελέγχεται από τη διάχυση, και αποτελεί προσρόφηση ηλεκτροστατικής φύσεως [323]. Συμπερασματικά, λόγω του ότι οι συνθήκες διεξαγωγής μίας διεργασίας ιοντοεναλλαγής θέτουν περιορισμούς σε σχέση με τις αντίστοιχες τις προσρόφησης, η ιοντοεναλλαγή θεωρείται ευρέως στη βιβλιογραφία ως ειδική περίπτωση προσρόφησης.

3.3. Κοκκομετρική ανάλυση ορυκτών

Η κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων αξιολογείται ως μία αρκετά σημαντική διαδικασία για την περαιτέρω εξέλιξη του πειραματικού μέρους, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 2.9.1., και στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται μέσω ειδικής συσκευής κοσκίνισης που απεικονίζεται στο Σχήμα 3.1.

Η κοσκίνιση αποτελεί μέθοδο διαχωρισμού των σωματιδίων λόγω της διαφοράς μεγέθους τους. Χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία προς διαχωρισμό διάφορων στερεών. Η πιο απλή περίπτωση κοσκίνισης περιλαμβάνει τη χρήση ενός μόνο απλού κόσκινου, το οποίο πραγματοποιεί διαχωρισμό σε δύο κλάσματα, ανάλογα με το μέγεθος των οπών του. Ειδικότερα, τα υπομεγέθη σωματίδια των οπών περνούν μέσα από την επιφάνεια κοσκίνισης, ενώ τα υπερμεγέθη παραμένουν πάνω σε αυτή. Το αρνητικό μίας τέτοιου είδους απλής κοκκομετρικής ανάλυσης, είναι το γεγονός ότι οι πληροφορίες μας σχετικά με το όριο του μεγέθους των πόρων περιορίζονται στο άνω και κάτω κλάσμα, ενώ ουδεμία πληροφορία μας παρέχεται για τα ενδιάμεσα μεγέθη. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, η κοσκίνιση πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας μία σειρά κόσκινων διαφορετικού μεγέθους (πολυβάθμια κοσκίνιση), ανάλογα με τις απαιτήσεις της αντίστοιχης διεργασίας. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η κοσκίνιση εξελίσσεται με την παρουσία υγρού (νερού), υπό μορφή αιωρήματος, όμως συνήθως το στερεό υλικό τροφοδοσίας βρίσκεται σε ξηρή μορφή. Τα συνήθη υλικά κατασκευής ενός βιομηχανικού κόσκινου, είναι ο χάλυβας, ανοξείδωτος και μη, το πλαστικό και το μετάξι. Ως προς τη μορφή τους, έχουμε κόσκινα με πλέγμα, με ράβδους, με πλάκες διάτρητες ή με σχισμές και με σύρματα σφηνοειδούς διατομής. Τα πρότυπα κόσκινα έχουν μέγεθος που κυμαίνεται από 4 in έως 40 mesh. Στο εμπόριο διατίθενται μεταλλικά πλέγματα με οπές διαμέτρου 1 μm. Η χρησιμοποίηση κόσκινων με οπές

μικρότερων των 150 mesh δεν συνηθίζεται, καθότι υπάρχουν εναλλακτικές μέθοδοι διαχωρισμού, οι οποίες σε αυτή την τάξη των μεγεθών αποδεικνύονται εμφανώς πιο οικονομικές [324,325].



Σχήμα 3.1. Συσκευή κοσκίνησης της Retsch που χρησιμοποιήθηκε στην κοκκομετρική ανάλυση των φυσικών και τροποποιημένων ορυκτών της παρούσας διατριβής.

Στο εμπόριο υπάρχει διαθεσιμότητα πολλών τύπων κόσκινων για πληθώρα εφαρμογών. Η επίδραση της βαρύτητας παίζει καθοριστικό ρόλο στο διαχωρισμό των σωματιδίων μέσω των οπών. Εντούτοις, σε μερικές περιπτώσεις η κοσκίνηση επιταχύνεται με χρήση ειδικής βούρτσας ή με την επίδραση της φυγόκεντρης δύναμης. Επίσης, η περιστροφή, η δόνηση και γενικώς κάθε είδους ανατάραξη του κόσκινου, μηχανική ή ηλεκτρική, αυξάνει την απόδοση της κοσκίνησης κυρίως για τα λεπτόκοκκα σωματίδια. Έτσι, τα κόσκινα ταξινομούνται σε στατικά, στρομβικά και δονούμενα. Σύμφωνα επίσης με το σχήμα της επιφάνειας του κόσκινου διακρίνονται επίσης στα επίπεδα και στα κυλινδρικά (τύπου τυμπάνου), ενώ σύμφωνα με την κλίση της επιφάνειας διακρίνονται στα οριζόντια και στα κεκλιμένα [324,325].

Τα στατικά κόσκινα διαθέτουν κεκλιμένες εσχάρες που αποτελούνται από παράλληλες μεταλλικές ράβδους ή από μεταλλικό πλέγμα και βρίσκονται τοποθετημένες σε στατικό πλαίσιο. Η κλίση και η διαδρομή του υλικού είναι συνήθως παράλληλες με το μήκος των ράβδων. Το υλικό διέρχεται στο άνω άκρο της εσχάρας, από όπου τα χονδρόκοκκα σωματίδια γλιστρούν προς την έξοδο, ενώ τα λεπτόκοκκα περνούν σε ένα ξεχωριστό δοχείο συλλογής.

Τα στρομβικά κόσκινα μπορεί να είναι οριζόντια ή κατακόρυφα και αποτελούνται από δύο διαδοχικά κόσκινα που βρίσκονται εντός ειδικού κελύφους, το οποίο σχηματίζει γωνία 16-30° με το οριζόντιο επίπεδο. Έπειτα από την τροφοδοσία του μίγματος στο άνω κόσκινο, ακολουθεί περιστροφή του κελύφους και των κόσκινων με ρυθμό που κυμαίνεται από 600 έως 1800 rpm. Τα υπερμεγέθη σωματίδια πέφτουν από τα χαμηλότερα άκρα σε ειδικούς αγωγούς συλλογής, ενώ τα λεπτόκοκκα διέρχονται εντός του κάτω κόσκινου και καταλήγουν σε έναν αγωγό εξόδου. Σε μερικές περιπτώσεις προκαλείται μία στρωμάτωση της τροφοδοσίας λόγω του συνδυασμού των κινήσεων της περιστροφής του λεπτού κόσκινου και

της παλινδρόμησης του άκρου εξόδου. Με αυτόν τον τρόπο ασκείται πίεση στα λεπτόκοκκα σωματίδια από τα χονδρόκοκκα που βρίσκονται πάνω από αυτά με αποτέλεσμα να ευνοείται η κοσκίνισή τους.

Τα δονούμενα κόσκινα, τα οποία μπορεί να είναι μηχανικά ή ηλεκτρικά, δονούνται με μικρό πλάτος και εμφανίζουν μικρότερη πιθανότητα φραγής σε σύγκριση με τα στρομβικά. Οι μηχανικές δονήσεις μεταδίδονται από έκκεντρα υψηλής ταχύτητας στο κέλυφος της μονάδας και ακολούθως σε κόσκινα με απότομη κλίση. Οι ηλεκτρικές δονήσεις μεταδίδονται από σωληνοειδή βαρέως φορτίου στο κέλυφος ή απευθείας στα κόσκινα. Συνήθως στα δονούμενα κόσκινα χρησιμοποιούνται έως τρία πατώματα. Ο ρυθμός συνήθως ανέρχεται σε 1800 με 3600 δονήσεις το λεπτό. Οι απαιτήσεις ισχύος ενός κόσκινου 48 επί 120 in (1.2 επί 3m), κυμαίνονται στα 4hp (3 kW).

Όλοι οι τύποι κοσκίνων που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανική ή εργαστηριακή κλίμακα, απέχουν κατά πολύ από ένα ιδανικό κόσκινο, το οποίο θεωρητικά διαχωρίζει με ακρίβεια το μίγμα τροφοδοσίας έτσι ώστε το μικρότερο σωματίδιο του ρεύματος που δεν διέρχεται από το κόσκινο να είναι ελαφρώς μεγαλύτερο από το μεγαλύτερο σωματίδιο του διερχόμενου κλάσματος από αυτό. Ένας διαχωρισμός αυτού του είδους ονομάζεται «τέλειος διαχωρισμός». Στην πράξη όμως, ακόμα και σε διαχωρισμούς σφαιρικών σωματιδίων που πραγματοποιούνται σε πρότυπα δοκιμαστικά κόσκινα, δημιουργούνται επικαλύψεις μεταξύ των μικρότερων σωματιδίων του άνω ρεύματος και των μεγαλύτερων του κάτω. Ειδικά στην περίπτωση όπου τα σωματίδια έχουν σχήμα βελόνας, ευνοούνται τα συσσωματώματα μεταξύ τους και κατά συνέπεια αποκτούν συμπεριφορά μεγάλων σωματιδίων.

Η απόδοση ενός κόσκινου (ή βαθμός απόδοσης), αποτελεί μέτρο της επιτυχούς λειτουργίας του αναφορικά με τον ακριβή διαχωρισμό των σωματιδίων του μίγματος τροφοδοσίας. Ορίζεται επίσης η δυναμικότητα ενός κόσκινου, η οποία μπορεί να υπολογισθεί από τη μάζα του υλικού που δύναται να τροφοδοτηθεί ανά μονάδα χρόνου σε μία μονάδα εμβαδού του κόσκινου. Η δυναμικότητα και η απόδοση ενός κόσκινου έχουν αντίστροφη σχέση. Δηλαδή, η επίτευξη μέγιστης απόδοσης απαιτεί μικρή δυναμικότητα και αντιστρόφως. Τέλος, είναι δυνατή και η εφαρμογή απλών ισοζυγίων μάζας για τα υπό κοσκίνιση υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται στον υπολογισμό των λόγων τροφοδοσίας, του υπερμεγέθους και του κάτω ρεύματος από τις κοκκομετρικές αναλύσεις των τριών ρευμάτων, γνωρίζοντας την επιθυμητή διάμετρο διαχωρισμού [324].

3.4. Ισορροπία - Ισόθερμες προσρόφησης

Η ισόθερμη προσρόφησης αντιπροσωπεύει τη σχέση ισορροπίας μεταξύ της συγκέντρωσης μίας ουσίας στη ρευστή φάση και της ροφημένης συγκέντρωσής της στα σωματίδια της στερεάς φάσης (π.χ. προσροφητικό μέσο), σε δεδομένη θερμοκρασία και κανονικότητα του διαλύματος [104,324]. Στην περίπτωση των υγρών, οι μονάδες μέτρησης της συγκέντρωσης είναι τα mg L^{-1} (ppm) ή τα $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb). Αντιστοίχως, σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, η συγκέντρωση της προσροφημένης

ουσίας στη στερεά φάση εκφράζεται ως προσροφούμενη μάζα ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού (mg g^{-1}).

Η ποσοτικοποίηση των αλληλεπιδράσεων του συστήματος προσροφούμενης ουσίας - προσροφητή, θεωρούνται θεμελιώδης για την μετέπειτα αξιολόγηση των τεχνικών διαχείρισής του. Επιπλέον, οι καμπύλες που προκύπτουν από την εφαρμογή των ισόθερμων μοντέλων ισορροπίας, παρέχουν τη δυνατότητα σύγκρισης των ικανοτήτων προσρόφησης μεταξύ διαφόρων ειδών προσροφητών [326]. Ιστορικά, έχουν αναπτυχθεί αρκετά μοντέλα προσέγγισης της ισορροπίας προσρόφησης για επίπεδες επιφάνειες και η πλειοψηφία των προκυπτουσών εξισώσεών τους βρίσκει ευρεία εφαρμογή στην περιγραφή της συμπεριφοράς πληθώρας πορωδών υλικών. Η κύρια κατηγοριοποίηση αυτών, πραγματοποιείται με βάση τη δυνατότητα περιγραφής τόσο των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του μετάλλου και του προσροφητή όσο και του μηχανισμού ρόφησης που λαμβάνει μέρος, τη δυνατότητα περιγραφής και πρόβλεψης της συμπεριφοράς του συστήματος, τις απαιτούμενες παραδοχές για την εφαρμογή τους και το βαθμό πολυπλοκότητάς τους. Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, τα μοντέλα προσρόφησης κατηγοριοποιούνται στα εμπειρικά και στα μηχανιστικά. Και οι δύο κατηγορίες παρουσιάζουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ως προς την εφαρμογή τους σε ένα συγκεκριμένο σύστημα προσρόφησης. Η χρήση των μηχανιστικών μοντέλων περιορίζεται στη βιβλιογραφία, λόγω της πολυπλοκότητας που παρουσιάζουν και των απαιτούμενων δεδομένων σχετικά με τον χαρακτηρισμό του προσροφητή και τη χημεία του διαλύματος. Εντούτοις, από την εφαρμογή τους προκύπτουν σημαντικές πληροφορίες για την περιγραφή του μηχανισμού της προσρόφησης και επίσης για την απεικόνιση και την πρόβλεψη της πειραματικής συμπεριφοράς του συστήματος. Αντίθετα, τα εμπειρικά μοντέλα παρουσιάζουν μικρότερη πολυπλοκότητα εφαρμογής αλλά οι δυνατότητές τους περιορίζονται στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς ενός συστήματος, μέσω της εξαγόμενης καμπύλης, ενώ δεν προσφέρουν πληροφορίες για τον μηχανισμό που λαμβάνει μέρος [316,326,327]. Τα μοντέλα προσρόφησης μπορεί να είναι δύο, τριών ή και τεσσάρων παραμέτρων και μπορούν να εφαρμόζονται στη μελέτη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας που προκύπτουν από διεργασίες σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου [326]. Μεταξύ αυτών, οι εξισώσεις του Langmuir και του Freundlich (δύο μεταβλητών) αποτελούν τις περισσότερο συχνά χρησιμοποιούμενες και μάλιστα με υψηλό βαθμό επιτυχίας. Άλλωστε, υπό την προϋπόθεση ότι η εφαρμογή ενός μοντέλου δύο μεταβλητών επιτυγχάνει επιτυχή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα, δεν συντρέχει λόγος χρήσης περισσότερο σύνθετων μοντέλων τριών ή και τεσσάρων παραμέτρων [328]. Τα μοντέλα ισόθερμων ισορροπίας που χρησιμοποιούνται περισσότερο στη βιβλιογραφία, είναι τα εξής: Langmuir (1916), Freundlich (1906), Dubinin-Radushkevich (1947), Dubinin-Astakhov, Temkin (1940), Langmuir-Freundlich, Redlich-Peterson (1959), Sips (1948), Radke-Prausnitz (1972), Khan (1997), Toth (1971), BET (Brunauer, Emmett, and Teller, 1938), UNILAN (Honig and Reyerson, 1952), Halsey και Flory-Huggins [320,326].

Στην παρούσα μελέτη, πραγματοποιήθηκε έλεγχος προσαρμογής των μη-γραμμικών μορφών των μοντέλων δύο παραμέτρων, ήτοι του Langmuir, του Freundlich και του Dubinin-Radushkevich, στα πειραματικά δεδομένα δέσμευσης των χρωμικών ανιόντων.

3.4.1. Ισόθερμος του Langmuir

Η ισόθερμος του Langmuir αποτελεί ίσως την περισσότερο χρησιμοποιούμενη εξίσωση στη διεθνή βιβλιογραφία για την περιγραφή της προσρόφησης των μορίων διαφόρων ουσιών (π.χ. βαρέων μετάλλων) με χρήση κατάλληλου προσροφητικού μέσου. Επίσης, η εφαρμογή της στα πειραματικά δεδομένα συμβάλλει στην ποσοτικοποίηση και συγκριτική ανάλυση της απόδοσης διαφορετικών προσροφητών [329]. Οι κυριότερες παραδοχές στις οποίες βασίζεται η ισόθερμος του Langmuir, είναι οι εξής [310,330]: 1) ολόκληρη η επιφάνεια του μέσου είναι ομοιογενής και ενεργειακά ομοιόμορφη, δηλαδή επιδεικνύει την ίδια ικανότητα προσρόφησης ανά ενεργό κέντρο, 2) δεν υφίστανται αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφούμενων μορίων, δηλαδή ο ρυθμός προσρόφησης ανά ενεργό κέντρο δεν επηρεάζεται κατά τη διάρκεια εξέλιξης της ρόφησης από τα είδη ροφημένα μόρια, 3) σε κάθε ενεργό κέντρο πραγματοποιείται προσρόφηση μοναδικού μορίου της ουσίας και η κατάληψη της ίδιας θέσης από άλλα μόρια αποκόπτεται, 4) η προσρόφηση όλων των μορίων της ουσίας πραγματοποιείται με τον ίδιο μηχανισμό και κάθε προσροφημένο σύμπλοκο παρουσιάζει την ίδια δομή και 5) η έκταση της προσρόφησης είναι μικρότερη ή το πολύ ίση με εκείνη ενός πλήρους μονομοριακού στρώματος (μονοστρωματική προσρόφηση). Επίσης, για χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλου, η εξίσωση του Langmuir μεταβαίνει στη γραμμική της μορφή ακολουθώντας τον νόμο του Henry [316]. Λαμβάνοντας υπόψιν τις άνωθι υποθέσεις, η ισόθερμος του Langmuir δύναται να εκφραστεί στη γραμμική και τη μη-γραμμική της μορφή. Η μη-γραμμική και η γραμμική μορφή αυτής, περιγράφονται από τις σχέσεις 3.1 και 3.2, αντίστοιχα [314]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.1.)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (3.2.)$$

όπου q_m η μέγιστη προβλεπόμενη εκ του μοντέλου συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στη στερεά φάση σε συνθήκες ισορροπίας (μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα) (mg g^{-1}), q_e η μέγιστη, εκ του πειράματος προκύπτουσα, συγκέντρωση του μετάλλου στη στερεά φάση σε συνθήκες ισορροπίας (mg g^{-1}), C_e η συγκέντρωση του μετάλλου στην υγρή φάση σε συνθήκες ισορροπίας (mg L^{-1}), K_L η σταθερά της εξίσωσης του Langmuir (L mg^{-1}) που αποτελεί μέτρο της συγγένειας μεταξύ μεταλλικών ιόντων και προσροφητή. Τα μεγέθη q_m και K_L , αποτελούν τις παραμέτρους της εξίσωσης του Langmuir και προσδιορίζονται από την εφαρμογή της, συναρτήσεως των πειραματικών τιμών του C_e και q_e . Η παράμετρος q_m χρησιμοποιείται για τη σύγκριση της απόδοσης των διάφορων προσροφητικών μέσων που εφαρμόζονται ως προς τη δέσμευση ενός μετάλλου, ενώ η παράμετρος K_L είναι χαρακτηριστική την αρχικής κλίσης της ισόθερμης [316]. Οι Febrianto et al. (2009) [330], αναφέρουν ότι η το μέγεθος q_m εκφράζει την ικανότητα κορεσμού του προσροφητή κατά τη μονοστρωματική προσρόφηση. Εξαρτάται δε από το είδος και τη συγκέντρωση του προσροφητή, το είδος του προσροφούμενου

μετάλλου, τη θερμοκρασία και το pH διεξαγωγής της προσρόφησης, τη σύσταση του διαλύματος, τη διαθεσιμότητα των θέσεων προσρόφησης για την πρόσληψη του μετάλλου και τη συγγένεια μεταξύ των ενεργών θέσεων και του μετάλλου [316]. Επίσης, ορίζεται και η αδιάστατη σταθερά R_L της εξίσωσης Langmuir, η οποία δίνεται από τη σχέση 3.3 [316,331]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{in}} \quad (3.3.)$$

όπου C_{in} η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα (mg L^{-1}). Σύμφωνα με τις τιμές της εν λόγω σταθεράς, η ισόθερμος δύναται να χαρακτηριστεί ως γραμμική, αν $R_L=1$, ως ευνοϊκή αν $0 < R_L < 1$, ως μη-ευνοϊκή αν $R_L > 1$ και τέλος ως μη αντιστρεπτή αν $R_L=0$.

3.4.2. Ισόθερμος του Freundlich

Σε αντίθεση με τις παραδοχές της ισόθερμου του Langmuir, η ισόθερμος του Freundlich κατάλληλη ως προς την ερμηνεία και την πρόβλεψη πειραματικών δεδομένων προσρόφησης διάφορων ουσιών σε επίπεδες ετερογενείς επιφάνειες προσροφητικών μέσων, όπως για περιπτώσεις όπου λαμβάνει μέρος πολυστρωματική προσρόφηση [320,332]. Αποτελεί μία εμπειρική εξίσωση, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως για την περιγραφή ενός συστήματος προσρόφησης σε κατάσταση ισορροπίας. Η εξίσωση του Freundlich δύναται να εφαρμοστεί και να περιγράψει την προσρόφηση οργανικών και ανόργανων ουσιών μέσω πληθώρας προσροφητικών μέσων, συμπεριλαμβάνοντας τα βιοπροσοφητικά υλικά [330]. Επίσης, όπως και η εξίσωση του Langmuir, χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση και συγκριτική ανάλυση της απόδοσης διαφορετικών προσροφητών [329]. Βασική θεώρηση της εν λόγω εξίσωσης, αποτελεί το γεγονός ότι τα ενεργά κέντρα που μπορούν να δημιουργήσουν ισχυρότερους δεσμούς με τα μόρια της προσροφούμενης ουσίας καταλαμβάνονται πρώτα κατά την εξέλιξη της διεργασίας. Επιπλέον, η ισχύς των δεσμών φθίνει αυξανόμενου του ρυθμού κατάληψης των ενεργών θέσεων και σημειώνεται εκθετική μείωση της κατανομής της ενέργειας προσρόφησης σε ένα ενεργό κέντρο [329]. Επίσης, η εξίσωση εφαρμόζεται ικανοποιητικά για μέτριες συγκεντρώσεις μετάλλων. Αντίθετα, για εξαιρετικά χαμηλές ή υψηλές συγκεντρώσεις αποκλίνει σημαντικά [316]. Η μη-γραμμική και η γραμμική μορφή αυτής, περιγράφονται από τις σχέσεις 3.4 και 3.5, αντίστοιχα [332]:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.4.)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{ή} \quad \log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.5.)$$

όπου q_e είναι η μέγιστη, εκ του πειράματος προκύπτουσα, συγκέντρωση του μετάλλου στη στερεά φάση σε συνθήκες ισορροπίας (mg g^{-1}), C_e η συγκέντρωση του μετάλλου στην υγρή φάση σε συνθήκες ισορροπίας (mg L^{-1}), K_F η σταθερά της εξίσωσης του Freundlich ($\text{mg}^{1-\frac{1}{n}} \text{L}^{\frac{1}{n}} \text{g}^{-1}$) και n η σταθερά συγγενείας του Freundlich. Οι παράμετροι K_F και n προκύπτουν από την εφαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Η σταθερά K_F αποτελεί ένδειξη της ικανότητας δέσμησης του μετάλλου

από τη στερεά φάση, ενώ η σταθερά n αποτελεί μέτρο της ενεργειακής ετερογένειας των θέσεων προσρόφησης, της συγγένειας μεταξύ μετάλλου και προσροφητικού μέσου. Αυξημένες τιμές της παραμέτρου n , συνδέονται με ισχυρότερους δεσμούς μεταξύ βαρέος μετάλλου και προσροφητή, ενώ στην περίπτωση όπου $n=1$, η προσρόφηση μεταπίπτει σε γραμμική και τα ενεργά κέντρα χαρακτηρίζονται από ισοδύναμες ενέργειες προσρόφησης. Κατά μέσο όρο, η τιμή της σταθεράς n για μία ευνοϊκή προσρόφηση, κυμαίνεται μεταξύ 1 και 10 [330]. Η γραφική παράσταση του $\log q_e$ συναρτήσει του $\log C_e$, παρουσιάζει κλίση με τιμή $\frac{1}{n}$ και σταθερή παράμετρο την ποσότητα $\log K_F$. Η ποσότητα $\log K_F$ είναι ισοδύναμη της $\log q_e$, στην περίπτωση όπου $C_e=1$. Σε κάθε άλλη περίπτωση, όταν είναι $\frac{1}{n} \neq 1$, η τιμή της K_F εξαρτάται από τις μονάδες έκφρασης των μεγεθών q_e και C_e [330,333].

3.4.3. Ισόθερμος του Dubinin-Radushkevich

Η εξίσωση του Dubinin-Radushkevich διατυπώθηκε το 1947 [334], για τη μελέτη της προσρόφησης ατμών θερμοκρασίας μικρότερης της κρίσιμης, σε μικροπορώδη υλικά. Το μοντέλο, βασίζεται στη θεώρηση ότι η διαδικασία προσρόφησης ακολουθεί μηχανισμό πλήρωσης των πόρων, επί ενεργειακά μη-ομοιόμορφης επιφάνειας. Η παρούσα εξίσωση, εμφανίζει τη δυνατότητα εξαιρετικής περιγραφής και ερμηνείας της ισορροπίας (στην αέρια φάση) της προσρόφησης οργανικών ενώσεων, σε πορώδη υλικά. Αντίθετα, η εφαρμογή της σε συστήματα προσρόφησης στην υγρή φάση, δεν κρίνεται ικανοποιητική, κυρίως λόγω της πολυπλοκότητας που δημιουργείται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι το pH και άλλα ιοντικά φαινόμενα. Επίσης, ακόμη ένας αρνητικός παράγοντας, είναι το ότι οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ διαλύτη και διαλυμένης ουσίας, συνήθως καθιστούν το διάλυμα μη-ιδανικό [330]. Η μη-γραμμική και η γραμμική μορφή αυτής, περιγράφονται από τις σχέσεις 3.6 και 3.7, αντίστοιχα [334,335]:

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon_1^2) \quad (3.6.) \quad \ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon_1^2 \quad (3.7.)$$

$$\text{ενώ } \varepsilon_1 = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (3.8.)$$

όπου q_e η μέγιστη, εκ του πειράματος προκύπτουσα, συγκέντρωση του μετάλλου στη στερεά φάση σε συνθήκες ισορροπίας (mg g^{-1}), q_m η μέγιστη προβλεπόμενη εκ του μοντέλου συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στη στερεά φάση σε συνθήκες ισορροπίας (μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα) (mg g^{-1}), β μία παράμετρος σχετιζόμενη με τη μέση ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης ανά mol μετάλλου κατά τη μεταφορά του από την υγρή φάση στην επιφάνεια του στερεού ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$), ε_1 το δυναμικό προσρόφησης (sorption potential) του Polanyi (J mol^{-1}), R η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin (K), C_e η συγκέντρωση του μετάλλου στην υγρή φάση σε συνθήκες ισορροπίας (mg L^{-1} ή mol L^{-1}). Η μέση ενέργεια E (J mol^{-1}), δίνεται από τη σχέση 3.9. [316,336]:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (3.9.)$$

Τα μεγέθη β και q_m αποτελούν τις παραμέτρους της εξίσωσης 3.6 και προσδιορίζονται από την εφαρμογή της, συναρτήσει των πειραματικών δεδομένων. Επίσης, η μέση ενέργεια E υπολογίζεται με βάση τις προκύπτουσες τιμές του β .

Οι τιμές της μέσης ενέργειας E , είναι χαρακτηριστικές για το δεδομένο σύστημα που εξελίσσεται η προσρόφηση και δίνουν πληροφορίες για τον μηχανισμό που λαμβάνει μέρος. Όταν οι τιμές E κυμαίνονται μεταξύ 1-16 kJmol⁻¹, τότε η ρόφηση πραγματοποιείται μέσω φυσικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων [337,338]. Ειδικότερα, όταν η E λαμβάνει τιμές μεταξύ 8-16 kJmol⁻¹, τότε η προσρόφηση εξελίσσεται κυρίως μέσω ιοντοεναλλαγής [316,339,340].

3.5. Εξισώσεις κινητικής προσρόφησης - εκρόφησης

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης ενός μετάλλου στη στερεά φάση, κρίνεται ως απαραίτητη τόσο για τη διερεύνηση και τον προσδιορισμό του μηχανισμού εξέλιξης του φαινομένου σε ένα δεδομένο σύστημα, όσο και για την άντληση απαραίτητων πληροφοριών σχετικά με τον σχεδιασμό και την επιλογή των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας ευρείας κλίμακας (full-scale) διεργασιών απομάκρυνσης μετάλλων. Στην κατεύθυνση του προσδιορισμού του πιθανού μηχανισμού που λαμβάνει μέρος σε μία τέτοιου είδους διεργασία, συνεισφέρει ο εντοπισμός του σταδίου που ελέγχει τη διεργασία (rate-controlling step), όπου ενδέχεται να σημειώνεται μεταφορά μάζας, διάχυση του μετάλλου στην επιφάνεια ή και στο εσωτερικό του προσροφητή ή/και χημική αντίδραση [326,330]. Η κινητική προσρόφησης, μπορεί να εκφραστεί ως ο ρυθμός απομάκρυνσης του μετάλλου μέσω του οποίου ουσιαστικά ελέγχεται ο χρόνος παραμονής του στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού [330]. Μία διεργασία κινητικής, δύναται να πραγματοποιηθεί και να μελετηθεί υπό πληθώρα διαφορετικών παραμέτρων, όπως η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, η αρχική δόση του προσροφητή, το μέγεθος των σωματιδίων του προσροφητή, η ταχύτητα της ανάδευσης, οι τιμές του pH, η θερμοκρασία, και φυσικά το είδος και η φύση της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου [326,330]. Η μετέπειτα αξιολόγηση του μοντέλου εκείνου κινητικής το οποίο περιγράφει πιο ικανοποιητικά το συγκεκριμένο σύστημα, μπορεί να προσδιοριστεί με διάφορους τρόπους, όπως με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων ή με χρήση διαφόρων αλγορίθμων ελαχιστοποίησης. Οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιβλιογραφία για τη διερεύνηση της κινητικής της προσρόφησης και της εκρόφησης, είναι οι εξής:

- Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης (pseudo-first order Lagergren equation)
- Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης (pseudo-second order equation)
- Μοντέλο Elovich

Η εξίσωση Lagergren ψευδο-πρώτης τάξης, δίνεται από τις σχέσεις 3.10-3.12, ανάλογα με τη μορφή της [341,342]:

- Διαφορική μορφή 1^{ης} τάξης: $\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$ (3.10.)
- Μη-γραμμική μορφή 1^{ης} τάξης: $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ (3.11.)
- Γραμμική μορφή 1^{ης} τάξης: $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (3.12.)

όπου q_e (mg g⁻¹) η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στη στερεά φάση, ή εκροφάται από τη στερεά στην υδατική φάση, σε συνθήκες ισορροπίας, q_t (mg g⁻¹) η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται, ή εκροφάται από τη στερεά στην υδατική φάση, στη στερεά φάση σε χρόνο t και k_1 (min⁻¹) ο σταθερός συντελεστής για το μοντέλο προσρόφησης ή εκρόφησης της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης.

Τα μεγέθη k_1 και q_e , αποτελούν τις παραμέτρους της εξίσωσης πρώτης τάξης και προσδιορίζονται από την εφαρμογή της γραμμικής ή μη-γραμμικής μορφής του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται σύγκριση μεταξύ της προκύπτουσας τιμής του q_e από το μοντέλο με την αντίστοιχη μέγιστη πειραματική. Ανάλογα με την συμφωνία ή το μέγεθος της απόκλισης των δύο τιμών, εξάγεται συμπέρασμα αναφορικά με την ικανοποιητική περιγραφή των πειραματικών δεδομένων από το παρόν μοντέλο [330]. Η σταθερά k_1 , ειδικότερα, είναι ενδεικτική της ταχύτητας όπου το σύστημα προσεγγίζει την ισορροπία και μάλιστα υψηλότερες τιμές του k_1 συνδέονται με την ταχύτερη επίτευξη ισορροπίας. Αρκετοί ερευνητές έχουν παρατηρήσει πολύ υψηλή συσχέτιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της εξίσωσης πρώτης τάξης μόνο κατά τα πρώτα στάδια της διεργασίας, κατά τα οποία έχει ολοκληρωθεί μόλις το 20 με 40% της προσρόφησης [343,344]. Επίσης, αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι το μοντέλο του Lagergren χρησιμοποιείται κυρίως στην περιγραφή της κινητικής συστημάτων βιορόφησης [345].

Η εξίσωση κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης, δίνεται από τις σχέσεις 3.13-3.15, ανάλογα με τη μορφή της [346]:

- Διαφορική μορφή 2^{ης} τάξης: $\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$ (3.13.)
- Μη-γραμμική μορφή 2^{ης} τάξης: $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$ (3.14.)
- Γραμμική μορφή 2^{ης} τάξης: $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ (3.15.)

όπου k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης ή εκρόφησης της εξίσωσης δεύτερης τάξης. Από τη σχέση 3.16., μέσω των τιμών k_2 και q_e , υπολογίζεται ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης της διεργασίας (h_0): [316]:

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (3.16.)$$

Τα μεγέθη k_2 και q_e , αποτελούν τις παραμέτρους της εξίσωσης πρώτης τάξης και προσδιορίζονται από την εφαρμογή της γραμμικής ή μη-γραμμικής μορφής του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Έπειτα, με σύγκριση της προκύπτουσας τιμής του q_e με την αντίστοιχη μέγιστη πειραματική, η προσαρμογή της εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα κρίνεται ως ικανοποιητική ή όχι. Η κινητική 2^{ης} τάξης, έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε συστήματα βιορόφησης μεταλλικών ιόντων, βαφών, φυτοφαρμάκων, ελαίων και οργανικών ουσιών από υδατικά διαλύματα [326,347]. Η ικανοποιητική περιγραφή των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης βαρέων μετάλλων από την συγκεκριμένη εξίσωση, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο βασικός μηχανισμός του βραδύτερου σταδίου (rate limiting step), το οποίο καθορίζει και το ρυθμό όλης της διεργασίας, είναι η χημική ρόφηση (chemisorption) και επομένως θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα κάποιας μορφής χημική αντίδραση, συμπεριλαμβάνοντας δυνάμεις σθένους με την ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ προσροφούμενης ουσίας και προσροφητή, τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών [348,349,46], συμπλόκων (complexation), μεταλλικών συμπλόκων (coordination) ή/ και χηλικών δεσμών (chelation). Σε κάθε περίπτωση, η καλή προσαρμογή του της μοντέλου δεύτερης τάξης σε ένα σύστημα δεν ανταποκρίνεται απαραίτητα στην πραγματική φύση του βραδύτερου σταδίου οπότε και του κύριου μηχανισμού [330,350]. Σύμφωνα με ερευνητικές μελέτες, η τιμή της παραμέτρου k_2 εξαρτάται από τις λειτουργικές συνθήκες του συστήματος, όπως η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, το pH, η θερμοκρασία του διαλύματος και η ταχύτητα ανάδευσης [316].

Η εξίσωση Elovich περιγράφει ικανοποιητικά τη χημική ρόφηση ενός ευρέος φάσματος προσροφητών και προσροφούμενων ουσιών και εφαρμόζεται συνήθως σε ετερογενή συστήματα προσρόφησης τα οποία χαρακτηρίζονται από διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης για χημική ρόφηση [316,351]. Οι μορφές της εξίσωσης Elovich είναι οι ακόλουθες [352,353]:

➤ Διαφορική μορφή:
$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta' q_t) \quad (3.17.)$$

➤ Μη-γραμμική μορφή:
$$q_t = \frac{1}{\beta'} \ln(1 + \alpha \beta' t) \quad (3.18.)$$

➤ Γραμμική μορφή:
$$q_t = \frac{1}{\beta'} \ln(\alpha \beta') + \frac{1}{\beta'} \ln t \quad (3.19.)$$

όπου α και β' σταθερές οι οποίες προκύπτουν από την εφαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Η σταθερά α εκφράζει το ρυθμό προσρόφησης, ενώ η σταθερά β' το ρυθμό εκρόφησης.

Η συγκριτική ανάλυση μεταξύ των τριών εξισώσεων ως προς την καλύτερη προσέγγιση της περιγραφής των πειραματικών δεδομένων, πραγματοποιείται μέσω εξαγωγής και σύγκρισης των συντελεστών R^2 , οι οποίοι προκύπτουν με ειδικό αλγόριθμο ελαχιστοποίησης. Έτσι, το μοντέλο εκείνο με την υψηλότερη τιμή του R^2 , κρίνεται ως βέλτιστο. Η μεγαλύτερη τιμή που μπορεί να λάβει ο εν λόγω συντελεστής είναι η μονάδα ($R^2=1$), γεγονός που δεν αντιπροσωπεύει την πραγματικότητα

αλλά μία ιδεατή κατάσταση, όπου κάποιο εκ των μοντέλων προσαρμόζει τέλεια στα πειραματικά δεδομένα και παρατηρείται πλήρη ταύτιση αυτών με την προκύπτουσα καμπύλη.

Στην παρούσα μελέτη, πραγματοποιήθηκε έλεγχος προσαρμογής των μη-γραμμικών μορφών των μοντέλων κινητικής πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich, στα πειραματικά δεδομένα δέσμησης των χρωμικών ανιόντων.

Τα μοντέλα κινητικών εκρόφησης πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich, περιγράφονται από τις ίδιες εξισώσεις που μελετούν τη διεργασία προσρόφησης. Σε αυτήν την περίπτωση οι συντελεστές k_1 και k_2 εκφράζουν τις σταθερές του ρυθμού εκρόφησης, ενώ η σταθερά α του μοντέλου Elovich εκφράζει τη σταθερά που συνδέεται με τον αρχικό ρυθμό εκρόφησης [354].

3.6. Εξισώσεις διάχυσης

Οι εξισώσεις διάχυσης χρησιμοποιούνται ευρέως για την περαιτέρω μελέτη και διερεύνηση τόσο του μηχανισμού διάχυσης βαρέων μετάλλων στη στερεά φάση (π.χ. ορυκτά) όσο και των πιθανών σταδίων τα οποία ελέγχουν τη διεργασία (rate-controlling steps). Τα βασικά στάδια που συμπεριλαμβάνονται στη διεργασία της διάχυσης στερεού-υγρού, έχουν προταθεί και αναλυθεί από αρκετούς ερευνητές [126, 330, 355, 356, 357, 358] και είναι τα ακόλουθα:

- 1) Μεταφορά των ιόντων του μετάλλου από το κυρίως διάλυμα (bulk solution) στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού, με μεταγωγή (convection).
- 2) Διάχυση του μεταλλικού ιόντος στην επιφάνεια του προσροφητή, διαμέσου του οριακού στρώματος που περιβάλλει τα σφαιρικά στερεά του σωματίδια (external-film diffusion ή boundary layer diffusion).
- 3) Προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων στις ενεργές θέσεις της επιφάνειας του προσροφητή.
- 4) Επιπλέον διάχυση των ιόντων στην επιφάνεια (surface diffusion) και στο εσωτερικό των πόρων του προσροφητή (intraparticle diffusion).

Τα στάδια 1 και 3, εξελίσσονται με γρήγορο ρυθμό λόγω της υψηλής διαθεσιμότητας των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια του υγρού οριακού στρώματος. Κατά συνέπεια, ο συνολικός ρυθμός της διεργασίας διάχυσης προσδιορίζεται από το στάδιο 2 ή 4 ή από τον συνδυασμό αυτών [316]. Αυτό συμβαίνει διότι το στάδιο το οποίο καθορίζει τον ρυθμό της διάχυσης (ελέγχον στάδιο) είναι το βραδύτερο στάδιο της διεργασίας [356]. Στην περίπτωση όπου ο ρυθμός καθορίζεται από το τέταρτο στάδιο, τότε υπάρχει βαθμίδα συγκέντρωσης μόνο εντός της στερεάς φάσης, ενώ εάν το ελέγχον στάδιο της διεργασίας είναι το δεύτερο, τότε η βαθμίδα συγκέντρωσης λαμβάνει χώρα μόνο στην περιοχή του υγρού οριακού στρώματος [316]. Το πρώτο στάδιο θεωρείται ότι καθορίζει το ρυθμό της διεργασίας μόνο κατά τα αρχικά στάδια της προσρόφησης, λόγω της υπόθεσης της αμελητέας συγκέντρωσης των ιόντων του μετάλλου στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου [316]. Η εξίσωση η οποία μελετάει αυτό το μέρος του φαινομένου της ρόφησης, είναι το εμπειρικό μοντέλο εξωτερικής μεταφοράς μάζας που περιγράφει τη

μεταβολή της συγκέντρωσης των ιόντων του μετάλλου στην υγρή φάση, συναρτήσει του χρόνου. Η διαφορική και η γραμμική μορφή της παρούσας εξίσωσης, δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις 3.20. και 3.21., αντίστοιχα [316,359,360].

$$-\frac{dC_t}{dt} = k_f a_m (C_t - C_s) \quad (3.20.)$$

$$\ln \frac{C_{\delta(0)} - C_s}{C_t - C_s} = k_f a_m t \quad (3.21.)$$

όπου
$$a_m = \frac{6m_a}{d_p \rho_b} \quad (3.22.)$$

και C_t και C_s οι συγκεντρώσεις των ιόντων μετάλλου στην υγρή και τη στερεή φάση σε χρόνο t αντίστοιχα ($mg L^{-1}$), $C_{\delta(0)}$ η αρχική ($t=0$) συγκέντρωση του μετάλλου στην υγρή φάση ($mg L^{-1}$), k_f ο συντελεστής εξωτερικής μεταφοράς μάζας ($m min^{-1}$), a_m η ειδική επιφάνεια του σωματιδίου ($m^2 m^{-3}$), m_a η συγκέντρωση του προσροφητή ($g L^{-1}$), d_p η μέση διάμετρος των σωματιδίων (m) και ρ_b η πυκνότητα του σωματιδίου ($g L^{-1}$).

Η ισχύς της εξίσωσης 3.21., στηρίζεται στις εξής παραδοχές, επιγραμματικά: 1) σφαιρικό σχήμα σωματιδίων προσροφητικού μέσου, 2) ομοιόμορφη συγκέντρωση ιόντων μετάλλου σε όλον τον όγκο της υγρής φάσης (αντιδραστήρα τέλειαις μείξεως), 3) αμελητέα επίδραση της ενδοσωματιδιακής διάχυσης κατά τα αρχικά στάδια της διεργασίας, 4) ο ρυθμός απομάκρυνσης του μετάλλου από την υγρή φάση είναι ίσος με τον αντίστοιχο ρυθμό προσρόφησης του στην επιφάνεια των σωματιδίων του προσροφητή και 5) η περιγραφή του φαινομένου πραγματοποιείται με εξίσωση πρώτης τάξης [316,360,361]. Τα χρονικά σημεία στα οποία λαμβάνει μέρος η εξωτερική μεταφορά μάζας και επομένως έχει νόημα η εξίσωση 3.21., επιλέγονται με τη μέθοδο δοκιμής και σφάλματος [316]. Στην περίπτωση όπου η προκύπτουσα κανονικοποιημένη τυπική απόκλιση $\Delta q(\%)$ είναι σχετικά μικρή (π.χ. $\Delta q < 15\%$), συμπεραίνεται ότι η διάχυση διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στο παρόν στάδιο είναι σημαντική. Η φυσική σημασία του συντελεστή k_f της εξίσωσης, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, σχετίζεται με την ερμηνεία της διάχυσης των μεταλλικών ιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος και επίσης η τιμή του εξαρτάται από την αρχική διαθέσιμη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων και από την θερμοκρασία [316,362].

Το μοντέλο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης (intraparticle diffusion model), διατυπώθηκε με σκοπό την ερμηνεία φαινομένων ενδοσωματιδιακής μεταφοράς μάζας με αργό ρυθμό [333,363,364,365,366] και επίσης εφαρμόζεται ευρέως στη μελέτη της προσρόφησης πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) από εδάφη [333]. Χρησιμοποιείται δε ευρέως στη βιβλιογραφία προκειμένου να διερευνηθεί το ελέγχον στάδιο της διάχυσης, το οποίο καθορίζει και το συνολικό ρυθμό της διεργασίας. Η εξίσωσή του δίνεται από την ακόλουθη σχέση 3.23. [367,368,369]:

$$q_t = k_{id} t^{0.5} \quad (3.23.)$$

όπου k_{id} η σταθερά του ρυθμού της ενδοσωματιδιακής διάχυσης ($mg\ g^{-1}\ min^{-\frac{1}{2}}$) και t ο χρόνος εξέλιξης του φαινομένου (min).

Οι παραδοχές σύμφωνα με τις οποίες ισχύει η εξίσωση 3.23., συμπεριλαμβάνουν τα εξής [316,368]: 1) ομοιόμορφα κατανεμημένη συγκέντρωση μετάλλου στην υγρή φάση και μηδενική συγκέντρωση μετάλλου στον προσροφητή σε $t=0$, 2) εξ'ολοκλήρου ακτινωτή διάχυση, χωρίς απόκλιση συγκέντρωσης σε γωνιακή θέση και 3) αντίσταση μεταφοράς των μεταλλικών ιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος που περιβάλλει τα σωματίδια του προσροφητικού μέσου μόνο κατά τα αρχικά στάδια της διάχυσης. Το διάγραμμα της ενδοσωματιδιακής διάχυσης παρέχει πληροφορίες για όλα τα στάδια της διάχυσης, ανάλογα με τον αριθμό των γραμμικών περιοχών που θα προκύψουν και από την κλίση του καθενός, η οποία εκφράζει το ρυθμό του αντίστοιχου σταδίου. Η πρώτη γραμμική περιοχή συνήθως συνοδεύεται και από τη μεγαλύτερη κλίση και αντιπροσωπεύει τη διάχυση των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια των σωματιδίων του στερεού, μέσω του υγρού οριακού στρώματος (external-film diffusion). Οι υπόλοιπες γραμμικές περιοχές σχετίζονται με τη διάχυση των μεταλλικών ιόντων στο εσωτερικό των πόρων του προσροφητικού μέσου [316,370].

Εάν θεωρήσουμε ως F το κλάσμα του βαθμού επίτευξης της ισορροπίας στο προσροφητικό μέσο κατά τη χρονική στιγμή t , τότε προκύπτει η εξίσωση 3.24.

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (3.24.), \quad \text{όπου } 0 \leq F \leq 1$$

Η εξίσωση-προσέγγιση του Vermeulen [371], ορίζεται για όλο το εύρος $0 \leq F \leq 1$ και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης D_{eff} των μεταλλικών ιόντων στη στερεά φάση, από την κλίση

του διαγράμματος $\ln\left(\frac{1}{1-F^2}\right)$ σε συνάρτηση με τον χρόνο t . Στην

περίπτωση όπου $F > 0.1$, τότε το σφάλμα της εξίσωσης 3.26. κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα του 5% [311,316]. Η μη-γραμμική και η γραμμική μορφή αυτής, δίνονται από τις σχέσεις 3.25.-3.26., αντίστοιχα.

$$F = \left[1 - \exp\left(\frac{-\pi^2 D_{eff} t}{r^2}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.25.)$$

$$\ln\left(\frac{1}{1-F^2}\right) = \frac{\pi^2 D_{eff} t}{r^2} \quad (3.26.)$$

Η εξίσωση του Reichenberg [372,373] αναλύεται σε δύο επιμέρους προσεγγιστικές εξισώσεις, οι οποίες ορίζονται ανάλογα με την τιμή του μεγέθους F . Έτσι, προκύπτουν οι δύο επόμενες εξισώσεις 3.27. και 3.28.

$$Bt = 2\pi - \frac{\pi^2 F}{3} - 2\pi \sqrt{\left(1 - \frac{\pi F}{3}\right)} \quad \text{για } F \leq 0.85 \quad (3.27.)$$

$$Bt = -0.4977 - \ln(1-F) \quad \text{για } F > 0.85 \quad (3.28.)$$

$$\text{όπου } B = \frac{\pi^2 D_{eff}}{r^2} \quad (3.29.)$$

όπου r η μέση ακτίνα των σωματιδίων του προσροφητή, τα οποία θεωρούνται σφαιρικά (m). Απώτερος σκοπός και της εξίσωσης Reichenberg είναι ο υπολογισμός του συντελεστή D_{eff} μέσω της σχέσης 3.29., έπειτα από τον υπολογισμό του B από το διάγραμμα του Bt συναρτήσει του χρόνου t . Επίσης, εάν το εν λόγω διάγραμμα είναι γραμμικό και περνάει από την αρχή των αξόνων, τότε το ελέγχον στάδιο της διεργασίας είναι η ενδοσωματιδιακή διάχυση. Σε αντίθετη περίπτωση, η διεργασία επηρεάζεται και από το στάδιο της διάχυσης διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος.

3.7. Παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων

Στην τρέχουσα παράγραφο, παρέχονται σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη χημεία και τη συμπεριφορά των εξεταζόμενων ανιόντων, ήτοι φωσφορικών, θειικών, κυανιούχων, ανθρακικών, νιτρικών και χλωριόντων, ως προς την ανταγωνιστικότητα που επιδεικνύουν κατά τη διεργασία προσρόφησης χρωμικών ανιόντων σε υδατικά διαλύματα, με χρήση οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών.

Η μελέτη της συμπεριφοράς ενός προσροφητή ως προς τη δέσμευση των ιόντων ενός μετάλλου παρουσία άλλων ανταγωνιστικών ιόντων, θεωρείται εξέχουσας σημασίας για πολλούς λόγους. Καταρχάς, σε πληθώρα περιπτώσεων, όπως σε βιομηχανικά υγρά απόβλητα, σε επιφανειακά αλλά και σε υπόγεια ύδατα, περιέχονται διάφορα είδη ιόντων, τα οποία απαιτείται να απομακρυνθούν καθ'ολοκληρίαν ή επιλεκτικά [374]. Κατά συνέπεια, σε κάθε περίπτωση πρέπει να χρησιμοποιείται ο κατάλληλος εκείνος προσροφητής, ο οποίος παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα μόνο για τα επικίνδυνα ιόντα. Δεύτερον, αναφέρεται ότι η απόδοση ενός προσροφητικού μέσου για ένα συγκεκριμένο μέταλλο δύναται να επηρεασθεί αρνητικά από την παρουσία επιπρόσθετων ιόντων, λόγω της μεταξύ τους ανταγωνιστικότητας που προκύπτει ως προς την κάλυψη των διαθέσιμων ενεργών θέσεων [316,375]. Τρίτον, ο βαθμός μείωσης της απόδοσης της διεργασίας προσρόφησης δεν είναι απλή υπόθεση αλλά εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες, όπως η συγκέντρωση των ανταγωνιστικών ιόντων, η ιοντική ισχύς, η εκλεκτικότητα του συγκεκριμένου προσροφητή ως προς αυτά και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του περιβάλλοντος διαλύματος [142,316]. Στην περίπτωση όπου ένα προσροφητικό μέσο επιδεικνύει υψηλότερη εκλεκτικότητα για ένα ανταγωνιστικό ιόν σε σχέση με το βασικό μέταλλο, τότε ενδέχεται να σημειωθεί σημαντική μείωση της απόδοσης προσρόφησης ως προς αυτό. Για παράδειγμα, οι Dultz et al. (2012) [376] παρατήρησαν ότι ο τροποποιημένος μπεντονίτης με την οργανική ένωση BE^{24} , παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα ως προς την προσρόφηση των χρωμικών $Cr(VI)$ τόσο σε χαμηλή όσο και σε υψηλή συγκέντρωση νιτρικών ανιόντων, γεγονός το οποίο δεν ισχύει για την περίπτωση του τροποποιημένου μπεντονίτη με τις οργανικές ενώσεις $HDPy^{25}$ και $HDTMA^{26}$. Έτσι, στην τελευταία

²⁴ Benzethonium

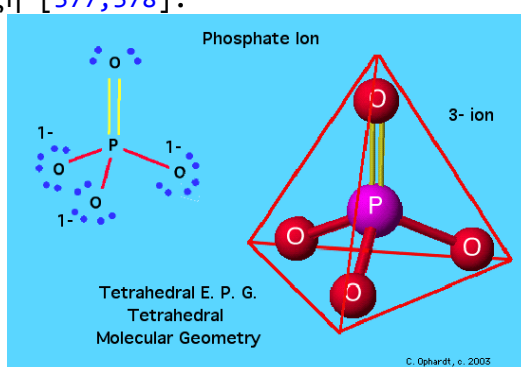
²⁵ Hexadecylpyridinium

²⁶ hexadecyltrimethylammonium

περίπτωση, σε συνθήκες υψηλής συγκέντρωσης νιτρικών σημειώθηκε σημαντική μείωση της προσρόφησης των χρωμικών. Η ιδιότητα αυτή του ΒΕ-μπεντονίτη, τον καθιστά ικανό ως προς την απορρύπανση των υδάτων από το Cr(VI) παρουσία νιτρικών. Αντίθετα, όταν το προσροφητικό μέσο είναι ο βερμικουλίτης, οι ρόλοι αντιστρέφονται. Κατά συνέπεια, παρουσία θειικών, ο HDPy-βερμικουλίτης επιδεικνύει υψηλότερη εκλεκτικότητα από τις υπόλοιπες τροποποιημένες μορφές ως προς τα χρωμικά.

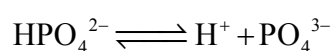
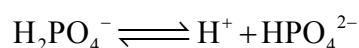
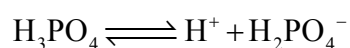
3.7.1. Φωσφορικά

Το φωσφορικό ιόν είναι ένα πολυατομικό ιόν με εμπειρικό τύπο PO_4^{3-} και μοριακή μάζα ίση με 94.97 g mol^{-1} . Αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο φωσφόρου που περιβάλλεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου σε μια τετραεδρική διάταξη [377,378].



Σχήμα 3.2. Γραφική απεικόνιση της γεωμετρικής τετραεδρικής διάταξης του φωσφορικού ιόντος στο χώρο [377]

Το φωσφορικό ιόν φέρει τρία αρνητικά φορτία, τα οποία προκύπτουν από τις εξής διαδοχικές αντιδράσεις ισορροπίας:

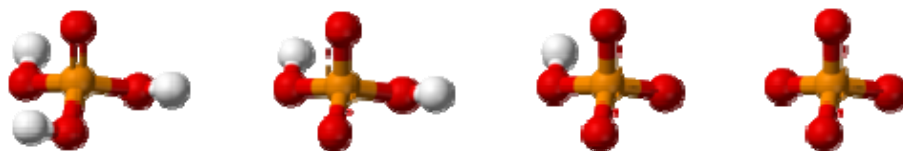


με αντίστοιχες σταθερές στους 25°C (σε mol L^{-1}) τις:

$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \approx 7.5 \times 10^{-3}$$

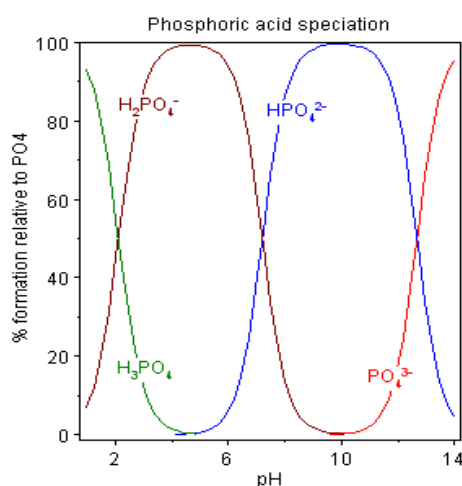
$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \approx 6.2 \times 10^{-8}$$

$$K_{a_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \approx 6.2 \times 10^{-8}$$



Σχήμα 3.3. Γραφική απεικόνιση της γεωμετρικής τετραεδρικής διάταξης των διάφορων μορφών του φωσφορικού ιόντος (H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} και PO_4^{3-} αντίστοιχα) στο χώρο [378].

Στα υδατικά διαλύματα, το φωσφορικό ιόν απαντάται σε τέσσερις κυρίως μορφές, ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες pH (Σχήμα 3.4). Σε έντονα βασικό περιβάλλον ($\text{pH} \approx 12 - 14$) κυριαρχεί το τρισθενές ανιόν PO_4^{3-} , ενώ σε πιο ασθενείς βασικές συνθήκες ($\text{pH} \approx 6.5 - 12$) επικρατεί το αντίστοιχο δισθενές ιόν HPO_4^{2-} . Σε ελαφρώς όξινες συνθήκες ($\text{pH} \approx 2 - 6.5$), απαντάται το δισόξινο φωσφορικό ιόν H_2PO_4^- και τέλος σε ισχυρά όξινο περιβάλλον ($\text{pH} < 2.5$), ως κυρίαρχη μορφή εμφανίζεται η αντίστοιχη του φωσφορικού οξέος H_3PO_4 . Σημειώνεται επίσης, ότι σε ορισμένες τιμές του pH οι διάφορες μορφές του εν λόγω ιόντος δύναται ανά δύο να συνυπάρχουν.



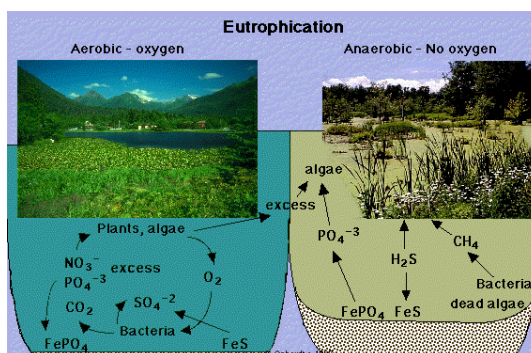
Σχήμα 3.4. Κατανομή των μορφών του φωσφορικού ιόντος συναρτήσει του pH [378].

Τα περισσότερα φωσφορικά άλατα, σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης παρουσιάζουν ελάχιστη ή καθόλου διαλυτότητα σε υδατικό περιβάλλον. Εξαιρέση αποτελούν τα άλατα του νατρίου, του καλίου, του ρουβιδίου, του κασίου και του αμμωνίου, τα οποία είναι διαλυτά στο νερό. Γενικά, τα όξινα (HPO_4^{2-}) και τα δισόξινα (H_2PO_4^-) είναι ελαφρώς πιο διαλυτά από τα υπόλοιπα φωσφορικά [378].

Τα φωσφορικά άλατα εντοπίζονται σε πληθώρα φωσφορικών ορυκτών, ενώ αποτελούν τη φυσική πηγή του στοιχείου του φωσφόρου, οι κύριες χρήσεις του οποίου αφορούν τη γεωργία και την κτηνοτροφία [379].

Κοιτάσματα φωσφορικών ορυκτών απαντώνται στη βόρεια Αμερική και ειδικότερα στην περιοχή Bone Valley της κεντρικής Φλώριδας, στις Ηνωμένες Πολιτείες, στην περιοχή Soda Springs του Idaho και στην ακτή της βόρειας Καρολίνας, στην Αφρική (Αίγυπτος, Μαρόκο, Khouribga, Youssoufia, Σενεγάλη, Τυνησία, Τόγκο, Νήσος Ναβάσσα, Δυτική Σαχάρα), στη Μέση Ανατολή (Ισραήλ, Σαουδική Αραβία, Ιορδανία, Ιράκ) και την Ωκεανία (Αυστραλία, Makatea, Ναούρου και νησιά Banaba) [378]. Το συνηθέστερο εκ των φωσφορικών ορυκτών είναι ο απατίτης με γενικό τύπο $Ca_5(F,Cl,OH)(PO_4)_3$. Ανάλογα με το ανιόν F^-,Cl^-,OH^- που λαμβάνει μέρος, διακρίνεται σε φθόριο-απατίτη, χλώριο-απατίτη και υδροξυ-απατίτη, αντίστοιχα, εκ των οποίων συνηθέστερος είναι ο πρώτος [88].

Τα φωσφορικά ιόντα συναντώνται σε πολλές κατηγορίες βιομηχανιών, λόγω των διαφόρων ειδών χρήσεις τους. Οι πιο χαρακτηριστικές εξ'αυτών είναι οι εξής: προπαρασκευή ειδών ζύμης, παραγωγή οδοντόπαστας, βιταμινών, λιπασμάτων (πηγή θρεπτικών συστατικών), προϊόντων καθαρισμού και απορρυπαντικών (άρση ιόντων σκληρότητας, μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα καθαρισμού, απομάκρυνση σωματιδίων ρύπων από την επικείμενη επιφάνεια, διατήρηση της τιμής του pH του διαλύματος καθαρισμού κ.ά.), συστημάτων πυρόσβεσης, επιχρωματώσεις και επιστρώσεις μετάλλου σε επιφάνειες (δημιουργία κατάλληλου υποστρώματος προς περαιτέρω επεξεργασία). Επίσης, χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία κεραμικών, για περαιτέρω ενίσχυση στη συγκόλληση [380]. Κατά συνέπεια, δημιουργούνται εισροές φωσφορικών ιόντων στους υδάτινους πόρους, οι οποίες συμβάλλουν στη διαδικασία ανάπτυξης του ευτροφισμού [381].



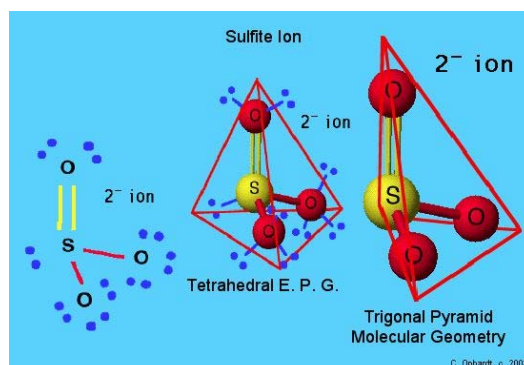
Σχήμα 3.5. Κύκλοι θρεπτικών συστατικών στη περίπτωση ευτροφισμού ενός υδροβιότοπου [377]

Αρκετοί ερευνητές τα τελευταία χρόνια μελετούν την απομάκρυνση και ανάκτηση των φωσφορικών αλάτων από τα λύματα και τα αστικά οργανικά απορρίμματα, τα οποία στη συνέχεια δύνανται να μεταποιηθούν σε χρήσιμα προϊόντα, όπως λιπάσματα και υποκατάστατα βελτιωτικών εδάφους [382,383,384].

3.7.2. Θειικά

Το θειικό ιόν είναι ένα πολυατομικό ανιόν με εμπειρικό τύπο SO_4^{-2} και μοριακή μάζα ίση με 96.06 g mol^{-1} . Αποτελείται από ένα κεντρικό

άτομο θείου, το οποίο περιβάλλεται από τέσσερα ισοδύναμα άτομα οξυγόνου σχηματίζοντας μία τετραεδρική διάταξη (σχήμα 3.6.).

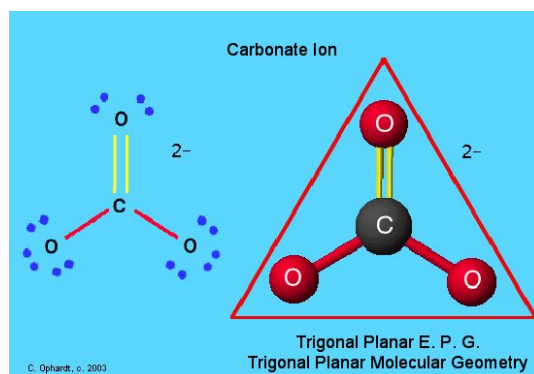


Σχήμα 3.6. Γραφική απεικόνιση της γεωμετρικής τετραεδρικής διάταξης του θειικού ανιόντος στο χώρο [377]

Η πλειοψηφία των θειικών αλάτων είναι ιδιαίτερα διαλυτά στο νερό. Στις εξαιρέσεις συμπεριλαμβάνεται το θειικό ασβέστιο, το θειικό στρόντιο, ο θειικός μόλυβδος (II) και το θειικό βάριο, τα οποία είναι ασθενώς διαλυτά. Το θειικό ράδιο αποτελεί το πιο γνωστό αδιάλυτο θειικό άλας. Οι ενώσεις των θειικών βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στις βιομηχανίες χημικών και βιολογικών συστημάτων. Αρχικά, το θειικό οξύ χρησιμοποιείται στην κατασκευή μπαταριών τύπου μολύβδου-οξέος. Τα θειικά άλατα, χρησιμοποιούνται ως πηγή ενέργειας στη διαδικασία της χημειοσύνθεσης μέσω διάφορων αναερόβιων οργανισμών, οι οποίοι ζουν στα ιζήματα ή κοντά σε θερμικά ύδατα διόδων. Επίσης, ο θειικός χαλκός χρησιμοποιείται ως αλγοκτόνο για την καταστροφή και αποφυγή δημιουργίας αλγών, το θειικό μαγνήσιο χρησιμοποιείται στα ιαματικά λουτρά, η φυσική ορυκτή μορφή του ένυδρου θειικού ασβεστίου βρίσκει εφαρμογή στην παραγωγή γύψου και τα θειικά ιόντα γενικότερα, χρησιμοποιείται στην ιατρική ως μετρητής ιόντων ορισμένων κατιονικών φαρμάκων. Τέλος, το θειικό αμμώνιο χρησιμοποιείται ως λίπασμα στα αλκαλικά εδάφη. Ειδικότερα, στην τελευταία περίπτωση, το ιόν του αμμωνίου απελευθερώνεται στο έδαφος σχηματίζοντας μια μικρή ποσότητα οξέος, μειώνοντας έτσι την τιμή του pH του εδάφους, παρέχοντας παράλληλα άζωτο, η συμβολή του οποίου θεωρείται απαραίτητη για την ανάπτυξη των φυτών [385].

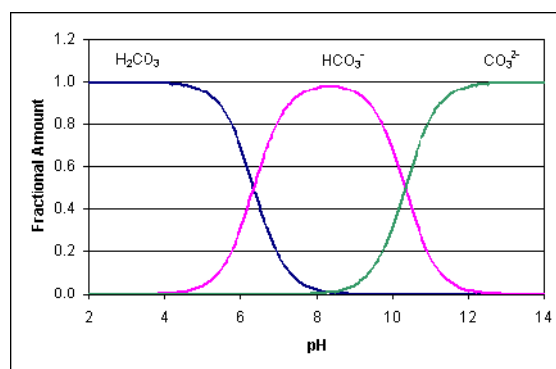
3.7.3. Ανθρακικά

Το ανθρακικό ανιόν αποτελείται από έναν άνθρακα και τρία άτομα οξυγόνου ενωμένα σε μία τριγωνική διάταξη (σχήμα 3.7.). Έχει δε εμπειρικό τύπο CO_3^{2-} και μοριακή μάζα 60.01 g mol^{-1} .



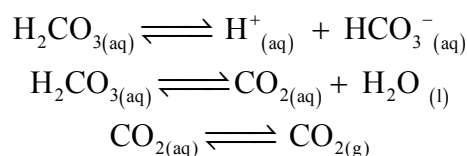
Σχήμα 3.7. Γραφική απεικόνιση της γεωμετρικής τετραεδρικής διάταξης του ανθρακικού ανιόντος στο χώρο [377]

Τα ανθρακικά άλατα μετάλλων γενικά αποσυντίθενται εύκολα με θέρμανση, απελευθερώνοντας διοξείδιο του άνθρακα και οξείδιο του αντίστοιχου μετάλλου. Σε ένα υδατικό διάλυμα, τα ανθρακικά δύναται να βρίσκονται σε τρεις κύριες μορφές συναρτήσει του pH, ήτοι ανθρακικό ανιόν, όξινο ανθρακικό ανιόν και ανθρακικό οξύ, το οποίο είναι ασταθές και μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Ειδικότερα, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 3.8, η κύρια μορφή αυτών σε ισχυρά βασικές συνθήκες είναι το ανθρακικό ιόν, ενώ σε ασθενώς βασικές συνθήκες το όξινο ανθρακικό ιόν HCO_3^- . Σε περισσότερο όξινες συνθήκες, δεσπόζει η ισορροπία του διοξειδίου του άνθρακα CO_2 (aq) και του νερού H_2O με ανθρακικό οξύ, η οποία μετατοπίζεται έντονα προς το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό.



Σχήμα 3.8. Κατανομή των μορφών του φωσφορικού ιόντος συναρτήσει του pH [386]

Οι αντιδράσεις που ελέγχουν την παραπάνω ισορροπία του pH, είναι οι εξής:



Τα περισσότερα ανθρακικά άλατα, σε κανονική θερμοκρασία και πίεση είναι αδιάλυτα στο νερό, με σταθερές διαλυτότητας μικρότερες από 1×10^{-8} . Εξαιρέσεις αποτελούν τα ανθρακικά άλατα του λιθίου, του νατρίου, του καλίου, του αμμωνίου, καθώς και του ουρανίου. Ο βιολογικός ρόλος των ανθρακικών έγκειται στη ρύθμιση του pH του αίματος, όταν αυτό γίνει πιο όξινο από τα φυσιολογικά επίπεδα. Επίσης, στην περίπτωση όπου το pH μετατοπιστεί σε πιο βασικά επίπεδα του φυσιολογικού, τα νεφρά εκκρίνουν όξινα ανθρακικά (HCO_3^-), προκαλώντας μείωση αυτού [386].

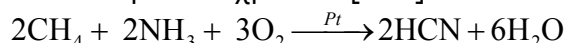
Την κύρια πηγή ανθρακικών, αποτελούν τα ανθρακικά ορυκτά, τα σημαντικότερα εκ των οποίων είναι ο ασβεστίτης, ο μαγνησίτης, ο δολομίτης, ο σιδηρίτης, ο ροδοχρωσίτης, ο σμιθσονίτης, αραγωνίτης, μαλαχίτης και ο αζουρίτης [88]. Ο σχηματισμός και η γενικότερη παρουσία των ανθρακικών στην επιφάνεια κάποιου πλανήτη, συνδέεται άμεσα με την ύπαρξη ύδατος σε υγρή μορφή [387].

Γενικά, τα ανθρακικά άλατα βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς. Παραδείγματα αυτών των βιομηχανικών δραστηριοτήτων, αποτελούν η παραγωγή ανθρακούχου νερού, η παρασκευή χαρτιού, σαπουνιών και απορρυπαντικών, όπου χρησιμοποιείται ανθρακικό νάτριο, οι επιμεταλλώσεις, όπου χρησιμοποιείται ανθρακικό νάτριο προς σύνθεση χρωμικού νατρίου, διχρωμικού νατρίου, αργιλικού νατρίου, κυανιούχου νατρίου, καθώς και ανθρακικού νικελίου. Επίσης, ανθρακικά άλατα χρησιμοποιούνται σε διαδικασίες εξευγενισμού μεταλλεύματος σιδήρου και κατασκευαστικού χάλυβα, στην παραγωγή ασβέστη και τσιμέντου, χρησιμοποιώντας ασβεστόλιθο (CaCO_3), στην παρασκευή γυαλιού, με τη συμμετοχή ανθρακικού καλίου (K_2CO_3), στην παραγωγή γυαλιού, κεραμικών, φαρμακευτικών προϊόντων και αλουμινίου, χρησιμοποιώντας ανθρακικό λίθιο (Li_2CO_3), στην παρασκευή καλωδίσεων τηλεοράσεων και ηλεκτρονικών υπολογιστών, καθώς και σε πυροτεχνήματα κόκκινης απόχρωσης με χρήση ανθρακικού στροντίου (SrCO_3). Τέλος, το ανθρακικό κοβάλτιο (CoCO_3) χρησιμοποιείται ως καταλύτης στη βιομηχανία διύλισης, ως χρωστική κεραμικών, καθώς και ως ανόργανο συμπλήρωμα στη διατροφή των ζώων [386].

3.7.4. Κυανιούχα

Κυανίδιο καλείται η ρίζα $-\text{C}\equiv\text{N}$, η οποία έχει μοριακό βάρος 26.01g/mol και συμπεριλαμβάνεται σε όλα τα κυανιούχα άλατα, η πλειοψηφία των οποίων θεωρούνται τοξικά. Το κυανίδιο μπορεί να υπάρχει σε αέρια, υγρή ή και στερεή φυσική κατάσταση [388].

Η κύρια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την παρασκευή κυανιούχων, είναι η διαδικασία Andrussow, κατά την οποία λαμβάνει μέρος ο σχηματισμός αερίου υδροκυανίου από μεθάνιο και αμμωνία, παρουσία οξυγόνου και του καταλύτη λευκόχρυσου [389].



Έπειτα, αέριο υδροκυανίο μπορεί να διαλυθεί σε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου παράγοντας κυανιούχο νάτριο.

Λόγω της υψηλής πυρηνοφιλικότητας του κυανιούχου ανιόντος, οι κυανούχες ομάδες εισάγονται εύκολα σε οργανικά μόρια με μετατόπιση ενός αλογονιδίου (π.χ., το χλωρίδιο επί του χλωριούχου μεθυλίου). Σε

γενικές γραμμές, οι οργανικές κυανιούχες ενώσεις ονομάζονται νιτρίλια. Έτσι, το CH_3CN ονομάζεται μεθυλοκυανίδιο ή ακετονιτρίλιο.

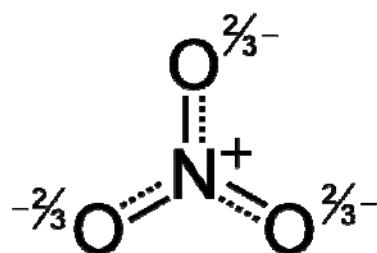
Οι περισσότερες κυανιούχες ενώσεις είναι ιδιαίτερα τοξικές. Ειδικότερα το υδροκυάνιο, ενδέχεται να εισπνευσθεί από τους ζώντες οργανισμούς λόγω της αέριας μορφής του σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και πίεσης. Η εμφάνιση του υδροκυανίου ευνοείται σε όξινες συνθήκες και κατά συνέπεια, τα αλκαλικά διαλύματα είναι ασφαλέστερα στη χρήση. Επίσης, υδροκυάνιο παράγεται κατά την καύση των πολυουρεθάνων. Για το λόγο αυτό, η χρήση πολυουρεθάνης δεν συνιστάται στην κατασκευή του οικιακού εξοπλισμού. Το ανώτατο όριο στο πόσιμο νερό για κυάνιο έχει οριστεί στα 50 μέρη ανά δισεκατομμύριο (ppb), ενώ σχετικά με την αέρια μορφή του, το αντίστοιχο όριο κυμαίνεται περίπου στα επίπεδα των 90 ppb [390]. Επίσης, κυανίδια παράγονται από ορισμένα βακτήρια, μύκητες και άλγη, ενώ μπορεί να βρεθούν σε ένα ορισμένο πλήθος φυτών. Σε μικρές ποσότητες βρίσκονται επίσης σε κουκούτσια και σπόρους ορισμένων φρούτων, όπως το μήλο, το ροδάκινο, το μάγκο και τα πικρά αμύγδαλα. Στα φυτά, τα κυανιούχα συνδέονται κυρίως με μόρια σακχάρου, με τη μορφή κυανογόνων γλυκοζιτών, σαν άμυνα προς τα φυτοφάγα ζώα. Επιπλέον, δύναται να εντοπισθούν κυανιούχα στο περιβάλλον, στις εξής ακόλουθες περιπτώσεις [386]:

- Στο διαστρικό διάστημα, όπου η ρίζα του κυανιδίου CN^- χρησιμοποιείται στη μέτρηση της θερμοκρασίας των διαστρικών αέριων σύννεφων.
- Σε προϊόντα πυρόλυσης και καύσης. Ειδικότερα, υδροκυάνιο παράγεται από την καύση ή πυρόλυση ορισμένων υλικών κάτω από ανεπαρκείς συνθήκες οξυγόνου. Για παράδειγμα, μπορεί να ανιχνευθεί στην εξάτμιση των μηχανών εσωτερικής καύσης και στο καπνό του τσιγάρου. Ορισμένα πλαστικά, ιδιαίτερα εκείνα που κατασκευάζονται από ακρυλονιτρίλιο, απελευθερώνουν υδροκυάνιο κατά την θέρμανσή τους ή την καύση τους.
- Σε χρωστικές ουσίες. Η χρωστική ουσία του σκούρου κυανού χρώματος, ανακαλύφθηκε τυχαία κατά τη διάρκεια θέρμανσης ουσιών οι οποίες περιείχαν σίδηρο, άνθρακα και άζωτο και δίδεται από τον χημικό τύπο $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.
- Σε διαδικασίες εξόρυξης πολύτιμων μετάλλων, όπως χρυσού και αργύρου, όπου δημιουργούνται σύμπλοκα με τα κυανιούχα ανιόντα και σχηματίζουν διαλυτά παράγωγα. Το μέταλλο ανακτάται από τα παράγωγα αυτά μέσω αναγωγής με σκόνη ψευδαργύρου ή με προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα.
- Σε βιομηχανίες παραγωγής νάυλον, όπου χρησιμοποιούνται ορισμένα νιτρίλια σε ευρεία κλίμακα. Τέτοιες ενώσεις συχνά παράγονται με συνδυασμό υδροκυανίου και αλκενίων με πρόσθετη χρήση καταλυτών διάφορων μετάλλων, δηλαδή με τη μέθοδο της υδροκυάνωσης $\text{RCH} = \text{CH}_2 + \text{HCN} \rightarrow \text{RCH}(\text{CN})\text{CH}_3$.
- Στην ιατρική και στη κλινική χημεία, για τη μέτρηση κετονικών σωμάτων στα ούρα, καθώς και στην αγγειακή έρευνα. Μάλιστα, κατά τη διάρκεια του Α' Παγκοσμίου Πολέμου, μία ένωση κυανιούχου χαλκού χρησιμοποιήθηκε από τους Ιάπωνες γιατρούς για τη θεραπεία της φυματίωσης και της λέπρας.

- Ως εντομοκτόνα στις καμινάδες των πλοίων. Τα κυανιούχα άλατα χρησιμοποιούνται γενικά για τη θανάτωση μυρμηγκιών και σε μερικές περιπτώσεις ακόμα και ως ποντικοφάρμακο.
- Τέλος, στη βιομηχανία τροφίμων, όπως για παράδειγμα στο επιτραπέζιο αλάτι, ως παράγοντας περιορισμού και αποφυγής της συσσωμάτωσης του προϊόντος.

3.7.5. Νιτρικά

Το νιτρικό ανιόν έχει μοριακό τύπο NO_3^- και μοριακή μάζα ίση με 62.0049 g/mol. Είναι η συζυγής βάση του νιτρικού οξέος και αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο αζώτου που περιβάλλεται από τρία συνδεδεμένα άτομα οξυγόνου σε μια τριγωνική επίπεδη διάταξη.



Σχήμα 3.9. Γραφική απεικόνιση της γεωμετρικής τετραεδρικής διάταξης του νιτρικού ανιόντος στο χώρο [386].

Τα ανόργανα νιτρικά άλατα είναι στην πλειοψηφία τους διαλυτά στο νερό, σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Οι ενώσεις των νιτρικών βρίσκονται σε μεγάλα αποθέματα στη φύση, κυρίως στη Χιλή, όπου υπάρχει μια σημαντική πηγή νιτρικού νατρίου. Τα νιτρώδη παράγονται κυρίως από διάφορα είδη βακτηρίων νιτροποίησης. Ιστορικά, οι απαραίτητες νιτρικές ενώσεις για τον σχηματισμό της πυρίτιδας παρήχοντο με τη βοήθεια των διαφόρων διεργασιών ζύμωσης βιολογικών απορριμμάτων. Τα νιτρικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως ιδιαίτερα τοξικά και επιβλαβή για το περιβάλλον αλλά και για τους οργανισμούς. Μία ευρεία ποικιλία ιατρικών καταστάσεων, συμπεριλαμβανομένων των αλλεργιών σε τρόφιμα, άσθμα, ηπατίτιδα και χολόλιθοι μπορεί να συνδέεται με τις επιδράσεις των νιτρικών. Σε γλυκά νερά ή σε εκβολές ποταμού κοντά στη γη, η συγκέντρωση νιτρικών αλάτων μπορεί να φτάσει σε υψηλά επίπεδα, και μπορεί ενδεχομένως να προκαλέσει το θάνατο των ψαριών. Αν και τα νιτρικά είναι λιγότερο τοξικά από την αμμωνία, εντούτοις σε επίπεδα άνω των 30 mg L⁻¹, ενδέχεται να αναστείλουν την ανάπτυξη, να βλάψουν το ανοσοποιητικό σύστημα και να προκαλέσουν προβλήματα σε ορισμένα υδρόβια είδη [386, 391]. Στις περισσότερες των περιπτώσεων, η εμφάνιση υψηλών συγκεντρώσεων νιτρικών ιόντων σε υδατικά συστήματα, συνδέεται άμεσα με την υπερβολική ποσότητα αζωτούχων λιπασμάτων γεωργικών περιοχών και μπορεί να οδηγήσει σε ανάπτυξη του φαινομένου του ευτροφισμού. Επίσης, ενδέχεται να προκαλέσει ανοξία του νερού και επακόλουθα νεκρές ζώνες, καθώς και αλλαγές στη λειτουργία συγκεκριμένων οικοσυστημάτων. Κατά συνέπεια, η συγκέντρωση νιτρικών χρησιμοποιείται ευρέως ως δείκτης της ποιότητας των υδάτων. Η ποιότητα του νερού μπορεί επίσης να επηρεάζεται μέσω των υπόγειων υδάτινων πόρων, οι οποίοι επικοινωνούν με σημαντικό αριθμό σηπτικών συστημάτων. Η παρουσία νιτρικών μπορεί να επηρεάσει και την κτηνοτροφία, δεδομένου ότι οι δηλητηριάσεις

διαφόρων ειδών ζώων από νιτρικά άλατα, αποτελούν σημαντική ανησυχία για τους αντίστοιχους παραγωγούς. Παράγοντες που μπορούν να προκαλέσουν συσσώρευση νιτρικών ιόντων στα φυτά, είναι ο παγετός, το χαλάζι, η ξηρασία, οι θερμοί και ξηροί άνεμοι, τα φυτοφάρμακα και τέλος τα ζιζανιοκτόνα.

Τα νιτρικά άλατα βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε πληθώρα επιστημονικών κλάδων, ιδιαίτερα σε αυτόν της ιατρικής. Το νιτρικό κάλιο KNO_3 χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο σε πολλές διαδικασίες, εξαιτίας της υψηλής χρησιμότητάς του. Ειδικότερα, οι σημαντικότερες χρήσεις των νιτρικών, αφορούν τις ακόλουθες περιπτώσεις [386]:

- Σε φάρμακα τα οποία χρησιμοποιούνται για την πρόληψη και την ανακούφιση του πόνου στο στήθος (στηθάγχη), λόγω της στεφανιαίας νόσου. Νιτρικά άλατα χρησιμοποιούνται επίσης σε μια κατηγορία φαρμάκων που ονομάζονται αγγειοδιασταλτικά και σχετίζονται με τη διαστολή των αιμοφόρων αγγείων. Οι πιο κοινοί τύποι των νιτρικών είναι η νιτρογλυκερίνη (γλυκερυλ τρινιτρική ή GTN), το δινιτρικό ισοσορβίδιο και το μονονιτρικό ισοσορβίδιο.
- Ως προωθητικά μέσα και εκρηκτικά. Στις χρήσεις αυτές, η θερμική αποσύνθεση των νιτρικών δίνει μοριακό αέριο αζώτου και σημαντική χημική ενέργεια, λόγω της υψηλής αντοχής του δεσμού του μοριακού αζώτου. Ειδικά σε αντιδράσεις ανόργανων νιτρικών, η οξειδωση των οξυγόνων των νιτρικών αποτελεί επίσης μία διαδικασία απελευθέρωσης σημαντικών ποσών ενέργειας.
- Στη γεωργία, το νιτρικό κάλιο χρησιμοποιείται ως μία υδατοδιαλυτή και ουσιαστικά άνευ χλωρίου πηγή νιτρικών και θρεπτικών συστατικών καλίου. Λόγω των ειδικών χαρακτηριστικών και των πλεονεκτημάτων του προϊόντος, η αγορά σχετίζεται με υψηλής αξίας καλλιέργειες όπως λαχανικά, φρούτα και λουλούδια. Επιπλέον, η χρήση νιτρικού καλίου αυξάνει την απόδοση καλλιεργειών οι οποίες είναι επιρρεπείς στη παρουσία χλωριδίων. Τέτοιες καλλιέργειες αποτελούν η πατάτα, η φράουλα, τα φασόλια, το λάχανο, το μαρούλι, το φυστικέλαιο, το καρότο, το κρεμμύδι, το βατόμουρο, ο καπνός, το βερίκοκο, γκρέιπφρουτ και το αβοκάντο.
- Στην αποθήκευση θερμικής ενέργειας σε μονάδες CSP (Concentrating Solar Power), όπου χρησιμοποιούνται μεγάλοι καθρέφτες ή ανακλαστήρες για να αντανakλούν την ηλιακή ακτινοβολία και ένα τετηγμένο μίγμα νιτρικού άλατος που αποτελείται από κάλιο και νιτρικό νάτριο.
- Στη βιομηχανία τροφίμων, ως μέσο διατήρησης της ποιότητας του κρέατος κατά μικροβιακών παραγόντων (π.χ. *clostridium botulinum*) και του επιθυμητού χρώματος αυτού.
- Σε βιομηχανίες προϊόντων οδοντόπαστας, καθώς το νιτρικό κάλιο μπορεί να συνεισφέρει στην επούλωση διάφορων πληγών.
- Σε βιομηχανίες κατασκευής γυαλιού, εκρηκτικών, επεξεργασίας μετάλλων και πυροτεχνημάτων. Χρησιμοποιούνται ως οξειδωτικά μέσα, κυρίως σε εκρηκτικά, όπου η ταχεία οξειδωση των ενώσεων άνθρακα εκλύει μεγάλες ποσότητες αερίων. Το νιτρικό νάτριο τέλος, χρησιμοποιείται για την αφαίρεση των φυσαλίδων αέρα από το τηγμένο γυαλί και ορισμένα είδη κεραμικών, ενώ μίγματα τηγμένου άλατος χρησιμοποιούνται για τη σκλήρυνση ορισμένων μετάλλων.

3.7.6. Χλωρίοντα

Το ανιόν χλωρίου έχει μοριακό τύπο Cl^- και μοριακή μάζα ίση με $35.453 \text{ g mol}^{-1}$. Σχηματίζει χλωριούχα, χλωρικά, υποχλωριώδη και υπερχλωρικά άλατα κατά την ένωσή του με διάφορα μέταλλα ή κατά την αντίδραση του υδροχλωρικού οξέος με κάποιο μέταλλο, οξειδίο μετάλλου ή μία ανόργανη βάση. Τα σημαντικότερα άλατα αυτού, είναι του νατρίου, του καλίου, του ασβεστίου και του αμμωνίου. Η πλειοψηφία αυτών παρουσιάζει υψηλή διαλυτότητα στο νερό, με εξαίρεση του χλωριούχου υδραργύρου και του χλωριούχου αργύρου, οι οποίοι είναι αδιάλυτα άλατα, καθώς και του χλωριούχου μολύβδου που εμφανίζει περιορισμένη διαλυτότητα. Τα ανιόντα χλωρίου, συμμετέχουν και στον σχηματισμό οργανικών ενώσεων, όπως είναι το χλωριούχο μεθύλιο ή χλωρομεθάνιο (CH_3Cl) [392]. Επίσης, αποτελούν ένα από τα κύρια ανόργανα συστατικά των φυσικών υδάτων, όπου ανάλογα με την κατηγορία (πόσιμο, άρδευσης ή βιομηχανικής χρήσης) και την προέλευσή τους, η συγκέντρωση των χλωριόντων ποικίλει ανάλογα. Αυξημένες συγκεντρώσεις τους στα υπόγεια ύδατα, αποτελεί ένδειξη ρύπανσης από χώρους τελικής διάθεσης στερεών αποβλήτων [393]. Κατά συνέπεια, πολλές εταιρείες που ασχολούνται με την ρύθμιση της ποιότητας του νερού, χρησιμοποιούν τα χλωρίοντα για τον έλεγχο των επιπέδων μόλυνσης των ποταμών και των πηγών πόσιμου νερού [386].

Τα χλωρίοντα θεωρούνται ως ένας απαραίτητος ηλεκτρολύτης που βρίσκεται σε όλα τα σωματικά υγρά, υπεύθυνος για τη διατήρηση της ισορροπίας μεταξύ οξέων και βάσεων, για τη μετάδοση των νευρικών ερεθισμάτων και τη ρύθμιση της ροής εισόδου και εξόδου από τα κύτταρα. Επίσης, είναι απαραίτητο στοιχείο του μεταβολισμού και η ποσότητά του στο αίμα ρυθμίζεται από τα νεφρά. Η παρουσία χλωριόντων σε διάφορα είδη υδάτων, επιταχύνει σημαντικά τη διαδικασία διάβρωσης των περισσότερων μετάλλων, συμπεριλαμβανομένου του ανοξειδωτού χάλυβα και διαφόρων κραμάτων [386].

Τα χλωριούχα άλατα βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους βιομηχανικούς κλάδους και επιστήμες, ακόμα και στην καθημερινή ζωή. Αρχικά, το χλωριούχο νάτριο αποτελεί το κοινό μαγειρικό αλάτι. Το διχλωριούχο θείο χρησιμοποιείται για τον βουλκανισμό των ελαστομερών. Το χλωριούχο ασβέστιο CaCl_2 , διατίθεται σε μορφή pellet και χρησιμεύει στην αφαίρεση της υγρασίας από διάφορους εσωτερικούς χώρους. Επίσης, χρησιμοποιείται στη διαδικασία αποπαγοποίησης, λόγω της αποτελεσματικής μείωσης του σημείου τήξεως κατά την εφαρμογή του σε συνθήκες παγετού. Στη βιομηχανία πετρελαίου, τα χλωρίοντα αποτελούν σημαντική παράμετρο η οποία ελέγχεται επιμελώς. Λειτουργεί δε ως ενδείκτης της καταλληλότητας δημιουργίας γεώτρησης. Τέλος, διάφορα χλωριούχα άλατα χρησιμοποιούνται στην παρασκευή φαρμάκων σχετικά με την αντιμετώπιση αλλεργιών, της αρθρίτιδας και του διαβήτη [386].

3.8. Σχέσεις βασικών υπολογισμών

Ορισμός pH

Το pH (πε-χά) ορίζεται ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της αριθμητικής συγκέντρωσης των ιόντων των υδροξονίων H_3O^+ σε ένα υδατικό διάλυμα. Η αντίστοιχη μαθηματική σχέση είναι η εξής:

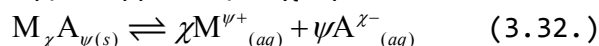
$$pH = -\log[H_3O^+] \quad (3.30.)$$

Επίσης, ομοίως ορίζεται και το pOH (πε-οχά) με μαθηματική σχέση:

$$pOH = -\log[OH^-] \quad (3.31.)$$

Γινόμενο διαλυτότητας - Πρόβλεψη σχηματισμού ιζήματος

Γενικά, για μία δυσδιάλυτη ιοντική ένωση της μορφής $M_\chi A_\psi$ σε κατάσταση δυναμικής ισορροπίας, έχουμε:



Η δυναμική ισορροπία προϋποθέτει ότι όσα ιόντα εγκαταλείπουν το κρυσταλλικό πλέγμα της $M_\chi A_\psi$ σε ορισμένο χρόνο, ίσος αριθμός αυτών επιστρέφει στο κρυσταλλικό πλέγμα στο ίδιο χρονικό διάστημα.

Στα διαλύματα δυσδιάλυτων ιοντικών ηλεκτρολυτών (άλατα και υδροξείδια μετάλλων) ορίζεται η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας ή απλά γινόμενο διαλυτότητας K_s , το οποίο μέγεθος εκφράζει το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων ενός δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη, υψωμένων στην κατάλληλη δύναμη, σε κορεσμένο διάλυμά του χωρίς σχηματισμό ιζήματος. Άρα, εκφράζεται η σχέση $K_s = [M^{z+}]^\chi + [A^{z-}]^\psi$.

Η τιμή της σταθεράς K_s αποτελεί μέτρο της διαλυτότητας ενός ηλεκτρολύτη σε δεδομένη θερμοκρασία. Δηλαδή, εξαρτάται από τη φύση της ιοντικής ένωσης, μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία και όσο μεγαλύτερες τιμές λαμβάνει, τόσο πιο ευδιάλυτος είναι ο ηλεκτρολύτης.

Έστω ότι κάποια δεδομένη χρονική στιγμή στο διάλυμα, μετά από την αποκατάσταση της ισορροπίας, ορίσουμε το γινόμενο ιόντων $Q_s = [M^{z+}]^\chi + [A^{z-}]^\psi$. Τότε κριτήριο για την πρόβλεψη σχηματισμού ιζήματος ή μη σε ένα τέτοιο διάλυμα, είναι το αποτέλεσμα της σύγκρισης των τιμών Q_s και K_s . Ειδικότερα, αναφέρονται οι τρεις ακόλουθες δυνατές περιπτώσεις στον πίνακα 5.1. [394].

Πίνακας 3.3.

Πρόβλεψη σχηματισμού ιζήματος σε διάλυμα δυσδιάλυτου ιοντικού ηλεκτρολύτη [394]

Σύγκριση Q_s και K_s	Φυσική ερμηνεία
$Q_s < K_s$	Ακόρεστο διάλυμα χωρίς σχηματισμό ιζήματος
$Q_s = K_s$	Κορεσμένο διάλυμα χωρίς σχηματισμό ιζήματος
$Q_s > K_s$	Κορεσμένο διάλυμα με σχηματισμό ιζήματος

Νόμος αραιώσης

Προτού πραγματοποιηθούν οι τελικές μετρήσεις των διηθημάτων με χρήση φωτόμετρου, TOC ή AAS, έλαβαν μέρος κατάλληλες αραιώσεις των δειγμάτων, ώστε οι μετρούμενες συγκεντρώσεις των χρωμικών, του

ολικού οργανικού άνθρακα και των κατιόντων μολύβδου στα αντίστοιχα διαλύματα να ευρίσκονται εντός ορίων μέτρησης των αντίστοιχων οργάνων. Ο υπολογισμός της τελικής συγκέντρωσης της προς μέτρησης ουσίας στο διάλυμα, προκύπτει από την τιμή του οργάνου, λαμβάνοντας υπόψιν τον όγκο τόσο του αραιωμένου όσο και του αρχικού δείγματος, μέσω του νόμου αραιώσεως που διατυπώνεται ως εξής:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (3.33.)$$

όπου C_1 η ζητούμενη συγκέντρωση της ουσίας στο αρχικό αναραιωτό δείγμα, C_2 η συγκέντρωση της ουσίας στο αραιωμένο διάλυμα, η οποία προκύπτει από τη μέτρηση του οργάνου, V_1 ο αρχικός όγκος που αραιώθηκε εκ του δείγματος και V_2 ο τελικός όγκος του μετρήθηκε στο αντίστοιχο όργανο.

Συνολική απόδοση συστήματος

Η επί τοις εκατό συνολική απόδοση (η %) ενός συστήματος προσρόφησης - εκρόφησης μετάλλων, αποτελεί ένδειξη της ποσοστού εκπλήρωσης του φαινομένου υπό διάφορες πειραματικές συνθήκες. Χρησιμοποιείται δε σε πληθώρα ερευνητικών εργασιών για την αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων και τη σύγκριση των αποδόσεων διαφορετικών προσροφητικών μέσων, μέσω χρήσιμων διαγραμμάτων. Αν θεωρήσουμε ως C_0 την αρχική συγκέντρωση ενός ρυπαντή²⁷ στο σύστημα σε χρόνο $t_0 = 0$ και ως C_t τη συγκέντρωση του ρυπαντή που μετράται στο σύστημα σε κάποιο χρόνο t , τότε η συνολική απόδοση (η %) δίδεται από την ακόλουθη σχέση 3.34.

$$\eta = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) * 100 \quad (3.34.)$$

Ικανότητα προσρόφησης (q_e)

Ένα άλλο μέγεθος το οποίο απαντάται ευρύτατα στη βιβλιογραφία και εκφράζει την ικανότητα προσρόφησης ενός ρυπαντή ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου σε κάποια χρονική στιγμή εξέλιξης του φαινομένου t , είναι το q_t (mg g^{-1}) και δίδεται από τη σχέση 3.34. Όπου C_0 είναι η αρχική διαθέσιμη συγκέντρωση του ρυπαντή στην υγρή φάση τη χρονική στιγμή $t_0 = 0$, C_t η συγκέντρωση του ρυπαντή στην υγρή φάση που μετράται κατά τη χρονική στιγμή t , V ο όγκος του διαλύματος (σε l) και m η μάζα του προσροφητικού υλικού (σε g).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} \quad (3.35.)$$

Τη χρονική στιγμή της αποκατάστασης της ισορροπίας του φαινομένου, το q_t συμβολίζεται με q_e , το οποίο υπολογίζεται από την ίδια σχέση

²⁷ Η γενικότερη έννοια «ρυπαντής» συμπεριλαμβάνει τα μέταλλα, τα ιόντα, τα συγκροτήματα ατόμων (πολυατομικά ιόντα) τα οποία δύνανται να είναι θετικά (π.χ. NH_4^+) ή αρνητικά (π.χ. NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) φορτισμένα, το οργανικό φορτίο, κατιονικές και ανιονικές βαφές (cationic and anionic dyes) κ.ά.

όπου πλέον το C_i συμβολίζεται με C_e . Το ίδιο ισχύει και για τον υπολογισμό της συνολικής απόδοσης (η %) στην κατάσταση ισορροπίας.

3.9. Μέθοδος προσδιορισμού παραμέτρων υφιστάμενων εξισώσεων

Στην παρούσα μελέτη, ο προσδιορισμός των παραμέτρων των υφιστάμενων εξισώσεων ισόθερμων, κινητικών και διάχυσης έπειτα από την εφαρμογή στα πειραματικά δεδομένα, πραγματοποιείται μέσω του προγράμματος Origin 8. Ο δε υπολογισμός των ζητούμενων παραμέτρων της εκάστοτε εξίσωσης προκύπτει μέσω του αλγορίθμου Levenberg-Marquardt (LM). Ο αλγόριθμος LM αποτελεί μία επαναληπτική τεχνική που εντοπίζει το ελάχιστο μιας συνάρτησης πολλαπλών μεταβλητών. Η τελευταία εκφράζεται ως ένα άθροισμα τετραγώνων των μη γραμμικών πραγματικών συναρτήσεων. Ο LM έχει εξελιχθεί σε μια τεχνική για την επίλυση μη γραμμικών προβλημάτων ελαχίστων τετραγώνων και έχει υιοθετηθεί ευρέως από ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών κλάδων. Επίσης, μπορεί να θεωρηθεί ως ένας συνδυασμός της μεθόδου Gauss-Newton με τη μέθοδο ελαχιστοποίησης βαθμίδας (steepest descent). Όταν η τρέχουσα λύση αποκλίνει από την πραγματική (αναμενόμενη), ο LM συμπεριφέρεται ως μία μέθοδος ελαχιστοποίησης και προχωρά αργά αλλά εγγυημένα προς τη σύγκλιση. Αντίθετα, όταν η τρέχουσα λύση προσεγγίζει περισσότερο την πραγματική (αναμενόμενη), ο LM μετατρέπεται σε μία μέθοδο Gauss-Newton [395, 396].

Η χρήση λοιπόν του προγράμματος Origin 8 και κατ'επέκταση του αλγορίθμου LM, δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού του συντελεστή συσχέτισης R^2 ακόμα και για τις μη-γραμμικές εξισώσεις, η επίλυση των οποίων αποτελεί μία μαθηματικώς πιο αυστηρή μέθοδο προσδιορισμού των τιμών των παραμέτρων σε σύγκριση με την επίλυση των αντίστοιχων γραμμικών (Παράγραφος 6.7.).

4. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

4.1. Αναλώσιμα υλικά, σκεύη και ηλεκτρικές συσκευές προετοιμασίας και επεξεργασίας δειγμάτων

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αναλώσιμα υλικά, σκεύη και ηλεκτρικές συσκευές προετοιμασίας και επεξεργασίας δειγμάτων:

- Αναλώσιμα υλικά και σκεύη

Ορυκτά

Τα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, είναι ο ζεόλιθος, ο βερμικουλίτης, ο μπεντονίτης, ο ατταπουλγίτης και ο περλίτης. Ο φυσικός ζεόλιθος, ο οποίος αποτελείται κατά 85% από κλινοπιλλόλιθο, ο μπεντονίτης και ο περλίτης προμηθεύτηκαν από την εταιρεία S&B Industrial Minerals S.A. (<http://www.sandb.com/el/>). Ο βερμικουλίτης προμηθεύτηκε από την Mathios Refractories S.A. (www.mathios.gr) και ο ατταπουλγίτης ή παλυγορσκήτης από την Geohellas S.A. (www.geohellas.com).

Αντιδραστήρια

- Διχρωμικό κάλιο $K_2Cr_2O_7$ της Merck ($\geq 99.9\%$)
- Νιτρικός μόλυβδος $Pb(NO_3)_2$ της Riedel de Haën ($\geq 99.5\%$)
- HDTMA-Br (Hexadecyltrimethylammonium-bromide) ($C_{19}H_{42}BrN$) της ACROS (99%)
- Τετραϋδροβορικό νάτριο $NaBH_4$ της Merck ($\geq 96\%$)
- Διοθενής χλωριούχος σίδηρος με τέσσερα μόρια ύδατος $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ της Merck ($\geq 99\%$)
- Θειικό νάτριο Na_2SO_4 της Lachner ($\geq 99\%$)
- Φωσφορικό νάτριο $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ της Merck (99.0-102.0%)
- Ανθρακικό νάτριο Na_2CO_3 της Merck ($\geq 99.9\%$)
- Κυανιούχο νάτριο NaCN της Merck ($\geq 95\%$)
- Νιτρικό νάτριο $NaNO_3$ της Merck (99.0-100.5%)
- Χλωριούχο νάτριο NaCl της Merck ($\geq 99.5\%$)
- Χλωριούχο κάλιο KCl της Merck ($\geq 99.5\%$)
- Νιτρικό οξύ HNO_3 46% της Sigma-Aldrich ($\geq 90.0\%$)
- Υδροξείδιο του νατρίου NaOH της Carlo Erba ($\geq 99.0\%$)
- Test kit φωτομετρικής ανάλυσης χρωμικών της Merck (1.14552.0001 και 1.14758.0001)

Λοιπά υλικά

- διηθητικές μεμβράνες Whatman διαμέτρου 47mm και διαμέτρου πόρων 0.45 μm
- διηθητικοί ηθμοί

Εργαστηριακά σκεύη

- Ποτήρια ζέσεως (50 και 500 ml)
- Αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch) 100, 200, 500 και 1000ml
- Ογκομετρικές φιάλες (1000ml)
- Κωνικές φιάλες
- Σιφώνια (5, 10, 20, 50 και 100ml)
- Πιπέτες

- Υαλοι ωρολογίου, κάψες
- Χωνιά
- Δοκιμαστικοί σωλήνες
- Μαγνητικοί αναδευτήρες
- Βάσεις ανάδευσης
- Ξηραντήρες



- Ηλεκτρικές συσκευές

Οι ηλεκτρικές συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

- Συσκευή κοσκίνισης μοντέλου Retsch προς επίτευξη της επιθυμητής κοκκομετρίας των ορυκτών (www.retsch.com)
- Συσκευή μαγνητικής ανάδευσης Selecta (www.grupo-selecta.com)
- Φούρνος Carbolite της Hellamco για την απομάκρυνση της υγρασίας από τα ορυκτά στις διάφορες μορφές τους και τα αντιδραστήρια (www.hellamco.gr)
- Συσκευή διήθησης υπό κενό για τον διαχωρισμό της υγρής με τη στερεά φάση
- pH-μέτρο Mettler Toledo MPC227 της Hellamco για τη συνεχή παρακολούθηση των τιμών του pH των διαλυμάτων της πειραματικής διαδικασίας (www.mt.com)
- Εργαστηριακός ζυγός Kern Als 120-4 τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων για την ακριβή ζύγιση των ορυκτών και των αντιδραστηρίων (www.kern-scales-technic.co.uk/)

4.2. Χαρακτηριστικά φυσικών προσροφητικών ορυκτών

Όπως προαναφέρθηκε, τα φυσικά ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν είναι ο ζεόλιθος, ο βερμικουλίτης, ο μπεντονίτης, ο ατταπουλγίτης και ο περλίτης. Η κοκκομετρία του ζεολίθου, του βερμικουλίτη και του περλίτη κατά την παραλαβή τους ήταν περίπου 2-5 mm, του ατταπουλγίτη 1-2.5 mm, ενώ η κοκκομετρία του μπεντονίτη ήταν μικρότερη των 0.18 mm, ήτοι μορφή πούδρας. Η καθαρότητα των ορυκτών κυμαίνεται από 75-85%, ενώ τα ειδικά τους βάρη (specific gravity) είναι 2.01-2.26 gcm^{-3} για το ζεόλιθο, 2.52 gcm^{-3} για το βερμικουλίτη, 2.34 gcm^{-3} για το μπεντονίτη, 1.47 gcm^{-3} για τον ατταπουλγίτη και 2.2-2.4 gcm^{-3} για τον περλίτη. Συνεπώς, απαραίτητη προετοιμασία των ορυκτών, λόγω της προαναφερόμενης κοκκομετρίας τους, εκτός του μπεντονίτη, αποτελεί η κοσκίνισή τους με τη συσκευή του σχήματος 3.1., έτσι ώστε να ληφθούν δείγματα επιθυμητής διαμέτρου κόκκων. Επίσης, πραγματοποιείται έκπλυση αυτών με απιονισμένο ύδωρ προς απομάκρυνση των τυχόν ανεπιθύμητων προσμίξεων που περιέχουν και τέλος ακολουθεί ξήρανσή τους σε ειδικό κλίβανο, στους 80-100°C για περίπου 24h (Παράγραφος 4.6.).

4.3. Χαρακτηρισμός φυσικών και επεξεργασμένων ορυκτών

Ο χαρακτηρισμός των φυσικών, των τροποποιημένων με τις διάφορες μεθόδους, καθώς και των επεξεργασμένων με Cr(VI) ορυκτών, πραγματοποιήθηκε, ανά περίπτωση, με διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού, προς αναγνώριση και κατανόηση της δομής τους, της μορφολογίας τους,

της στοιχειακής και της αντίστοιχης σύστασης των οξειδίων τους, καθώς και διάφορων ιδιοτήτων τους. Ειδικότερα, οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν αναφέρονται εκτενώς στην παράγραφο 5.1., ενώ η θεωρία και η οργανολογία αυτών περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 4.5.

4.4. Όργανα μέτρησης

4.4.1. Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS)

Για τη μέτρηση των ιόντων μολύβδου (Pb^{2+}) στα διαλύματα των πειραμάτων φόρτισης των υλικών με την αντίστοιχη τεχνολογία, χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS) μοντέλου Perkin Elmer Model 2380. Η μέθοδος του προσδιορισμού των μετάλλων με τη μέθοδο φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης βασίζεται στην απορρόφηση της ακτινοβολίας από άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή τους κατάσταση. Αν θεωρήσουμε ως N_j τα άτομα που βρίσκονται στη διεγερμένη κατάσταση και ως N_0 τα αντίστοιχα που βρίσκονται στη θεμελιώδη, τότε ο λόγος αυτών δίδεται από την ακόλουθη σχέση $\frac{N_j}{N_0} = \left(\frac{g_j}{g_0}\right) \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right)$, η οποία αντιστοιχεί σε μία κατά

Boltzmann κατανομή. Ο λόγος αυτός παρουσιάζει αύξηση σε συνθήκες αυξανόμενης θερμοκρασίας και μειούμενης ενέργειας διέγερσης των στοιχείων. Επίσης, στην περίπτωση των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών, όπου ο παρόν λόγος είναι μεγάλος, ενδείκνυται η φλογοφωτομετρία ως καταλληλότερη μέθοδος για τον προσδιορισμό τους. Σε όλες δε τις υπόλοιπες περιπτώσεις η AAS αποτελεί πιο ιδανική μέθοδο προσδιορισμού των μετάλλων. Στην μέθοδο AAS ο ιονισμός αποτελεί ανεπιθύμητο φαινόμενο και περιορίζεται με χρήση φλόγας χαμηλής θερμοκρασίας ή εναλλακτικά με προσθήκη περίσσειας ενός ευκολότερα ιονιζόμενου μετάλλου (K, La κλπ.), χάρη στο οποίο παράγεται υψηλότερη συγκέντρωση ηλεκτρονίων στη φλόγα και συνεπακόλουθα προκαλείται μείωση του ιονισμού του αρχικού μετάλλου και διατήρηση της $K_{\text{ιοντ.}}$ σε σταθερά επίπεδα [397].

4.4.2. Φωτόμετρο

Οι μετρήσεις του εξασθενούς χρωμίου σε όλα τα διαλύματα που προέκυψαν από την παρούσα πειραματική διαδικασία, πραγματοποιήθηκαν φωτομετρικά μέσω του ειδικού οργάνου μοντέλου Spectroquant NOVA 60 της Merck. Ο προσδιορισμός του Cr(VI) πραγματοποιείται με κατάλληλη προσθήκη των (έξι σταγόνες από το υγρό αντιδραστήριο και μία δόση σκόνης με τον ειδικό φορέα) των αντιδραστηρίων kit (diphenylcarbazine, diphenylcarbazone) που παρέχονται από την εταιρεία (Spectroquant chromate test), με αντίστοιχους κωδικούς 1.14552.0001 και 1.14758.0001. Το εύρος των ορίων ανίχνευσης του οργάνου είναι $0.05-2 \text{ mg L}^{-1}$ (1.14552.0001) και $0.01-3 \text{ mg L}^{-1}$ (1.14758.0001). Η συγκεκριμένη ανάλυση πραγματοποιείται μέσω αντίδρασης του Cr(VI) με το αντιδραστήριο diphenylcarbazine και βασίζεται στις μεθόδους EPA 7196A ή USGS method I-1230-85 ή HACH method 8023 (Παράγραφος 4.9.). Αρχικά τοποθετούνται τα αντιδραστήρια

σε έναν δοκιμαστικό σωλήνα και ανακινούνται ελαφρώς για χρόνο 1 min ώσπου να διαλυτοποιηθεί πλήρως η σκόνη. Έπειτα προστίθενται 5 ml του διαλύματος (αραιωμένου καταλλήλως ή μη ανάλογα με την αναμενόμενη τελική συγκέντρωση των χρωμικών) στον ίδιο δοκιμαστικό σωλήνα και ανακινούνται επίσης για ένα ακόμη λεπτό. Τέλος, κατάλληλη ποσότητα εκ των 5 ml που προετοιμάσθηκαν μεταφέρεται στην κυψελίδα του οργάνου, η οποία και τοποθετείται στην ειδική υποδοχή του οργάνου προς πραγματοποίηση της μέτρησης.

4.4.3. Μέτρηση Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC)

Οι μετρήσεις ολικού οργανικού άνθρακα πραγματοποιήθηκαν στα φυσικά και τροποποιημένα με HDTMA-Br ορυκτά αλλά και στα υδατικά διαλύματα εξέλιξης της οργανικής τροποποίησης των ορυκτών με τον Total Organic Analyzer Carbon (TOC) Analyzer, μοντέλου Shimadzu TOC-V_{CSH}.

Η μέτρηση της ποσότητας του ολικού οργανικού άνθρακα προσδιορίζεται μέσω της οξειδωσής (καύσης) του σε διοξείδιο του άνθρακα στους 720°C. Ο προσδιορισμός του TOC αποτελεί σημαντική διαδικασία ως προς την πιστοποίηση του βαθμού τροποποίησης των φυσικών ορυκτών. Ο ολικός οργανικός άνθρακας TOC υπολογίζεται από τη διαφορά του TC από τον TIC, όπως περιγράφεται στη σχέση 4.1.

$$TOC = TC - TIC \quad (4.1.)$$

όπου:

TC: ο ολικός άνθρακας (total Carbon)

TOC: (total organic carbon) και

TIC (ή IC): ο ολικός ανόργανος άνθρακας (total inorganic carbon)

Για την ανάλυση του TOC απαιτείται η δημιουργία πρότυπων καμπυλών αναφοράς, συγκέντρωσης που εξαρτάται από την αναμενόμενη συγκέντρωση του υπό εξέταση δείγματος σε TC και IC. Η εξαγωγή των πρότυπων καμπυλών αναφοράς πραγματοποιείται με τη βοήθεια πρότυπων διαλυμάτων όξινου φθαλικού καλίου ($KHC_8H_4O_4$) για τον TC, όξινου ανθρακικού νατρίου ($NaHCO_3$) και ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) για τον IC, η συγκέντρωση των οποίων είναι $1000mg L^{-1}$. Ακολουθεί κατάλληλη αραιώσή τους σύμφωνα με τις αναμενόμενες συγκεντρώσεις, ώστε να εξαχθούν οι πρότυπες καμπύλες αναφοράς.

Τα υγρά δείγματα πρέπει να μετρηθούν εντός ολίγων ημερών από την ημερομηνία εξαγωγής τους από το πείραμα, έπειτα από φύλαξή τους στο ψυγείο, στους 4°C. Στην περίπτωση των στερεών δειγμάτων δεν απαιτείται ιδιαίτερη προετοιμασία παρά μόνο η σωστή τοποθέτησή τους στους ειδικούς πορσελάνινους δειγματοφορείς, οι οποίοι επρόκειτο να εισαχθούν στον ενσωματωμένο κλίβανο του οργάνου.

4.5. Όργανα χαρακτηρισμού των ορυκτών

4.5.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)

Η ανάλυση των υλικών με τη μέθοδο XRD, η οποία πραγματοποιείται με περίθλαση των ακτίνων Χ²⁸, παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων στο κρυσταλλικό τους πλέγμα και επιπλέον συντελεί στην ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων της δομή τους και στον χαρακτηρισμό των δομικών χαρακτηριστικών τους. Η αναγνώριση αυτή της κρυσταλλικής δομής των υλικών, αποτελεί πολύτιμο εργαλείο ως προς τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους και απαντά σε πολυάριθμα ερωτήματα σχετικά με τους μηχανισμούς δέσμησης διάφορων ρυπαντών, όπως βαρέα μέταλλα και οργανικές ουσίες. Για τους λόγους αυτούς, η ανάλυση XRD βρίσκει ευρεία εφαρμογή τόσο στην έρευνα όσο και στη βιομηχανία, όπου βοηθά στην διευκρίνιση και βελτίωση της δομής διαφόρων φυσικών προϊόντων, όπως στεροειδή, βιταμίνες και φάρμακα.

Η ανάλυση XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης²⁹ μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ, μήκους κύματος λ , στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων υλικών. Μέσω δε του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας Χ, υπολογίζονται τα διαστήματα d των κρυσταλλικών επιπέδων σύμφωνα με τον νόμο του Bragg (1912), η εξίσωση του οποίου δίδεται στη σχέση 4.2.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (4.2.)$$

Ο υπολογισμός αυτός των d -διαστημάτων (d -spacings) σχετίζεται με την ποιοτική ανάλυση ενός δείγματος, ενώ η ένταση της ακτινοβολίας που περιθλάται υπό συγκεκριμένη γωνία (θ) συμβάλλει στην ποσοτική ανάλυση αυτού. Η μονοχρωματική ακτινοβολία (CuK_α) προκύπτει από έναν καθοδικό σωλήνα (πηγή), με τη βοήθεια ενός μονοχρωμάτορα από κρυσταλλικό γραφίτη, ενώ πριν καταλήξει στο κονιοποιημένο δείγμα ($<25\mu\text{m}$) διέρχεται από ειδικές διατάξεις εστιασμού και ευθυγράμμισης της δέσμης. Ο δε υποδοχέας του δείγματος έχει τη δυνατότητα περιστροφής για την ανάλυση του υλικού υπό διάφορους τυχαίους προσανατολισμούς [397]. Η θερμοκρασία λειτουργίας του οργάνου δεν πρέπει να υπερβαίνει την θερμοκρασία δωματίου, διότι ενδέχεται να προκληθούν διάφορα προβλήματα, όπως πτώση του βραχίονα, τα οποία διακόπτουν την ανάλυση.

Για τον χαρακτηρισμό όλων των δειγμάτων των φυσικών και επεξεργασμένων ορυκτών της παρούσας μελέτης, χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο Siemens, μοντέλου D-5000, με συνθήκες λειτουργίας τα 30mA και τα 40kV. Η περιοχή σάρωσης των δειγμάτων βρίσκεται ανά περίπτωση εντός του εύρους $0^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ και η ταχύτητα σάρωσης εξαρτάται από τη συγκεκριμένη ανάλυση και κυμαίνεται μεταξύ 0.01 και $0.025^\circ/\text{sec}$. Τα δείγματα πριν την ανάλυσή τους υπόκεινται σε έκπλυση με απιονισμένο ύδωρ προς απομάκρυνση των τυχόν προσμίξεων και ακαθαρσιών της επιφάνειάς τους, σε ξήρανση γύρω στους 100°C σε ειδικούς φούρνους, σε κοσκίνιση και κονιοποίηση προκαθορισμένων

²⁸ Οι ακτίνες-Χ ανακαλύφθηκαν από τον Wilhelm Conrad Röntgen, στο πανεπιστήμιο του Wurzburg στη Γερμανία, το 1895.

²⁹ Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων Χ ανακαλύφθηκε από τον von Laue το 1912.

κλασμάτων σε ιγδίο από αχάτη, έως παραλαβής τους στην επιθυμητή κοκκομετρία και τέλος τοποθέτησή τους στον υποδοχέα του οργάνου σε μορφή επαρκώς λεπτής και ομοιογενής πούδρας. Ο χρόνος ανάλυσης του δείγματος εξαρτάται από τις επιθυμητές συνθήκες, η ρύθμιση των οποίων πραγματοποιείται πριν την έναρξη της ανάλυσης. Στην παρούσα μελέτη ο εν λόγω χρόνος κυμαινόταν από 45 min έως 1.5h. Η ταυτοποίηση πραγματοποιείται με δοκιμές των στοιχείων της βάσης δεδομένων της JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Εν τέλει εξάγονται διαγράμματα σάρωσης και πίνακες δεδομένων, με τις χαρακτηριστικές κορυφές που προκύπτουν από την ταυτοποίηση, τη σχετική τους ένταση καθώς και τις τιμές των διαστημάτων d-spacings για την κάθε κορυφή.

4.5.2. Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (XRF)

Η ανάλυση μέσω φθορισμού ακτίνων X, χρησιμοποιείται ευρέως για την ποσοτική στοιχειακή ταυτοποίηση της σύστασης στερεών και υγρών υλικών δειγμάτων, κρυσταλλικών ή μη και για την ποσοτική ανάλυση των οξειδίων τους. Ένα από τα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης ανάλυσης είναι ότι δεν καταστρέφει τα δείγματα κατά τη διάρκεια ανάλυσή τους, με αποτέλεσμα να βρίσκει εφαρμογή σε δείγματα μεγάλης αξίας (αρχαιολογικά ευρήματα, αυθεντικοί πίνακες ζωγραφικής) αλλά και σε δείγματα του εγκληματολογικού τμήματος έρευνας. Επίσης, παρέχει τη δυνατότητα πολυστοιχειακής ανάλυσης (multielement analysis), ενώ το φάσμα φθορισμού λαμβάνεται από 10° έως 140° με μονάδα βαθμονόμησης του άξονα χ το 2θ . Η μονάδα αποτελείται από μία πηγή παραγωγής πρωτογενούς ακτινοβολίας ακτίνων X, η οποία μπορεί να είναι λυχνία ακτίνων X ή κάποιο ραδιενεργό ισότοπο. Η πρωτογενής αυτή ακτινοβολία δημιουργεί μία δευτερογενή ακτινοβολία ακτίνων X ανάλογα με τα στοιχεία που ανιχνεύονται στο δείγμα, κατά τη διάρκεια πρόσπτωσης σε αυτό. Επίσης, η μονάδα διαθέτει έναν ειδικό ημιαγωγό ανιχνευτή Si (Li), ένα δοχείο με υγρό άζωτο, έναν πολυδιαλυτικό αναλυτή ύψους παλμών με ενισχυτή για την καταγραφή του φάσματος, διάφορα ηλεκτρονικά τμήματα για τη διάκριση των ενεργειών και τέλος έναν συνδεδεμένο ηλεκτρονικό υπολογιστή που λειτουργεί ως μικροεπεξεργαστής και βοηθά στην καταγραφή των δεδομένων της ανάλυσης. Η ποιοτική ανάλυση των στοιχείων του δείγματος πραγματοποιείται με τη βοήθεια κατάλληλων ενσωματωμένων στη μονάδα λογισμικών, τα οποία περιέχουν τις φασματικές γραμμές των ακτίνων X των στοιχείων. Η μέθοδος XRF βρίσκει εφαρμογή σε ερευνητικά και βιομηχανικά πεδία. Ενδείκνυται για την ανάλυση κραμάτων, μεταλλευμάτων, πλαστικών, κεραμικών, πετρελαιοειδών και πολυάριθμων ακόμα χρωστικών ουσιών και βιολογικών προϊόντων. Επίσης, χρησιμοποιείται σε αυτοποιημένη μορφή σε μεγάλες βιομηχανικές μονάδες, όπως στη χαλυβουργία, στη μεταλλουργία, σε εγκαταστάσεις διυλιστηρίων, στην παραγωγή και επεξεργασία κραμάτων, στην τσιμεντοβιομηχανία και στην παραγωγή λιπασμάτων και ζωικών τροφών. Τέλος, θεωρείται απαραίτητη μέθοδος σε αναλύσεις περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος.

Στη συγκεκριμένη μελέτη, για τη ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων των φυσικών και των επεξεργασμένων ορυκτών, χρησιμοποιήθηκε όργανο XRF διασποράς μήκους κύματος, μοντέλου ARL ADVANT XP, ενώ οι συνθήκες λειτουργίας ήταν 40kV, 30mA, 3.6kW και το υλικό της ανόδου της

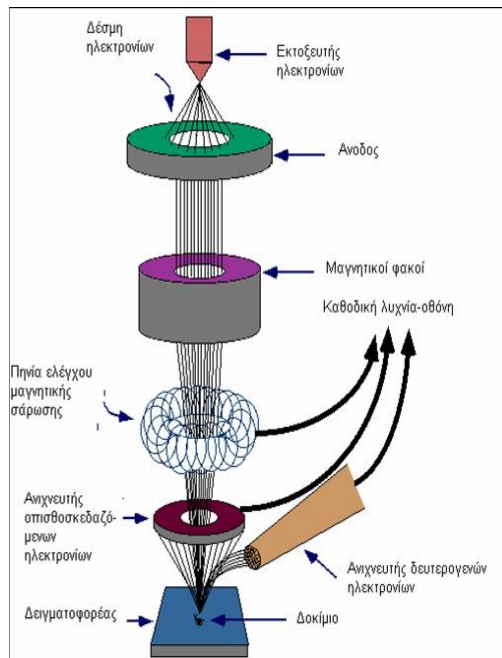
λυχνίας ήταν βολφράμιο (W). Τέλος, πριν την ανάλυση των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε έκπλυση αυτών με απιονισμένο ύδωρ προς απομάκρυνση προσμίξεων και ακαθαρσιών, ξήρασή τους γύρω στους 100°C σε ειδικούς φούρνους και τέλος σε κοσκίνιση και κονιοποίησή τους έως την επιθυμητή κοκκομετρία που κυμαίνεται γύρω στα 40μm [397].

4.5.3. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-EDAX)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι μια τεχνική προσδιορισμού των δομικών χαρακτηριστικών των υλικών, μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειάς τους και της μικροδομής τους, εξάγοντας εικόνες υψηλού βαθμού διεισδυσης. Επιπλέον, παρέχει και ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων, μέσω ενός συστήματος ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη. Η εκπομπή της δέσμης ηλεκτρονίων πραγματοποιείται από πηγή νήματος βολφραμίου με εξαιρετικά χαμηλό μήκος κύματος ($\lambda < 1\text{\AA}$). Λόγω αυτού προσδίδεται στην τεχνική διακριτική ικανότητα των ατόμων του μεταλλικού κρυσταλλικού πλέγματος και μελέτη αυτών σε λεπτομερή κλίμακα. Οι μεγεθύνσεις που επιτυγχάνονται με την τεχνική SEM (scanning electron microscopy) φθάνουν υπό προϋποθέσεις έως την τάξη του 150.000x. Επίσης, πρέπει τα υπό εξέταση δείγματα να είναι αγωγίμα, γεγονός που επιτυγχάνεται με επιχρύσωσή τους και έπειτα τοποθέτησή τους σε ειδικό δειγματοφορέα με αυτοκόλλητη ταινία άνθρακα.

Η λειτουργία του SEM βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με την εκπεμπόμενη και προσπίπτουσα σε αυτή ανκινοβολίας ακτίνων X. Συγκεκριμένα, η δέσμη ηλεκτρονίων πραγματοποιεί εστίαση σε μία συγκεκριμένη περιοχή του υλικού και σάρωση αυτής, με απώτερο σκοπό την ανίχνευση και καταγραφή των στοιχείων που την απαρτίζουν. Επίσης, οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος μετατρέπονται σε εικόνα έπειτα από καταγραφή τους από ανιχνευτές. Με αυτόν τον τρόπο δίνεται η δυνατότητα της διαπίστωσης και της επικύρωσης της δέσμησης διάφορων στοιχείων στο εξεταζόμενο υλικό (π.χ. βαρέα μέταλλα και οργανικές ενώσεις σε φυσικά ορυκτά). Άλλη μία δυνατότητα που παρέχει το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM, είναι η χαρτογράφηση της κατανομής των στοιχείων στο εξεταζόμενο ορυκτό (element mapping).

Η βασική οργανολογία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, απαρτίζεται από το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και το σύστημα κενού. Στο σχήμα 4.1. παρατίθεται διάγραμμα περιγραφής της λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.



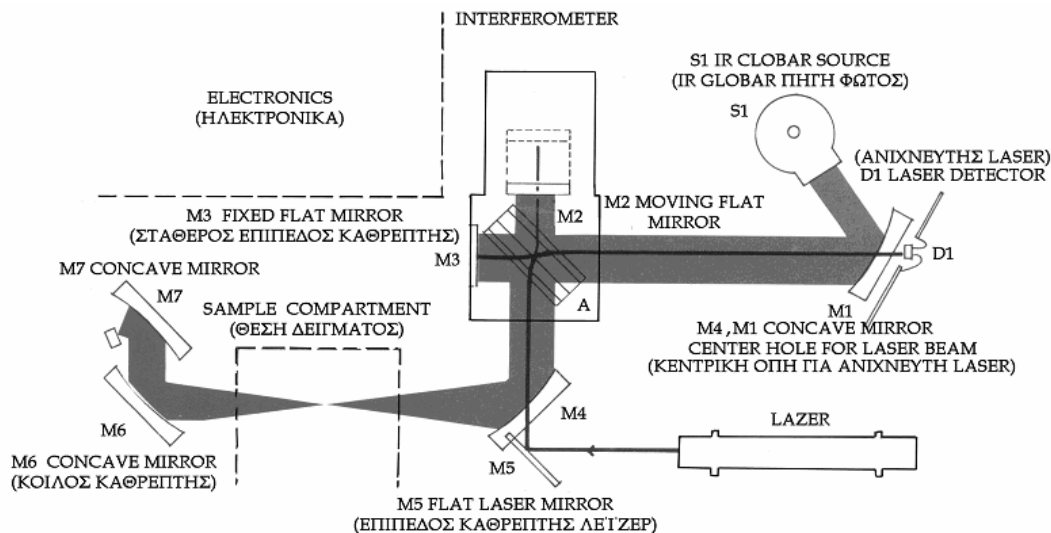
Σχήμα 4.1. Περιγραφή λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου

Στη συγκεκριμένη μελέτη για τη ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων των φυσικών και των επεξεργασμένων ορυκτών, χρησιμοποιήθηκε όργανο SEM, μοντέλου FEI Quanta 200, εφοδιασμένο με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDX), μοντέλου EDX-Genesis 4000. Οι συνθήκες λειτουργίας και τα κύρια χαρακτηριστικά των μετρήσεων, ήταν τα εξής: τάση 25kV, νήμα βολφραμίου και ανιχνευτές SSD και LFD. Η προετοιμασία των δειγμάτων πριν την ανάλυσή τους, συμπεριλαμβάνει την έκπλυση αυτών με απιονισμένο ύδωρ προς απομάκρυνση προσμίξεων και ακαθαρσιών, ξήρανσή τους γύρω στους 100°C σε ειδικούς φούρνους, κοσκίνιση και κονιοποίησή τους έως την επιθυμητή κοκκομετρία που κυμαίνεται γύρω στα 180μm, επιχρύσωσή τους και τέλος τοποθέτησή τους στον ειδικό δειγματοφορέα πάνω σε ειδική ταινία άνθρακα.

4.5.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου (Fourier Transform InfraRed spectroscopy-FTIR) βασίζεται στην απορρόφηση υπερύθρου ακτινοβολίας ($\lambda=1-100\mu\text{m}$) από τα μόρια του υπό εξέταση υλικού ή κάποιας ένωσης αυτού, με επακόλουθη διέγερση αυτών σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Έτσι, πραγματοποιείται ο προσδιορισμός των λειτουργικών ομάδων της συγκεκριμένης ενεργής υπέρυθρης ένωσης. Ως ενεργά υπέρυθρες ενώσεις θεωρούνται αυτές που τα άτομά τους υπόκεινται σε διαδικασία δονήσεων και περιστροφών με συνεχόμενη διπολική ροπή (CO, HCl, NO) ή με διπολική ροπή που αλλάζει κατά την εξέλιξη της ίδιας διαδικασίας (ομοιοπολικές ενώσεις με απλούς ή πολλαπλούς δεσμούς π.χ. $-C-C$, $-C=C-$). Αντίθετα, μόρια τα οποία δεν έχουν διπολική ροπή (H_2, Cl_2, N_2) είναι αδρανή στην υπέρυθρη φασματομετρία (IR inactive), λόγω μη διέγερσης της δόνησής του ή της περιστροφής του με απορρόφηση ακτινοβολίας. Η ανάλυση FTIR χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση, δηλαδή για την ταυτοποίηση ενώσεων και της διαλεύκανσης της δομής τους, παρέχοντας και πληροφορίες της συγκέντρωσής τους σε ένα δείγμα. Το τελευταίο πραγματοποιείται με

σύγκριση του βάθους μιας χαρακτηριστικής ταινίας απορρόφησης με το βάθος της ίδιας ταινίας ενός φάσματος το οποίο περιέχει την προς εξέταση ουσία σε γνωστή συγκέντρωση [397]. Στο σχήμα 4.2 απεικονίζεται ένα τυπικό φασματοφωτόμετρο FTIR και τα κύρια μέρη της οργανολογίας του.



Σχήμα 4.2. Σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού φασματοφωτομέτρου FTIR

Η περιοχή φάσματος που μελετάται στην παρούσα διατριβή για τον προσδιορισμό συγκεκριμένων λειτουργικών ομάδων, κυμαίνεται από τους 700 ως τους 5000 κυματαριθμούς cm^{-1} . Ως κυματαριθμός ορίζεται το αντίστροφο του μήκους κύματος λ . Η ανάλυση που παρέχεται είναι 8 cm^{-1} χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ATR (attenuated total reflectance) με χρήση του εξαρτήματος PR0410-S εφοδιασμένου με κρύσταλλο γερμανίου (Ge). Η ακτινοβολία που παράγεται από την πηγή του οργάνου προσπίπτει σε έναν διαχωριστή δέσμης από γερμάνιο. Έπειτα, δημιουργούνται δύο δέσμες, εκ των οποίων η μία προσκρούει στο σταθερό κάτοπτρο και η άλλη ανακλάται στο κινητό κάτοπτρο. Στη συνέχεια οι δύο δέσμες ενώνονται, προσπίπτουν στο δείγμα και τελικά καταλήγουν στον ανιχνευτή. Με τη βοήθεια του σήματος που εξέρχεται από το συμβολόμετρο, λαμβάνεται το συμβολόγραμμα το οποίο παρέχει πληροφορίες για τις συχνότητες IR. Τέλος, με αποδικοποίηση του συμβολογράμματος μέσω του μετασχηματισμού Fourier προκύπτει η τελική υψηλής ποιότητας εικόνα του FTIR φάσματος. Η μέθοδος παρέχει και τη δυνατότητα της αφαίρεσης φασμάτων (difference spectroscopy) με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η ακριβής ανίχνευση μικρών μεταβολών που δύνανται να προκύψουν λόγω της μεταβαλλόμενης σύστασης του δείγματος.

Πριν τη διεξαγωγή της ανάλυσης, τα δείγματα προετοιμάζονται με έκπλυση, ξήρανση και κονιοποίηση τους στην επιθυμητή κοκκομετρία. Στη συγκεκριμένη μελέτη, για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό των φυσικών και τροποποιημένων δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε όργανο FTIR μοντέλου Jasco 4200.

4.5.5. Μέτρηση ηλεκτροκινητικού δυναμικού-ζ (zeta potential)

Η ανάπτυξη φορτίου στην επιφάνεια των σωματιδίων ενός υλικού, επηρεάζει την κατανομή των ιόντων στην περιβάλλουσα περιοχή της διεπιφάνειας στερεού - υγρού, αυξάνοντας επίσης τη συγκέντρωση των ιόντων που κατέχουν αντίθετο φορτίο από αυτό των σωματιδίων (counter ions), πλησίως της επιφάνειας. Κατά συνέπεια σχηματίζεται μία ηλεκτρική διπλοστοιβάδα (electrical double layer) η οποία περιβάλλει κάθε ένα σωματίδιο. Το υγρό στρώμα (layer) που περιβάλλει κάθε σωματίδιο της στερεάς φάσης, αποτελείται από δύο μέρη. Μία εσωτερική περιοχή που ονομάζεται stern layer όπου τα ιόντα συγκρατούνται με ισχυρές δυνάμεις μεταξύ τους και μία εξωτερική περιοχή (diffuse layer) όπου οι δεσμοί μεταξύ τους εξασθενούν. Στο diffuse layer υπάρχει ένα νοητό όριο (“the surface of hydrodynamic shear” or “slipping plane”), εντός του οποίου τα ιόντα και τα σωματίδια σχηματίζουν μία σταθερή οντότητα. Το δυναμικό που υπάρχει στο νοητό αυτό όριο, καλείται δυναμικό-ζ.

Το μέγεθος του δυναμικού-ζ αποτελεί μία ένδειξη της δυναμικής σταθερότητας του συστήματος, το οποίο μπορεί να είναι είτε μία στερεά φάση κατανεμημένη σε μία υγρή είτε μία υγρή φάση σε μία υγρή (π.χ. γαλάκτωμα). Έτσι, σταθερά συστήματα θεωρούνται εκείνα που το δυναμικό ζ τους υπερβαίνει την τιμή +30mV ή είναι κατώτερη της τιμής -30mV. Η εξήγηση που δικαιολογεί το γεγονός αυτό, είναι το ότι στις τιμές αυτές των δυναμικών-ζ, αναπτύσσονται μεταξύ των σωματιδίων ισχυρές απωθητικές δυνάμεις οι οποίες δεν τους επιτρέπουν να σχηματίσουν συσσωματώματα μεταξύ τους. Το γεγονός αυτό θεωρείται θετικό από την άποψη ότι δεν μειώνονται οι ενεργές θέσεις του μέσου. Οι Sze et al. (2003), αναφέρουν ότι το δυναμικό ζ μίας διεπιφάνειας στερεού - υγρού αποτελεί μία σημαντική παράμετρο χαρακτηρισμού της για πολυάριθμες εφαρμογές, οι οποίες ποικίλουν από την ανάπτυξη βιοϊατρικών πολυμερών έως τον σχεδιασμό συσκευών μικρορεολογίας (microfluidic devices) [398].

Το pH θεωρείται ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τις τιμές του δυναμικού-ζ. Έτσι, η αναφορά μίας τιμής του ζ χωρίς την αναφορά και του αντίστοιχου pH στο οποίο λήφθηκε η εν λόγω μέτρηση, μας προσδίδει μία αόριστη πληροφορία δίχως περαιτέρω νόημα.

Το σημείο εκείνο του pH κατά το οποίο η τιμή του δυναμικού ζ αλλάζει πρόσημο, ονομάζεται ισοηλεκτρικό σημείο (isoelectric point) και προσδίδει πολύτιμες πληροφορίες για τη συμπεριφορά του συστήματος. Επίσης, στο σημείο αυτό η σταθερότητα της δυναμικής του συστήματος ελαχιστοποιείται.

Στη συγκεκριμένη μελέτη, χρησιμοποιήθηκε όργανο μέτρησης δυναμικού-ζ μοντέλου zetasizer NanoZS της Malvern, το οποίο υπολογίζει το ζ προσδιορίζοντας την ηλεκτροφορητική κινητικότητα U_E , εφαρμόζοντας την εξίσωση του Henry. Η απόκτηση της τιμής της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας πραγματοποιείται μέσω της μέτρησης της ταχύτητας των σωματιδίων χρησιμοποιώντας ένα Laser Doppler Velocimetry (LDV), κατά τη διεξαγωγή ενός πειράματος ηλεκτροφόρησης στο συγκεκριμένο δείγμα.

Έπειτα, ο υπολογισμός του δυναμικού-ζ επιτυγχάνεται εφαρμόζοντας την εξίσωση του Henry (4.3.):

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(k\alpha)}{3\eta} \quad (4.3.)$$

όπου ζ το δυναμικό-ζ, U_E η ηλεκτροφορητική κινητικότητα, ε η διηλεκτρική σταθερά, η το ιξώδες και $f(k\alpha)$ η συνάρτηση του Henry. Στην περίπτωση όπου έχουμε μέτρηση του ζ σε υδατικό μέσο, η $f(k\alpha)$ παίρνει την τιμή 1.5 και η εξίσωση του Henry μεταπίπτει στην προσέγγιση του Smoluchowski (4.4):

$$\zeta = \frac{\eta U_E}{\varepsilon} \quad (4.4.)$$

Πριν πραγματοποιηθεί η μέτρηση του δυναμικού-ζ, τα ορυκτά δείγματα (φυσικά και τροποποιημένα) εκπλήθηκαν, κονιοποιήθηκαν και ξηράθηκαν περίπου στους 100°C. Έπειτα, 0.1g καθενός από αυτά αναμείχθηκε με 100mL υπερκάθαρου ύδατος σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου των 100mL και τοποθετήθηκε στην ανάδευση για 24h στους 25°C. Το pH κάθε συστήματος ρυθμίστηκε λίγο πριν από τη μέτρηση στην κλίμακα από 3 έως 9. Κάθε μέτρηση ενός δείγματος σε ένα συγκεκριμένο pH προέκυψε ως μέσος όρος τριών μετρήσεων όπου η κάθε μία περιελάμβανε 50-70 επαναλήψεις. Η απόκλιση κάθε μέτρησης ήταν <6%.

4.6. Προετοιμασία ορυκτών για πειραματική διαδικασία

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

4.7. Προετοιμασία διαλυμάτων

Στην πειραματική διαδικασία της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα νιτρικού μολύβδου με συγκέντρωση μολύβδου 10360 mg L⁻¹, χλωριούχου σιδήρου (II) με τέσσερα μόρια νερού (FeCl₂·4H₂O) συγκέντρωσης 350 mM, τετραϋδροβορικού νατρίου (NaBH₄) συγκέντρωσης 23 mM και τέλος διχρωμικού καλίου (K₂Cr₂O₇) με αντίστοιχες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) από 10 έως 500 mg L⁻¹. Τα διαλύματα νιτρικού μολύβδου, χλωριούχου σιδήρου (II) και τετραϋδροβορικού νατρίου έλαβαν μέρος στη διαδικασία της τροποποίησης των υλικών ενώ τα διαλύματα διχρωμικού καλίου συνεισφέραν στη διεξαγωγή των σχετικών πειραμάτων με τη δέσμευση των χρωμικών ανιόντων, δηλαδή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI).

Γνωρίζοντας ότι το μοριακό βάρος (MB) του νιτρικού μολύβδου είναι ίσο με 331.2099, τα αντίστοιχα διαλύματα του άλατος προετοιμάστηκαν με διάλυση 16.5605g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ σε ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 1000ml πληρωμένη με απιονισμένο ύδωρ ως τη χαραγή. Ο υπολογισμός της ποσότητας του αντιδραστήριου του $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ που απαιτείται για την δημιουργία του διαλύματος υπολογίσθηκε με απλή μέθοδο των τριών, ως εξής: Τα 207.2g Pb (Ατομ. βάρος Pb) αντιστοιχούν σε 331.2099g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Συνεπώς, τα 10.36g Pb = 10360 mg Pb αντιστοιχούν σε 16.5606 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, αποτέλεσμα το οποίο προκύπτει από τον ακόλουθο υπολογισμό: $X = [(331.2099 \cdot 10.36) / 207.2] = 16.5605$.

Γνωρίζοντας ότι το μοριακό βάρος (MB) του χλωριούχου σιδήρου είναι ίσο με 126.7504, τα αντίστοιχα διαλύματα του άλατος προετοιμάστηκαν με διάλυση 44.3626g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ σε ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 1000ml πληρωμένη με απιονισμένο ύδωρ ως τη χαραγή, έτσι ώστε η συγκέντρωσή τους να αντιστοιχεί σε 350 mM.

Αντιστοίχως, δεδομένου ότι το μοριακό βάρος του τετραϋδροβορικού νατρίου είναι 37.83253, για διάλυμα συγκέντρωσης 23mM απαιτείται διαλυτοποίηση ποσότητας 0.8701g αντιδραστήριου σε απιονισμένο νερό 1L.

Σχετικά με τα διαλύματα χρωμικών ανιόντων, γνωρίζοντας το μοριακό βάρος (MB) του διχρωμικού καλίου (MB=294), για τη δημιουργία διαλυμάτων εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) από 10 έως 500 mg g^{-1} , ήτοι 10, 50, 100, 200, 300, 400 και 500 mg L^{-1} , ζυγίστηκαν αντίστοιχα οι εξής ποσότητες αντιδραστήριου $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, οι οποίες έπειτα διαλύθηκαν σε 1L απιονισμένου ύδατος: 0.0282 g (28.27 mg), 0.1414 g (141.4 mg), 0.2828 g (282.8 mg), 0.5656 g (565.6 mg), 0.8481 g (848.1 mg), 1.1308 g (1130.8 mg) και 1.4135 g (1413 mg).

Στη συνέχεια παρασκευάσθηκαν stock διαλύματα, όγκου 100 ml, φωσφορικών, θειικών, κυανιούχων, ανθρακικών, νιτρικών και χλωριόντων, συγκέντρωσης 10 g L^{-1} , με διαλυτοποίηση κατάλληλων ποσοτήτων των αντίστοιχων αλάτων τους. Ειδικότερα, διαλυτοποιήθηκαν 1.45296 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1.4786 g Na_2SO_4 , 1.8836 g NaCN, 1.7662 g Na_2CO_3 , 1.3707 g NaNO_3 και 1.6485 g NaCl.

Ο υπολογισμός της κατάλληλης ποσότητας που χρησιμοποιείται από το κάθε άλας για τη δημιουργία των ανωτέρω διαλυμάτων υπολογίζεται με απλή μέθοδο των τριών, ως εξής:

Σε 137.99 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ περιέχονται 30.973 g PO_4^{3-} . Συνεπώς, για την ποσότητα του 1 g PO_4^{3-} απαιτούνται:

$X = [(137.99 \cdot 1) / 30.973] = 1.45296$ g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ομοίως υπολογίζονται και οι ποσότητες των υπόλοιπων αλάτων, οι οποίες αναφέρονται παραπάνω. Στη συνέχεια και κατά τη διάρκεια της αντίστοιχης πειραματικής διαδικασίας μελέτης ανταγωνιστικότητας των εν λόγω έξι

(6) ανιόντων ως προς τα χρωμικά, χρησιμοποιούνται κατάλληλα αραιωμένες ποσότητες των ανωτέρω διαλυμάτων προς επίτευξη των εκάστοτε επιθυμητών συγκεντρώσεων.

Τέλος, για την πραγματοποίηση της μελέτης αναγέννησης των εξεταζόμενων οργανικά τροποποιημένων ορυκτών παρασκευάστηκαν διαλύματα NaCl, NaCN και KCl, αντίστοιχων συγκεντρώσεων 0.1M, 0.5M, 1M και 3M, κατά τα ανωτέρω.

4.8. Ανάλυση πρωτόκολλου πειραματικής διαδικασίας

Στη επόμενη παραγράφου του υποκεφαλαίου 4.8., περιγράφεται βήμα προς βήμα η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα διατριβή χωρισμένη σε επιμέρους πειραματικούς κύκλους οι οποίοι συντελούν στην μεθοδική ταξινόμησή της.

4.8.1. Απομάκρυνση Cr(VI) με τροποποιημένα ορυκτά με την οργανική ένωση HDTMA-Br

Στον πρώτο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε η επίδραση των τιμών του pH, στην τροποποίηση του επιφανειακού φορτίου των πέντε εξεταζόμενων ορυκτών, ήτοι ζεόλιθος (κλινοπιτιλόλιθος), βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ατταπουλγίτης και περλίτης, με απώτερο σκοπό τη βέλτιστη προσρόφηση χρωμικών ανιόντων, από υδατικό διάλυμα διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) συγκέντρωσης 50 mg L^{-1} . Το εύρος των τιμών pH που μελετήθηκε για το κάθε ορυκτό ήταν από 3 έως 9. Ο συγκεκριμένος πειραματικός κύκλος διαιρείται σε δύο επιμέρους στάδια. Στο πρώτο εξ'αυτών, διεξάγεται φόρτιση των ορυκτών σε κάθε τιμή του προαναφερόμενου εύρους pH, ενώ κατά το δεύτερο στάδιο, διερευνάται η τιμή εκείνη του pH στην οποία επιτυγχάνεται βέλτιστη τροποποίηση του επιφανειακού φορτίου των εξεταζόμενων ορυκτών, μέσω συγκριτικού ελέγχου της απόδοσης αυτών ως προς την απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων.

Αρχικά, παρασκευάστηκε διάλυμα HDTMA-Br (MB=364.45) περιεκτικότητας 1000 mg L^{-1} (1 g L^{-1}), όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.7. Στη συνέχεια, σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch) των 500 ml, στον καθένα από τους οποίους είχε ήδη προστεθεί 1g κάθε φυσικού ορυκτού προς τροποποίηση, τοποθετήθηκαν 200 ml του προαναφερόμενου παρασκευασθέντος διαλύματος, με τη βοήθεια κατάλληλου σιφωνίου μέτρησης. Συνολικά προετοιμάστηκαν επτά αντιδραστήρες για κάθε ορυκτό, των οποίων το pH ρυθμίστηκε από 3 έως 9, με χρήση υδατικού διαλύματος νιτρικού οξέος (HNO_3) και υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 0.1N. Τα διαλύματα έπειτα τοποθετήθηκαν σε μαγνητική ανάδευση (600 rpm) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 ώρες. Στη συνέχεια, ακολούθησε διήθηση των δειγμάτων και έκπλυση αυτών με απιονισμένο ύδωρ προς απομάκρυνση της περίσσειας της οργανικής ουσίας η οποία δεν ροφήθηκε και συγκρατείται στο ορυκτό με χαλαρούς δεσμούς. Τέλος, ακολούθησε αεροξήρανση αυτών προς απομάκρυνση της υγρασίας τους και τοποθέτησή τους σε ξηραντήρα, έως τη χρήση τους στα πειράματα προσρόφησης Cr(VI). Στο δέ διήθημα τροποποίησης του κάθε ορυκτού, πραγματοποιήθηκε μέτρηση TOC με σκοπό την εύρεση του ποσοστού του άνθρακα που δεσμεύτηκε από αυτά, κατά τη φόρτισή τους

ανά περίπτωση. Ως προς τον έλεγχο της δεσμευτικής ικανότητας του κάθε δείγματος, 1g αυτών τοποθετήθηκε με 100ml διαλύματος χρωμικών (50 mg L^{-1}) σε batch των 100ml και ακολούθησε ανάδευσή τους για 2 ώρες. Μετά το πέρας των 2 ωρών, τα δείγματα διηθήθηκαν και κατόπιν υπολογίσθηκε το Cr(VI) που προσροφήθηκε από αυτά, μέσω μέτρησης του υπερκείμενου υγρού του καθενός, με χρήση φωτομέτρου.

Εξετάσθηκε επίσης, στην συγκεκριμένη φάση, και η επίδραση της ενεργοποίησης του ζεολίθου με διάλυμα χλωριούχου νατρίου (NaCl) (ζεόλιθος νατρίου Na^+), πριν την τροποποίησή του, στην απόδοσή του σχετικά με την απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων.

Σχετικά με την προετοιμασία του ενεργοποιημένου ζεολίθου, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaCl 1M (60g άλατος σε 1L απιονισμένου νερού). Στη συνέχεια, σε κωνικές φιάλες των 100 ml, τοποθετήθηκαν 5g κλινοπιλλόλιθου και 75 ml διαλύματος χλωριούχου νατρίου. Έπειτα, οι κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο σταθερής θερμοκρασίας 70°C , όπου και παρέμειναν για 10 ημέρες. Εν τω μεταξύ ελάμβανε χώρα τακτή ανανέωση του διαλύματος ανά 24ώρες και παράλληλη έκπλυση (4-5 φορές) του ζεολίθου με απιονισμένο νερό προς απομάκρυνση των χλωριόντων. Μετά το πέρας των 10 ημερών ακολουθήθηκε ξήρανση του κλινοπιλλόλιθου για 24 ώρες σε κλίβανο σταθερής θερμοκρασίας 80°C και τοποθέτησή του σε ξηραντήρα. Ακολούθησε η διαδικασία της τροποποίησης του επιφανειακού του φορτίου, στο βέλτιστο pH που βρέθηκαν για τον φυσικό ζεόλιθο, και της απομάκρυνση των χρωμικών, όπως ήδη περιγράφηκε άνωθι.

Από το εν λόγω δοκιμαστικό πείραμα, προέκυψε ότι ο φυσικός ενεργοποιημένος ζεόλιθος δεν παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα από τον φυσικό. Κατά συνέπεια, δεν πραγματοποιήθηκε χρήση του στην περαιτέρω πειραματική διαδικασία, κυρίως λόγω της αύξησης του κόστους από τη χρήση των επιπλέον αντιδραστηρίων και ενέργειας για την προετοιμασία του. Επίσης, ο περλίτης δεν επέδειξε καμία αξιολογη απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, διότι το στάδιο της τροποποίησής του αποδείχθηκε ανεπιτυχές.

Στον δεύτερο πειραματικό κύκλο, πραγματοποιήθηκε διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης της επιφανειοδραστικής τασιενεργής οργανικής ένωσης HDTMA-Br, στην τροποποίηση της επιφάνειας των τεσσάρων εξεταζόμενων ορυκτών (ο περλίτης απορρίφθηκε στον πρώτο πειραματικό κύκλο), διατηρώντας το βέλτιστο pH του πρώτου πειραματικού κύκλου σταθερό. Απώτερο σκοπό, όπως και στον πρώτο πειραματικό κύκλο, και ταυτόχρονα έλεγχο της βέλτιστης συγκέντρωσης HDTMA-Br, αποτελεί η βέλτιστη προσρόφηση χρωμικών ανιόντων από υδατικό διάλυμα διχρωμικού καλίου ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) συγκέντρωσης 50 mg L^{-1} . Οι συγκεντρώσεις της οργανικής ουσίας που εξετάσθηκαν είναι οι εξής: 0,36455 (364.55 mg L^{-1}), 0.6 (600 mg L^{-1}), 1 (1000 mg L^{-1}), 2 (2000 mg L^{-1}), 5 (5000 mg L^{-1}), 6 (6000 mg L^{-1}), 7 (7000 mg L^{-1}) και 8 (8000 mg L^{-1}) g L^{-1} .

Αρχικά, παρασκευάσθηκαν τα άνωθι διαλύματα HDTMA-Br όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.7. Στη συνέχεια, σε αντιδραστήρες

διαλείποντος έργου (batch) των 500 ml, στον καθένα από τους οποίους είχε ήδη προστεθεί 1g κάθε φυσικού ορυκτού προς τροποποίηση, τοποθετήθηκαν 200ml του προαναφερόμενου παρασκευασθέντος διαλύματος, με τη βοήθεια κατάλληλου σιφωνίου μέτρησης. Το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε στη βέλτιστη τιμή που προέκυψε από τον πρώτο πειραματικό κύκλο, με χρήση υδατικού διαλύματος νιτρικού οξέος (HNO_3) και υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 0.1N. Τα διαλύματα έπειτα τοποθετήθηκαν σε μαγνητική ανάδευση (600 rpm) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 ώρες. Στη συνέχεια, ακολούθησε διήθηση των δειγμάτων, έκπλυση αυτών με απιονισμένο ύδωρ, αεροξήρανση και τέλος αποθήκευσή τους σε ξηραντήρα έως τη μετέπειτα χρήση τους σε πειράματα δέσμευσης Cr(VI). Αντίστοιχα, στο διήθημα αυτών πραγματοποιήθηκε μέτρηση TOC με σκοπό την εύρεση του ποσοστού του άνθρακα που δεσμεύτηκε από τα ορυκτά κατά τη φόρτισή τους, ανά περίπτωση. Ως προς τον έλεγχο της δεσμευτικής ικανότητας του κάθε δείγματος, 1g αυτών τοποθετήθηκε με 100ml διαλύματος χρωμικών (50 mg L^{-1}) σε batch των 100ml και ακολούθησε ανάδευσή τους (600 rpm) για 2 ώρες. Μετά το πέρας των 2 ωρών, τα δείγματα διηθήθηκαν και κατόπιν υπολογίστηκε το Cr(VI) που προσροφήθηκε από αυτά, μέσω μέτρησης του υπερκείμενου υγρού του καθενός, με χρήση φωτομέτρου.

Στον τρίτο πειραματικό κύκλο, έχοντας βελτιστοποιήσει το pH και την αρχική συγκέντρωση τροποποίησης του HDTMA-Br για κάθε ορυκτό, μελετήθηκε η κινητική της διεργασίας που λαμβάνει χώρα κατά την τροποποίηση του επιφανειακού φορτίου των ορυκτών. Η παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε μέσω μέτρησης του ολικού οργανικού άνθρακα (total organic carbon-TOC) στο διάλυμα τροποποίησης των εξεταζόμενων ορυκτών σε συνάρτηση με το χρόνο.

Αρχικά, παρασκευάστηκαν τέσσερα διαλύματα HDTMA-Br, κάθε ένα από τα οποία αντιστοιχούσε στη συγκέντρωση της βέλτιστης τροποποίησης του κάθε ορυκτού, όπως προέκυψε από το δεύτερο πειραματικό κύκλο. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν 2.5g από το κάθε ορυκτό μαζί με 500ml διαλύματος HDTMA-Br σε κατάλληλα batch και ακολούθησε περιοδική μαγνητική ανάδευσή τους (600 rpm) για 24 ώρες, έπειτα από ρύθμιση του pH στη βέλτιστη προκύπτουσα τιμή εκ του πρώτου πειραματικού κύκλου. Κατά τη διάρκεια του διαστήματος ανάδευσης, πραγματοποιήθηκε λήψη δειγμάτων των 10ml από το διάλυμα, με χρήση κατάλληλης πιπέτας, ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ήτοι 0, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 120, 150, 240, 300, 360, 1320 και 1440 min. Κατόπιν της λήψης των δειγμάτων, ακολούθησε φυγοκέντριση αυτών προς πλήρη διαχωρισμό της υγρής και της στερεάς φάσης, κατάλληλη αραίωση της υγρής φάσης και τέλος μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα (total organic carbon-TOC) που περιέχεται σε αυτή. Η ποσότητα δέσμευσης του TOC, οπότε και της οργανικής ένωσης, από το κάθε ορυκτό στα διάφορα χρονικά διαστήματα, υπολογίστηκε με διαφορά της αρχικής και της τελικής συγκέντρωσης αυτού.

Στον τέταρτο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε η απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα ορυκτά συναρτήσει των τιμών του pH του διαλύματος απομάκρυνσης των χρωμικών. Προς αυτόν τον σκοπό, πραγματοποιήθηκε σε κατάλληλα batch ανάμειξη 1g από το κάθε τροποποιημένο στις βέλτιστες συνθήκες ορυκτό με 100ml διαλύματος

χρωμικών, συγκέντρωσης 50 mg L^{-1} . Το pH όλων των batch ρυθμίστηκε στη κλίμακα από 3 έως 9 με χρήση υδατικού διαλύματος νιτρικού οξέος (HNO_3) και υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 0.1N . Τα διαλύματα έπειτα τοποθετήθηκαν σε μαγνητική ανάδευση (600 rpm) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 ώρες. Στη συνέχεια, ακολούθησε διήθηση των δειγμάτων με χρήση ειδικής μεμβράνης μεγέθους πόρων $0.45 \mu\text{m}$ και προσδιορισμός του Cr(VI) του διηθήματος. Η ποσότητα αυτού που δεσμεύτηκε από το κάθε ορυκτό ανά περίπτωση, υπολογίστηκε από τη διαφορά της αρχικής συγκέντρωσής του στο διάλυμα ($t=0$) και της τελικής ($t=24\text{h}$).

Στον πέμπτο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε η απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα ορυκτά συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του κάθε ορυκτού (mineral dosage). Οι διαφορετικές αρχικές ποσότητες που μελετήθηκαν ως προς την προσρόφηση των χρωμικών ήταν οι εξής: 1.5 , 3.5 , 5 και 10 g L^{-1} . Αναλυτικότερα, ελήφθησαν με κατάλληλο σιφώνιο 100ml διαλύματος χρωμικών (50 g L^{-1}) και τοποθετήθηκαν σε batch των 100ml , εντός των οποίων είχαν ήδη τοποθετηθεί οι εξεταζόμενες ποσότητες των τροποποιημένων ορυκτών, και στη συνέχεια ρυθμίστηκε το pH στη βέλτιστη τιμή που προέκυψε από τον 4^ο πειραματικό κύκλο. Έπειτα, τα batch τοποθετήθηκαν στη μαγνητική ανάδευση (600 rpm) για 24 ώρες προς εξέλιξη της διεργασίας της απομάκρυνσης του Cr(VI) . Στη συνέχεια, ακολούθησε διήθηση των δειγμάτων, έκπλυση αυτών με απιονισμένο ύδωρ και προσδιορισμός του Cr(VI) του διηθήματος. Η ποσότητα αυτού που δεσμεύτηκε από το κάθε ορυκτό ανά περίπτωση, υπολογίστηκε από τη διαφορά της αρχικής συγκέντρωσής του στο διάλυμα ($t=0$) και της τελικής ($t=2\text{h}$).

Στον έκτο πειραματικό κύκλο, πραγματοποιήθηκε μελέτη της κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων (Cr(VI)) από τα τροποποιημένα ορυκτά, στις βέλτιστες συνθήκες που προέκυψαν από τον πρώτο, τον δεύτερο, τον τέταρτο και τον πέμπτο πειραματικό κύκλο. Αναλυτικότερα, ελήφθησαν με κατάλληλο σιφώνιο 100ml διαλύματος χρωμικών (50 g L^{-1}) και τοποθετήθηκαν σε batch των 100ml , εντός των οποίων είχαν ήδη τοποθετηθεί οι εξεταζόμενες ποσότητες των τροποποιημένων ορυκτών, και στη συνέχεια ρυθμίστηκε το pH στη βέλτιστη τιμή που προέκυψε από τον 4^ο πειραματικό κύκλο. Έπειτα, τα batch τοποθετήθηκαν στη μαγνητική ανάδευση (600 rpm) για 24 ώρες προς εξέλιξη της δυναμικής της διεργασίας της απομάκρυνσης του Cr(VI) . Κατά τη διάρκεια του διαστήματος ανάδευσης, πραγματοποιήθηκε λήψη δειγμάτων των 2ml από το διάλυμα, με χρήση κατάλληλης πιπέτας, ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ήτοι 0 , 2 , 5 , 10 , 15 , 20 , 25 , 30 , 40 , 50 , 60 , 75 , 90 , 105 , 120 , 150 , 180 , 210 , 330 , 390 , 450 , 1320 (22h) και 1440 (24h) min. Κατόπιν της λήψης των δειγμάτων, ακολούθησε φυγοκέντριση αυτών προς πλήρη διαχωρισμό της υγρής και της στερεάς φάσης, κατάλληλη αραίωση της υγρής φάσης και τέλος προσδιορισμός του Cr(VI) του διηθήματος. Η ποσότητα αυτού που δεσμεύτηκε από το κάθε ορυκτό ανά περίπτωση, υπολογίστηκε από τη διαφορά της αρχικής συγκέντρωσής του στο διάλυμα ($t=0$) και της τελικής ανά περίπτωση ($t=0-1440 \text{ min}$).

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

ορυκτά. Οι αρχικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων των χρωμικών ανιόντων οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στο παρόν πείραμα ήταν οι εξής: 10, 50, 100, 200, 300, 400 και 500 mg L⁻¹. Αρχικά, έγινε η παρασκευή των διαλυμάτων αυτών όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.7. Αναλυτικότερα, ελήφθησαν με κατάλληλο σιφώνιο 100ml διαλύματος χρωμικών κατάλληλης συγκέντρωσης και τοποθετήθηκαν σε batch των 100ml, εντός των οποίων είχε ήδη τοποθετηθεί η βέλτιστη ποσότητα των εξεταζόμενων τροποποιημένων ορυκτών που προέκυψε από τον πέμπτο πειραματικό κύκλο, και στη συνέχεια ρυθμίστηκε το pH στη βέλτιστη τιμή που προέκυψε από τον 4ο πειραματικό κύκλο. Έπειτα, τα batch αφέθηκαν στην ηρεμία, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, δίχως ανάδευση, για 48 ώρες (διάστημα ικανοποιητικό για αποκατάσταση της ισορροπίας), προς εξέλιξη της διεργασίας της δέσμευσης του Cr(VI). Στη συνέχεια, ακολούθησε διήθηση των δειγμάτων, έκπλυση αυτών με απιονισμένο ύδωρ και προσδιορισμός του Cr(VI) του διηθήματος με χρήση φωτόμετρου και κατάλληλων kits. Η ποσότητα των δεσμευμένων χρωμικών από το κάθε ορυκτό ανά περίπτωση, υπολογίστηκε από τη διαφορά της αρχικής συγκέντρωσής του στο διάλυμα (t=0) και της τελικής (t=24h).

4.8.2. Απομάκρυνση Cr(VI) με τροποποιημένα ορυκτά με κατιόντα μολύβδου (Pb²⁺)

Στον πρώτο πειραματικό κύκλο, έγινε διερεύνηση του ποσοστού καταβύθισης του μολύβδου σε διάλυμα νιτρικού μολύβδου Pb(NO₃)₂ 10360 mg L⁻¹ σε συνάρτηση με το pH, έτσι ώστε να εξασφαλισθεί η βέλτιστη τροποποίηση του επιφανειακού φορτίου των εξεταζόμενων ορυκτών (ζεόλιθος, βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ατταπουλγίτης και περλίτης), εξαλείφοντας την πιθανότητα καταβύθισης. Το εύρος των τιμών pH που μελετήθηκε για το κάθε ορυκτό ήταν από 2 έως 9.

Στον πρώτο πειραματικό κύκλο παρασκευάστηκε 1L δ/τος Pb(NO₃)₂ με το οποίο πληρώθηκαν ως την ένδειξη εννέα αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch) των 100ml, χωρίς την παρουσία ορυκτού. Το αρχικό pH του αρχικού διαλύματος Pb(NO₃)₂ και κατά συνέπεια και των εννέα batch, μετρήθηκε ίσο με 3.83. Στη συνέχεια, με κατάλληλα διαλύματα νιτρικού οξέος HNO₃ και υδροξειδίου του νατρίου (καυστικού νατρίου) NaOH, το pH των εννέα διαφορετικών batch ρυθμίστηκε κατάλληλα στις αντίστοιχες τιμές 2, 3, 4, 4.5, 5, 6, 7, 8 και 9, έτσι ώστε το κάθε ένα να έχει μία διαφορετική τιμή pH. Στη συνέχεια, έπειτα από τη λήψη δείγματος από όλα τα batch και κατάλληλες αραιώσεις, πραγματοποιήθηκε μέτρηση των ιόντων μολύβδου στο κάθε διάλυμα με τη βοήθεια του οργάνου της ατομικής απορρόφησης (AAS). Επίσης, πραγματοποιήθηκε και διερεύνηση του είδους του φορτίου της επιφάνειας των φυσικών ορυκτών, μέσω μέτρησης του ηλεκτροκινητικού δυναμικού ζ-potential.

Στο δεύτερο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε η επί τοις εκατό επίτευξη φόρτισης και η ικανότητα προσρόφησης σε κατάσταση ισορροπίας q(mg g⁻¹) των ιόντων μολύβδου (Pb²⁺) στη στερεά φάση (ορυκτό) συναρτήσει της συγκέντρωσης του κάθε ορυκτού στο διάλυμα

τροποποίησης με $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Εξετάσθηκαν τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις για το κάθε ορυκτό, ήτοι 10 gL^{-1} , 20 gL^{-1} , 50 gL^{-1} και 75 gL^{-1} . Σημειώνεται ότι η τιμή του pH στην οποία πραγματοποιήθηκε ο παρών πειραματικός κύκλος προήλθε από την αξιολόγηση του πρώτου πειραματικού κύκλου. Επίσης, παρατηρήθηκαν οι μεταβολές του pH των συστημάτων ορυκτού-διαλύματος νιτρικού μολύβδου κατά τη διάρκεια της εξέλιξης του πειράματος ρόφησης, ώστε να μελετηθεί εκ νέου η πιθανότητα καταβύθισης.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων του δεύτερου πειραματικού κύκλου παρασκευάσθηκαν 2L διαλύματος $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ώστε να καταναλωθούν ανά 400ml για το κάθε ορυκτό, δηλαδή 100ml για την κάθε διαφορετική συγκέντρωση ορυκτού. Συνολικά πληρώθηκαν 20 batch με διάλυμα και ορυκτό, δηλαδή 4 batch για κάθε ορυκτό.

Έπειτα, τα batch τοποθετήθηκαν στην ανάδευση για 24 ώρες και στη συνέχεια δείγματά τους, αφού αραιώθηκαν κατάλληλα, μετρήθηκαν στην ατομική απορρόφηση προς διερεύνηση της συγκέντρωσης μολύβδου που απέμεινε στο διάλυμα. Από τις μετρήσεις αυτές, με κατάλληλους υπολογισμούς, υπολογίστηκε η επί τοις εκατό δέσμευσή του από το κάθε ορυκτό, και η ικανότητα απορρόφησης $q(\text{mg g}^{-1})$ του κάθε ορυκτού μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας.

Επίσης, μετρήσεις pH πραγματοποιήθηκαν κατά την έναρξη του πειράματος ($t=0$, στιγμή ανάμειξης ορυκτού με διάλυμα), μετά τη διέλευση δύο ωρών ($t=2\text{h}$) και κατά το πέρας του πειράματος ($t=24\text{h}$).

Στον τρίτο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε η κινητική της διεργασίας προσρόφησης των ιόντων μολύβδου σε κάθε ένα από τα εξεταζόμενα ορυκτά. Επίσης, πραγματοποιήθηκε εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις υφιστάμενες από τη διεθνή βιβλιογραφία εξισώσεις-μοντέλα κινητικής πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich. Σημειώνεται ότι οι συνθήκες pH και συγκέντρωσης ορυκτού στα πειράματα κινητικής, είναι αυτές που προέκυψαν από τους δύο προηγούμενους πειραματικούς κύκλους.

Η κινητική της διεργασίας προσρόφησης των ιόντων μολύβδου πραγματοποιήθηκε ενδεικτικά για τα τρία εκ των πέντε φυσικών ορυκτών, ήτοι για τον ζεόλιθο, για τον βερμικουλίτη και τον ατταπουλγίτη. Η ποσότητα του ορυκτού που χρησιμοποιήθηκε στο παρόν πείραμα ήταν εκείνη από τις εξεταζόμενες από την οποία προέκυπτε το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης του μολύβδου, δηλαδή φόρτισης των ορυκτών (100 g L^{-1}).

Ως προς τη διεξαγωγή του πειράματος, 1000ml διαλύματος νιτρικού μολύβδου $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ τοποθετήθηκαν με τις κατάλληλες ποσότητες ορυκτού σε batch των 1000ml και έπειτα το σύστημα οδηγήθηκε στη συνεχή ανάδευση όπου ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ήτοι 0, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330, 360, 390, 1260, 1320, 1380 και 1440 λεπτά (min), γινόταν λήψη δείγματος 5ml σε δοκιμαστικούς σωλήνες. Τα δείγματα έπειτα από

κατάλληλες αραιώσεις μετρήθηκαν στην ατομική απορρόφηση ως προς την περιεκτικότητά τους σε μόλυβδο. Για το κάθε δείγμα προκύπτει το αντίστοιχο ποσοστό απομάκρυνσης Pb (φόρτισης ορυκτού) και η ικανότητα προσρόφησης σε συνθήκες ισορροπίας, $q(\text{mg g}^{-1})$. Στα πειραματικά δεδομένα έγινε εφαρμογή των μοντέλων κινητικής πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich με το Origin 8.

Με το πέρας και του τρίτου πειραματικού κύκλου έχει ολοκληρωθεί η βελτιστοποίηση των παραμέτρων του σταδίου της τροποποίησης, δηλαδή της φόρτισης των 5 διαφορετικών φυσικών ορυκτών με τα κατιόντα μολύβδου (Pb^{2+}).

Στον τέταρτο πειραματικό κύκλο, έχοντας τροποποιήσει κατάλληλα τα πέντε διαφορετικά εξεταζόμενα ορυκτά, μελετήθηκε η επί τοις εκατό επίτευξη προσρόφησης χρωμικών και η ικανότητα προσρόφησης $q(\text{mg g}^{-1})$ των χρωμικών στη στερεά φάση (ορυκτό) σε συνθήκες ισορροπίας συναρτήσει της παραμέτρου της συγκέντρωσης του κάθε τροποποιημένου ορυκτού και της συγκέντρωσης των χρωμικών στο διάλυμα προσρόφησης. Οι συγκεντρώσεις του κάθε ορυκτού που μελετήθηκαν είναι 10, 20 και 50 gL^{-1} , ενώ οι διαφορετικές συγκεντρώσεις των χρωμικών που εξετάστηκαν αντιστοιχούν στις τιμές 50, 100, 200, 300, 400 και 500 mgL^{-1} (ppm).

Τα ορυκτά τα οποία συμπεριλήφθηκαν στην πειραματική διαδικασία αυτού του κύκλου, ήταν ο ζεόλιθος, ο βερμικουλίτης, ο περλίτης, ο μπεντονίτης και ο ατταπουλγίτης. Εξ'αρχής σε όλα τα ορυκτά πραγματοποιήθηκε έλεγχος προσρόφησης χρωμικών, συγκέντρωσης 50 mgL^{-1} , σε τρεις διαφορετικές δόσεις, ήτοι 10, 20 και 50 gL^{-1} . Από τα αποτελέσματα αυτού του πειράματος επιλέχθηκαν τα τρία εκ των πέντε ορυκτών να συνεχίσουν την υπόλοιπη πειραματική διαδικασία αυτού του κύκλου, για τον λόγο ότι οι επί τοις εκατό απομακρύνσεις τους σε χρωμικά ήταν εξαιρετικές σε σχέση με τις σχετικά χαμηλές του μπεντονίτη και του ατταπουλγίτη, οι οποίοι και απορρίφθηκαν. Άρα, προετοιμάστηκαν συνολικά πενήντα τέσσερις (54) αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch). Δηλαδή, για κάθε ορυκτό προετοιμάστηκαν 18 batch, ήτοι 3 batch για κάθε μία από τις έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις. Σε κάθε ένα batch προστέθηκαν 50 ml διαλύματος χρωμικών και η κατάλληλη δόση του κάθε ορυκτού και στη συνέχεια ακολούθησε μαγνητική ανάδευση για 2 ώρες. Μετά το πέρας της ανάδευσης, τα δείγματα διηθήθηκαν υπό κενό διαμέσου μεμβρανών Whatman 0.45 μm και μετρήθηκε η συγκέντρωση των χρωμικών στο φασματοφωτόμετρο, έπειτα από τις κατάλληλες αραιώσεις, με τα κατάλληλα kit χρωμίου.

Στον πέμπτο πειραματικό κύκλο, διεξήχθη μελέτη κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) από τα τροποποιημένα ορυκτά, σε συγκέντρωση αυτών 100 mg L^{-1} (ppm). Η δόση του ορυκτού ήταν σταθερή για όλες τις κινητικές (10 gL^{-1}), διότι σε αυτή τη δόση η ικανότητα προσρόφησης των χρωμικών στην ισορροπία $q(\text{mg g}^{-1})$ γινόταν μέγιστη. Επίσης, πραγματοποιήθηκε

εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις προαναφερόμενες εξισώσεις-μοντέλα κινητικής πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich.

Όπως και στον τέταρτο πειραματικό κύκλο, έτσι και στον πέμπτο, η κινητική δέσμευσης των χρωμικών ανιόντων πραγματοποιήθηκε για τα ορυκτά ζεόλιθο, βερμικουλίτη και περλίτη. Αρχικά, 1000ml διαλύματος χρωμικών κατάλληλης συγκέντρωσης, τοποθετήθηκαν σε batch χωρητικότητας 1000ml με την αντίστοιχη ποσότητα ορυκτού (10 g L^{-1}) και ακολούθησε ανάδευση (~600 rpm). Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ήτοι 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 150, 180, 210, 330, 390, 450, 1320 (22h) και 1440 (24h) min, με τη χρήση ειδικής πιπέτας αφαιρείται μικρή ποσότητα δείγματος (5 ml), η οποία διηθείται άμεσα υπό κενό με τη βοήθεια διηθητικών μεμβρανών Whatman μεγέθους πόρων $0.45 \mu\text{m}$. Η γρήγορη διήθηση του δείγματος διακόπτει την περαιτέρω δράση του τροποποιημένου ορυκτού έως ότου πραγματοποιηθεί η μέτρηση. Το δείγμα που λαμβάνεται σε χρόνο μηδέν, πριν την προσθήκη του τροποποιημένου ορυκτού, αντιστοιχεί στην αρχική συγκέντρωση του διαλύματος χρωμικών (τυφλό). Στα πειραματικά δεδομένα έγινε εφαρμογή των μοντέλων κινητικής πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich με το Origin 8.

Στον έκτο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα ορυκτά στις βέλτιστες συνθήκες που προέκυψαν από τους προηγούμενους πειραματικούς κύκλους. Επίσης, πραγματοποιήθηκε εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις υφιστάμενες από τη διεθνή βιβλιογραφία εξισώσεις-μοντέλα ισόθερμων ρόφησης. Αναλυτικότερα, οι ισόθερμες που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων ήταν η ισόθερμος του Langmuir, του Freundlich και του Dubinin-Radushkevich.

Η διεξαγωγή των ισόθερμων ρόφησης πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch) των 1000ml, με σταθερή δόση ορυκτού (10 g L^{-1}) και διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος χρωμικών, οι οποίες αντιστοιχούν σε 50, 100, 200, 300, 400 και 500 mg L^{-1} . Μετά το πέρας της ηρεμίας των 48 ωρών (δίχως ανάδευση), χρόνος ικανοποιητικός για να επέλθει ισορροπία στο σύστημα, λαμβάνεται δείγμα των 5ml από το κάθε batch, διηθείται, και έπειτα με χρήση φασματοφωτομέτρου υπολογίζεται η συγκέντρωση των χρωμικών που απέμεινε. Όπως και στην περίπτωση των κινητικών διεργασιών, στα πειραματικά δεδομένα έγινε εφαρμογή των μοντέλων ισόθερμων ρόφησης του Langmuir, του Freundlich και του Dubinin-Radushkevich με το Origin 8.

4.8.3. Απομάκρυνση Cr(VI) με τροποποιημένα ορυκτά με σίδηρο μηδενικού σθένους Fe(0)

Στον πρώτο πειραματικό κύκλο, πραγματοποιήθηκε η διαδικασία προεπεξεργασίας των φυσικών ορυκτών (ζεόλιθος, βερμικουλίτης, μπεντονίτης και ατταπουλγίτης) με διάλυμα FeCl_2 , ώστε να πάρουμε την Fe(II) μορφή τους (Fe(II)-loaded mineral), την οποία εις το εξής θα τη συμβολίζουμε με "F". Ειδικά για την περίπτωση του ζεολίθου μελετήθηκε η επί τοις εκατό επίτευξη προσρόφησης χρωμικών και η ικανότητα προσρόφησης (χωρητικότητα) $q(\text{mg g}^{-1})$ των χρωμικών στη

στερεά φάση (ορυκτό) σε συνθήκες ισορροπίας συναρτήσει της παραμέτρου της συγκέντρωσης του Fe(II)-ορυκτού στο διάλυμα προσρόφησης. Οι συγκεντρώσεις του κάθε ορυκτού που μελετήθηκαν είναι 10, 20 και 50 g L^{-1} . Τα υπόλοιπα τρία ορυκτά υποβλήθηκαν σε άμεση περαιτέρω επεξεργασία η οποία περιγράφεται στο δεύτερο πειραματικό κύκλο.

Αναλυτικότερα, παρασκευάστηκαν 4L δ/τος FeCl_2 με τα οποία πληρώθηκαν τέσσερις αντιδραστήρες διαλείποντος έργου χωρητικότητας 1L ο καθένας και προστέθηκαν σε αυτούς από 100g κάθε ορυκτού. Το αρχικό pH των συστημάτων (batch) με το ορυκτό, κυμάνθηκε γύρω στην τιμή 3. Έπειτα, οι αντιδραστήρες τοποθετήθηκαν στην ανάδευση (~600rpm) για 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Εντούτοις, αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι 8 ώρες επαρκούν ώστε στη διεργασία ιοντοεναλλαγής του ορυκτού με τα κατιόντα σιδήρου να επέλθει ισορροπία [253]. Μετά το πέρας της ανάδευσης-τροποποίησης, ακολούθησε έκπλυση των ορυκτών, προς απομάκρυνση περιττού διαλύματος χλωριούχου σιδήρου από τους πόρους και την επιφάνεια των ορυκτών [253,399]. Στη συνέχεια, τα υλικά τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 105°C προς αεροξήρανση και στη συνέχεια σε ξηραντήρα με silica gel μέχρι την περαιτέρω τροποποίησή τους στο δεύτερο πειραματικό κύκλο. Ειδικά για τη μορφή "F" του ζεολίθου, 0.5, 1 και 2.5 g αυτής αντίστοιχα, ήτοι 10, 20 και 50 g L^{-1} , τοποθετήθηκαν σε τρία διαφορετικά batch πληρωμένα το καθένα με 50 ml διάλυμα χρωμικών συγκέντρωσης 50 mg L^{-1} (ppm), προς μελέτη της επί τοις εκατό προσρόφησης χρωμικών και της ικανότητας προσρόφησης αυτών $q(\text{mg g}^{-1})$.

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

Αναλυτικότερα, παρασκευάστηκαν 4L δ/τος τετραϋδροβορικού νατρίου συγκέντρωσης 23 mM όπως περιγράφεται στην παράγραφο 5.3.2., με τα οποία πληρώθηκαν τέσσερις αντιδραστήρες διαλείποντος έργου χωρητικότητας 1L ο καθένας και προστέθηκαν σε αυτούς από 100g κάθε προ-επεξεργασμένου ορυκτού. Έπειτα, οι αντιδραστήρες τοποθετήθηκαν στην ανάδευση (~600rpm) για 20 λεπτά στον αέρα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ώστε να μεταβούν τα ορυκτά από τη μορφή "F" στη μορφή "Z" [253].

Σχετικά με τη μελέτη της δέσμευσης των χρωμικών ανιόντων με την τελική μορφή "Z" των ορυκτών συναρτήσει του pH, 0.5 g από κάθε ορυκτό τοποθετήθηκαν σε batch των 50ml πληρωμένα ως τη χαραγή με

διάλυμα εξασθενούς χρωμίου 50 gL^{-1} (ppm) (10 gL^{-1}). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στην ανάδευση ($\sim 600 \text{ rpm}$) για 2 ώρες (120 min) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά το πέρας της ανάδευσης, τα δείγματα διηθήθηκαν υπό κενό διαμέσου μεμβρανών Whatman $0.45 \mu\text{m}$ και μετρήθηκε η συγκέντρωση των χρωμικών στο φασματοφωτόμετρο, έπειτα από τις κατάλληλες αραιώσεις, με τα κατάλληλα kit χρωμίου.

Στον τρίτο πειραματικό κύκλο, έχοντας τροποποιήσει κατάλληλα τα τέσσερα διαφορετικά εξεταζόμενα ορυκτά, μελετήθηκε η επί τοις εκατό επίτευξη προσρόφησης χρωμικών και η ικανότητα προσρόφησης $q(\text{mg g}^{-1})$ των χρωμικών στη στερεά φάση (ορυκτό) σε συνθήκες ισορροπίας συναρτήσει της παραμέτρου της συγκέντρωσης του κάθε τροποποιημένου ορυκτού στο διάλυμα προσρόφησης. Οι συγκεντρώσεις του κάθε ορυκτού που μελετήθηκαν είναι 10, 20 και 50 gL^{-1} .

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αυτού του πειραματικού κύκλου, 0.5, 1.25 και 2.5 g, ήτοι 10, 25 και 50 gL^{-1} , από κάθε τροποποιημένο ορυκτό τοποθετήθηκαν σε batch των 50ml πληρωμένα ως τη χαραγή με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου 50 gL^{-1} . Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στην ανάδευση ($\sim 600 \text{ rpm}$) για 2 ώρες (120 min) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά το πέρας της ανάδευσης, τα δείγματα διηθήθηκαν υπό κενό διαμέσου μεμβρανών Whatman $0.45 \mu\text{m}$ και μετρήθηκε η συγκέντρωση των χρωμικών στο φασματοφωτόμετρο, έπειτα από τις κατάλληλες αραιώσεις, με τα κατάλληλα kit χρωμίου.

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

Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις αντιδραστήρες διαλείποντος έργου των 1000 ml, οι οποίοι πληρώθηκαν ως τη χαραγή με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 50 mgL^{-1} (ppm). Σε καθέναν από αυτούς προστέθηκε ποσότητα ίση με 10 g από κάθε ορυκτό (10 gL^{-1}) και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στην ανάδευση ($\sim 600 \text{ rpm}$), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ήτοι 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80, 90, 100 και 120 min, με τη χρήση ειδικής πιπέτας αφαιρείται μικρή ποσότητα δείγματος (5ml), η οποία διηθείται άμεσα υπό κενό με τη βοήθεια διηθητικών μεμβρανών Whatman μεγέθους πόρων $0.45 \mu\text{m}$. Η γρήγορη διήθηση του δείγματος διακόπτει την περαιτέρω δράση του τροποποιημένου ορυκτού έως ότου πραγματοποιηθεί η μέτρηση. Το δείγμα

που λαμβάνεται σε χρόνο μηδέν, πριν την προσθήκη του τροποποιημένου ορυκτού, αντιστοιχεί στην αρχική συγκέντρωση του διαλύματος χρωμικών (τυφλό). Τέλος, στα πειραματικά δεδομένα έγινε εφαρμογή των μοντέλων κινητικής πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich με το Origin 8.

Επίσης, κατά τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε ποιοτική ανάλυση των ορυκτών με τη μέθοδο XRD, ημιποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο SEM-EDAX και ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο XRF πριν και μετά την τροποποίηση τους με τα ιόντα μολύβδου. Οι στόχοι των τριών πρώτων πειραματικών κύκλων αξιολογήθηκαν μέσω μετρήσεων των ιόντων μολύβδου ανά περίπτωση, μέσω της ατομικής απορρόφησης (AAS).

4.8.4. Μελέτη της συμπεριφοράς ρόφησης Cr(VI) με χρήση οργανικά τροποποιημένων ορυκτών, παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων

Στον πρώτο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε η ικανότητα των οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, τα οποία παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη διαδικασία της παραγράφου 4.8.1., σχετικά με την προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων Cr(VI), παρουσία φωσφορικών ανιόντων, σε έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις αυτών, ήτοι 2, 5, 10, 20, 50 και 100 mg L⁻¹. Το τελικό ετερογενές μείγμα αποτελείτο από 25 ml διαλύματος χρωμικών συγκέντρωσης 50 mg L⁻¹, κατάλληλη ποσότητα του διαλύματος φωσφορικών, κατάλληλη ποσότητα απιονισμένου ύδατος έως ότου ληφθεί ο τελικός επιθυμητός όγκος των 50 ml, και από 0.5 g ορυκτού. Τέλος, ακολούθησε ρύθμιση του pH του κάθε δείγματος στην τιμή 4. Συνολικά παρασκευάστηκαν 24 δείγματα, τα οποία στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στη μαγνητική ανάδευση για χρονικό διάστημα 24 ωρών.

Έπειτα από την ολοκλήρωση του προαναφερόμενου διαστήματος, ακολούθησε διήθηση των δειγμάτων με χρήση ειδικής μεμβράνης μεγέθους πόρων 0.45 μm, κατάλληλη αραιώση αυτού ώστε η τελική συγκέντρωση των ουσιών να βρίσκεται στα όρια μέτρησης του οργάνου και τέλος προσδιορισμός των χρωμικών και των φωσφορικών ιόντων του διηθήματος. Η προσροφούμενη ποσότητα αυτών από το κάθε ορυκτό ανά περίπτωση, υπολογίστηκε από τη διαφορά της αρχικής (t=0) και της τελικής (t=24h) συγκέντρωσής του στο διάλυμα. Το κάθε πείραμα διεξήχθη δύο φορές προς αύξηση της επαναληψιμότητας. Σημειώνεται, ότι οι σχετικοί υπολογισμοί των κατάλληλων ποσοτήτων του διαλύματος κάθε ιόντος ως προς τη παρασκευή των τελικών δειγμάτων καθώς και τη μέτρηση αυτών στο φωτόμετρο, πραγματοποιήθηκαν μέσω του νόμου της αραιώσης, όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 3.7 (βλ. Παράρτημα III).

Στο δεύτερο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε η ικανότητα των οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, τα οποία παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη διαδικασία της παραγράφου 4.8.1., σχετικά με την προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων Cr(VI), παρουσία θειικών ανιόντων, σε έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις αυτών, ήτοι 50, 100, 200, 500, 1000 και 2000 mg L⁻¹. Σημειώνεται όμως, ότι σχετικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν μόνο στις συγκεντρώσεις των 100, 500 και 2000 mg L⁻¹, λόγω του υψηλού κόστους των kits του φωτομέτρου για τα θειικά, ενώ για τα χρωμικά ιόντα πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις σε

όλα τα εξεταζόμενα δείγματα. Το τελικό ετερογενές μείγμα αποτελείτο από 25 ml διαλύματος χρωμικών συγκέντρωσης 50 mg L^{-1} , κατάλληλη ποσότητα του διαλύματος θειικών, κατάλληλη ποσότητα απιονισμένου ύδατος έως ότου ληφθεί ο τελικός επιθυμητός όγκος των 50 ml και από 0.5 g ορυκτού. Τέλος, ακολούθησε ρύθμιση του pH του κάθε δείγματος στην τιμή 4. Συνολικά παρασκευάστηκαν 24 δείγματα, τα οποία στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στη μαγνητική ανάδευση για χρονικό διάστημα 24 ωρών. Έπειτα της ολοκλήρωσης του διαστήματος της μαγνητικής ανάδευσης των 24 ωρών, ακολούθησε όμοια διαδικασία με την αντίστοιχη του πρώτου πειραματικού κύκλου έως και του τελικού υπολογισμού της προσροφούμενης ποσότητας των θειικών και των χρωμικών από το κάθε εξεταζόμενο ορυκτό (βλ. Παράρτημα III).

Στον τρίτο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε η ικανότητα των οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, τα οποία παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη διαδικασία της παραγράφου 4.8.1., σχετικά με την προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων Cr(VI), παρουσία κυανιούχων ανιόντων, σε έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις αυτών, ήτοι 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 και 20 mg L^{-1} . Το τελικό προς ανάδευση δείγμα, αποτελείτο από 25 ml διαλύματος χρωμικών 50 mg L^{-1} , 0.5 g ορυκτού και κατάλληλες ποσότητες διαλύματος κυανιούχων, και απιονισμένου ύδατος έως τη συνολική επιθυμητή πλήρωση των 50 ml. Τέλος, ακολούθησε ρύθμιση του pH του κάθε δείγματος στην τιμή 4 και τοποθέτηση των συνολικά 28 παρασκευασθέντων δειγμάτων στη μαγνητική ανάδευση για χρονικό διάστημα 24 ωρών. Έπειτα της ολοκλήρωσης του προαναφερόμενου διαστήματος, ακολούθησε όμοια διαδικασία με την αντίστοιχη του πρώτου πειραματικού κύκλου έως και του τελικού υπολογισμού της προσροφούμενης ποσότητας των θειικών και των χρωμικών από το κάθε εξεταζόμενο ορυκτό (βλ. Παράρτημα III).

Στον τέταρτο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε η ικανότητα των οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, τα οποία παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη διαδικασία της παραγράφου 4.8.1., σχετικά με την προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων Cr(VI), παρουσία ανθρακικών ανιόντων, σε έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις αυτών, ήτοι 50, 100, 200, 500 και 800 mg L^{-1} . Το τελικό προς ανάδευση δείγμα, αποτελείτο από 25 ml διαλύματος χρωμικών 50 mg L^{-1} , 0.5 g ορυκτού και κατάλληλες ποσότητες διαλύματος ανθρακικών, καθώς και απιονισμένου ύδατος έως τη συνολική επιθυμητή πλήρωση των 50 ml. Τέλος, ακολούθησε ρύθμιση του pH του κάθε δείγματος στην τιμή 5 και τοποθέτηση των συνολικά 20 παρασκευασθέντων δειγμάτων στη μαγνητική ανάδευση για χρονικό διάστημα 24 ωρών. Έπειτα της ολοκλήρωσης της ανάδευσης, ακολούθησε όμοια διαδικασία με την αντίστοιχη του πρώτου πειραματικού κύκλου έως και του τελικού υπολογισμού της προσροφούμενης ποσότητας των χρωμικών από το κάθε εξεταζόμενο ορυκτό. Σημειώνεται, ότι η διεξαγωγή μετρήσεων των ανθρακικών που παρέμεναν στα δείγματα μετά το πέρας του περάματος δεν ολοκληρώθηκε με επιτυχία, λόγω του μετατροπής μέρους αυτών σε διοξείδιο του άνθρακα CO_2 , ακόμα και έπειτα από την αύξηση της τιμής του pH κατά μία μονάδα σε σχέση με τους υπόλοιπους πειραματικούς κύκλους (βλ. Παράρτημα III).

Στον πέμπτο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε η ικανότητα των οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, τα οποία παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη διαδικασία της παραγράφου 4.8.1., σχετικά με την προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων Cr(VI), παρουσία νιτρικών ανιόντων, σε έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις αυτών, ήτοι 25, 50, 75 και 100 mg L⁻¹. Το τελικό προς ανάδευση δείγμα, αποτελείτο από 25 ml διαλύματος χρωμικών 50 mg L⁻¹, 0.5 g ορυκτού και κατάλληλες ποσότητες διαλύματος ανθρακικών, καθώς και απιονισμένου ύδατος έως τη συνολική επιθυμητή πλήρωση των 50 ml. Τέλος, ακολούθησε ρύθμιση του pH του κάθε δείγματος στην τιμή 4 και τοποθέτηση των συνολικά 16 παρασκευασθέντων δειγμάτων στη μαγνητική ανάδευση για χρονικό διάστημα 24 ωρών. Στη συνέχεια, ακολούθησε όμοια διαδικασία με την αντίστοιχη του πρώτου πειραματικού κύκλου έως και του τελικού υπολογισμού της προσροφούμενης ποσότητας των νιτρικών και των χρωμικών ανιόντων από το κάθε εξεταζόμενο ορυκτό (βλ. Παράρτημα III).

Στον έκτο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε η ικανότητα των οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, τα οποία παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη διαδικασία της παραγράφου 4.8.1., σχετικά με την προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων Cr(VI), παρουσία χλωριόντων, σε έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις αυτών, ήτοι 100, 200, 500, 800 και 1000 mg L⁻¹. Το τελικό προς ανάδευση δείγμα, αποτελείτο από 25 ml διαλύματος χρωμικών 50 mg L⁻¹, 0.5 g ορυκτού και κατάλληλες ποσότητες διαλύματος ανθρακικών, καθώς και απιονισμένου ύδατος έως τη συνολική επιθυμητή πλήρωση των 50 ml. Τέλος, ακολούθησε ρύθμιση του pH του κάθε δείγματος στην τιμή 4 και τοποθέτηση των συνολικά 20 παρασκευασθέντων δειγμάτων στη μαγνητική ανάδευση για χρονικό διάστημα 24 ωρών. Στη συνέχεια, ακολούθησε όμοια διαδικασία με την αντίστοιχη του πρώτου πειραματικού κύκλου έως και του τελικού υπολογισμού της προσροφούμενης ποσότητας των χλωριόντων και των χρωμικών από το κάθε εξεταζόμενο ορυκτό (βλ. Παράρτημα III).

Στον έβδομο πειραματικό κύκλο, πραγματοποιήθηκε μελέτη της κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών ιόντων, παρουσία αστικού λύματος πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, και στα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά.

Το ετερογενές μείγμα, εμπλουτισμένου σε Cr(VI) λύματος - ορυκτού, υποβλήθηκε σε μαγνητική ανάδευση (800 rpm) για 24 ώρες, ώστε να εξελιχθεί η διαδικασία της προσρόφησης. Κατά τη διάρκεια του διαστήματος ανάδευσης, ελαμβάνοντο εκ του μείγματος δείγματα των 5 ml, με τη χρήση κατάλληλης πιπέτας, ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ήτοι 0, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180, 210, 240, 360 και 1440 min. Έπειτα, ακολούθησε φυγοκέντριση αυτών προς πλήρη διαχωρισμό της υγρής και της στερεάς φάσης και μέτρηση της συγκέντρωσης των χρωμικών σε αυτά, σύμφωνα με τη διαδικασία του πρώτου πειραματικού κύκλου.

4.8.5. Μελέτη αναγέννησης οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών έπειτα από ρόφηση Cr(VI)

Στον πρώτο κύκλο πειραμάτων εξετάστηκε η ικανότητα αναγέννησης των τεσσάρων ορυκτών με χρήση απιονισμένου ύδατος, διαλύματος χλωριούχου

νατρίου NaCl, χλωριούχου καλίου KCl και κυανιούχου νατρίου NaCN, ως μέσα εκρόφησης, σε τέσσερις διαφορετικές αυξανόμενες συγκεντρώσεις των τριών τελευταίων, ήτοι 0.1M, 0.5M, 1M και 3M. Τα διαλύματα άλατος διαφορετικών συγκεντρώσεων παρασκευάστηκαν με διαλυτοποίηση κατάλληλης ποσότητας άνυδρου στερεού άλατος σε απιονισμένο νερό (παράγραφος 4.7.), σε ογκομετρικές φιάλες των 500ml. Τα τελικά διαλύματα αποτελούνται από 50ml διαλύματος NaCl, στην εκάστοτε συγκέντρωση, και 0.5g (10 g L^{-1}) του κάθε ορυκτού στο οποίο έχει ροφηθεί γνωστή ποσότητα χρωμικών ιόντων Cr(VI). Στη συνέχεια ακολουθεί ανάδευση των διαλυμάτων στις 600 rpm για χρονικό διάστημα 24 ωρών και έπειτα διήθηση προς λήψη ορισμένης διαυγούς ποσότητας αυτών, η οποία υπόκειται σε φωτομετρική μέτρηση προκειμένου να προσδιοριστεί η τελική συγκέντρωση των χρωμικών ιόντων που εκροφήθηκαν από το κάθε ορυκτό. Η εν λόγω πειραματική διαδικασία πραγματοποιείται 2 φορές έτσι ώστε να υπάρχει ικανοποιητική επαναληψιμότητα. Τέλος, υπολογίζεται το ποσοστό εκρόφησης για το κάθε ορυκτό στην εκάστοτε συγκέντρωση, η ανά μονάδα μάζας ικανότητα εκρόφησης $q_e(\text{mg g}^{-1})$ του Cr(VI) από τα ορυκτά, καθώς και ο μέσος όρος αυτών.

Από τα αποτελέσματα του πρώτου πειραματικού κύκλου επιλέχθηκε ως βέλτιστο εκροφητικό μέσο το χλωριούχο νάτριο και σε συγκέντρωση 1 M, λαμβάνοντας υπόψιν πληθώρα συγκριτικών, με τα υπόλοιπα εξεταζόμενα άλατα, παραμέτρων που συνδέονται με την εκροφητική ικανότητα, το κόστος, τη διαθεσιμότητα και την περιβαλλοντική επιβάρυνση αυτών.

Στη συνέχεια, στο δεύτερο πειραματικό κύκλο, πραγματοποιήθηκε διεξαγωγή κινητικών εκρόφησης των χρωμικών από τα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά, ήτοι ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη. Ειδικότερα, τα δείγματα, σύστασης 500 ml διαλύματος άλατος και 5g από το εκάστοτε ορυκτό (10 g L^{-1}), τοποθετήθηκαν σε ανάδευση (600 rpm) για 24 ώρες. Κατά τη διάρκεια του διαστήματος αυτού λαμβάνονταν δείγματα των 5 ml από το αρχικό μίγμα ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ήτοι 0, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 240 min και 24h. Στα ανωτέρω δείγματα ακολούθησε φυγοκέντριση, κατάλληλη αραίωση και τελική μέτρηση στο φωτόμετρο.

Στον τρίτο πειραματικό κύκλο πραγματοποιήθηκε διερεύνηση της συμπεριφοράς των τεσσάρων ορυκτών σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ρόφησης και εκρόφησης, ήτοι διαδοχικής αναγέννησης, ώστε να αξιολογηθεί η απόδοση και η αντοχή της τροποποιημένης οργανικής μορφής αυτών. Επίσης, με την παρούσα πειραματική διαδικασία εξάγονται συμπεράσματα συγκριτικού χαρακτήρα μεταξύ των διάφορων ορυκτών σχετικά με τον αριθμό των διαδοχικών ροφήσεων /εκροφήσεων που το κάθε ορυκτό διατηρεί μια ικανοποιητική ροφητική και εκροφητική ικανότητα.

Η συγκέντρωση των δειγμάτων τόσο κατά την ρόφηση όσο και κατά την εκρόφηση αυτών ήταν 10 g L^{-1} . Στη διαδικασία ρόφησης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα Cr(VI) περιεκτικότητας 50 mg L^{-1} . Τα τελικά διαλύματα ρόφησης του κάθε ορυκτού τοποθετήθηκαν σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου και παρέμειναν υπό ανάδευση (600 rpm) για χρονικό διάστημα 24 ωρών, με το αρχικό pH αυτών να είναι ρυθμισμένο στην τιμή 4. Στη συνέχεια

ακολούθησε διήθηση των δειγμάτων με ειδικό διηθητικό ηθμό και η τελική μέτρηση της ποσότητας των χρωμικών που παρέμειναν στο διάλυμα μέσω του φωτομέτρου. Το αντίστοιχο ποσοστό ρόφησης υπολογίζεται κάθε φορά από τη διαφορά της αρχικής συγκέντρωσης των χρωμικών και της τελικής του διαλύματος. Έπειτα ακολουθεί τοποθέτηση των δειγμάτων σε ξηραντήρα, προς απομάκρυνση της υγρασίας τους, ζύγιση αυτών και χρήση τους στη διαδικασία εκρόφησης, η οποία πραγματοποιήθηκε με διάλυμα χλωριούχου νατρίου συγκέντρωσης 1M. Σε κάθε περίπτωση, τα αντίστοιχα διαλύματα του κάθε ορυκτού και του διαλύματος άλατος τοποθετούνται σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου και ανάδευση για 24 ώρες. Στη συνέχεια λαμβάνει μέρος διήθηση αυτών με διηθητικό ηθμό και τελικά μέτρηση της συγκέντρωσης των χρωμικών μέσω του φωτόμετρου. Σε αυτή την περίπτωση, ο υπολογισμός του ποσοστού εκρόφησης του Cr(VI) από το κάθε ορυκτό προκύπτει άμεσα από την ένδειξη του οργάνου. Τέλος, σημειώνεται ότι ο κάθε κύκλος αποτελείτο από μία διαδικασία ρόφησης και εκρόφησης, ενώ ακολουθούσε και τελική έκπλυση των ορυκτών έπειτα από το πέρας κάθε κύκλου πριν την τοποθέτηση αυτών στον ξηραντήρα προς φύλαξή τους.

4.9. Μέθοδοι προσδιορισμού του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI)

Τόσο ο τρόπος δειγματοληψίας ενός υδατικού δείγματος όσο και ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου που περιέχεται σε αυτό, οφείλουν να πραγματοποιούνται σύμφωνα με τις διεθνώς ισχύουσες μεθοδολογίες, οι οποίες έχουν προταθεί από την EPA-Environmental Protection Agency U.S.A., και εφαρμόζονται από τα αναγνωρισμένα αναλυτικά εργαστήρια. Ειδικότερα, χρησιμοποιείται η γενική φασματοφωτομετρική μέθοδος (σχηματισμός έγχρωμου συμπλόκου με DPC-diphenylcarbazine). Στη βιβλιογραφία αναφέρονται και διάφορες επιπλέον πρωτότυπες μέθοδοι προσδιορισμού του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), η κάθε μία από τις οποίες στηρίζεται σε διαφορετική αρχή, παραδοχές, αντιδραστήρια, εξοπλισμό μέτρησης και παρουσιάζει διαφορετικές δυνατότητες σχετικά με τα όρια ανίχνευσης. Ο κυριότερος διαχωρισμός των μεθόδων προσδιορισμού του Cr(VI), πραγματοποιείται μεταξύ της χρωματομετρικής μεθόδου (colorimetric method), της ιοντικής χρωματογραφικής (ion chromatographic method) και της φασματομετρίας μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), οι οποίες και αναλύονται στη συνέχεια.

Χρωματομετρική μέθοδος (colorimetric method)

Η χρωματομετρική μέθοδος (EPA 7196A ή USGS method I-1230-85 ή HACH method 8023) αποτελεί μέθοδο προσδιορισμού αποκλειστικά του εξασθενούς χρωμίου (Cr⁶⁺). Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στην αντίδραση του Cr⁶⁺ με το αντιδραστήριο diphenylcarbazine σε όξινο διάλυμα, όπου αυτό αποκτά ένα κόκκινο-ιώδες χρώμα. Η εν λόγω αντίδραση είναι εξαιρετικά ευαίσθητη και η απορροφητικότητα βάσει του χρωμίου είναι περίπου 40000 L g⁻¹ cm⁻¹ στα 540 nm. Για την πραγματοποίηση της μέτρησης, απαιτείται ειδικό φασματοφωτόμετρο (spectrophotometer) λειτουργίας στα 540 nm ή φωτόμετρο με μονοχρωμάτορα φίλτρου (filter photometer) εφοδιασμένο με ένα κιτρινο-πράσινο φίλτρο, το οποίο να έχει μέγιστη διαπερατότητα κοντά στα 540 nm. Επίσης, χρειάζονται διαχωριστικές χοάνες, πιπέτες, pH-

μετρο, κωνικές φιάλες, συσκευή διήθησης υπό κενό, μεμβράνες διήθησης και αναλυτικός ζυγός. Σχετικά με την ακρίβεια μέτρησης, η μέθοδος παρουσιάζει τυπική απόκλιση 47.8% και σχετικό σφάλμα 16.3%. Τέλος, τα όρια μέτρησης της χρωματομετρικής μεθόδου κυμαίνονται από 10 έως 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb). Στην κατηγορία της χρωματομετρικής μεθόδου προσδιορισμού του Cr^{6+} , ανήκουν διάφορα όργανα ανάλυσης, όπως τα φασματοφωτόμετρα υπεριώδους και ορατής φασματομετρίας (UV-Visible spectrometry) και οι αναλυτές για discrete analyzers. Σημειώνεται επίσης, ότι με τα προαναφερόμενα όργανα καθίσταται δυνατός ο προσδιορισμός του Cr^{6+} σε υγρά και στερεά δείγματα οικιακών και βιομηχανικών αποβλήτων.

Μέθοδος Ιοντικής Χρωματογραφίας (Ion Chromatographic method)

Η ιοντική χρωματογραφία, όπως περιγράφεται από τη μέθοδο EPA 7199, δίνει τη δυνατότητα του προσδιορισμού του εξασθενούς χρωμίου σε δείγματα πόσιμου ύδατος, όπως επίσης και σε δείγματα υπόγειων και βιομηχανικών εκροών. Το κατώτερο όριο ανίχνευσης της παρούσας μεθόδου (method detection limit - MDL) αντιστοιχεί σε $0.001 \mu\text{g L}^{-1}$, υπό την προϋπόθεση χρήσης κατάλληλου οργάνου μέτρησης τελευταίας τεχνολογίας (π.χ. Dionex 179). Εν συντομία, η μέθοδος αρχικά περιλαμβάνει τη διήθηση του δείγματος διαμέσου μίας μεμβράνης ($0.45 \mu\text{m}$) και τη ρύθμιση του pH αυτού σε 9 με 9.5 με κατάλληλο ρυθμιστικό διάλυμα. Έπειτα, δείγμα όγκου 50-250 μL εισάγεται προς ανάλυση στον ιοντικό χρωματογράφο. Πριν το διαχωρισμό του Cr^{6+} ως CrO_4^{2-} μέσω ειδικής στήλης ιοντοεναλλαγής (anion exchange separator column), πραγματοποιείται η αφαίρεση των οργανικών που πιθανώς ανιχνεύονται στο δείγμα με τη βοήθεια επίσης κατάλληλης στήλης (guard column). Τέλος, ακολουθεί η ανάλυση του έγχρωμου συμπλόκου Cr(VI) -diphenylcarbazide στα 530nm και η εξαγωγή του αποτελέσματος.

Μέθοδος Υγρής Χρωματογραφίας (LC-ICP-MS)

Ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου μέσω της μεθόδου ICP-MS, απαιτεί προηγούμενο υγρό χρωματογραφικό διαχωρισμό (LC separation) αυτού από το τρισθενές Cr^{3+} . Έπειτα ακολουθεί η μέτρηση του εξασθενούς με μέτρηση ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - Φασματομετρία Μάζας με Πηγή Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος). Ο προσδιορισμός του Cr^{6+} ξεχωριστά, αποτελεί μία καθιερωμένη και απλή διαδικασία. Αντίθετα, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Cr^{6+} και του Cr^{3+} , ταυτοχρόνως, αποτελεί μία πιο πολύπλοκη διαδικασία, λόγω του ότι το τρισθενές χρώμιο είναι κατιονική ομάδα ενώ το εξασθενές ανιονική. Εντούτοις, η παρούσα μέθοδος δίνει τη δυνατότητα ταυτόχρονου προσδιορισμού της συγκέντρωσης των δύο ειδών χρωμίου σε υγρά δείγματα και μάλιστα σε εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα ($<5 \mu\text{g L}^{-1}$ -ppb), σε χρονικό διάστημα μικρότερου των τριών λεπτών. Το μοντέλο τελευταίας τεχνολογίας που πραγματοποιεί την εν λόγω ανάλυση είναι το Agilent 7700 Series ICP-MS [400].

5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΡΥΚΤΩΝ

5.1. Εισαγωγή

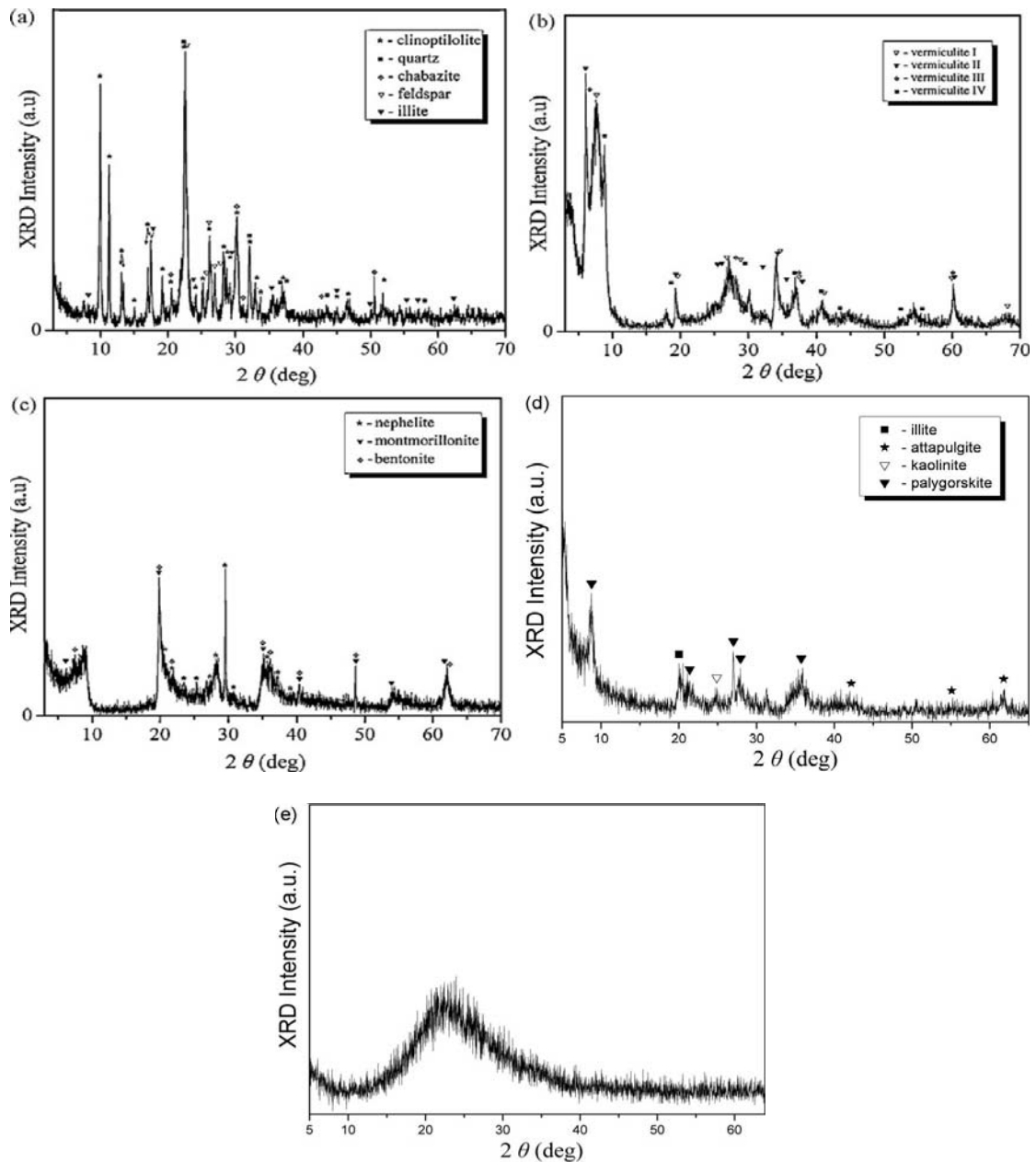
Στο κεφάλαιο αυτό επιχειρείται ο χαρακτηρισμός των φυσικών και των τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, με διάφορες μεθόδους ανάλυσης, όπως είναι η περίθλαση ακτίνων Χ (XRD), ο φθορισμός ακτίνων Χ (XRF), η υπέρυθη φασματομετρία μετασχηματισμού Fourier (FTIR), η ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM-EDX), η μέτρηση του ηλεκτροκινητικού δυναμικού-ζ και του μεγέθους των σωματιδίων (ζ-potential και zetasizer), ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας (BET), ο υπολογισμός της ενεργής ιοντοεναλλακτικής χωρητικότητας (CEC) και του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC). Επίσης, σε ορισμένες περιπτώσεις πραγματοποιείται και ο χαρακτηρισμός των τροποποιημένων ορυκτών, έπειτα από την προσρόφηση χρωμικών ανιόντων. Ανάλογα με την τεχνική τροποποίησης που μελετάται, πραγματοποιείται χαρακτηρισμός των ορυκτών με το σύνολο ή μέρους των αντίστοιχων προαναφερόμενων μεθόδων ανάλυσης, οι οποίες θεωρούνται κατάλληλες ανά περίπτωση. Για το λόγο αυτό, η διάταξη του τρέχοντος κεφαλαίου έγινε με βάση τις μεθόδους τροποποίησης και όχι βάσει των μεθόδων ανάλυσης. Η επιλογή των κατάλληλων μεθόδων ανάλυσης που εφαρμόζονται ανά περίπτωση, προκύπτει από τη φύση της τροποποίησης των ορυκτών και κατ'επέκταση της δέσμευσης των χρωμικών, καθώς και από τις ικανότητες χαρακτηρισμού της κάθε μεθόδου σε συνδυασμό με τις απαιτούμενες πληροφορίες αναζήτησης για το κάθε δείγμα. Η θεωρία, η αρχή λειτουργίας, η οργανολογία, η επιστημονική συμβολή των προαναφερόμενων μεθόδων ανάλυσης, καθώς και τα μοντέλα των συγκεκριμένων οργάνων που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία, αναφέρονται αναλυτικά στην παράγραφο 4.5.

5.2. Χαρακτηρισμός φυσικών ορυκτών

Στην παράγραφο αυτή, παρατίθεται ο γενικός χαρακτηρισμός XRD, XRF, CEC και BET των φυσικών ορυκτών τα οποία εξετάζονται στην παρούσα εργασία. Αποσκοπεί δε στην άντληση σημαντικών πληροφοριών που θα χρησιμοποιηθούν στη συγκριτική ανάλυση που ακολουθεί σχετικά με τον χαρακτηρισμό των τροποποιημένων φάσεων αυτών. Σημειώνεται, ότι πραγματοποιείται και επιπλέον χαρακτηρισμός των φυσικών ορυκτών με άλλες μεθόδους (SEM, ζ-potential, FTIR κλπ.), ο οποίος παρουσιάζεται στις επόμενες παραγράφους χαρακτηρισμού των τροποποιημένων ορυκτών κυρίως για λόγους συγκριτικής ανάλυσης των δύο φάσεων.

Στο διάγραμμα 5.1. παρουσιάζονται τα XRD γραφήματα της φυσικής μορφής των ορυκτών, όπου διακρίνονται οι κρυσταλλικές φάσεις από τις οποίες αποτελούνται τα εξεταζόμενα φυσικά ορυκτά. Παρατηρείται λοιπόν, ότι ο φυσικός ζεόλιθος αποτελείται κατά κύριο λόγο από πέντε διαφορετικές φάσεις, ήτοι κλινοπτιλόλιθο μορφής νατρίου $(\text{Na,K,Ca})_5\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ και ασβεστίου $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_{17})\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, άστροιο (feldspar) $(\text{Rb}_{0.811}\text{Al}_{0.062})(\text{Al}_{0.997}\text{Si}_{3.003}\text{O}_8)$, χαλαζία (quartz) (SiO_2) , ιλλίτη $\text{K}(\text{AlFe})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ και χαβαζίτη $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ο βερμικουλίτης αποτελείται από τέσσερις κρυσταλλικές φάσεις

διαφορετικού δομικού τύπου, ήτοι $Mg_{11}Al_5FeSi_{11}O_{42} \cdot 40H_2O$ (I), $Mg_x(Mg,Fe)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ (II), $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (III) και $22MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 40H_2O$ (IV). Ο μπεντονίτης αποτελείται από τις κρυσταλλικές φάσεις του μοντμοριλλονίτη (montmorillonite)



Διάγραμμα 5.1. Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X για την περίπτωση των φυσικών ορυκτών: (α) ζεολίθου, (β) βερμικουλίτη, (γ) μπεντονίτη, (δ) ατταπουλγίτη και (ε) περλίτη (Στο Παράρτημα II παρουσιάζονται τα παρόντα διαγράμματα σε μεγαλύτερη μεγέθυνση)

$(Na,Ca)_{0,3}(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$ και του νεφελίτη (nephelite) $Na(AlSiO_4)$. Οι κυριότερες κρυσταλλικές φάσεις του ατταπουλγίτη, είναι ο παλυγορσκήτης $(Mg,Al)_5(SiAl)_8O_{20}(OH)_2 \cdot 8(H_2O)$, η φάση του ατταπουλγίτη μορφής $MgAlSi_4O_{10}(OH) \cdot 4(H_2O)$, ο καολινίτης $Al_2Si_2O_5(OH)_4$

και ο ιλλίτης $K(AlFe)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$. Τέλος, στην περίπτωση του φυσικού περλίτη δεν διακρίνονται διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις, παρά μόνο η φάση της υάλου, διότι πρόκειται για άμορφο υαλώδες ηφαιστειογενές ορυκτό. Τα παρόντα ευρήματα εντοπισμού των κρυσταλλικών φάσεων οι οποίες χαρακτηρίζουν τα εν λόγω φυσικά ορυκτά, έρχονται κατά μεγάλο βαθμό σε συμφωνία με παράλληλες ερευνητικές εργασίες [129,197,401,402,403].

Στους πίνακες 5.2. και 5.3. που ακολουθούν, παρατίθενται τα δεδομένα της ημι-ποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης και της ανάλυσης οξειδίων (XRF) των φυσικών ορυκτών. Παρατηρείται ότι το οξείδιο του πυριτίου αποτελεί το σημαντικότερο οξείδιο και των πέντε φυσικών ορυκτών. Επίσης, υπολογίζονται οι λόγοι Si/Al (mol/mol) και SiO_2/Al_2O_3 (mol/mol). Ο ζεόλιθος, παρατηρείται ότι παρουσιάζει ισορροπημένη περιεκτικότητα σε K_2O και CaO , οπότε δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως ζεόλιθος καλίου ή ασβεστίου. Επίσης, τα K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} και Na^+ , αποτελούν τα κατιόντα που δύναται να εναλλαχθούν με άλλα βαρέων μετάλλων κατά τη διάρκεια εξέλιξης της διεργασίας της ιοντοεναλλαγής.

Ο υπολογισμός της ενεργής ή διαθέσιμης χωρητικότητας (cation exchange capacity-CEC) των εξεταζόμενων φυσικών ορυκτών, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του οξικού αμμωνίου (NH_4Ac) [316,404]. Η CEC αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των ορυκτών σχετικά με την ιοντοεναλλαγή, εφόσον εκφράζει την πραγματική ικανότητά τους να προσροφούν στη δομή τους διάφορα κατιόντα, των οποίων επιθυμείται η απομάκρυνση από την υγρή φάση. Η χωρητικότητα CEC διαχωρίζεται από την θεωρητική ή ολική χωρητικότητα, η οποία εκφράζει την θεωρητική ικανότητα των ορυκτών να εναλλάσσουν κατιόντα, ο υπολογισμός της οποίας λαμβάνει υπόψη και τα κατιόντα εκείνα που αποτελούν δομικά συστατικά του πλέγματος και κατά συνέπεια δεν παρουσιάζουν τη δυνατότητα ιοντοεναλλαγής [405]. Ως μονάδα μέτρησης οποιασδήποτε μορφής χωρητικότητας, ορίζονται τα γραμμοϊσοδύναμα ανά γραμμάριο ή ανά 100g ορυκτού (meq/g ή meq/100g), αντίστοιχα. Βιβλιογραφικά, αναφέρεται ότι η ενεργή ικανότητα εναλλαγής κατιόντων, κυμαίνεται σε 0.6-2.3 meq/g για τον ζεόλιθο, σε 0.4-1.5 meq/g για τον βερμικουλίτη, σε 0.77-1.5 meq/g για τον μπεντονίτη και 0.2-0.64 meq/g για τον ατταπουλγίτη [89,406,407,408]. Οι αντίστοιχες τιμές αυτής για τα φυσικά ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, παρατίθενται στον πίνακα 5.1. Τέλος, η ειδική επιφάνεια (S_{BET}) των φυσικών ορυκτών προσδιορίστηκε μέσω ανάλυσης ποροσιμετρίας αζώτου (BET) (Πίνακας 5.1.).

Πίνακας 5.1.

Βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες φυσικών ορυκτών παρούσας εργασίας

Ορυκτό	CEC (meq/g)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)
Ζεόλιθος	1.884	28.64
Βερμικουλίτης	1.2065	20.82
Μπεντονίτης	1.0019	41.87
Ατταπουλγίτης	0.57	150
Περλίτης	0.3	2.3

όπου CEC = ικανότητα εναλλαγής κατιόντων (cation exchange capacity) και S_{BET} = ειδική επιφάνεια

Πίνακας 5.2.
Χημική στοιχειακή ανάλυση φυσικών ορυκτών

Στοιχείο	Χημική σύσταση (% κ.β.)					Κανονικοποιημένη χημική σύσταση (% κ.β.)				
	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης	Ατταπουλίτης	Περλίτης	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης	Ατταπουλίτης	Περλίτης
Si	33.5	21	29.6	30	33.9	70.4	36.9	52.9	48.7	72.4
Al	5.02	6.75	8.76	3.13	5.27	10.5	11.8	15.7	5.08	11.3
K	3.85	5.18	0.765	0.35	3.71	8.07	9.08	1.37	0.569	7.92
Ca	3.27	1.27	4.37	3.67	0.864	6.86	2.23	7.8	5.97	1.85
Fe	1.14	7.29	6.77	16.1	1.08	2.4	12.8	12.1	26.1	2.32
Mg	0.265	12.4	1.57	6.75	65 ppm	0.556	21.8	2.81	11	140 ppm
Na	0.136	0.959	2.18	-	1.66	0.286	1.68	3.89	-	3.54
Ti	0.128	1.11	0.793	0.3	880 ppm	0.268	1.94	1.42	0.487	0.188
Sr	960 ppm	170 ppm	310 ppm	70 ppm	-	0.201	310 ppm	560 ppm	110 ppm	-
Mn	640 ppm	380 ppm	640 ppm	0.17	710 ppm	0.135	670 ppm	0.115	0.276	0.151
Rb	630 ppm	340 ppm	75 ppm	-	150 ppm	0.132	600 ppm	130 ppm	-	320 ppm
Pb	290 ppm	-	-	-	-	600 ppm	-	-	-	-
Zr	250 ppm	-	220 ppm	-	130 ppm	520 ppm	-	390 ppm	-	270 ppm
Zn	110 ppm	82 ppm	140 ppm	200 ppm	34 ppm	230 ppm	140 ppm	250 ppm	330 ppm	72 ppm
Ni	98 ppm	930 ppm	110 ppm	0.548	-	210 ppm	0.162	200 ppm	0.891	-
Nb	59 ppm	-	-	-	-	120 ppm	-	-	-	-
S	31 ppm	200 ppm	0.713	170 ppm	-	66 ppm	360 ppm	1.27	270 ppm	-
P	29 ppm	-	890 ppm	-	79 ppm	61 ppm	-	0.16	-	170 ppm
Cr	-	0.412	63 ppm	0.493	-	-	0.722	110 ppm	0.801	-
Ba	-	0.385	530 ppm	-	0.108	-	0.676	940 ppm	-	0.23
Co	-	66 ppm	-	170 ppm	-	-	120 ppm	-	280 ppm	-
V	-	-	320 ppm	110 ppm	-	-	-	570 ppm	180 ppm	-
Cu	-	-	100 ppm	110 ppm	-	-	-	180 ppm	180 ppm	-
Cl	-	-	790 ppm	79 ppm	400 ppm	-	-	0.142	130 ppm	850 ppm
Si/Al (mol/mol)	6.41	2.96	3.28	9.63	6.15	-	-	-	-	-

Πίνακας 5.3.
Χημική ανάλυση οξειδίων φυσικών ορυκτών

Στοιχείο	Χημική σύσταση (% κ.β.)					Κανονικοποιημένη χημική σύσταση (% κ.β.)				
	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης	Ατταπουλίτης	Περλίτης	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης	Ατταπουλίτης	Περλίτης
SiO ₂	71.3	45.3	61.6	58.3	73	77	43.8	60.9	60.7	76.9
Al ₂ O ₃	12.1	15.4	19.4	6.27	12.9	13.1	14.9	19.2	6.52	13.6
K ₂ O	3.66	4.9	0.708	0.322	3.53	3.95	4.75	0.7	0.335	3.72
CaO	3.38	1.31	4.42	3.72	0.89	3.65	1.27	4.37	3.87	0.94
Fe ₂ O ₃	0.885	5.47	5.08	12.9	0.81	0.956	5.29	5.02	13.4	0.853
MgO	0.684	27.4	3.58	13.3	170 ppm	0.739	26.6	3.54	13.9	180 ppm
Na ₂ O	0.281	1.6	3.78	-	3.55	0.304	1.54	3.73	-	3.74
TiO ₂	0.14	1.22	0.855	0.327	960 ppm	0.152	1.18	0.846	0.34	0.101
SrO	350 ppm	50 ppm	95 ppm	31 ppm	-	380 ppm	49 ppm	93 ppm	32 ppm	-
MnO	470 ppm	270 ppm	460 ppm	0.13	500 ppm	510 ppm	260 ppm	450 ppm	0.135	530 ppm
Rb ₂ O	230 ppm	99 ppm	23 ppm	-	48 ppm	250 ppm	95 ppm	22 ppm	-	51 ppm
PbO	83 ppm	-	-	-	-	90 ppm	-	-	-	-
ZrO ₂	89 ppm	-	65 ppm	-	40 ppm	96 ppm	-	64 ppm	-	42 ppm
ZnO	60 ppm	41 ppm	69 ppm	120 ppm	18 ppm	64 ppm	40 ppm	68 ppm	120 ppm	18 ppm
NiO	62 ppm	550 ppm	67 ppm	0.372	-	67 ppm	530 ppm	66 ppm	0.387	-
Nb ₂ O ₅	21 ppm	-	-	-	-	23 ppm	-	-	-	-
SO ₃	60 ppm	400 ppm	1.37	310 ppm	-	64 ppm	390 ppm	1.35	320 ppm	-
P ₂ O ₅	56 ppm	-	0.172	-	150 ppm	60 ppm	-	0.17	-	160 ppm
Cr ₂ O ₃	-	0.345	52 ppm	0.423	-	-	0.334	51 ppm	0.44	-
BaO	-	0.198	280 ppm	-	590 ppm	-	0.192	270 ppm	-	620 ppm
Co ₃ O ₄	-	45 ppm	-	130 ppm	-	-	43 ppm	-	130 ppm	-
V ₂ O ₅	-	-	350 ppm	120 ppm	-	-	-	350 ppm	130 ppm	-
CuO	-	-	56 ppm	70 ppm	-	-	-	55 ppm	73 ppm	-
Cl	-	-	590 ppm	60 ppm	300 ppm	-	-	580 ppm	62 ppm	320 ppm
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol/mol)	10.05	4.98	5.39	16.16	9.63	-	-	-	-	-

5.3. Χαρακτηρισμός οργανικά τροποποιημένων ορυκτών (HDTMA-Br-minerals)

Οι μέθοδοι που επελέγησαν για τον χαρακτηρισμό των ορυκτών κατά την τεχνολογία τροποποίησής τους με την οργανική ένωση HDTMA-Br, είναι οι εξής: XRD, XRF, FTIR, TOC, SEM-EDX και ζ-potential. Η μέθοδος XRD συνέβαλε στην αναγνώριση και την ταυτοποίηση της κρυσταλλικής δομής των ορυκτών κατά τις διάφορες φάσεις επεξεργασίας τους και κατά συνέπεια στον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους και την επικύρωση των πιθανών μηχανισμών που λαμβάνουν μέρος. Η μέθοδος XRF, συνέβαλε στον ποιοτικό και ημι-ποσοτικό προσδιορισμό τόσο της στοιχειακής χημικής σύστασης των ορυκτών όσο και της σύστασης των οξειδίων τους. Με αυτόν τον τρόπο δίνεται η δυνατότητα ταυτοποίησης της τροποποίησής τους, μέσω σύγκρισης της χημικής σύστασης της φυσικής και της τροποποιημένης φάσης αυτών. Η χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) συνεισέφερε στη μελέτη της δομής και της μορφολογίας των ορυκτών. Έτσι, δόθηκε η δυνατότητα συγκριτικής ανάλυσης μεταξύ της φυσικής, της τροποποιημένης και της τροποποιημένης έπειτα από τη δέσμευση χρωμικών φάσης τους. Με τη μέθοδο FTIR, πραγματοποιήθηκε επικύρωση της οργανικής τροποποίησης των φυσικών ορυκτών μέσω της εμφάνισης χαρακτηριστικών κορυφών, οι οποίες σχετίζονται με την προσροφούμενη οργανική ουσία. Οι μετρήσεις του δυναμικού ζ, αποτελούν ένδειξη της αλλαγής του φορτίου της επιφάνειας των ορυκτών πριν και έπειτα τη διαδικασία τροποποίησης. Κατά συνέπεια, το γεγονός αυτό αποτελεί απόδειξη της αποτελεσματικότητάς τους ως προς την προσρόφηση ανιονικών ομάδων, όπως τα χρωμικά. Τέλος, η ανάλυση TOC μέσω μέτρησης του περιεχόμενου ολικού οργανικού άνθρακα των στερεών δειγμάτων των ορυκτών πριν και κατόπιν της τροποποίησής τους, αποτελεί μία επιπλέον επικύρωση της επιτυχούς προσρόφησης της εξεταζόμενης οργανικής ένωσης HDTMA-Br.

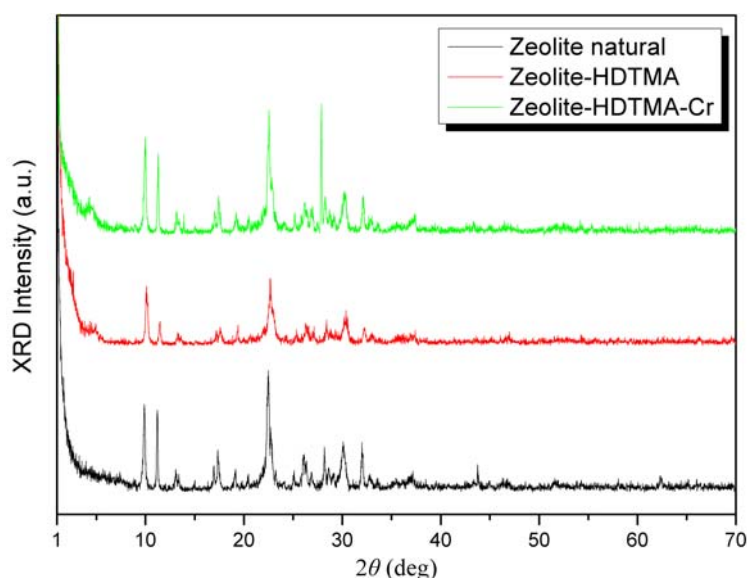
5.3.1. Ανάλυση XRD

Ο χαρακτηρισμός των ορυκτών μέσω της μεθόδου XRD, πραγματοποιήθηκε και στις τρεις φάσεις αυτών. Δηλαδή στη φυσική, την τροποποιημένη με HDTMA και την τροποποιημένη έπειτα από τη δέσμευση χρωμικών ανιόντων.

Η μέθοδος XRD, αποτελεί μία από τις πιο χρήσιμες και σημαντικές στο ερευνητικό πεδίο της τροποποίησης φυσικών ορυκτών με οργανικές επιφανειοδραστικές ενώσεις, με κύριο στόχο την επικύρωση της ικανότητας απομάκρυνσης μη πολικών οργανικών ενώσεων ή ανιονικών ομάδων από την υγρή φάση. Στα διαγράμματα 5.2. έως και 5.4. που ακολουθούν, συμπεριλαμβάνονται τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων Χ και των τριών προαναφερόμενων φάσεων για την περίπτωση του ζεολίθου, του μπεντονίτη και του ατταπουλγίτη, αντίστοιχα. Η κατακόρυφη αυτή προσθήκη των διαγραμμάτων των τριών φάσεων σε κοινό διάγραμμα, διευκολύνει τη συγκριτική εξέτασή τους προς εξαγωγή συμπερασμάτων.

Συγκρίνοντας τα XRD γραφήματα του ζεολίθου (Διάγραμμα 5.2.), παρατηρείται μία μείωση της έντασης των κορυφών έπειτα από τη διαδικασία τροποποίησης. Το γεγονός αυτό, οφείλεται στην παρουσία

της τασιενεργής ουσίας HDTMA στην επιφάνεια του ορυκτού και επιπλέον επικυρώνει τη δέσμευσή της μέσω ιοντοεναλλαγής [129,134]. Επίσης, δεν σημειώνεται κάποια μετατόπιση των κορυφών προς υψηλότερα d -spacings, το οποίο αποτελεί ένδειξη ότι τα υδρόφιλα τμήματα των μορίων του HDTMA δεν εισχωρούν στο εσωτερικό της δομής του υλικού, δηλαδή μεταξύ των στρωμάτων του.



Διάγραμμα 5.2. Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων Χ των τριών φάσεων του ζεολίθου (α) φυσικός (προ τροποποίησης), (β) οργανικά τροποποιημένος και (γ) έπειτα από τη δέσμευση χρωμικών

Σε κάθε περίπτωση όμως, η δομή και η κρυσταλλική φύση του ζεολίθου παραμένει σχεδόν ανέπαφη έπειτα της επεξεργασίας του με την οργανική ένωση, εφόσον οι βασικές κορυφές του ορυκτού παραμένουν αναλλοίωτες [134]. Το συμπέρασμα αυτό στηρίζεται στην ελάχιστη απόκλιση των δομικών του παραμέτρων, οι οποίες εξαγονται από την ανάλυση XRD μέσω του οργάνου (Πίνακας 5.4.). Για τον ίδιο λόγο, άθικτη επίσης παραμένει η δομή αυτού έπειτα και από τη διέλευση του ρεύματος χρωμίου.

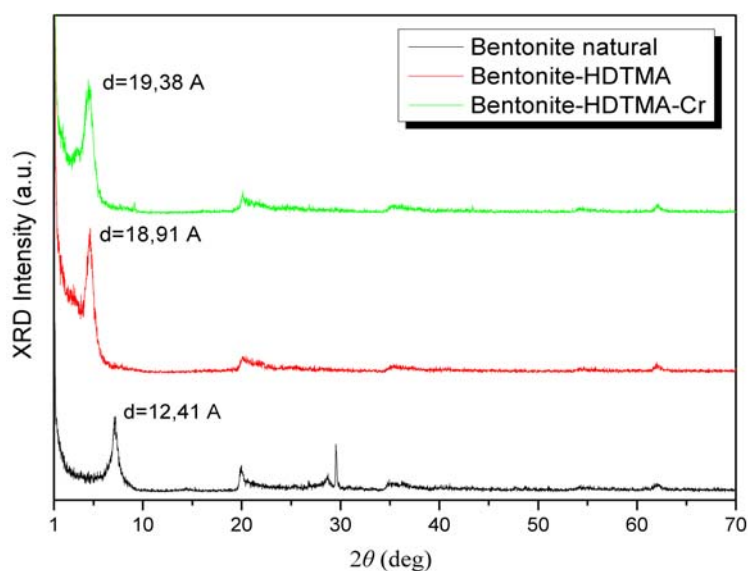
Πίνακας 5.4.

Τυπικές κορυφές XRD για τις τρεις φάσεις του ζεολίθου

$h k l$	2θ	d (Å)		
		zeolite natural	zeolite-HDTMA	zeolite-HDTMA-Cr
0 2 0	9.887	8.93	8.86	8.96
2 0 0	11.221	7.87	7.84	7.92
2 0 -1	13.081	6.76	6.74	6.77
1 1 1	17.358	5.10	5.08	5.10
3 3 0	22.467	3.95	3.94	3.96
2 2 -2	26.078	3.41	3.40	3.41
4 0 -2	26.310	3.38	3.37	3.38
0 0 2	26.874	3.31	3.30	3.31
4 2 -2	28.167	3.16	3.15	3.16
1 5 1	30.075	2.97	2.96	2.96
6 2 -1	32.032	2.79	2.78	2.79

Στο διάγραμμα 5.3. απεικονίζονται τα γραφήματα XRD για τις τρεις φάσεις του μπεντονίτη. Συγκρίνοντας τα πρώτα δύο φάσματα, παρατηρείται μία σημαντική μετατόπιση του d διαστήματος 002 κατά 6.5

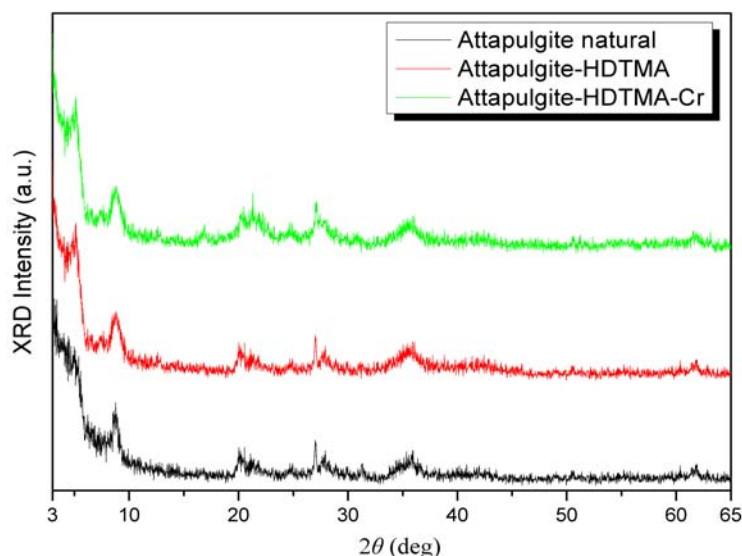
Å, η οποία είναι ενδεικτική της παρεμβολής των οργανικών μορίων στα εσωτερικά στρώματα του ορυκτού [49,355]. Η επιπλέον διεύρυνση των 0.47 Å του τρίτου διαγράμματος, αποδίδεται στην επιπλέον εισχώρηση των ήδη δεσμευμένων στα οργανικά μόρια χρωμικών, στο εσωτερικό της δομής του υλικού. Παρόμοια ανάλυση XRD στην τροποποιημένη φάση του ορυκτού έπεται από τη δέσμευση χρωμικών ή άλλης ανιονικής ομάδας ή ακόμα και μη πολικής οργανικής ένωσης, έχει πραγματοποιηθεί από ελάχιστους ερευνητές. Στην περίπτωση του μπεντονίτη έπεται από τη δέσμευση χρωμικών, σε παρόμοιο συμπέρασμα καταλήγουν και οι Krishna et al. (2001) [153] και οι Majdan et al. (2005) [75]. Επίσης, οι Plachá et al. (2008) παρατήρησαν ίδιας τάξης διεύρυνση των βασικών διαστημάτων d ($\theta\theta 1$), κατά τη δέσμευση ναφθαλίνης από τον τροποποιημένο με HDTMA βερμικουλίτη [145]. Συνεπώς, σε αντίθεση με το ζεόλιθο, καθώς και τον ατταπουλγίτη όπως θα αποδειχθεί στη συνέχεια, στην περίπτωση του μπεντονίτη η διαδικασία τροποποίησης επιφέρει μεταβολές στη δομή του. Επίσης, η παρούσα διεύρυνση των 18.91 Å, αντιστοιχεί σε μοντέλα πλευρικής διπλοστοιβάδας (lateral bilayer) και τριπλοστοιβάδας (trilayer) σχετικά με τη διάταξη των μορίων του αλκυλαμμωνίου, τα οποία συνυπάρχουν στα ενδοστρωματικά διαστήματα του μπεντονίτη [219,355,409].



Διάγραμμα 5.3. Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X των τριών φάσεων του μπεντονίτη (α) φυσικός (προ τροποποίησης), (β) οργανικά τροποποιημένος και (γ) έπεται από τη δέσμευση χρωμικών

Από τη μελέτη των τριών ακτινογραφημάτων του διαγράμματος 5.4., παρατηρείται ότι η περίπτωση του ατταπουλγίτη παρουσιάζει ομοιότητες με εκείνη του ζεολίθου. Δηλαδή, δεν σημειώνονται νέες κορυφές έπεται από τη διαδικασία της τροποποίησης αλλά ούτε μετατόπιση των ήδη εμφανιζόμενων. Επιπλέον, τα χαρακτηριστικά διαστήματα d ($\theta 10$) παραμένουν σχεδόν αμετάβλητα, με τις τιμές αυτών να είναι ίσες με 10.46 Å, 10.47 Å και 10.46 Å, αντίστοιχα. Κατά συνέπεια, η κρυσταλλική δομή του ατταπουλγίτη παραμένει αναλλοίωτη πριν και μετά την τροποποίηση, ενώ τα οργανικά μόρια προσροφώνται αποκλειστικά στην επιφάνεια του ορυκτού. Σε όμοια συμπεράσματα κατέληξαν και οι Chen and Zhao (2009), κατά τη διάρκεια μελέτης της συμπεριφοράς του

τροποποιημένου με HDTMA-Br ατταπουλγίτη σχετικά με την προσρόφηση της κόκκινης ανιονικής βαφής από το Κονγκό [402].



Διάγραμμα 5.4. Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων Χ των τριών φάσεων του ατταπουλγίτη (α) φυσικός (προ τροποποίησης), (β) οργανικά τροποποιημένος και (γ) έπειτα από τη δέσμευση χρωμικών

5.3.2. Ανάλυση XRF

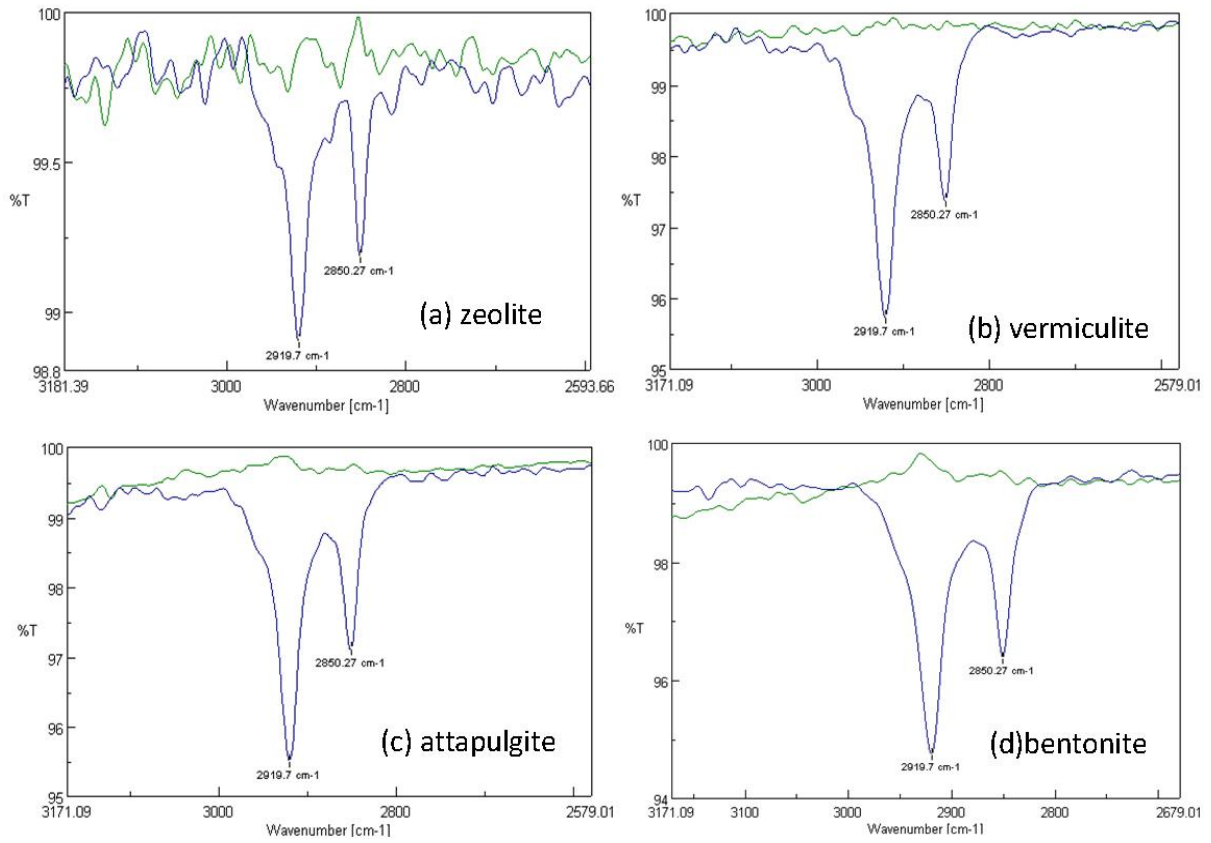
Παρόλο που η ανάλυση XRF αποτελεί μία από τις σημαντικότερες μεθόδους χαρακτηρισμού των φυσικών ορυκτών, εντούτοις, σύμφωνα με μελέτη της διεθνούς βιβλιογραφίας, παρατηρήθηκε ότι δεν χρησιμοποιείται στην περίπτωση των οργανικά τροποποιημένων ορυκτών, με εξαίρεση ελαχίστων περιπτώσεων. Στους πίνακες 5.5. και 5.6. που ακολουθούν, παρατίθενται τα δεδομένα της ημι-ποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης και της ανάλυσης οξειδίων (XRF) των οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών με τη ένωση HDTMA-Br. Παρατηρείται ότι και στα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά σημειώνεται ανίχνευση ποσότητας βρωμίου (Br), γεγονός που δεν συνέβη και για τη μη-τροποποιημένη φάση αυτών. Κατά συνέπεια, η διαδικασία τροποποίησης θεωρείται επιτυχής. Τα αντίστοιχα ποσοστά της κατά βάρος στοιχειακής σύστασης του ανιχνευόμενου Br, ανήλθαν σε 2.06% για το ζεόλιθο, σε 2.35% για το μπεντονίτη, σε 13.8% για το βερμικουλίτη και 35.3% για τον ατταπουλγίτη. Τα αντίστοιχα ποσοστά αυτών που σημειώθηκαν στην αντίστοιχη ανάλυση οξειδίων, ήταν 0.858% για το ζεόλιθο, 1% για το μπεντονίτη, 10.5% για το βερμικουλίτη και 26.8% για τον ατταπουλγίτη. Σε κάθε περίπτωση, η τάση παραμένει η ίδια και το επί τοις εκατό (%) ποσοστό της μετρούμενης κατά βάρος ποσότητας βρωμίου ακολουθεί την ακόλουθη αύξουσα σειρά: % Br ζεολίθου < % Br μπεντονίτη < % Br βερμικουλίτη < % Br ατταπουλγίτη. Η συγκεκριμένη προκύπτουσα σειρά, συμφωνεί με την αντίστοιχη των αρχικά απαιτούμενων συγκεντρώσεων τροποποίησης με HDTMA-Br ανά ορυκτό, σύμφωνα με τις οποίες προέκυψαν οι υψηλότερες απομακρύνσεις Cr(VI) στα αντίστοιχα υδατικά τους διαλύματα (Παράγραφος 6.2.). Επίσης, η παρούσα σειρά επικυρώνεται και από τον υπολογισμό του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) σε κάθε τροποποιημένο ορυκτό, όπως αναφέρεται αναλυτικά στην παράγραφο 5.3.4. Τέλος, η εμφανιζόμενη συγκέντρωση βρωμίου στην τροποποιημένη μορφή των ορυκτών,

συνοδεύεται από μείωση των ποσοστών των εναλλάξιμων ιόντων τους. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένδειξη ότι η ρόφηση των οργανικών μορίων στην επιφάνεια (ζεόλιθος, ατταπουλγίτης) ή και στο εσωτερικό της δομής των ορυκτών, πραγματοποιείται μέσω ιοντοεναλλαγής [132].

5.3.3. Ανάλυση FTIR

Η ανάλυση φασματομετρίας υπέρυθρου αποτελεί μία από τις συχνότερα χρησιμοποιούμενες μεθόδους χαρακτηρισμού των ορυκτών, τα οποία έχουν υποβληθεί σε οργανική τροποποίηση. Σύμφωνα με ανασκόπηση της πρόσφατης βιβλιογραφίας, η παρούσα μέθοδος συνεισφέρει στην επικύρωση της διαδικασίας τροποποίησης, μέσω εμφάνισης χαρακτηριστικών κορυφών, οι οποίες αποδίδονται σε απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας που αντιστοιχεί σε δεσμούς μεθυλενίου CH₂. Οι εν λόγω δεσμοί, είναι ενδεικτικοί της διαμόρφωσης και της πυκνότητας στοίβαξης των αλυσίδων μεθυλενίου αλλά και των μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων [57,132,171,173,195,49,355,402].

Στο διάγραμμα 5.5., παρουσιάζονται τα φάσματα της ανάλυσης FTIR για τα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά, πριν και έπειτα από τη διαδικασία της βέλτιστης τροποποίησής τους με HDTMA-Br (Παράγραφος 6.2.). Τα πράσινα φάσματα αντιπροσωπεύουν τη φυσική μορφή των ορυκτών, ενώ τα μπλε την τροποποιημένη. Παρατηρείται, ότι στα μπλε φάσματα εμφανίζονται δύο έντονες και ευκρινείς κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν στους κυματαριθμούς 2917.9 και 2850.27 cm⁻¹ και σχετίζονται με τους συμμετρικούς και ασύμμετρους τρόπους δόνησης του δεσμού C-H, στην ομάδα CH₂ των αλυσίδων των αμινών [75].



Διάγραμμα 5.5. Απεικόνιση FTIR φασμάτων, για τη φάση των φυσικών (πράσινο φάσμα) και τροποποιημένων φυσικών (μπλε φάσμα) ορυκτών. (α) ζεόλιθος, (β) βερμικουλίτης, (γ) ατταπουλγίτης και (δ) μπεντονίτης

Πίνακας 5.5.

Χημική στοιχειακή ανάλυση τροποποιημένων με HDTMA-Br φυσικών ορυκτών

Στοιχείο	Χημική σύσταση (% κ.β.)				Κανονικοποιημένη χημική σύσταση (% κ.β.)			
	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης	Ατταπουλίτης	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης	Ατταπουλίτης
Si	34	11.5	30.1	19.5	68.5	27.1	58.1	27.9
Al	4.96	2.79	8.24	1.29	10.0	6.59	15.9	1.85
K	3.77	2.13	0.644	0.231	7.61	5.03	1.24	0.33
Ca	3.26	760 ppm	0.273	2.11	6.57	0.179	0.528	3.02
Fe	0.966	5.98	7.20	9.74	1.95	14.1	13.9	14.0
Mg	0.247	4.43	1.32	0.421	0.498	10.5	2.55	0.603
Ti	930 ppm	0.810 ppm	0.803	0.165	0.187	1.91	1.55	0.236
F	870 ppm	-	0.272	-	0.175	-	0.526	-
Sr	530 ppm	-	-	-	0.106	-	-	-
Mn	580 ppm	270 ppm	370 ppm	820 ppm	0.118	640 ppm	720 ppm	0.117
Rb	440 ppm	170 ppm	94 ppm	-	890 ppm	400 ppm	180 ppm	-
Pb	-	-	-	0.149	-	-	-	0.214
Zr	-	-	490 ppm	-	-	-	950 ppm	-
Zn	100 ppm	70 ppm	300 ppm	190 ppm	200 ppm	170 ppm	580 ppm	270 ppm
Ni	-	760 ppm	77 ppm	0.343	-	0.181	150 ppm	0.491
S	-	84 ppm	0.245	65 ppm	-	200 ppm	0.473	93 ppm
P	-	30 ppm	640 ppm	-	-	71 ppm	0.123	-
Cr	-	0.288	55 ppm	0.278	-	0.681	110 ppm	0.398
Ba	-	0.26	630 ppm	-	-	0.615	0.122	-
Co	-	-	-	95 ppm	-	-	-	140 ppm
V	-	46 ppm	320 ppm	120 ppm	-	110 ppm	610 ppm	170 ppm
Cu	-	-	92 ppm	-	-	-	180 ppm	-
Cl	210 ppm	220 ppm	78 ppm	-	420 ppm	530 ppm	150 ppm	-
As	-	830 ppm	-	0.15	-	0.196	-	0.214
Ga	-	-	47 ppm	-	-	-	90 ppm	-
Se	-	-	-	27 ppm	-	-	-	39 ppm
Br	2.06	13.8	2.35	35.3	4.15	32.7	4.54	50.6

Πίνακας 5.6.

Χημική ανάλυση οξειδίων των τροποποιημένων με HDTMA-Br φυσικών ορυκτών

Στοιχείο	Χημική σύσταση (% κ.β.)				Κανονικοποιημένη χημική σύσταση (% κ.β.)			
	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης	Ατταπουλίτης	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης	Ατταπουλίτης
SiO ₂	68.5	21.6	59.0	33.9	76.3	37.5	65.7	43.6
Al ₂ O ₃	11.8	6.15	18.0	2.54	13.1	10.7	20.1	3.27
K ₂ O	3.51	2.10	0.592	0.218	3.91	3.65	0.659	0.281
CaO	3.32	830 ppm	0.274	2.26	3.7	0.144	0.305	2.91
Fe ₂ O ₃	0.767	5.87	5.64	9.92	0.854	10.2	6.29	12.8
MgO	0.624	9.53	2.99	0.792	0.695	16.6	3.33	1.02
TiO ₂	0.102	0.967	0.861	0.202	0.113	1.68	0.959	0.260
F	0.193	-	0.628	-	0.216	-	0.699	-
SrO	220 ppm	-	-	-	240 ppm	-	-	-
MnO	440 ppm	250 ppm	280 ppm	790 ppm	490 ppm	440 ppm	310 ppm	0.101
Rb ₂ O	180 ppm	130 ppm	40 ppm	-	200 ppm	230 ppm	44 ppm	-
PbO	-	-	-	0.118	-	-	-	0.152
ZrO ₂	-	-	220 ppm	-	-	-	240 ppm	-
ZnO	59 ppm	58 ppm	170 ppm	160 ppm	65 ppm	100 ppm	190 ppm	200 ppm
NiO	-	680 ppm	50 ppm	0.314	-	0.118	56 ppm	0.404
SO ₃	-	150 ppm	0.448	120 ppm	-	260 ppm	0.499	150 ppm
P ₂ O ₅	-	53 ppm	0.116	-	-	92 ppm	0.129	-
Cr ₂ O ₃	-	0.295	47 ppm	0.293	-	0.512	52 ppm	0.378
BaO	-	0.218	370 ppm	-	-	0.379	410 ppm	-
Co ₃ O ₄	-	-	-	91 ppm	-	-	-	120 ppm
V ₂ O ₅	-	56 ppm	340 ppm	150 ppm	-	98 ppm	380 ppm	190 ppm
CuO	-	-	56 ppm	-	-	-	63 ppm	-
Cl	160 ppm	190 ppm	59 ppm	-	180 ppm	330 ppm	65 ppm	-
As ₂ O ₃	-	700 ppm	-	0.130	-	0.121	-	0.168
Ga ₂ O ₃	-	-	28 ppm	-	-	-	31 ppm	-
SeO ₂	-	-	-	26 ppm	-	-	-	33 ppm
Br	0.858	10.5	1.0	26.8	0.956	18.3	1.11	34.6

5.3.4. Ανάλυση TOC

Η ανάλυση υπολογισμού του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), πραγματοποιήθηκε τόσο στα φυσικά (μη-τροποποιημένα) όσο και στα τροποποιημένα δείγματα ορυκτών, με σκοπό την αξιολόγηση της διεργασίας προσρόφησης χρωμικών αλλά και της αποτελεσματικότητας της τροποποίησης αυτών με την οργανική ένωση HDTMA-Br. Σε όλες τις περιπτώσεις, ο ολικός οργανικός άνθρακας των φυσικών δειγμάτων βρέθηκε ίσος με το μηδέν (Πίνακας 5.7.). Τα αντίστοιχα δεδομένα για τα τροποποιημένα δείγματα, δίδονται αναλυτικά στον πίνακα 5.7. Η αύξουσα σειρά των τιμών τους, παρατηρείται ότι συμπίπτει με την αντίστοιχη της αρχικής συγκέντρωσης του HDTMA-Br, η οποία χρησιμοποιήθηκε έτσι ώστε τα τροποποιημένα πλέον ορυκτά να επιτύχουν τη μέγιστη δεσμευτική τους ικανότητα έναντι των χρωμικών από την υγρή φάση, όπως περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 6.2. Επίσης, η ίδια σειρά επικυρώθηκε και από την ανάλυση XRF, όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 5.3.2. Στην περίπτωση του βερμικουλίτη και του μπεντονίτη, το υψηλότερο ποσοστό προσροφούμενου TOC σε συνδυασμό με το επίσης υψηλότερο ποσοστό δέσμευσης χρωμικών σε σχέση με το ζεόλιθο, μπορεί να συνδεθεί με την ικανότητα που διαθέτουν να προσροφούν τα οργανικά μόρια εκτός από την επιφάνειά τους και στο εσωτερικό της δομής τους, ήτοι στον ενδοστρωματικό τους χώρο (intercalation) [153]. Επιπλέον, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παραγράφου 6.7., παρατηρείται ότι τα συγκεκριμένα τροποποιημένα ορυκτά παρουσιάζουν υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης χρωμικών (q_e), σε σχέση με το ζεόλιθο και τον ατταπουλγίτη. Τέλος, παρατηρείται ότι ο ατταπουλγίτης επιδεικνύει συγκριτικά με το ζεόλιθο μεγαλύτερο q_e (17 έναντι 14 mg g^{-1}) αλλά όχι σε ικανοποιητικό ποσοστό ώστε να δικαιολογείται η σημαντική διαφορά προσρόφησης TOC και κατ'επέκταση κατανάλωσης HDTMA-Br. Το γεγονός αυτό, πιθανότατα οφείλεται σε παρεμπόδιση διαμόρφωσης πλήρους διπλοστοιβάδας των οργανικών μορίων στην επιφάνεια του ατταπουλγίτη, λόγω της ενδεχόμενης αυξημένης τραχύτητάς της. Κατά συνέπεια, ισχύουσας της εν λόγω υποθέσεως, σημειώνεται αποδιοργάνωση των οργανικών μορίων, αύξηση της αταξίας τους στην επιφάνεια του ορυκτού και τέλος μείωση της αποτελεσματικότητάς τους ως προς το σχηματισμό διπλοστοιβάδας και εκπλήρωση της ανιοντοεναλλαγής του βρωμίου (counterion) με τα χρωμικά [183]. Συμπερασματικά, απαιτείται προσθήκη μεγαλύτερης συγκέντρωσης οργανικής ουσίας συγκριτικά με το ζεόλιθο, ώστε τα δύο υλικά να αποκτήσουν όμοιες ικανότητες δέσμευσης.

Πίνακας 5.7.

Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) φυσικών και τροποποιημένων ορυκτών

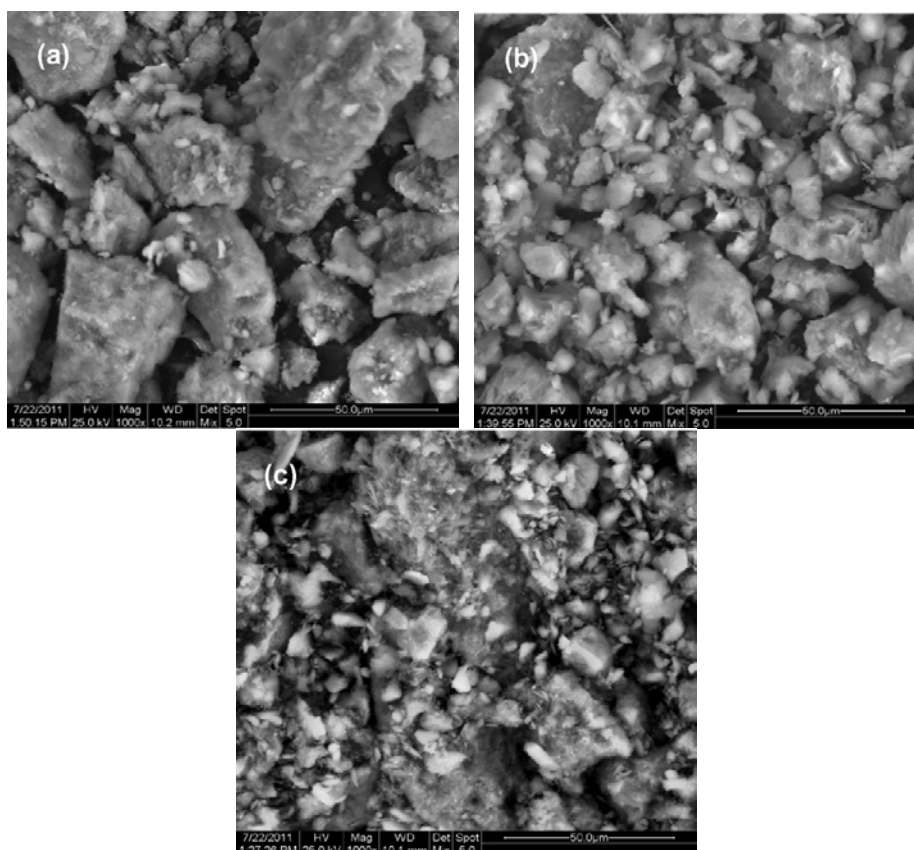
Ορυκτό	TOC (% w/w)	
	φυσικών ορυκτών	τροποποιημένων ορυκτών
Ζεόλιθος	0	5.88
Βερμικουλίτη	0	36.6
Μπεντονίτης	0	25.7
Ατταπουλγίτης	0	39.7

5.3.5. Ανάλυση SEM-EDX

Η χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, δίνει τη δυνατότητα της παρατήρησης και της διερεύνησης της μορφολογίας των ορυκτών κατά τα

τρία διαφορετικά τους στάδια, τα οποία εμφανίζονται στη διάρκεια της μελέτης της τεχνολογίας των οργανοϋλικών, έως και την απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων. Το πρώτο στάδιο αφορά τη φυσική (μη-τροποποιημένη) φάση των τεσσάρων εξεταζόμενων ορυκτών, το δεύτερο την τροποποιημένη φάση τους με HDTMA-Br και το τρίτο, την τελική φάση αυτών έπειτα από τη διέλευση του ρεύματος χρωμίου.

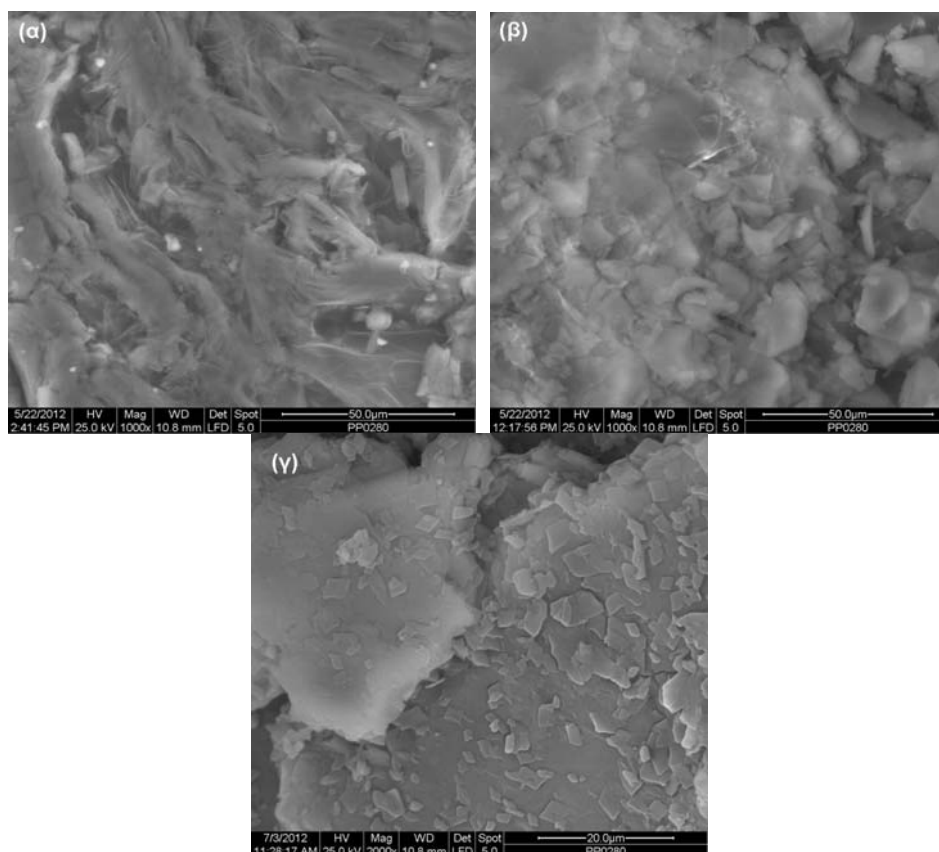
Στο σχήμα 5.1.-a απεικονίζεται το ανάγλυφο της επιφάνειας του δείγματος φυσικού ζεολίθου, ο οποίος εμφανίζει μεγάλη ετερογένεια λόγω της συνύπαρξης διαφορετικών ζεολιθικών φάσεων σε συνδυασμό και με άλλα κρυσταλλικά και άμορφα υλικά [129,410]. Κρύσταλλοι διαφόρων σχημάτων και μεγεθών μαζί με άμορφες μάζες, ενσωματώνονται στους εύθραυστους κόκκους. Στο τροποποιημένο δείγμα, αν και οι διάφορες μορφές των κρυσταλλιτών διατηρούνται, εντούτοις, παρατηρείται μία μείωση του μεγέθους τους (Σχήμα 5.1.-b). Επιπροσθέτως, οι φωτογραφίες των τροποποιημένων δειγμάτων πριν και έπειτα από την προσρόφηση χρωμικών (Σχήμα 5.1.-b, 5.1.-c), υποδηλώνουν ότι έχουν λάβει μέρος αλλαγές στη μορφολογία της επιφάνειας του ζεολίθου για συγκεκριμένες περιοχές των κόκκων, οι οποίες θα μπορούσαν να αποδοθούν σε λεπτές επιφανειακές επικαλύψεις [374].



Σχήμα 5.1. Ενδεικτικές φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), για τα τρία στάδια του ζεολίθου, ήτοι (α) φυσικός ζεόλιθος προ τροποποίησης, (β) οργανικά τροποποιημένος ζεόλιθος με HDTMA-Br (HDTMA-Br-zeolite) και (γ) οργανικά τροποποιημένος ζεόλιθος με HDTMA-Br έπειτα από την προσρόφηση των χρωμικών (HDTMA-Br-Cr(VI)-zeolite)

Μείωση επίσης του μεγέθους των κόκκων του ορυκτού λόγω τροποποίησής του με μία επιφανειοδραστική ουσία, έχει παρατηρηθεί και σε παράλληλη ερευνητική εργασία [411].

Στην απεικόνιση της φυσικής μορφής του βερμικουλίτη (5.2.-α), παρατηρείται η τυπική διάταξη ενός κρυσταλλικού πυριτικού ορυκτού, όπου διαφαίνεται με ικανοποιητική ευκρίνεια η μορφολογία του και ξεχωρίζουν οι πεταλοειδείς του μικροκρύσταλλοι. Έπειτα της τροποποίησης του βερμικουλίτη (Σχήμα 5.2.-β), δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στη μορφολογία του, ενώ παραμένει η κρυσταλλική του δομή. Ίσως μόνο σε κάποια σημεία σημειώνεται μία μείωση της ευκρίνειας αυτής, κατά ένα ποσοστό [149]. Τέλος, έπειτα και από τη διέλευση του ρεύματος χρωμίου (Σχήμα 5.2.-γ), δεν παρατηρείται κάποια ουσιώδης μεταβολή της δομής του βερμικουλίτη.

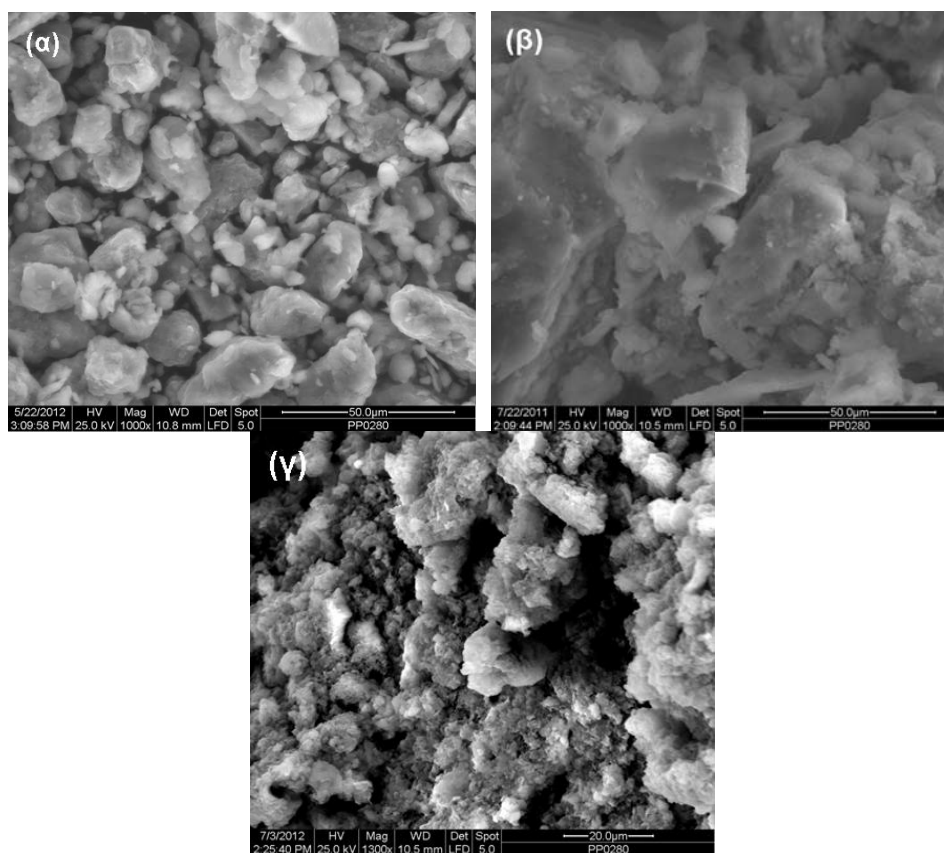


Σχήμα 5.2. Ενδεικτικές φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), για τα τρία στάδια του βερμικουλίτη, ήτοι (α) φυσικός βερμικουλίτης προ τροποποίησης και (β) οργανικά τροποποιημένος βερμικουλίτης με HD-TMA-Br (HDTMA-Br-vermiculite) και (γ) οργανικά τροποποιημένος βερμικουλίτης με HD-TMA-Br έπειτα από την προσρόφηση των χρωμικών (HDTMA-Br-Cr(VI)- vermiculite)

Στο σχήμα 5.3. (α), απεικονίζεται η μορφολογία της επιφάνειας του φυσικού μπεντονίτη, όπου διακρίνονται οι συμπαγείς, μεγαλύτερης ομοιογένειας συγκριτικά με τους αντίστοιχους του ζεόλιθου κόκκοι του, το σχήμα των οποίων είναι μη ομοιόμορφο. Εντούτοις, το τροποποιημένο δείγμα του (Σχήμα 5.3.-β) παρουσιάζει αρκετές μορφολογικές αλλαγές. Αρχικά, εμφανίζονται αρκετά μικρά σωματίδια τα οποία σχηματίζουν συσσωματώματα. Κατά δεύτερον, οι κόκκοι τείνουν να αποκτήσουν μία σχετικά πιο επίπεδη και ομοιόμορφη μορφή [412].

Τέλος, παρατηρείται ότι η δομή του μπεντονίτη μετά την προσρόφηση χρωμικών (Σχήμα 5.3.-γ) χάνει την επίπεδη τάση της, γίνεται πιο συμπαγής, τραχεία και πορώδης, ενώ αποκτά περισσότερα συσσωματώματα

τα οποία του προσδίδουν μορφολογία σφουγγαριού ή κοραλιού [413,414,415].

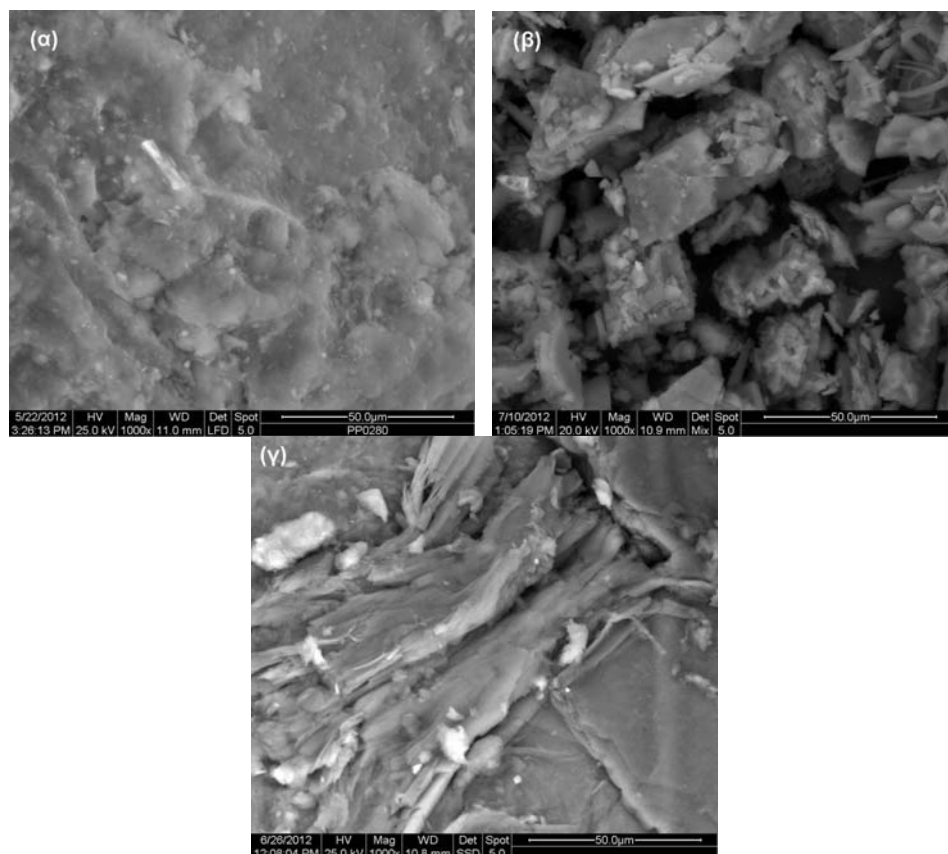


Σχήμα 5.3. Ενδεικτικές φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), για τα τρία στάδια του μπεντονίτη, ήτοι (α) φυσικός μπεντονίτης προ τροποποίησης, (β) οργανικά τροποποιημένος μπεντονίτης με HDTMA-Br (HDTMA-Br-bentonite) και (γ) οργανικά τροποποιημένος μπεντονίτης με HDTMA-Br έπειτα από την προσρόφηση των χρωμικών (HDTMA-Br-Cr(VI)-bentonite)

Στην περίπτωση του φυσικού ατταπουλγίτη προ τροποποίησης (Σχήμα 5.4.-α), παρατηρείται ότι αποτελείται μορφολογικά από συμπαγή και ομοιογενή δομή, στην οποία δεν είναι ευδιάκριτες οι κρυσταλλικές της ίνες, λόγω των ισχυρών μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων. Εντούτοις, στην αντίστοιχη απεικόνιση της δομής του τροποποιημένου δείγματος (Σχήμα 5.4.-β), οι ραβδωτοί κρύσταλλοι διακρίνονται κατά ένα ποσοστό (κυρίως στο πάνω αριστερό μέρος) και γενικώς η δομή του ορυκτού γίνεται λιγότερο συμπαγής. Αναφέρεται στη βιβλιογραφία, ότι η προσρόφηση των οργανικών μορίων ενδέχεται να επιφέρει χαλαρότητα της δομής του ατταπουλγίτη, τουλάχιστον σε κάποιο βαθμό, και κατά συνέπεια τα μεγάλα μεγέθους συσσωματώματα δύναται να μετατραπούν σε θεμελιώδη δομικά σωματίδια, τα οποία προσδίδουν τη δυνατότητα υψηλότερης ευκρίνειας των κρυσταλλικών ινών [416,417]. Τέλος, έπειτα από τη διέλευση του ρεύματος χρωμίου (Σχήμα 5.4.-γ), παρατηρείται ότι η ινώδης κρυσταλλική δομή του ορυκτού γίνεται σε συγκεκριμένα σημεία πιο εμφανής και διακριτή.

Στα σχήματα 5.5. έως και 5.8. που ακολουθούν, δίδονται και οι αντίστοιχες ημι-ποσοτικές αναλύσεις EDX για κάθε φυσικό ορυκτό πριν και μετά την τροποποίηση, στις οποίες φαίνεται καθαρά η αύξηση του άνθρακα και του βρωμίου τους λόγω της επίδρασης του HDTMA, με

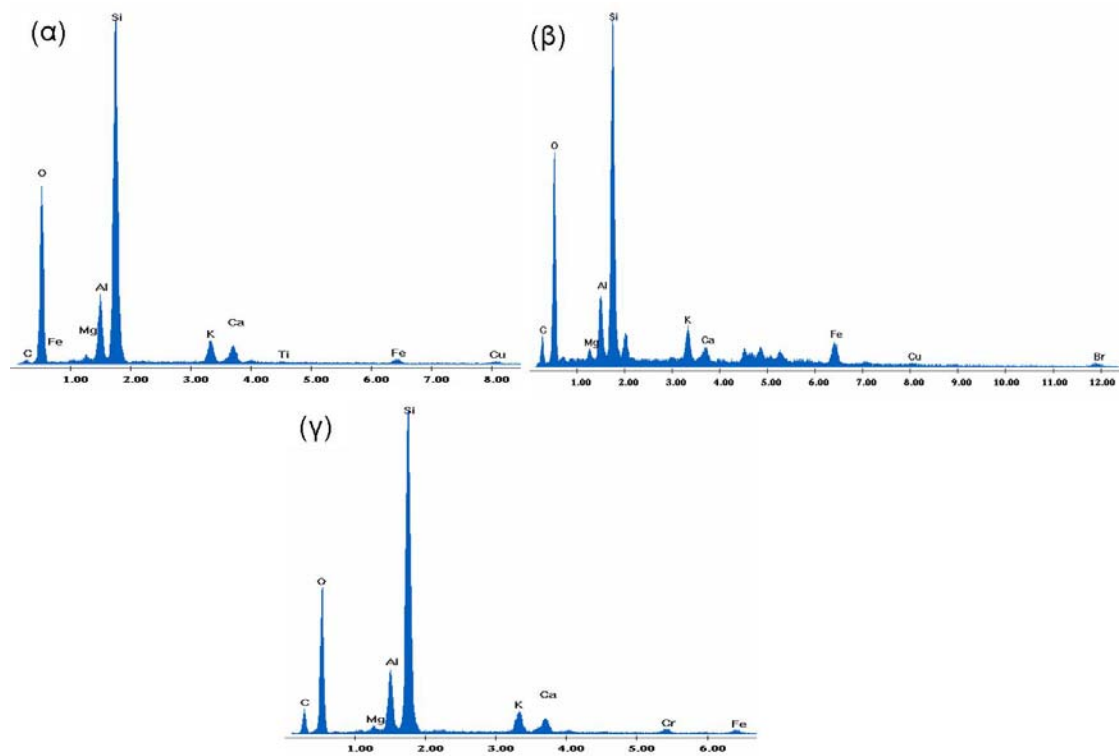
παράλληλη μείωση της συγκέντρωσης των εναλλάξιμων κατιόντων και κυρίως του ασβεστίου (Σχ. 5.5.-β έως 5.8.-β). Επίσης, έπειτα από τη διέλευση χρωμικών (Σχ. 5.5.-γ έως 5.8.-γ), παρατηρείται αξιόλογη ανίχνευση χρωμίου με παράλληλη μείωση, έως και μηδενισμό, των ανιόντων βρωμίου.



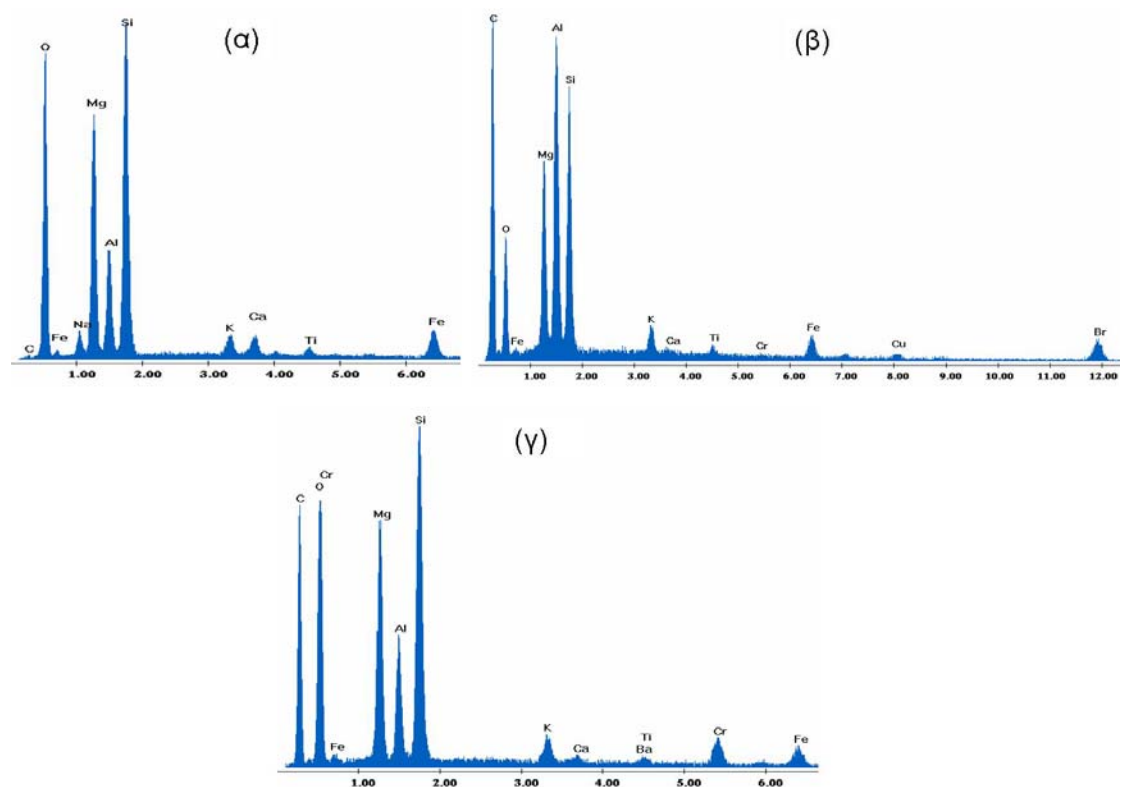
Σχήμα 5.4. Ενδεικτικές φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), για τα τρία στάδια του ατταπουλγίτη, ήτοι (α) φυσικός ατταπουλγίτης προ τροποποίησης, (β) οργανικά τροποποιημένος ατταπουλγίτης με HDTMA-Br (HDTMA-Br-attapulgitite) και (γ) οργανικά τροποποιημένος ατταπουλγίτης με HDTMA-Br έπειτα από την προσρόφηση των χρωμικών (HDTMA-Br-Cr(VI)- attapulgitite)

5.3.6. Μέτρηση του δυναμικού ζ (zeta potential)

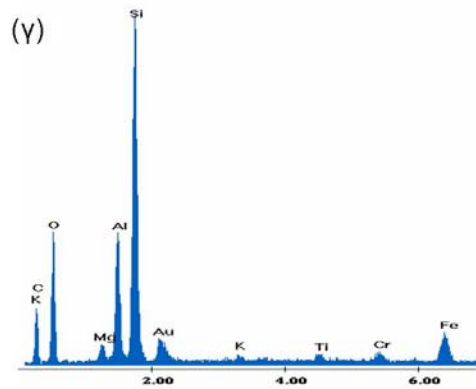
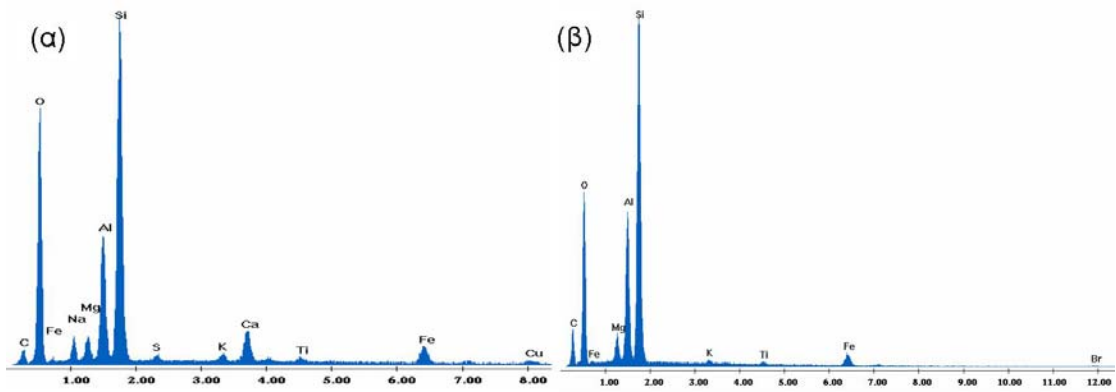
Η ανάλυση του δυναμικού ζ, πραγματοποιήθηκε στα φυσικά ορυκτά, πριν και έπειτα από την τροποποίησή τους με την οργανική ένωση HDTMA-Br. Για την περαιτέρω μελέτη της τροποποίησης, πραγματοποιήθηκαν δύο διαφορετικές μετρήσεις του δυναμικού ζ. Η πρώτη μέτρηση, διεξήχθη μεταβάλλοντας το pH τροποποίησης των ορυκτών, σκοπεύοντας την εύρεση και επικύρωση του βέλτιστου εξ'αυτών στο οποίο επιτυγχάνεται η βέλτιστη τροποποίηση του κάθε ορυκτού. Η δεύτερη μέτρηση του δυναμικού ζ των ορυκτών, διεξήχθη μεταβάλλοντας το pH του διαλύματος υπερκάθαρου ύδατος αυτών, ούτως ώστε να επικυρωθεί το pH στο οποίο μεγιστοποιείται η δέσμευση των χρωμικών. Τα αποτελέσματα των εν λόγω μετρήσεων, περιγράφονται και αναλύονται σε κάθε περίπτωση στην παράγραφο 6.1. που ακολουθεί και όχι στο παρόν κεφάλαιο. Αυτό συμβαίνει, διότι το δυναμικό ζ χρησιμοποιείται άμεσα στην επεξήγηση της επίδρασης της μεταβολής του pH τόσο στην τροποποίηση των φυσικών ορυκτών όσο και στη δέσμευση των χρωμικών.



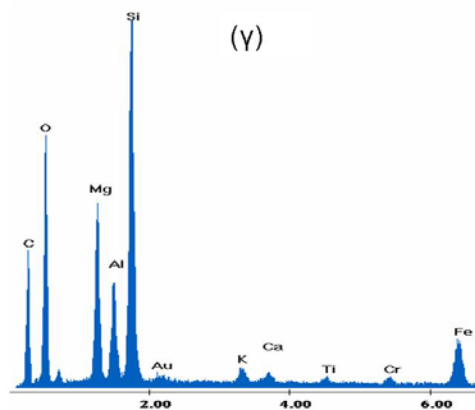
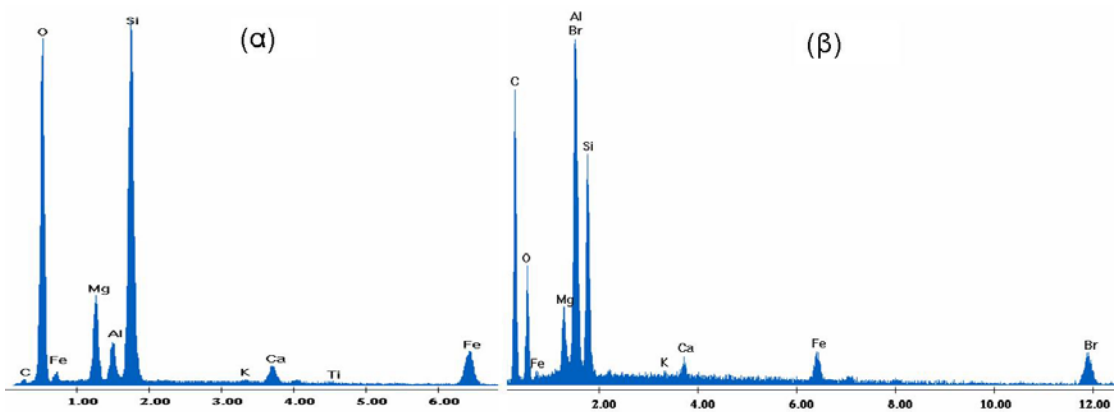
Σχήμα 5.5. Στοιχειακή ανάλυση EDX για τις τρεις φάσεις του ζεόλιθου, ήτοι (α) φυσικός προ τροποποίησης, (β) οργανικά τροποποιημένος και (γ) οργανικά τροποποιημένος έπειτα από την προσρόφηση των χρωμικών



Σχήμα 5.6. Στοιχειακή ανάλυση EDX για τις τρεις φάσεις του βερμικουλίτη, ήτοι (α) φυσικός προ τροποποίησης, (β) οργανικά τροποποιημένος και (γ) οργανικά τροποποιημένος έπειτα από την προσρόφηση των χρωμικών



Σχήμα 5.7. Στοιχειακή ανάλυση EDX για τις τρεις φάσεις του μπεντονίτη, ήτοι (α) φυσικός προ τροποποίησης, (β) οργανικά τροποποιημένος και (γ) οργανικά τροποποιημένος έπειτα από την προσρόφηση των χρωμικών



Σχήμα 5.8. Στοιχειακή ανάλυση EDX για τις τρεις φάσεις του ατταπουλγίτη, ήτοι (α) φυσικός προ τροποποίησης, (β) οργανικά τροποποιημένος και (γ) οργανικά τροποποιημένος έπειτα από την προσρόφηση των χρωμικών

5.4. Χαρακτηρισμός τροποποιημένων με κατιόντα μολύβδου (Pb²⁺) φυσικών ορυκτών

Ο χαρακτηρισμός των ορυκτών κατά την τεχνολογία τροποποίησής τους με κατιόντα μολύβδου, πραγματοποιήθηκε με τις μεθόδους XRF και SEM. Κάθε μία από αυτές συνεισφέρει με διαφορετικό τρόπο τόσο στην ταυτοποίηση της τροποποίησης όσο και στην επικύρωση των προτεινόμενων μηχανισμών που λαμβάνουν μέρος κατά τη δέσμευση των χρωμικών. Η μέθοδος XRF, συνέβαλε στον ποιοτικό και ημι-ποσοτικό προσδιορισμό τόσο της στοιχειακής χημικής σύστασης των ορυκτών όσο και της σύστασης των οξειδίων τους. Συνεπώς, δίνεται έτσι η δυνατότητα της ταυτοποίησης της τροποποίησής τους, μέσω σύγκρισης της χημικής σύστασης της φυσικής και της τροποποιημένης φάσης τους. Η συμβολή του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) στην παρούσα τεχνολογία, κρίνεται απαραίτητη, τόσο για τη μελέτη της δομής και της μορφολογίας των ορυκτών αλλά κυρίως για την ταυτοποίηση του σχηματισμού του αδιάλυτου άλατος χρωμικού μολύβδου στην επιφάνεια των ορυκτών, γεγονός που αποτελεί και την επικύρωση του προτεινόμενου μηχανισμού.

5.4.1. Ανάλυση XRF

Στον πίνακα 5.8. που ακολουθεί, αναφέρονται αναλυτικά τα δεδομένα της ανάλυσης των οξειδίων των τροποποιημένων με κατιόντα μολύβδου (Pb²⁺) φυσικών ορυκτών. Όπως παρατηρείται από τα αποτελέσματα της ανάλυσης, σημειώνεται ανίχνευση οξειδίου του μολύβδου, το οποίο δεν συνέβη και στην αντίστοιχη ανάλυση των φυσικών ορυκτών (Πίνακας 5.3.). Επίσης, λαμβάνει μέρος μία παράλληλη μείωση των οξειδίων των εναλλάξιμων κατιόντων ιόντων (π.χ. K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) κατά ένα ποσοστό, το οποίο οφείλεται προφανώς στη μερική αντικατάστασή τους από τα ιόντα μολύβδου. Σημειώνεται βεβαίως, ότι δεν είναι δυνατή η εξαγωγή κάποιου ακριβές ισοζυγίου, διότι η μέθοδος XRF πραγματοποιεί μόνο ημι-ποσοτικές αναλύσεις, οι οποίες δεν επιτυγχάνουν ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά ακριβείας. Τέλος, το δείγμα του τροποποιημένου με μολύβδο περλίτη δεν κατέστη δυνατό να αναλυθεί με τη μέθοδο XRF, λόγω της εξαιρετικά λεπτής κοκκομετρίας του.

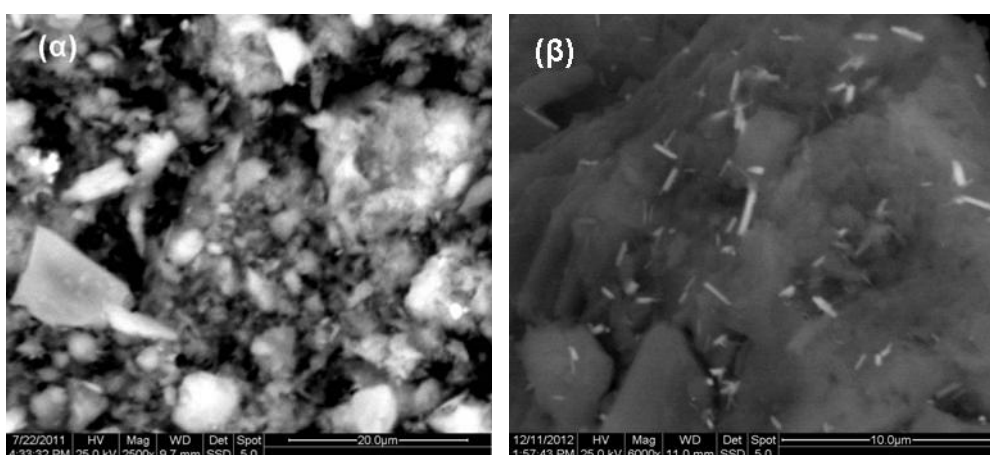
Πίνακας 5.8.

Χημική ανάλυση οξειδίων των τροποποιημένων με κατιόντα μολύβδου (Pb²⁺) φυσικών ορυκτών

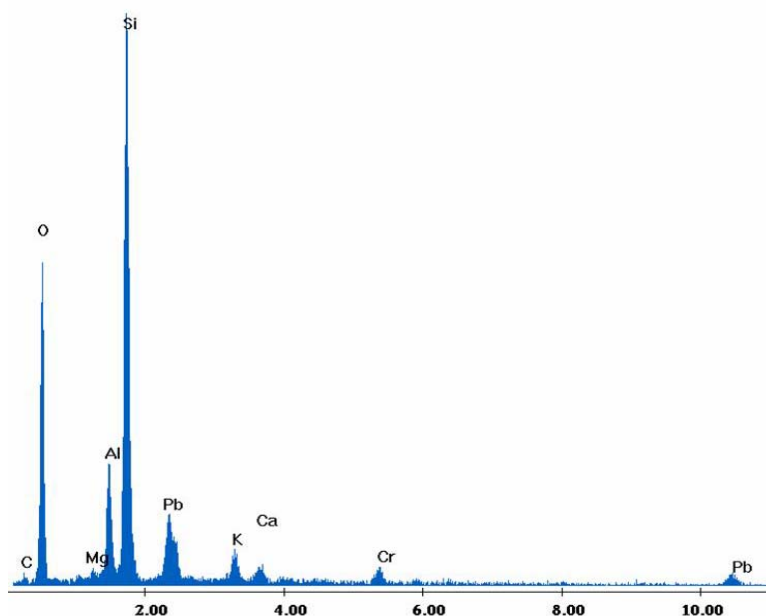
Στοιχείο	Χημική σύσταση (% κ.β.)				Κανονικοποιημένη χημική σύσταση (% κ.β.)			
	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης	Ατταπουλίτης	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης	Ατταπουλίτης
SiO ₂	67.7	39.5	51.6	56.8	72.4	41.1	51.8	55.6
PbO	7.51	6.21	13.0	10.1	7.51	6.45	13.1	9.89
Al ₂ O ₃	11.7	13.5	16.7	6.12	12.5	14.0	16.8	6.0
K ₂ O	2.72	4.17	0.676	0.362	2.91	4.34	0.679	0.355
CaO	2.71	0.844	3.96	3.58	2.90	0.877	3.98	3.51
Fe ₂ O ₃	0.775	5.36	4.58	10.6	0.829	5.57	4.6	10.3
MgO	0.624	24.7	3.46	13.4	0.667	25.6	3.48	13.2
TiO ₂	0.112	1.14	0.74	0.295	0.120	1.18	0.743	0.289
Na ₂ O	520 ppm	0.15	2.6	-	560 ppm	0.156	2.61	-
SrO	350 ppm	88 ppm	150 ppm	39 ppm	370 ppm	92 ppm	150 ppm	38 ppm
MnO	500 ppm	260 ppm	420 ppm	0.112	530 ppm	270 ppm	430 ppm	0.11
Rb ₂ O	250 ppm	200 ppm	-	8 ppm	260 ppm	200 ppm	-	7 ppm
ZrO ₂	56 ppm	-	61 ppm	-	60 ppm	-	61 ppm	-
ZnO	170 ppm	75 ppm	76 ppm	68 ppm	180 ppm	78 ppm	76 ppm	67 ppm
NiO	73 ppm	600 ppm	85 ppm	0.278	78 ppm	630 ppm	86 ppm	0.273
SO ₃	-	96 ppm	1.85	-	-	100 ppm	1.86	-
P ₂ O ₅	-	-	0.151	-	-	-	0.152	-
Cr ₂ O ₃	-	0.307	-	0.405	-	0.319	-	0.397
BaO	-	0.242	-	-	-	0.252	-	-
Co ₃ O ₄	-	70 ppm	-	160 ppm	-	73 ppm	-	160 ppm
Tl ₂ O ₃	-	29 ppm	-	-	-	30 ppm	-	-
V ₂ O ₅	6 ppm	10 ppm	240 ppm	160 ppm	7 ppm	10 ppm	240 ppm	150 ppm
CuO	-	30 ppm	-	-	-	31 ppm	-	-
Cl	-	-	510 ppm	-	-	-	520 ppm	-
Ga ₂ O ₃	-	-	-	53 ppm	-	-	-	52 ppm
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol/mol)								

5.4.2. Ανάλυση SEM-EDX

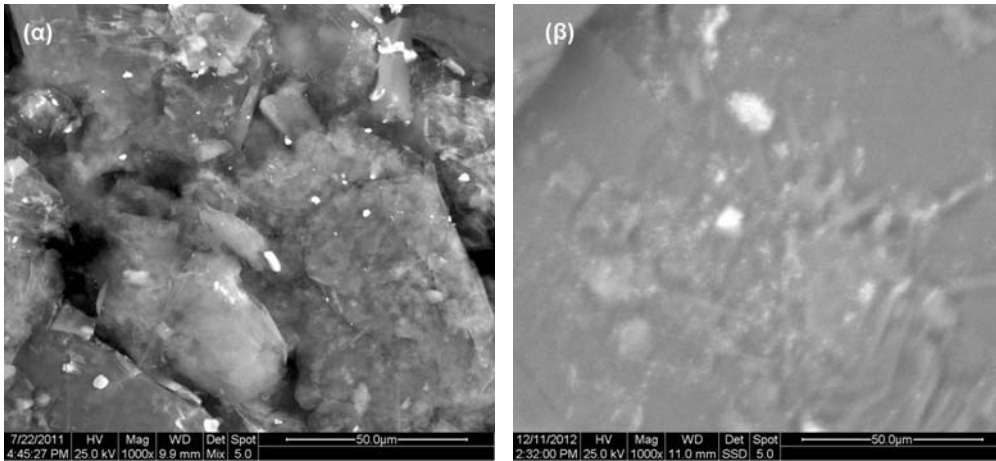
Στην εξεταζόμενη τεχνολογία δέσμευσης χρωμικών ανιόντων μέσω τροποποιημένων με κατιόντα μολύβδου ορυκτών, η χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου αποσκοπεί στον εντοπισμό του ιζήματος του δυσδιάλυτου χρωμικού μολύβδου, το οποίο σχηματίζεται στην επιφάνεια των τριών εξεταζόμενων τροποποιημένων με κατιόντα μολύβδου φυσικών ορυκτών, ήτοι ζεόλιθου, βερμικουλίτη και περλίτη. Το γεγονός αυτό, παρέχει περισσότερες και πιο πολύτιμες πληροφορίες από την απλή μελέτη της μορφολογίας των ορυκτών. Ειδικότερα, αποτελεί την επικύρωση του προτεινόμενου μηχανισμού δέσμευσης των χρωμικών ανιόντων. Στα ακόλουθα σχήματα 5.9., 5.11. και 5.13., παρατίθενται οι φωτογραφίες του SEM για την τροποποιημένη με Pb^{2+} μορφή του ζεολίθου, του βερμικουλίτη και του περλίτη αντίστοιχα, πριν (διαγράμματα α) και έπειτα (διαγράμματα β) από τη δέσμευση χρωμικών.



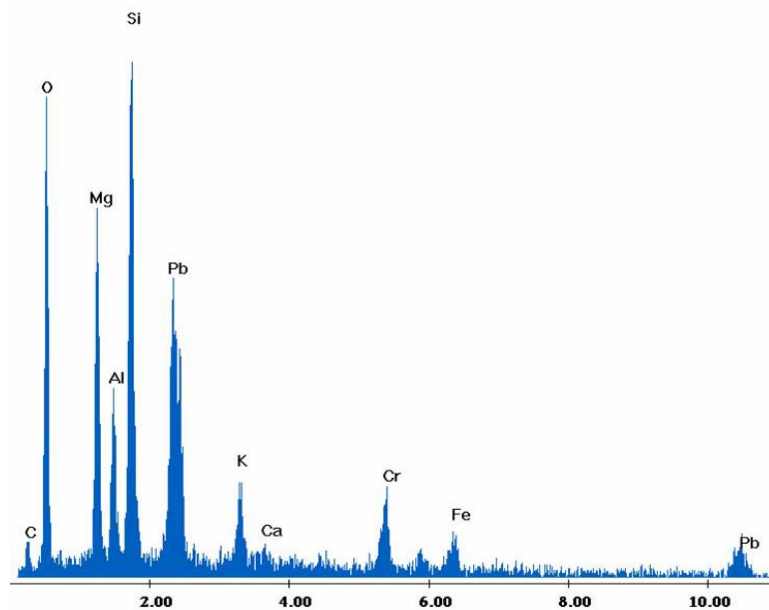
Σχήμα 5.9. Ενδεικτικές φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), για τον τροποποιημένο με κατιόντα μολύβδου ζεόλιθο, πριν (α) και μετά (β) την προσρόφηση χρωμικών



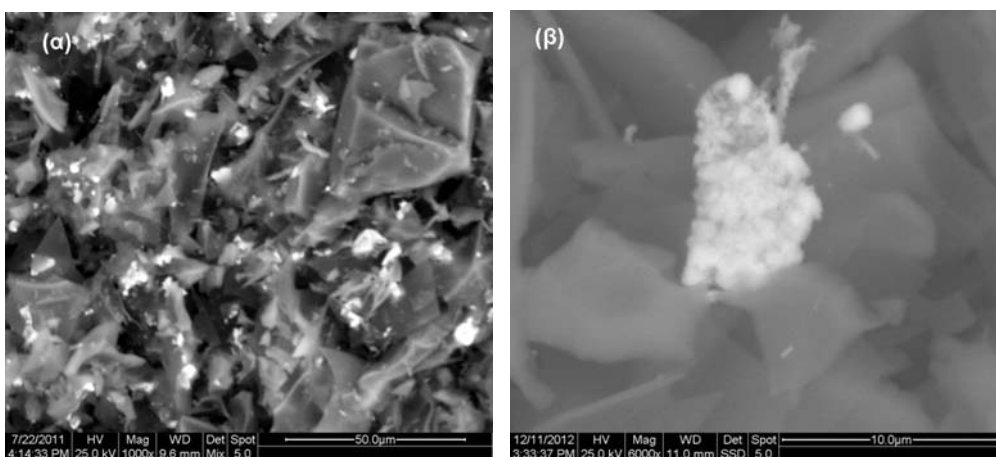
Σχήμα 5.10. Στοιχειακή ανάλυση EDX για το δείγμα ζεολίθου- Pb^{2+} έπειτα από τη δέσμευση χρωμικών



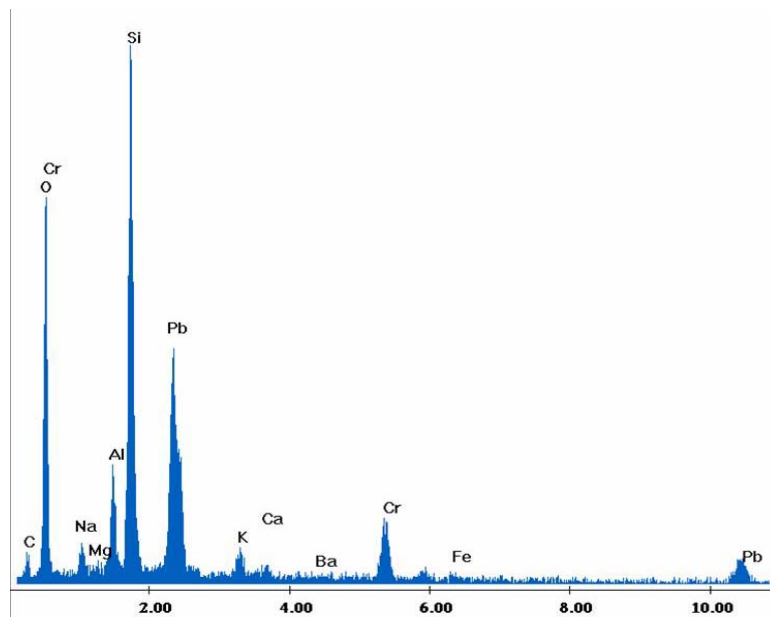
Σχήμα 5.11. Ενδεικτικές φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), για τον τροποποιημένο με κατιόντα μολύβδου βερμικουλίτη, πριν (α) και μετά (β) την προσρόφηση χρωμικών



Σχήμα 5.12. Στοιχειακή ανάλυση EDX για το δείγμα βερμικουλίτη-Pb²⁺ έπειτα από τη δέσμευση χρωμικών



Σχήμα 5.13. Ενδεικτικές φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), για τον τροποποιημένο με κατιόντα μολύβδου βερμικουλίτη, πριν (α) και μετά (β) την προσρόφηση χρωμικών



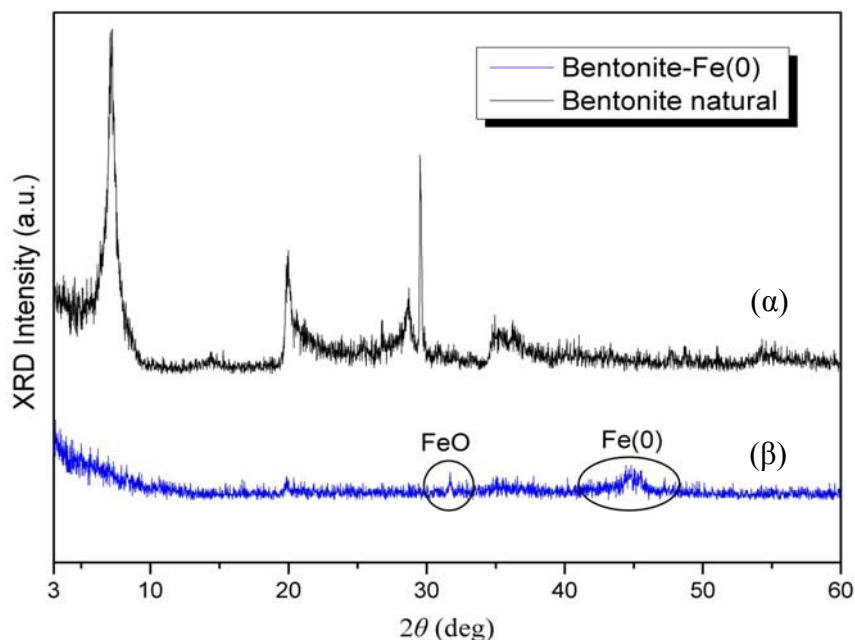
Σχήμα 5.14. Στοιχειακή ανάλυση EDX για το δείγμα περλίτη-Pb²⁺ έπειτα από τη δέσμευση χρωμικών

Παρατηρώντας τα διαγράμματα 5.9.-β, 5.11.-β και 5.13.-β, παρατηρείται καθαρά ο σχηματισμός ενός ιζήματος στην επιφάνεια των ορυκτών, του οποίου η χημική σύσταση εξετάστηκε μέσω ανάλυσης EDX. Τα σχετικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα σχήματα 5.10., 5.12. και 5.14., για το ζεόλιθο, το βερμικουλίτη και τον περλίτη, αντίστοιχα, έδειξαν ότι πρόκειται για ίζημα χρωμικού μολύβδου. Όμοια συμπεράσματα αναφέρονται και σε παράλληλη ερευνητική εργασία, αντικείμενο μελέτης της οποίας ήταν η δέσμευση ραδιοενεργών ιόντων ιωδίου με χρήση τροποποιημένων με κατιόντα μολύβδου φυσικών ζεολίθων [306]. Επίσης, μελετώντας τα διαγράμματα 5.9.-α, 5.11.-α και 5.13.-α, παρατηρούνται αρκετά λαμπριζόντα σημεία μεταξύ των κρυσταλλικών φύλλων των ορυκτών. Έπειτα από στοχευμένες στοιχειακές αναλύσεις SEM που διεξήχθησαν στις συγκεκριμένες περιοχές και για τα τρία ορυκτά, βρέθηκε ότι το κυρίαρχο στοιχείο τους ήταν ο μόλυβδος, στον οποίον αποδίδεται και η εμφανιζόμενη λάμψη.

5.5. Χαρακτηρισμός τροποποιημένων με σίδηρο μηδενικού σθένους (Fe⁰) φυσικών ορυκτών

Ο χαρακτηρισμός μέσω της μεθόδου XRD, πραγματοποιήθηκε για τις δύο φάσεις του ζεόλιθου και του μπεντονίτη, ήτοι τη φυσική φάση αυτών και την τροποποιημένη με σίδηρο μηδενικού σθένους. Ο χαρακτηρισμός των επεξεργασμένων με Fe(0) φυσικών ορυκτών μέσω της μεθόδου XRD, αποτελεί έναν από τους συχνότερα χρησιμοποιούμενους τρόπους στο ερευνητικό πεδίο της παρούσας τεχνολογίας για την επικύρωση της τροποποίησής τους. Στα διαγράμματα 5.6. και 5.7. που ακολουθούν, συμπεριλαμβάνονται τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων X των δύο προαναφερόμενων φάσεων για την περίπτωση του μπεντονίτη και του ζεόλιθου, αντίστοιχα. Η κοινή κατακόρυφη απεικόνιση των επιμέρους γραφημάτων, ανά περίπτωση ορυκτού, διευκολύνει τη συγκριτική εξέτασή τους με σκοπό την παρατήρηση των μεταξύ τους διαφοροποιήσεων και τη γενικότερη εξαγωγή συμπερασμάτων. Τέλος, ο εν λόγω χαρακτηρισμός XRD πραγματοποιήθηκε ενδεικτικά στο ζεόλιθο και στο μπεντονίτη και όχι

στον ατταπουλγίτη και το βερμικουλίτη, λόγω της ομοιότητάς τους, ανά δύο, προς την εμφάνιση ή μη της ιδιότητας διόγκωσης των στρωμάτων τους (swelling και non-swelling minerals). Όπως άλλωστε έχει προαναφερθεί, ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης αποτελούν swelling ορυκτά, ενώ ο ζεόλιθος και ο ατταπουλγίτης non-swelling.



Διάγραμμα 5.6. Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X για το μπεντονίτη (α) φάση προ τροποποίησης και (β) έπειτα από τροποποίηση με σίδηρο μηδενικού σθένους Fe(0)

Συγκρίνοντας τα XRD γραφήματα των δύο φάσεων για το μπεντονίτη (Διάγραμμα 5.6.), πριν και έπειτα από την τροποποίησή του με σίδηρο μηδενικού σθένους Fe(0), παρατηρείται καταρχάς ότι σημειώνονται διαφοροποιήσεις στην κρυσταλλική φάση του μπεντονίτη μετά τη διαδικασία τροποποίησης, ενώ η μόνη κορυφή που παραμένει, έστω και με μειωμένη ένταση, αντιστοιχεί στις περίπου $2\theta^\circ$ μοίρες του άξονα 2θ . Ωστόσο, η παρουσία των νανοσωματιδίων του σιδήρου μηδενικού σθένους στην τροποποιημένη φάση αποδεικνύεται από την εμφάνιση της κορυφής των 44.9° μοιρών του άξονα 2θ , με αντίστοιχο d -spacing = 2.03 nm. Επίσης, η αντανάκλαση των 31.7° ($d=2.86$ nm) μοιρών οφείλεται στην παρουσία μικρών ποσοτήτων κρυσταλλικών φάσεων (υδρ)οξειδίων του σιδήρου [285, 286]. Η συγκεκριμένη μεταβολή της κρυσταλλικής δομής του μπεντονίτη πιθανότατα οφείλεται σε επικαλύψεις των χαρακτηριστικών κορυφών του από μικρό ποσοστό διαφόρων μορφών οξειδίων του σιδήρου. Η παρουσία αυτών, δικαιολογείται από τη διατήρηση ατμοσφαιρικών συνθηκών τόσο κατά την παρασκευή της τροποποιημένης μορφής των ορυκτών με νανοσωματίδια Fe(0) όσο και κατά την ξήρανση αυτών, σε αντίθεση με τις περισσότερες ενδείξεις της βιβλιογραφίας. Η μελέτη της συμπεριφοράς των τροποποιημένων ορυκτών σε ατμοσφαιρικές συνθήκες πραγματοποιήθηκε για τους ακόλουθους λόγους: 1) Προς εξέταση της πιθανότητας υποστήριξης της παρούσας τεχνολογίας από ορυκτά τα οποία εμφανίζουν την ικανότητα διόγκωσης (swelling) (μπεντονίτη και βερμικουλίτη) και μη (ζεόλιθου και ατταπουλγίτη) (non-swelling) και 2) Η χρήση κλιβάνων ή ξηραντήρων, οι οποίοι λειτουργούν απουσία οξυγόνου, καθώς και η

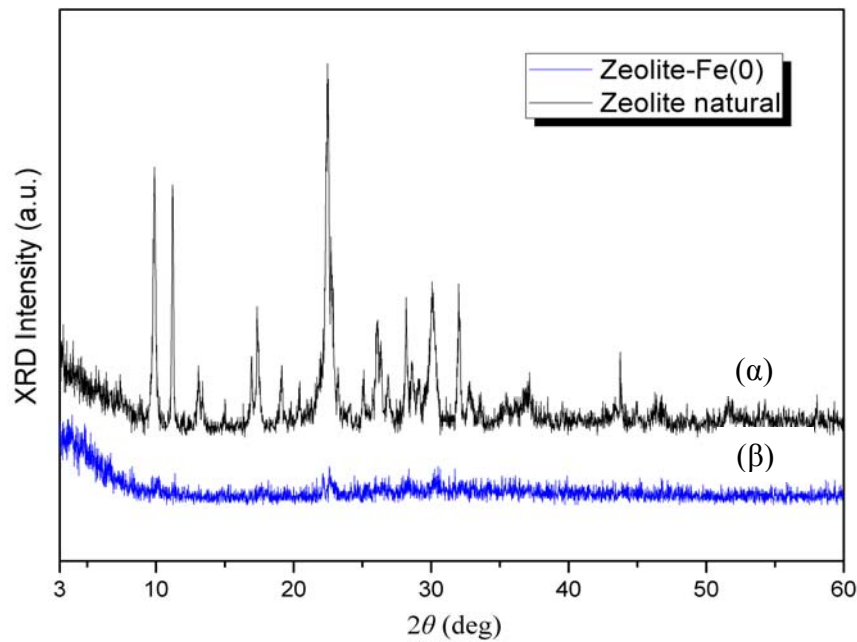
απαίτηση ειδικού εξοπλισμού που παρέχει ατμόσφαιρα αζώτου, δυσχεραίνουν σε μεγάλο βαθμό τη διεργασία και μειώνουν την πιθανότητα περιβαλλοντικής εφαρμογής των εν λόγω υλικών.

Όπως παρατηρείται από τα δύο διαγράμματα, το φαινόμενο της παρουσίας οξειδωμένων μορφών του σιδήρου μηδενικού σθένους είναι πολύ πιο έντονο στην περίπτωση του ζεολίθου, κυρίως λόγω του ότι δεν εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή του $\text{Fe}(\theta)$ στις 44.9° μοίρες. Επιπλέον, όπως παρατηρείται από το διάγραμμα 5.7., δεν ξεχωρίζουν οι περισσότερες χαρακτηριστικές κορυφές του φυσικού ορυκτού, ενώ ορισμένες εξ' αυτών σημειώνουν μεγάλη μείωση της έντασής τους (10° , 22.5° , 28° και 30° μοίρες). Η συγκεκριμένη διαφορά μεταξύ των δύο ορυκτών, αναφορικά με την εμφάνιση ή μη της κορυφής των 44.9° μοιρών του $\text{Fe}(\theta)$, συμβαίνει διότι ο μπεντονίτης, λόγω της δυνατότητας διόγκωσής του, δύναται να εγκλωβίσει τα νανοσωματίδια σιδήρου μεταξύ των στρωμάτων του, δηλαδή στον ενδοστρωματικό του χώρο (παράγραφος 2.9.4. και σχήμα 2.5.) [285], δυνατότητα η οποία δεν παρέχεται στην περίπτωση του ζεολίθου, όπου τα νανοσωματίδια παραμένουν αποκλειστικά και μόνο στην επιφάνεια του ορυκτού. Η άποψη αυτή ενισχύεται λαμβάνοντας υπόψιν τη διάμετρο των μεσόπορων και των μικρόπορων των προσροφητικών υλικών, η οποία αντιστοιχεί σε $2 \leq d \leq 50$ και $d < 2$ nm, αντίστοιχα (Πίνακας 3.2.), και του μεγέθους των σωματιδίων $\text{Fe}(\theta)$ της παρούσας εργασίας που αντιστοιχεί σε 150 nm, κατά μέσο όρο, όπως αποδείχθηκε από την ειδική μέτρηση μέσω του οργάνου zetasizer NanoZS της Malvern. Κατά συνέπεια, το γεγονός αυτό δικαιολογεί τη μη διατήρηση της τροποποιημένης μορφής του ζεολίθου σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, λόγω άμεσης οξείδωσης των νανοσωματιδίων $\text{Fe}(\theta)$. Αντίθετα, η δομή του μπεντονίτη κρίνεται κατάλληλη για την παρούσα τεχνολογία λόγω του υψηλού ποσοστού προστασίας που παρέχει στα νανοσωματίδια από την άμεση και αναπόφευκτη οξείδωσή τους. Ένα ακόμη γεγονός που αποτελεί αναμφισβήτητη απόδειξη των προαναφερθέντων, είναι η άμεση αλλαγή του χρώματος που παρατηρήθηκε στην περίπτωση του ζεολίθου, από μαύρο σε καφέ εντός διαστήματος μικρότερου των 24 h, όπως παρατηρείται στις ακόλουθες φωτογραφίες (Σχήμα 5.15.). Αντίθετα, στην περίπτωση του μπεντονίτη, παρατηρείται ότι το μαύρο χρώμα των νανοσωματιδίων του $\text{Fe}(\theta)$ διατηρείται ανέπαφο έπειτα από μία εβδομάδα παρασκευής του.

Στην περίπτωση του ατταπουλγίτη (non-swelling ορυκτό), τα νανοσωματίδια σιδήρου υπέστησαν υψηλού βαθμού οξείδωση, όμοια με τα αντίστοιχα του ζεολίθου, ενώ στην περίπτωση του βερμικουλίτη (swelling ορυκτό) ο βαθμός οξείδωσης ήταν αρκετά μικρότερος, όπως διαπιστώθηκε από την αντίστοιχη μεταβολή του χρώματός τους. Συνεπώς, η τελική σειρά των τεσσάρων ορυκτών, σύμφωνα με το βαθμό επιτυχίας της τροποποίησής τους με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους $\text{Fe}(\theta)$, έχει ως εξής:

Μπεντονίτης > Βερμικουλίτης > Ζεόλιθος = Ατταπουλγίτης

Βάσει της ανάλυσης που προηγήθηκε, ο μπεντονίτης κρίνεται ως το μόνο ορυκτό που δύναται να διατηρήσει, τουλάχιστον στο μεγαλύτερο δυνατό βαθμό, τη δομή των νανοσωματιδίων σιδήρου $\text{Fe}(\theta)$ σε συνθήκες ατμοσφαιρικού οξυγόνου.



Διάγραμμα 5.7. Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων Χ για το ζεόλιθο (α) φάση προ τροποποίησης και (β) έπειτα από τροποποίηση με σίδηρο μηδενικού σθένους Fe(0)



Σχήμα 5.15. Φωτογραφία δείγματος τροποποιημένου με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους Fe(0), α) μπεντονίτη, έπειτα από μία εβδομάδα παρασκευής και β) ζεόλιθου, έπειτα από 24 h παρασκευής

5.6. Ταυτοποίηση αστικού λύματος

Το παρόν λύμα ελήφθη από δεξαμενές πρωταρχικής καθίζησης (πρωτοβάθμιας επεξεργασίας) του Κέντρου Ερευνών και Εφαρμογών Υγειονομικής Τεχνολογίας (ΚΕΡΕΦΥΤ), το οποίο εδράζεται στη Μεταμόρφωση Αττικής. Στην πρωτοβάθμια καθίζηση, το λύμα ηρεμεί για ένα χρονικό διάστημα και συνεπώς τα στερεά συστατικά καθιζάνουν υπό μορφή ιλύος. Τα υγρά που υπερχειλίζουν από τις δεξαμενές της πρωτοβάθμιας καθίζησης, οδηγούνται στο επόμενο στάδιο, ήτοι στη δεξαμενή του βιολογικού αντιδραστήρα, όπου εφαρμόζεται έντονος αερισμός με επιφανειακούς αεριστήρες ή βυθισμένους διαχυτές αέρα, με σκοπό την εξασφάλιση των κατάλληλων συνθηκών ως προς την ανάπτυξη βιολογικών κροκίδων, οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατανάλωση του διαλυμένου οργανικού φορτίου στα λύματα [386].

Στον πίνακα 5.9. που ακολουθεί, αναφέρονται οι ταυτοποιήσεις των λυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στις κινητικές προσρόφησης. Στην παράγραφο 9.8. εξετάζεται η επίδραση του λύματος αυτού στην εξέλιξη

των κινητικών προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων στα τέσσερα εξεταζόμενα οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά. Η ταυτοποίηση του λύματος πριν από τη χρήση του στη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας, κρίνεται απαραίτητη κυρίως για την καταγραφή των αρχικών χαρακτηριστικών της υγρής φάσης (πίνακας 5.9.). Ο κύριος λόγος αυτής της διαδικασίας, είναι η μετέπειτα ερμηνεία της συγκριτικής ανάλυσης της απόδοσης της προσρόφησης του Cr(VI) στα τροποποιημένα ορυκτά, με και χωρίς την παρουσία λύματος. Για παράδειγμα, η ύπαρξη ανταγωνιστικών ιόντων, οργανικού φορτίου ή και ουσιών οι οποίες λειτουργούν ως συμπλοκοποιητές, ενδέχεται να επηρεάσει την αποτελεσματικότητα και τη γενικότερη συμπεριφορά του εξεταζόμενου συστήματος.

Πίνακας 5.9.
Ταυτοποίηση αστικού λύματος

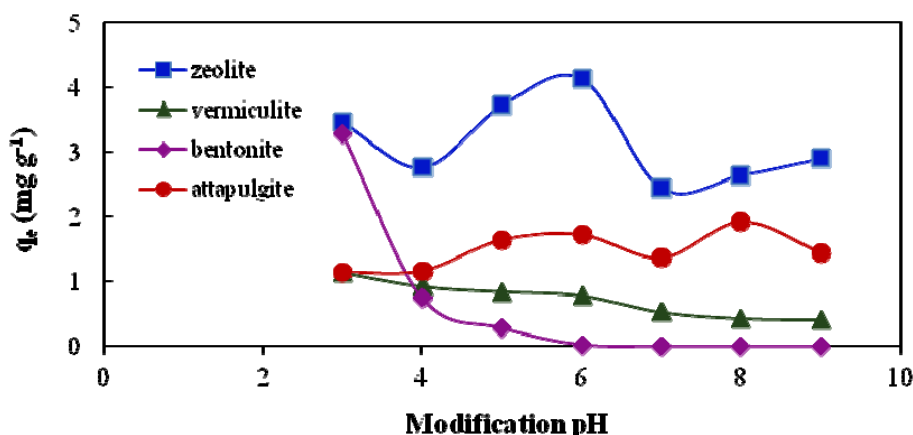
Παράμετροι ³⁰	Αρχική σύσταση λύματος	
	Δείγμα 1	Δείγμα 2
pH	7.12	7.48
Conductivity	1522	1398
TDS	748	785
COD	203	7.48
TC	156.1	172.9
IC-CO ₃ ⁻²	95.88	81.77
TOC	60.20	91.14
DTC	125.1	185.6
DIC	96.17	106.23
DOC	28.90	78.45
Phenols	0.86	1.1
NH ₄ -N	3.42	2.77
NO ₂ -N	0.02	0.03
NO ₃ -N	3.2	1.4
TN	67.19	67.38
DTN	52.70	75.67
PO ₄ ⁻³	13.95	26.85
P	2.72	4.9
SO ₄ ⁻²	54	59
Cl ⁻	149.6	78.8

³⁰ Όλες οι παράμετροι εκφράζονται σε mg L⁻¹, εκτός από την αγωγιμότητα (conductivity) η οποία εκφράζεται σε μS cm⁻¹.

6. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ Cr(VI) ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΕΝΩΣΗ HDTMA-Br

6.1. Μελέτη της επίδρασης του pH στην τροποποίηση των φυσικών ορυκτών (Effect of pH on modification stage)

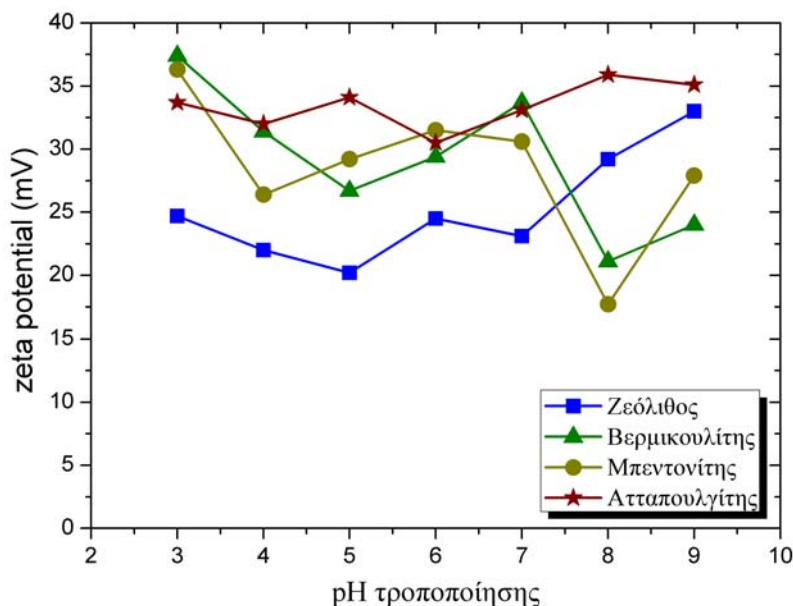
Τα πειραματικά αποτελέσματα του παρόντος πειραματικού κύκλου, έδειξαν ότι η τροποποίηση των φυσικών ορυκτών εξαρτάται από το pH του αντίστοιχου διαλύματος όπου λαμβάνει μέρος η διαδικασία της τροποποίησης. Στο Διάγραμμα 6.1., απεικονίζεται η ικανότητα προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων από το κάθε ορυκτό σε συνθήκες ισορροπίας συναρτήσει των τιμών του pH τροποποίησης, σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα 6.1. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι το βέλτιστο pH για το βερμικουλίτη και το μπεντονίτη ήταν το 3 (pH=3), για το ζεόλιθο το 6 (pH=6) και για τον ατταπουλγίτη το 8 (pH=8), αντίστοιχα. Στην περίπτωση του τροποποιημένου περλίτη, η ικανότητά του ως προς την προσρόφηση των χρωμικών κυμάνθηκε σε σχεδόν μηδενικά επίπεδα, λόγω του ανεπιτυχούς σταδίου τροποποίησης, όπως φαίνεται και στα στοιχεία της μέτρησης του ολικού οργανικού άνθρακα (total organic carbon-TOC) (Πίνακας 6.1.). Αντίστοιχα, τα στοιχεία απομάκρυνσης χρωμικών για τον τροποποιημένο ενεργοποιημένο ζεόλιθο μορφής νατρίου, έδειξαν ότι παρουσιάζει ποσοστά ελαφρώς κατώτερα των αντίστοιχων της τροποποιημένης αλλά μη-ενεργοποιημένης μορφής. Για τον λόγο αυτό, η μελέτη της εν λόγω μορφής δεν προχώρησε στους επόμενους πειραματικούς κύκλους. Ένας ακόμη λόγος που απορρίφθηκε η μορφή αυτή του ζεολίθου, είναι το επιπρόσθετο κόστος ενεργοποίησής του. Ταυτόχρονα, τα επίπεδα της επιτυχούς τροποποίησης κάθε ορυκτού επικυρώθηκαν με μέτρηση του εναπομείναντος TOC του διαλύματος τροποποίησης σε κάθε τιμή του pH (Πίνακας 6.1.). Πράγματι, όπως προκύπτει από τα στοιχεία των σχετικών μετρήσεων, υψηλότερα ποσοστά τροποποίησης, δηλαδή δέσμευσης TOC από τα ορυκτά, συνδέονται με χαμηλότερα επίπεδα ανίχνευσης TOC στο αντίστοιχο διάλυμα.



Διάγραμμα 6.1. Ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ανιόντων συναρτήσει του pH τροποποίησης των ορυκτών με την ένωση HDTMA-Br

Παράλληλη μελέτη της μεταβολής των τιμών του δυναμικού ζ συναρτήσει του pH τροποποίησης διεξήχθη επίσης για όλα τα εξεταζόμενα φυσικά ορυκτά, με σκοπό την επικύρωση της ορθότητας των προαναφερόμενων τιμών pH που προέκυψαν μέσω μέτρησης των χρωμικών ανιόντων, ανά

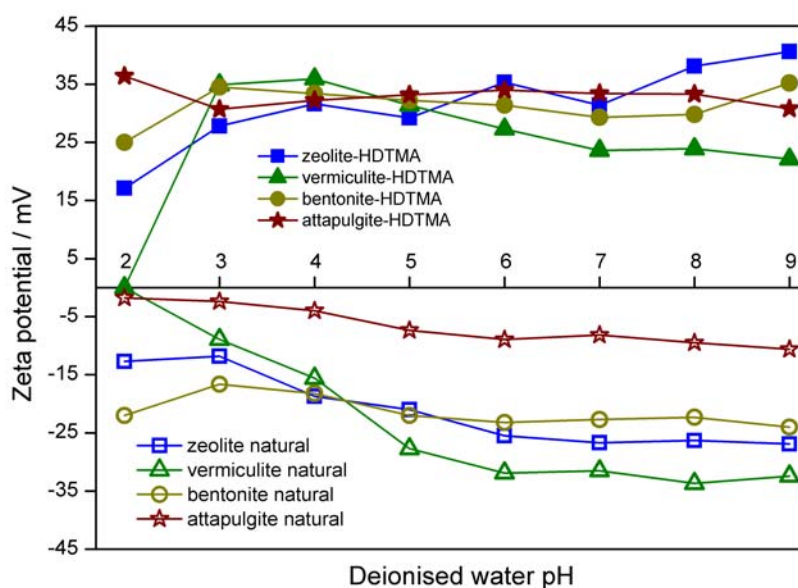
περίπτωση. Τελικά, οι προκύπτουσες μετρήσεις του δυναμικού ζ για το κάθε ορυκτό, αποκάλυψαν ότι στα άνω τιμές pH αντιστοιχούν και μέγιστες τιμές του δυναμικού (Διάγραμμα 6.2.), όλες εκ των οποίων έλαβαν τιμές μεγαλύτερες των 35 mV. Συνοψίζοντας, σημειώθηκε πλήρη αντιστοιχία μεταξύ των τιμών pH όπου παρατηρήθηκε μεγιστοποίηση τόσο της ικανότητας προσρόφησης χρωμικών όσο και των τιμών του δυναμικού ζ, για το κάθε ορυκτό. Συμπερασματικά, οι προκύπτουσες τιμές του pH θεωρούνται και οι βέλτιστες της διεργασίας τροποποίησης.



Διάγραμμα 6.2. Μέτρηση του δυναμικού ζ (zeta potential) των τροποποιημένων ορυκτών συναρτήσει του pH τροποποίησής τους σε διάλυμα υπερκάρου ύδατος

Στη συνέχεια, διεξήχθη εκ νέου μελέτη του δυναμικού ζ σε διάλυμα υπερκάρου ύδατος συναρτήσει του pH για κάθε ορυκτό τόσο στη φυσική όσο και στην τροποποιημένη του μορφή, η οποία προετοιμάστηκε στη βέλτιστη αντίστοιχη τιμή του pH, όπως περιγράφηκε παραπάνω. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6.3., όλα τα εξεταζόμενα φυσικά ορυκτά έδειξαν αρνητικές τιμές του δυναμικού ζ, οι οποίες αποδίδονται στο αρνητικό φορτίο της επιφάνειάς τους σε όλη την κλίμακα των εξεταζόμενων τιμών του πε-χά, ήτοι pH=2-9. Αντιθέτως, τα τροποποιημένα ορυκτά επέδειξαν θετικές τιμές του δυναμικού ζ, οι οποίες επικυρώνουν την επιτυχία του σταδίου τροποποίησης. Η θετικά πλέον φορτισμένη επιφάνεια του κάθε ορυκτού, έπειτα από το πέρας της διαδικασίας τροποποίησης, τους προσδίδει την ικανότητα της προσρόφησης ανιονικών ειδών μετάλλων, όπως τα χρωμικά Cr(VI). Ο κύριος μηχανισμός της παρούσας διεργασίας περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 2.8.2. Παρόμοια ευρήματα του δυναμικού ζ καθώς και συσχέτισή τους ως προς την ερμηνεία του μηχανισμού που λαμβάνει χώρα, παρουσιάζονται στην περίπτωση του τροποποιημένου ζεόλιθου [132] αλλά και του τροποποιημένου μπεντονίτη με χρήση οργανικών ουσιών [195,418]. Έχει προταθεί επίσης για την περίπτωση του τροποποιημένου βερμικουλίτη, ότι οι μεταβολές των τιμών του δυναμικού ζ συναρτήσει του pH υποδηλώνουν ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του Cr(VI) και των θετικά φορτισμένων θέσεων της επιφάνειας του ορυκτού [195,419]. Μία σημαντική παρατήρηση για την περίπτωση του βερμικουλίτη, αποτελεί η εμφάνιση ισοηλεκτρικού σημείου για pH=2,

τόσο για τη φυσική όσο και για την τροποποιημένη μορφή του. Συμπερασματικά, το ισοηλεκτρικό σημείο δεν μεταβλήθηκε έπειτα από τη διαδικασία της τροποποίησης. Παρόμοια ένδειξη σημειώθηκε και από τους Duman and Tunç (2008), κατά τη μελέτη του δυναμικού ζ του φυσικού βερμικουλίτη [420]. Μία επιπλέον σημαντική παρατήρηση εκ του διαγράμματος 6.3., είναι το ότι οι τιμές του δυναμικού ζ των τροποποιημένων μορφών των ορυκτών υπερέρχουν κατά απόλυτη τιμή σε σύγκριση με τις αντίστοιχες των φυσικών, σε όλη την εξεταζόμενη κλίμακα του pH. Λόγω της ένδειξης αυτής, τα τροποποιημένα ορυκτά αναμένεται να παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα σε αυτήν την κλίμακα του pH. Επιπρόσθετα, όπως προκύπτει από το Σχήμα 6.3., η τιμή του δυναμικού ζ μεγιστοποιείται σε διαφορετικά pH για το κάθε ορυκτό, ήτοι σε pH=4 για τον βερμικουλίτη, σε pH=9 για τον ζεόλιθο και τον μπεντονίτη, και σε pH=2 για τον ατταπουλγίτη.



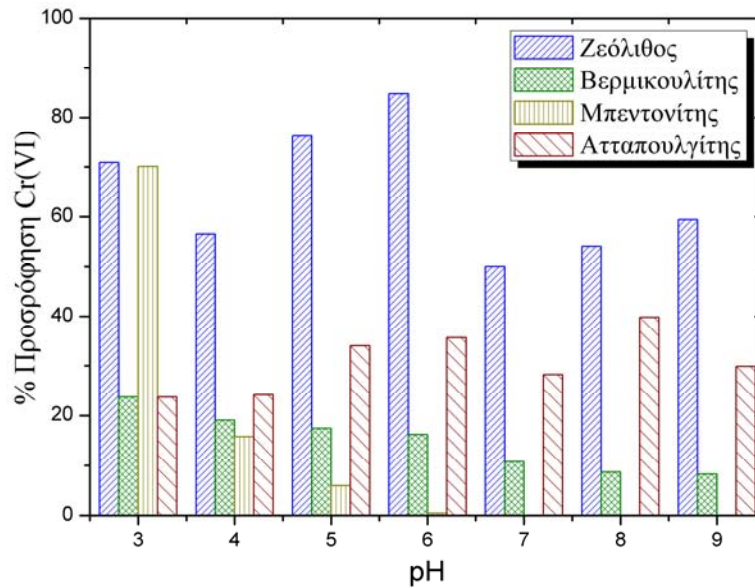
Διάγραμμα 6.3. Μέτρηση του δυναμικού ζ (zeta potential) των φυσικών, και των τροποποιημένων ορυκτών στο pH βέλτιστης τροποποίησής τους, συναρτήσει του pH του διαλύματος υπερκάθαρου ύδατος

Τέλος, στο Διάγραμμα 6.5. παρουσιάζεται συγκριτική απεικόνιση, με τη μορφή στηλών, της ικανότητας προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων από το κάθε ορυκτό σε συνθήκες ισορροπίας συναρτήσει των τιμών του pH τροποποίησης, σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1.

Στοιχεία μελέτης δέσμευσης Cr(VI) από τα τροποποιημένα ορυκτά συναρτήσει του pH (δόση ορυκτού: 5 g L^{-1} , $C_{0(\text{HDTMA-Br})} = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{0(\text{Cr}^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $t=24\text{h}$)

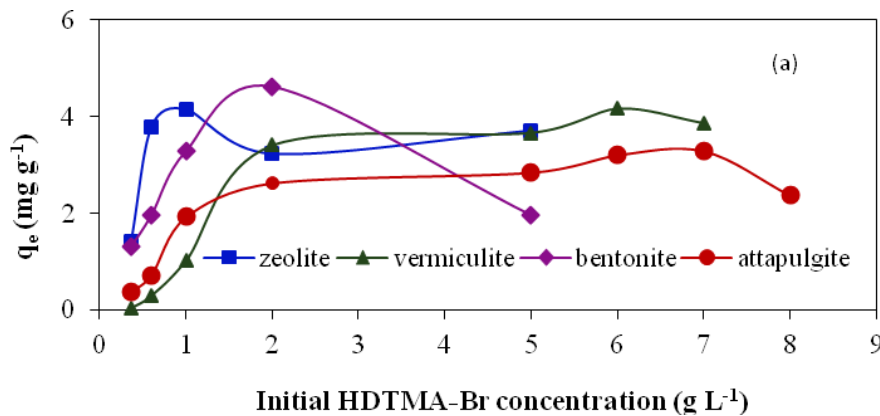
ρΗ	Απομάκρυνση Cr(VI) (%)	$q_e \text{ Cr(VI)} (\text{mg g}^{-1})$	ΤΟC (mg L^{-1})
Ζεόλιθος			
3	70.9	3.46	505.8
4	56.55	2.76	512.9
5	76.23	3.72	410.5
6	84.84	4.14	158.8
7	50	2.44	561.2
8	54.1	2.64	391.7
9	59.43	2.9	359.2
Βερμικουλίτης			
3	23.65	1.14	346.1
4	19.08	0.92	478.6
5	17.43	0.84	560.2
6	16.18	0.78	578.6
7	10.79	0.52	585.3
8	8.71	0.42	597.6
9	8.29	0.4	598.9
Μπεντονίτης			
3	70.08	3.28	415.2
4	15.81	0.74	550.5
5	5.98	0.28	598.3
6	0.43	0.02	599.4
7	0	0	600
8	0	0	600
9	0	0	600
Ατταπουλίτης			
3	23.65	1.14	502.8
4	24.07	1.16	502.1
5	34.02	1.64	497.6
6	35.68	1.72	485.1
7	28.22	1.36	501.3
8	39.83	1.92	446.8
9	29.87	1.44	500.6
Περλίτης			
3	2.08	0.1	598.7
4	0	0	600
5	0	0	600
6	0	0	600
7	0	0	600
8	2.91	0.14	597.9
9	2.08	0.1	598.7
Ζεόλιθος-Na			
3	74.36	3.48	447.1
5	76.06	3.56	446.1
6	61.96	2.9	508.5
9	72.64	3.4	456.3



Διάγραμμα 6.4. Συγκριτικό διάγραμμα του ποσοστού προσρόφησης χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα ορυκτά συναρτήσει του pH τροποποίησης

6.2. Μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης HDTMA-Br στην τροποποίηση των φυσικών ορυκτών (Effect of surfactant concentration)

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6.5., με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της οργανικής ένωσης HDTMA-Br, σημειώνεται αύξηση και στην ποσότητα του προσροφούμενου Cr(VI) ($mg\ g^{-1}$) έως ενός συγκεκριμένου σημείου και έπειτα μειώνεται.



Διάγραμμα 6.5. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του HDTMA-Br στην ικανότητα προσρόφησης χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα ορυκτά

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις HDTMA-Br, η απομάκρυνση του Cr(VI) είναι περιορισμένη λόγω της μη επαρκούς ποσότητας HDTMA-Br που προσροφάται από τα ορυκτά [125]. Συνεπώς, σε αυτή την περίπτωση, δεν είναι ικανός ο σχηματισμός μίας πλήρους διμοριακής στοιβάδας (bilayer) από τα οργανικά μόρια του HDTMA-Br στην εξωτερική επιφάνεια των ορυκτών [130]. Η οριακή συγκέντρωση της επιφανειοδραστικής ουσίας έτσι ώστε να αρχίσει ο σχηματισμός της διπλοστοιβάδας, είναι περίπου 1 mM [140], η οποία αποτελεί την κρίσιμη συγκέντρωση σχηματισμού των

μικυλίων (critical micelle concentration-CMC). Στην παρούσα εργασία, η κρίσιμη αυτή συγκέντρωση, ήταν η ελάχιστη που χρησιμοποιήθηκε. Η κατάλληλη συγκέντρωση της οργανικής ένωσης, προκειμένου να επιτευχθεί η βέλτιστη ικανότητα απομάκρυνσης χρωμικών Cr(VI), βρέθηκε να διαφέρει για τα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά, γεγονός που αποδίδεται στη διαφορετική εξωτερική εναλλακτική ικανότητα κατιόντων (external cation exchange capacity-ECEC) που παρουσιάζουν [130]. Αύξηση της συγκέντρωσης του HDTMA-Br πέραν της αντίστοιχης που αποφέρει βέλτιστη προσρόφηση χρωμικών, οδηγεί σε μείωση της δέσμευσης αυτών. Ο λόγος αυτού του φαινομένου, σχετίζεται με την παρουσία χαλαρών δεσμών μεταξύ ορυκτού και περίσσειας HDTMA-Br και την ανταγωνιστικότητα που αναπτύσσεται μεταξύ HDTMA-Br και Cr(VI), κατά της διαδικασίας ιοντοεναλλαγής τους στα ορυκτά [125]. Αναφέρεται επίσης, ότι η υψηλή συγκέντρωση οργανικής ουσίας μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό συσσωματώματος οργανικών μορίων στο ορυκτό, τα οποία ενδέχεται να απομακρυνθούν με ευκολία ακόμα και κατά τη διάρκεια ξέπλυσής τους με απιονισμένο ύδωρ [130]. Τελικά, οι αρχικές συγκεντρώσεις HDTMA-Br σύμφωνα με τις οποίες προέκυψαν οι υψηλότερες απομακρύνσεις Cr(VI) από τα εξεταζόμενα ορυκτά στα αντίστοιχα υδατικά τους διαλύματα, ήταν 1 g L^{-1} για τον ζεόλιθο, 6 g L^{-1} για τον βερμικουλίτη, 2 g L^{-1} για τον μπεντονίτη και 7 g L^{-1} για τον ατταπουλίτη. Επίσης, πραγματοποιήθηκε μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) όλων των διαλυμάτων, με σκοπό τον υπολογισμό της συγκέντρωσής του που δεσμεύεται από το κάθε ορυκτό, ανά περίπτωση. Στον πίνακα 6.2., αναγράφονται όλα τα πειραματικά δεδομένα δέσμευσης των χρωμικών ανιόντων από τα υπό εξέταση ορυκτά, συναρτήσει των διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων του HDTMA-Br.

Πίνακας 6.2.

Στοιχεία μελέτης δέσμευσης Cr(VI) από τα τροποποιημένα ορυκτά συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης HDTMA-Br (δόση ορυκτού: 5 g L^{-1} , $C_{0(\text{Cr}^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $t=24\text{h}$)

pH	Αρχική συγκέντρωση HDTMA-Br (mg L^{-1})	Απομάκρυνση Cr(VI) (%)	q_e Cr(VI) (mg g^{-1})	TOC (mg L^{-1})	Αρχική συγκέντρωση TOC (mg L^{-1})
Ζεόλιθος					
6	360	29.91	1.4	105.3	218.73
6	600	79.74	3.78	98.6	360
6	1000	84.83	4.14	158.8	600
6	2000	65.98	3.22	965.1	1200
6	5000	78.68	3.7	2250.1	3000
Βερμικουλίτης					
3	360	0.85	0.04	216.73	218.73
3	600	6.38	0.3	300.2	360
3	1000	23.65	1.02	581.2	600
3	2000	72.34	3.4	958.1	1200
3	5000	77.87	3.66	2216	3000
3	6000	86.30	4.16	2815	3600
3	7000	80.08	3.86	3442	4200
Μπεντονίτης					
3	360	27.77	1.3	174	218.73
3	600	41.35	1.96	144	360

3	1000	70.08	3.28	420	600
3	2000	94.67	4.62	311.9	1200
3	5000	43.03	1.96	1390	3000
Ατταπουλγίτης					
8	360	8.12	0.38	201.2	218.73
8	600	15.19	0.72	298.2	360
8	1000	39.83	1.92	495.3	600
8	2000	53.68	2.62	836	1200
8	5000	61.06	2.84	2415	3000
8	6000	68.08	3.2	3098	3600
8	7000	69.19	3.28	3698	4200
8	8000	49.78	2.36	4215	4800

6.3. Μελέτη της κινητικής της διεργασίας τροποποίησης των φυσικών ορυκτών (Modification kinetic studies)

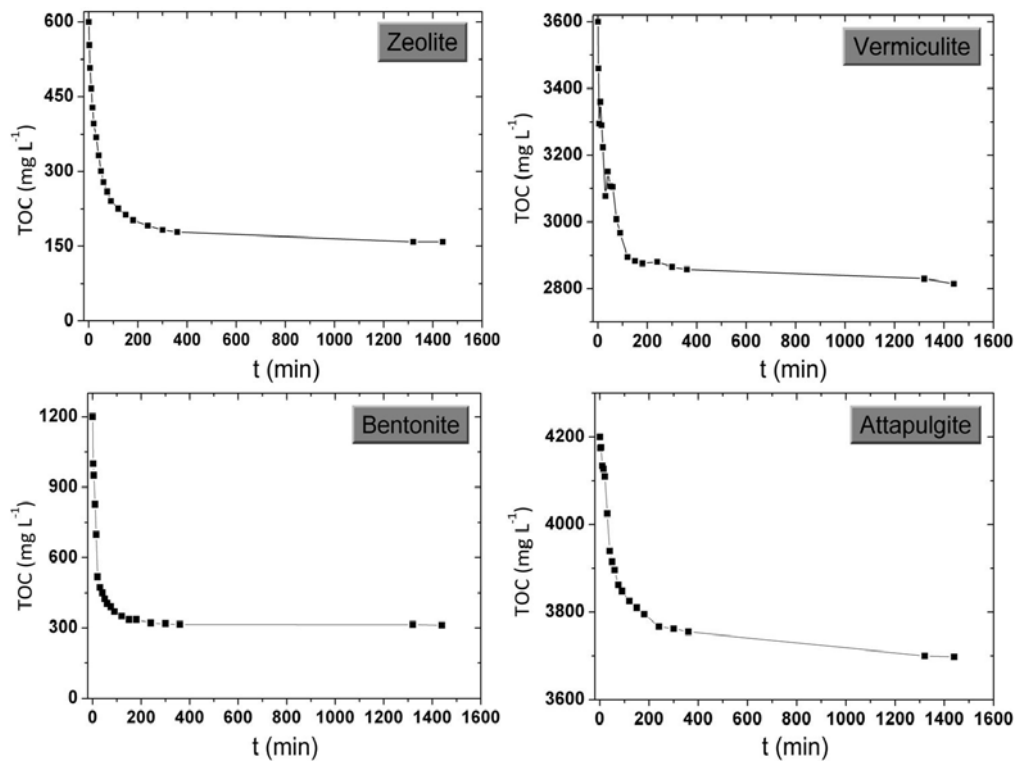
Η μελέτη της κινητικής της διεργασίας τροποποίησης των τεσσάρων υπό εξέταση ορυκτών, πραγματοποιήθηκε μέσω μέτρησης του ολικού οργανικού άνθρακα (total organic carbon-TOC) στο διάλυμα τροποποίησης των εξεταζόμενων ορυκτών σε συνάρτηση με το χρόνο. Σημειώνεται, ότι το pH και η αρχική συγκέντρωση του HDTMA-Br για το κάθε ορυκτό είναι διαφορετικές και η αρχική τους ρύθμιση πραγματοποιείται σύμφωνα με τις βέλτιστες συνθήκες που προέκυψαν από τους πρώτους δύο πειραματικούς κύκλους. Στον πίνακα 6.3., συμπεριλαμβάνονται τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα από τη διεξαγωγή των εν λόγω κινητικών.

Πίνακας 6.3.

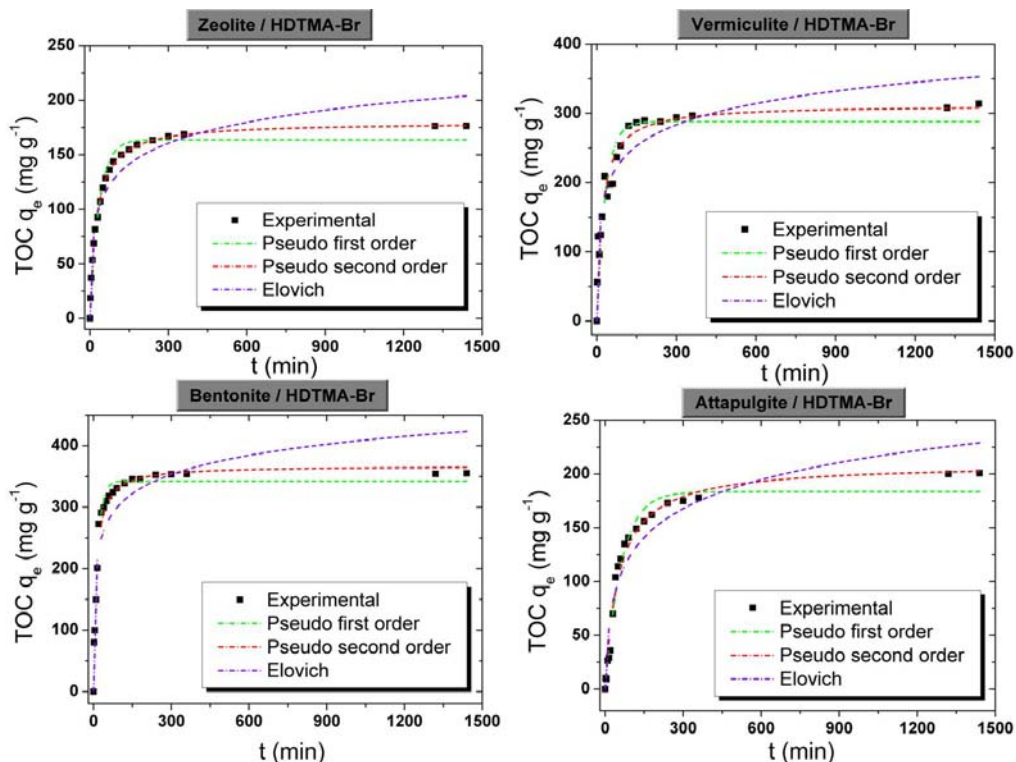
Στοιχεία μελέτης κινητικής δέσμευσης της οργανικής ένωσης HDTMA-Br από τα φυσικά ορυκτά συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης HDTMA-Br (δόση ορυκτού: 5 g L^{-1})

Χρόνος (min)	Ζεόλιθος TOC (mg L^{-1})	Βερμικουλίτης TOC (mg L^{-1})	Μπεντονίτης TOC (mg L^{-1})	Ατταπουλγίτης TOC (mg L^{-1})
0	600	3600	1200	4200
2	553.4	3460	1000	4175
5	507.5	3295	950	4177
10	466.3	3360	826	4134
15	428.3	3290	698	4127
20	396.2	3224	518	4110
30	368.8	3078	413.5	4025
40	332.1	3151	369	3876
50	300.7	3107	359	3880
60	278.9	3105	348	3866
75	259.7	3009	341.6	3813
90	240.6	2967	340.7	3798
120	225.3	2895	337.3	3785
150	213.2	2883	336.2	3780
180	202.4	2876	336	3773
240	191.7	2880	331.4	3763
300	182.6	2865	329.3	3755
360	178.1	2858	319.5	3746
1320	159	2830	314.7	3700
1440	158.8	2815	311.9	3698

Από τα διαγράμματα 6.6. και 6.7. που ακολουθούν σύμφωνα με τα δεδομένα του πίνακα 6.3., παρατηρείται ότι με την πάροδο του χρόνου η συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) μειώνεται μέχρι τη στιγμή που επέρχεται ισορροπία στο σύστημα. Ειδικότερα, διακρίνονται οι εξής περιοχές: 1) μία ταχεία αύξηση της προσρόφησης της επιφανειοδραστικής ουσίας ($t \approx 0-80$ min), όπου επιτυγχάνεται περίπου το 80% της ισορροπίας, 2) ένα μεταβατικό στάδιο, κατά το οποίο η προσρόφηση γίνεται πιο σταδιακή και ο ρυθμός της μειώνεται και 3) μία περιοχή η οποία χαρακτηρίζεται ως πλατό ισορροπίας, όπου η προσρόφηση παραμένει σχεδόν σταθερή. Η ταχεία αύξηση προσρόφησης του πρώτου σταδίου, οφείλεται στην υψηλή διαθεσιμότητα των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του ορυκτού. Ο συνολικός χρόνος (t_{eq}) που απαιτείται για την προσέγγιση της ισορροπίας στο σύστημα τροποποίησης του κάθε ορυκτού, κυμαίνεται περίπου στα 300 λεπτά, ήτοι στις 5 ώρες. Η σύγκριση των ικανοτήτων προσρόφησης q_e των τεσσάρων ορυκτών δεν κρίνεται ως εύστοχη διαδικασία, για τον λόγο ότι οι αρχικές διαθέσιμες συγκεντρώσεις του TOC στην υγρή φάση διαφέρουν σημαντικά και αντιστοιχούν σε εκείνες με τις οποίες επιτυγχάνεται η βέλτιστη τροποποίηση του κάθε ορυκτού (Παράγραφος 6.2.). Αντίθετα, οι συντελεστές του ρυθμού προσρόφησης (k_2) της δεύτερης τάξης, για τα τέσσερα ορυκτά, ακολουθούν τη σειρά: k_2 μπεντονίτη > k_2 ζεόλιθου > k_2 βερμικουλίτη > k_2 ατταπουλγίτη. Η παρούσα διάταξη υποδεικνύει ότι η προσρόφηση είναι γρηγορότερη για τον μπεντονίτη, σε σχέση με τα υπόλοιπα τρία ορυκτά. Στον πίνακα 6.4. παρουσιάζονται συνοπτικά οι σταθερές και οι συντελεστές του R^2 που προέκυψαν από την εξέταση των τριών μοντέλων (του μοντέλου της ψευδο-πρώτης τάξης, του μοντέλου της ψευδο-δεύτερης τάξης και του μοντέλου Elovich) κινητικής. Από τη σύγκριση των συντελεστών R^2 του κάθε μοντέλου, προκύπτει ότι η εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης περιγράφει πιο ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα (Διάγραμμα 6.7.), καθώς το αντίστοιχο R^2 είναι πιο υψηλό σε σχέση με τα άλλα δύο μοντέλα και πιο κοντά στη μονάδα. Το γεγονός αυτό, υποδεικνύει ότι συμμετέχουν ταυτόχρονα φυσικές και χημικές διεργασίες ρόφησης [49,421]. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, το μοντέλο της δεύτερης τάξης φαίνεται να μπορεί να περιγράψει με μεγαλύτερη ακρίβεια φαινόμενα ρόφησης κατιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών (cationic surfactants) [422,423].



Διάγραμμα 6.6. Μελέτη της κινητικής της διεργασίας τροποποίησης των φυσικών ορυκτών ζεόλιθου, βερμικουλίτη, μεντονίτη και ατταπουλγίτη με την οργανική ένωση HDTMA-Br



Διάγραμμα 6.7. Συγκριτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της κινητικής προσρόφησης της οργανικής ένωσης HDTMA-Br, μέσω του προσροφούμενου ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στα φυσικά ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μεντονίτη και ατταπουλγίτη), στην υγρή φάση ($C_{\theta(HDTMA)}$ και pH βέλτιστα για κάθε ορυκτό, δόση ορυκτού=5g/L) με τα μοντέλα της πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich

Πίνακας 6.4.

Παράμετροι μη γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση του TOC στα εξεταζόμενα φυσικά ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), στην υγρή φάση (συγκέντρωση ορυκτού = 5 g/L)

Μοντέλο Κινητικής/ Παράμετροι	Ορυκτό			
	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης	Ατταπουλγίτης
Πειραματικά στοιχεία				
t_{eq} (min)	300	300	300	300
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	176.48	314	355.24	200.8
Πρώτης τάξης				
$q_{e,mod}$ (mg g ⁻¹)	163.68	288.15	342.37	183.55
k_1 (min ⁻¹)	0.0288	0.0311	0.0635	0.0163
R^2	0.9741	0.8974	0.9788	0.9778
Δεύτερης τάξης				
$q_{e,mod}$ (mg g ⁻¹)	179.9568	312.3259	367.3903	209.8592
h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	7.12	15.02	35.36	4.08
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	2.2×10^{-4}	1.54×10^{-4}	2.62×10^{-4}	9.28×10^{-5}
R^2	0.9974	0.9461	0.9826	0.9812
Elovich				
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	30.6534	88.9754	396.6733	9.2103
β' (g mg ⁻¹)	0.03617	0.0225	0.0223	0.0254
R^2	0.9356	0.9220	0.8530	0.9211

6.4. Μελέτη της επίδρασης του pH στη διεργασία απομάκρυνσης χρωμικών Cr(VI) (Effect of pH)

Στην παρούσα παράγραφο, μελετάται η επίδραση του pH κατά την διαδικασία προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου σε υδατικά διαλύματα, με χρήση των εξεταζόμενων φυσικών ορυκτών, έπειτα από βελτιστοποίηση των παραμέτρων τροποποίησή τους (6.1.-6.3.). Όπως αναφέρθηκε εκτενώς και στο Κεφ. 1, στα υδατικά συστήματα το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) απαντάται ως ανιόν και εμφανίζεται κυρίως με τη μορφή χρωμικών (όξινα χρωμικά HCrO_4^{2-} ή CrO_4^{2-}) και διχρωμικών ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Ο σχηματισμός της κάθε ανιονικής μορφής του χρωμίου αποτελεί συνάρτηση της συγκέντρωσής του και του pH του αντίστοιχου διαλύματος. Σε κάθε περίπτωση, οι μορφές του εξασθενούς χρωμίου παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα από τις αντίστοιχες του τρισθενούς. Επίσης, μία επιπλέον μορφή του εξασθενούς χρωμίου αποτελεί το διπρωτικό χρωμικό οξύ (H_2CrO_4), όπου εμφανίζεται σε υδατικό περιβάλλον σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ τα διχρωμικά ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) κυριαρχούν σε συγκεντρώσεις υψηλότερες των 1000 mgL⁻¹ [9,125].

Η προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα ορυκτά, εμφανίζει ισχυρή εξάρτηση με το pH του αντίστοιχου διαλύματος. Όπως φαίνεται και στα διαγράμματα 6.8. και 6.9., τα οποία εξήχθησαν από τα στοιχεία του πίνακα 6.5., σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις,

το pH του διαλύματος όπου παρατηρείται μεγιστοποίηση της προσρόφησης των χρωμικών, είναι ίσο με 4 (pH=4). Μία ενδεχόμενη αύξηση του pH οδηγεί σε μείωση της ικανότητας προσρόφησης των ορυκτών, με την ελάχιστη προσρόφηση να λαμβάνει μέρος όταν το pH γίνεται ίσο με 9 (pH=9). Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, οι υψηλές αποδόσεις των ορυκτών σε pH=3-4, αποδίδονται στη μονοσθενή βαθμίδα των χρωμικών (HCrO_4^{2-}), η οποία κυριαρχεί σε παρόμοιες περιπτώσεις όπου η συγκέντρωσή τους είναι μικρότερη από 500 mg L^{-1} [125,132]. Ειδικότερα, στη συγκεκριμένη περιοχή των τιμών του pH, απαιτείται μόνο μία εναλλάξιμη ενεργή θέση έτσι ώστε να λάβει μέρος η προσρόφηση κάθε ιόντος χρωμικών. Καθώς το pH υψωθεί πέραν της τιμής 6, πλέον απαιτούνται δύο εναλλάξιμες θέσεις για ολοκλήρωση της προσρόφησης ενός ιόντος χρωμικών, διότι τότε αυτά βρίσκονται στη δισθενή τους βαθμίδα, ήτοι CrO_4^{2-} ή $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [125]. Οι προτεινόμενες αντιδράσεις σύμφωνα με τις οποίες πραγματοποιείται η διαδικασία της προσρόφησης των χρωμικών σε κάθε μία από τις προαναφερόμενες περιπτώσεις, παρουσιάζονται στις ακόλουθες εξισώσεις 6.1.-6.3. [132]:



Πίνακας 6.5.

Στοιχεία μελέτης της επίδρασης του pH στην προσροφητική ικανότητα των χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά (δόση ορυκτού = 10 g L^{-1} , $t = 24h$)

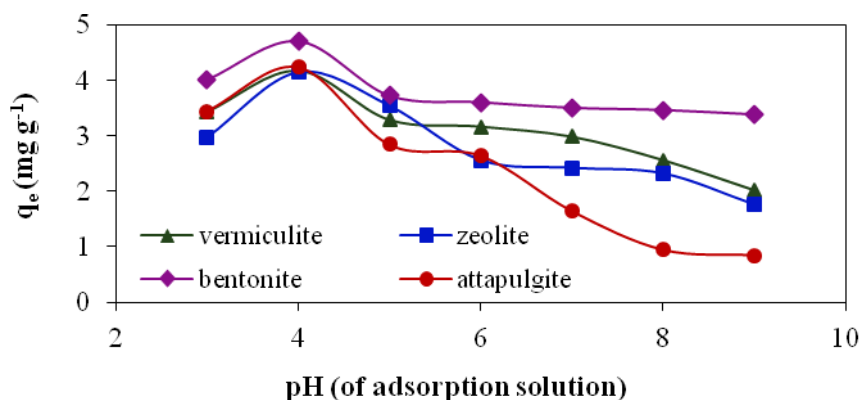
pH	Ζεόλιθος		Βερμικουλίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$
3	62.45	2.96	72.15	3.42
4	84.84	4.14	86.31	4.16
5	74.68	3.54	69.20	3.28
6	54.01	2.56	66.67	3.16
7	51.06	2.42	62.87	2.98
8	48.95	2.32	54.01	2.56
9	37.13	1.76	42.61	2.02
pH	Μπεντονίτης		Ατταπουλγίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$
3	83.33	4	71.66	3.44
4	96.31	4.7	89.45	4.24
5	77.5	3.72	59.17	2.84
6	75	3.6	55	2.64
7	72.92	3.5	34.17	1.64
8	72.08	3.46	19.58	0.94
9	70.42	3.38	17.5	0.84

Ένας επιπλέον λόγος, σύμφωνα με τον οποίον δικαιολογείται η περιορισμένη προσρόφηση των χρωμικών CrO_4^{2-} σε τιμές του pH μεγαλύτερες του 8, θεωρείται η ανταγωνιστικότητα που αναπτύσσεται

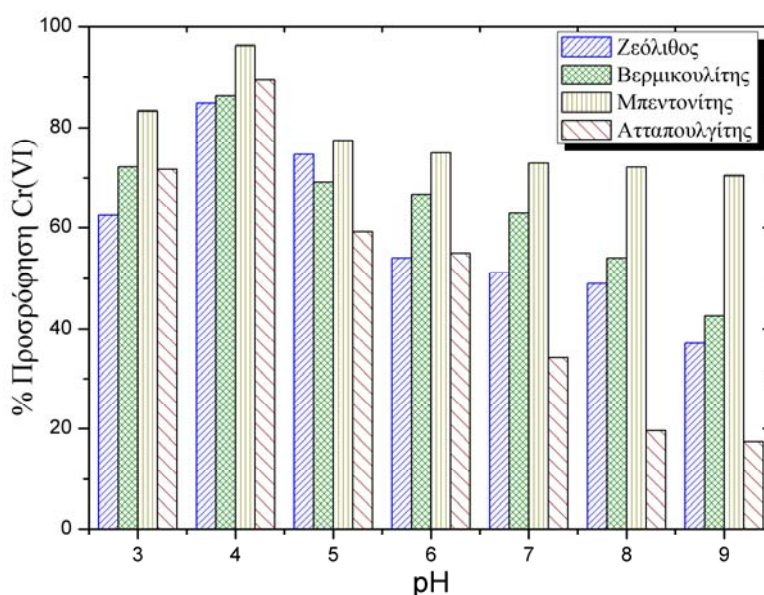
μεταξύ των χρωμικών ανιόντων και των υδροξειδίων, καθώς και ο επικείμενος σχηματισμός υδρόξυ-συμπλόκων του χρωμίου. Σημειώνεται, ότι το εν λόγω φαινόμενο γίνεται εντονότερο κατά την περαιτέρω αύξηση του pH [125,153]. Όλοι οι προαναφερόμενοι λόγοι, επεξηγούν τους λόγους για τους οποίους το pH=4 αντιστοιχεί στη βέλτιστη προσρόφηση των χρωμικών, παρά το γεγονός ότι η μέτρηση του δυναμικού ζ (Διάγραμμα 6.3.) δεν συμφωνεί απόλυτα, τουλάχιστον στην περίπτωση του ζεόλιθου και του ατταπουλγίτη.

Στον πίνακα 6.5., παρέχονται τόσο τα ποσοστά προσρόφησης όσο και οι αντίστοιχες ικανότητες προσρόφησης q_e για το κάθε ορυκτό, συναρτήσει του pH. Παρατηρείται λοιπόν ότι στο βέλτιστο pH=4, ο μπεντονίτης παρουσιάζει συγκριτικά τα ανώτερα επίπεδα και στα δύο μεγέθη. Αν και δεν διατηρείται κάποια σταθερή και εμφανώς διακριτή διάταξη της απόδοσης των ορυκτών σε όλη την κλίμακα του pH, ωστόσο, σε γενικές γραμμές θα μπορούσε να θεωρηθεί η ακόλουθη:

Μπεντονίτης > Βερμικουλίτης > Ζεόλιθος > Ατταπουλγίτης



Διάγραμμα 6.8. Επίδραση του pH στην προσρόφηση των χρωμικών



Διάγραμμα 6.9. Συγκριτική ανάλυση της επίδρασης του pH στο ποσοστό προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά

6.5. Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του ορυκτού στην προσρόφηση των χρωμικών (Effect of mineral dosage)

Στην παρούσα παράγραφο, περιλαμβάνεται η μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των τροποποιημένων ορυκτών στην αντίστοιχη υγρή φάση (διάλυμα), σχετικά με τη δέσμευση των χρωμικών ανιόντων. Το pH της διεργασίας αυτής, ρυθμίστηκε στην βέλτιστη τιμή (pH=4) που προέκυψε από τον πειραματικό κύκλο 6.4. Στον πίνακα 6.6., αναφέρονται τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα της εν λόγω διαδικασίας.

Πίνακας 6.6.

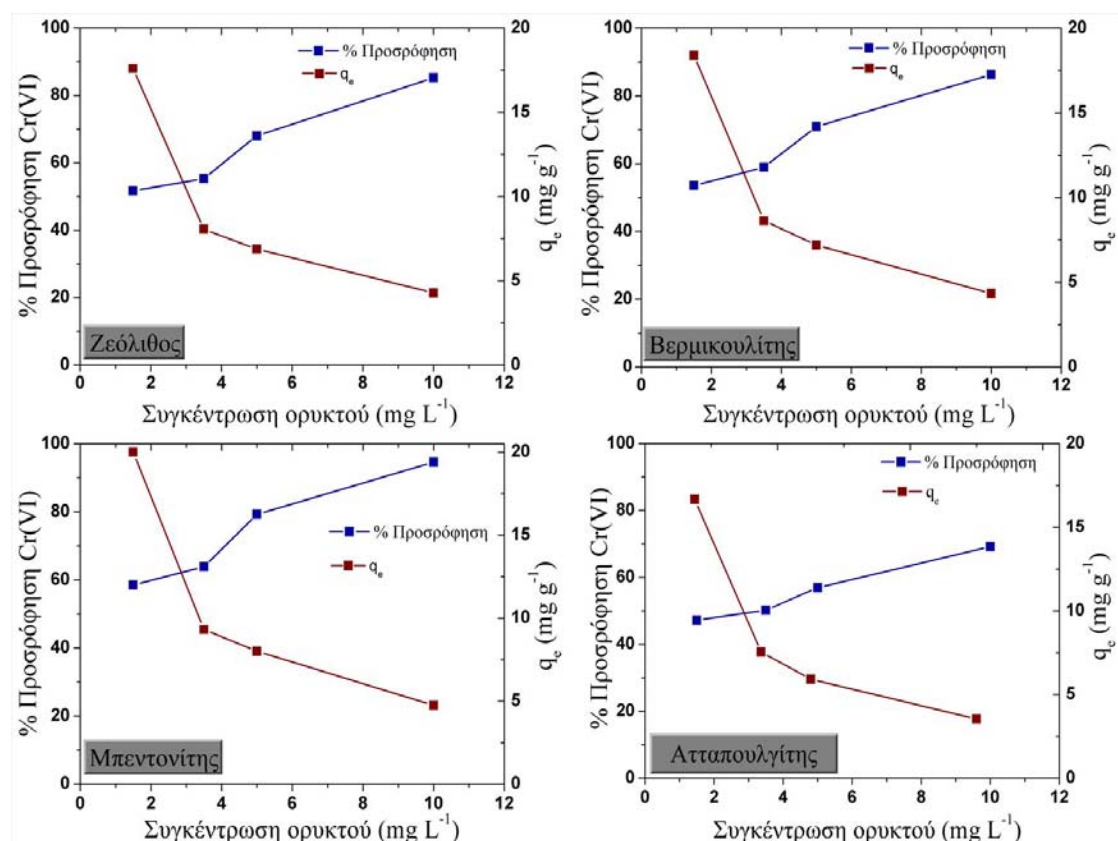
Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των τροποποιημένων ορυκτών στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων (pH=4, $C_{0(Cr^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 24 \text{ h}$)

Συγκέντρωση ορυκτού (g L^{-1})	Ζεόλιθος		Βερμικουλίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$
1.5	51.64	17.6	53.53	18.4
3.5	55.33	8.06	58.92	8.63
5	68.03	6.88	70.95	7.2
10	85.25	4.28	86.31	4.34
Συγκέντρωση ορυκτού (g L^{-1})	Μπεντονίτης		Ατταπουλίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$
1.5	58.51	20	47.26	16.67
3.5	63.9	9.31	50.21	7.54
5	79.25	8	56.96	5.92
10	94.61	4.74	69.2	3.54

Στο διάγραμμα 6.10. απεικονίζεται η επίδραση της συγκέντρωσης των τροποποιημένων ορυκτών στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων Cr(VI). Ειδικότερα, το κάθε ένα συνδυαστικό διάγραμμα περιλαμβάνει δύο κάθετους άξονες, όπου ο πρώτος σχετίζεται με το ποσοστό της προσρόφησης των χρωμικών και ο δεύτερος με την ικανότητα προσρόφησης q_e των ορυκτών ως προς τα χρωμικά. Η αύξηση της συγκέντρωσης των ορυκτών, επιφέρει επίσης αύξηση στο ποσοστό προσρόφησης των χρωμικών Cr(VI), λόγω της δημιουργίας νέων διαθέσιμων εναλλάξιμων ενεργών θέσεων. Αντίθετα, η ανά μονάδα μάζας συγκέντρωση των χρωμικών στη στερεά φάση (mg g^{-1}) υπόκειται σε μείωση. Το εν λόγω φαινόμενο λαμβάνει χώρα, καθότι η αύξηση της διαθεσιμότητας των θέσεων προσρόφησης στο ίδιο όγκο υγρής φάσης, οδηγεί σε αδυναμία εκμετάλλευσης της συνολικής προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών. Οι κύριοι λόγοι σύμφωνα με τους οποίους δύναται να ερμηνευτεί το φαινόμενο αυτό, είναι οι εξής [316,424]:

1^{ov}) η ανεπάρκεια κορεσμού των θέσεων προσρόφησης από τη δεδομένη συγκέντρωση μετάλλου και συνεπακόλουθα η μείωση του αριθμού των θέσεων ανά μονάδα μάζας οδηγεί συγκριτικά σε μικρότερη προσρόφηση στις υψηλότερες συγκεντρώσεις προσροφητή, και 2^{ov}) η υψηλή συγκέντρωση του προσροφητή οδηγεί σε συσσωμάτωση των σωματιδίων με

αποτέλεσμα τη μείωση της συνολικής επιφάνειας του στερεού και την αύξηση της αντίστασης στη διάχυση των ιόντων.



Διάγραμμα 6.10. Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των τροποποιημένων ορυκτών στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων ($pH = 4$, $C_{0(Cr^{6+})} = 50 mg L^{-1}$, $t = 24h$)

6.6. Μελέτη κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων Cr(VI) με χρήση τροποποιημένων ορυκτών και εφαρμογή εξισώσεων διάχυσης

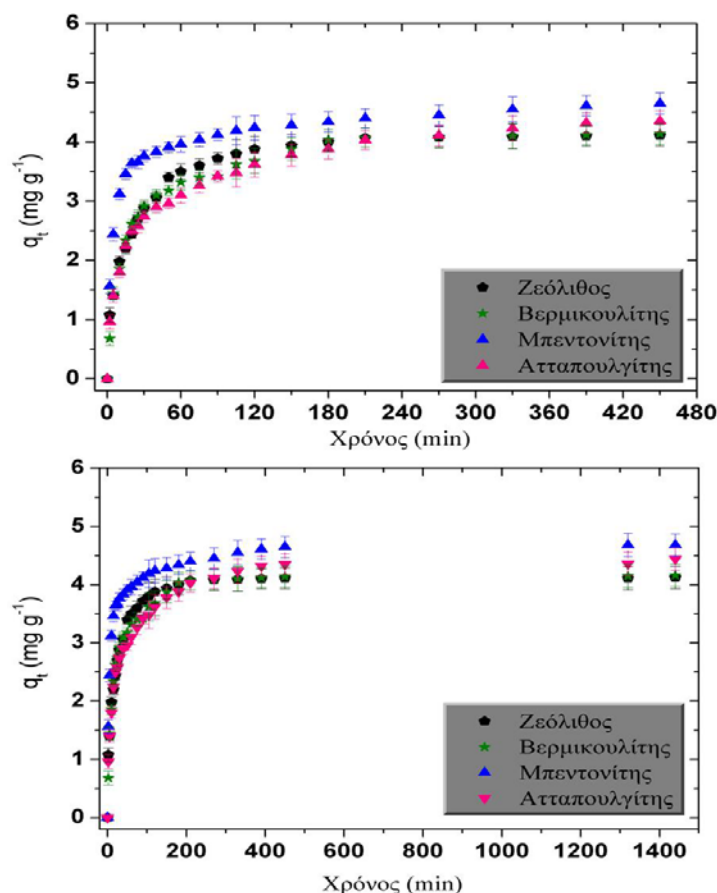
Στόχος της τρέχουσας παραγράφου, είναι η μελέτη και ο προσδιορισμός του μηχανισμού της κινητικής της διεργασίας της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων, από τα εξεταζόμενα τροποποιημένα ορυκτά. Οι συνθήκες της παρούσας διαδικασίας, είναι οι βελτιστοποιημένες από τους προηγούμενους πειραματικούς κύκλους, τόσο στο στάδιο τροποποίησης των ορυκτών όσο και στο αντίστοιχο της προσρόφησης των χρωμικών. Τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από τη διεξαγωγή της κινητικής για τα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά, περιέχονται στον πίνακα 6.7.

Πίνακας 6.7.

Πειραματικά δεδομένα μελέτης της κινητικής προσρόφησης των χρωμικών Cr(VI) με τροποποιημένα ορυκτά (δόση ορυκτού=10 g L⁻¹, pH = 4, C_{0(Cr⁶⁺)} = 50 mg L⁻¹)

Χρόνος (min)	Ζεόλιθος $q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	Βερμικουλίτης $q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	Μπεντονίτης $q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	Ατταπουλγίτης $q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)
0	0	0	0	0
2	1.08	0.68	1.56	0.96
5	1.4	1.44	2.44	1.4
10	1.98	1.86	3.12	1.8
15	2.2	2.34	3.46	2.24
20	2.44	2.62	3.64	2.5
25	2.7	2.74	3.66	2.58
30	2.88	2.92	3.76	2.74
40	3.06	3.1	3.83	2.9
50	3.4	3.18	3.91	2.96
60	3.5	3.32	3.96	3.1
75	3.6	3.4	4.04	3.26
90	3.72	3.42	4.12	3.42
105	3.8	3.62	4.19	3.48
120	3.88	3.68	4.24	3.62
150	3.94	3.88	4.28	3.78
180	4	4.04	4.34	3.88
210	4.07	4.07	4.4	4.03
270	4.08	4.09	4.45	4.11
330	4.09	4.1	4.55	4.23
390	4.1	4.12	4.61	4.32
450	4.11	4.14	4.65	4.35
1320	4.11	4.15	4.68	4.36
1440	4.12	4.16	4.68	4.44

Από τα άνωθι αποτελέσματα, προκύπτει το διάγραμμα 6.11., στο οποίο απεικονίζεται η εξέλιξη της κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών για χρονικό διάστημα 450 και 1440 λεπτών, αντίστοιχα. Όπως παρατηρείται από τα δεδομένα του πίνακα 6.7., κατά το πέρας των 450 λεπτών (7.5 ώρες) η κινητική και για τα τέσσερα ορυκτά έχει ολοκληρωθεί κατά το μεγαλύτερο ποσοστό. Κατά συνέπεια, κρίθηκε αναγκαία η παράθεση και των δύο σχετικών διαγραμμάτων.



Διάγραμμα 6.11. Μελέτη της επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα ορυκτά. Απεικόνιση στα 450 και στα 1440 λεπτά, αντίστοιχα ($C_0=50$ mg/L, $pH=4$, δόση ορυκτού= $10g/L$).

Τα μοντέλα κινητικής που εφαρμόστηκαν στα πειραματικά αποτελέσματα των παρόντων κινητικών, ήταν το ψευδο-πρώτης τάξης (Lagergren), το ψευδο-δεύτερης τάξης και το μοντέλο του Elovich. Οι εξισώσεις αυτών των μοντέλων, οι προϋποθέσεις εφαρμογής τους, καθώς και η αντίστοιχη θεωρία τους, παρατίθενται στην παράγραφο 3.5. Απώτερος σκοπός της μελέτης της κινητικής, είναι η περιγραφή του ρυθμού της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα ορυκτά, καθώς και η επιλογή των βέλτιστων συνθηκών της διεργασίας. Επιπλέον, οι παράμετροι της κινητικής που προκύπτουν (Πίνακας 6.8.), παίζουν καθοριστικό ρόλο στην πρόβλεψη του ρυθμού προσρόφησης και παρέχουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη μοντελοποίηση της διεργασίας.

Στην παρούσα ανάλυση και ταυτοποίηση των πειραματικών δεδομένων, πραγματοποιείται η προσαρμογή των μη γραμμικών εξισώσεων των προαναφερόμενων μοντέλων κινητικής. Η επιλογή αυτή δικαιολογείται, αν λάβουμε υπόψιν ότι με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται καλύτερη εκτίμηση της απόκλισης των πειραματικών δεδομένων με τα αντίστοιχα προβλεπόμενα από την εφαρμογή των μοντέλων. Ειδικά για την περίπτωση του μοντέλου Elovich, η συνθήκη $\alpha\beta't \gg 1$ που απαιτείται ώστε να εξαχθεί η γραμμική της μορφή, δεν ισχύει σε όλες τις περιπτώσεις. Επίσης, σχετικά με το μοντέλο πρώτης τάξης, σημειώνονται σημαντικές διαφορές μεταξύ των εκτιμώμενων τιμών της σταθεράς k_1 από την επίλυση της γραμμικής και της μη γραμμικής μορφής του, ενώ, η

προβλεπόμενη τιμή του q_e από την επίλυση της γραμμικής μορφής συνήθως υποεκτιμά την αντίστοιχη πειραματική [316].

Από το διάγραμμα 6.11., παρατηρείται ότι η προσρόφηση των χρωμικών αυξάνει με την πάροδο του χρόνου επαφής. Κατά τα αρχικά στάδια της διεργασίας ($t=0-10$ min), είναι προφανές ότι η προσρόφηση εξελίσσεται με εξαιρετικά γρήγορο ρυθμό για όλα τα εξεταζόμενα ορυκτά, λόγω της υψηλής διαθεσιμότητας των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην πλέον θετικά φορτισμένη επιφάνειά τους. Στη συνέχεια, ακολουθεί ένα στάδιο ηπιότερου ρυθμού προσρόφησης και τέλος διακρίνεται το τελικό στάδιο κατά το οποίο επέρχεται η ισορροπία. Ο συνολικός χρόνος (t_{eq}) που απαιτείται για την ολοκλήρωση του φαινομένου καθώς και η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης Cr(VI) ($q_{e,exp}$) για το κάθε ορυκτό, σε συνθήκες ισορροπίας, δίδονται στον πίνακα 6.8. Οι χρόνοι στους οποίους η διεργασία κινητικής, για το κάθε εξεταζόμενο ορυκτό, εισέρχεται στο στάδιο ισορροπίας της, ακολουθούν τη σειρά:

- t_{eq} μπεντονίτη \sim t_{eq} ζεόλιθου $<$ t_{eq} βερμικουλίτη $<$ t_{eq} ατταπουλγίτη και αντιστοιχούν σε 150 min για το ζεόλιθο και το μπεντονίτη, σε 180 min για το βερμικουλίτη και 210 min για τον ατταπουλγίτη. Σε αντίστοιχα συμπεράσματα σχετικά με το χρόνο προσέγγισης της ισορροπίας κατά τη διεργασία δέσμευσης χρωμικών ανιόντων από οργανικά τροποποιημένο με HDTMA-Br χαβαζίτη κατέληξαν οι Majdan et al. (2006) [131].

Οι δε πειραματικές τιμές των $q_{e,exp}$ ακολουθούν τη σειρά:

- $q_{e,exp}$ μπεντονίτη $>$ $q_{e,exp}$ ατταπουλγίτη $>$ $q_{e,exp}$ βερμικουλίτη $>$ $q_{e,exp}$ ζεόλιθου.

Στο διάγραμμα 6.12., παρουσιάζεται η προσαρμογή των υφιστάμενων μοντέλων πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich, στα πειραματικά δεδομένα της κινητικής προσρόφησης των χρωμικών Cr(VI) στα τροποποιημένα ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), στην υγρή φάση. Σύμφωνα με τα στοιχεία του πίνακα 6.8., οι πειραματικές τιμές $q_{e,exp}$ παρουσιάζουν μικρότερη απόκλιση με τις προβλεπόμενες $q_{e,mod}$ από το μοντέλο δεύτερης τάξης, έναντι με τις αντίστοιχες προκύπτουσες από το μοντέλο πρώτης τάξης. Το γεγονός αυτό, αποτελεί ένδειξη ότι το παρόν μοντέλο είναι σε θέση να περιγράψει και να ερμηνεύσει πιο ικανοποιητικά το εξεταζόμενο φαινόμενο και θέτει την υπόθεση ότι συμμετέχουν ταυτόχρονα φυσικές και χημικές διεργασίες ρόφησης [49,421,425]. Σε γενικές γραμμές, οι αποκλίσεις μεταξύ των πειραματικών και των θεωρητικών τιμών του q_e , οφείλονται στην παρουσία χρονικής υστέρησης, η οποία ενδέχεται να λαμβάνει χώρα λόγω της αντίστασης κατά τη μεταφορά των ιόντων του μετάλλου από την υγρή στην επιφάνεια της στερεάς φάσης διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος [316,344]. Το σημαντικότερο όμως στοιχείο σχετικά με την πιο αξιόπιστη αξιολόγηση σχετικά με τη βέλτιστη ταύτιση των πειραματικών δεδομένων με ένα από τα υπάρχοντα βιβλιογραφικά μοντέλα κινητικής, αποτελεί η σύγκριση των συντελεστών R^2 που προκύπτουν από αυτά. Παρατηρώντας λοιπόν τους αντίστοιχους

συντελεστές συσχέτισης R^2 των τριών μοντέλων (Πίνακας 6.8.), εξάγεται το συμπέρασμα ότι το μοντέλο της δεύτερης τάξης περιγράφει πιο ικανοποιητικά την κινητική της προσρόφησης χρωμικών, για την περίπτωση του ζεολίθου, του βερμικουλίτη και του μπεντονίτη. Εξαίρεση αποτελεί ο ατταπουλγίτης, η κινητική του οποίου φαίνεται να περιγράφεται εμφανώς πιο αποτελεσματικά από το μοντέλο του Elovich. Επίσης, ο συντελεστής του ρυθμού του μοντέλου της δεύτερης τάξης k_2 , βρέθηκε να ακολουθεί την ακόλουθη σειρά:

- k_2 μπεντονίτη > k_2 βερμικουλίτη > k_2 ζεολίθου > k_2 ατταπουλγίτη.

Το γεγονός αυτό, αποτελεί ένδειξη ότι η προσρόφηση των χρωμικών εξελίσσεται ταχύτερα με χρήση τροποποιημένου μπεντονίτη συγκριτικά με τα υπόλοιπα τρία ορυκτά [355].

Ανεξαρτήτως της καλύτερης προσαρμογής του μοντέλου της δεύτερης τάξης στα πειραματικά δεδομένα, στις περιπτώσεις του ζεολίθου, του βερμικουλίτη και του μπεντονίτη, ωστόσο, δεν μπορεί να αγνοηθεί το γεγονός ότι και η εφαρμογή του μοντέλου Elovich παρέχει μία επίσης αξιόλογη περιγραφή αυτών. Ο ισχυρισμός αυτός, στηρίζεται τόσο στις τιμές του συντελεστή συσχέτισης R^2 , οι οποίες κυμαίνονται στο 0.96 με 0.97, όσο και στην ικανοποιητική προσαρμογή της εξαγόμενης καμπύλης στα πειραματικά δεδομένα, με εξαίρεση ίσως των τελευταίων σημείων όπου αποκαθίσταται η ισορροπία (Διάγραμμα 6.12.). Αντίστοιχα, στην περίπτωση του ατταπουλγίτη, όπου η κινητική περιγράφεται καλύτερα από το μοντέλο Elovich, η προβλεπόμενη εξίσωση δεύτερης τάξης παρουσιάζει μικρές αποκλίσεις από τις πειραματικές τιμές των q_e , με την τιμή του R^2 να ισούται με 0.965.

Σχετικά με την σταθερά k_1 του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου πρώτης τάξης, αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι συνήθως, χωρίς αυτό να είναι απαραίτητο, ακολουθεί ίδια τάση με αυτή του q_e [316]. Στην παρούσα μελέτη αυτό ισχύει εν μέρει, αφού η υψηλότερη τιμή του $q_e = 4.68 \text{ mg g}^{-1}$ συνοδεύεται μεν και από την υψηλότερη του $k_2 = 0.1457 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, όμως δεν παρατηρείται πλήρης τήρηση της τάσης αυτής για τα υπόλοιπα ζεύγη τιμών των δύο μεγεθών.

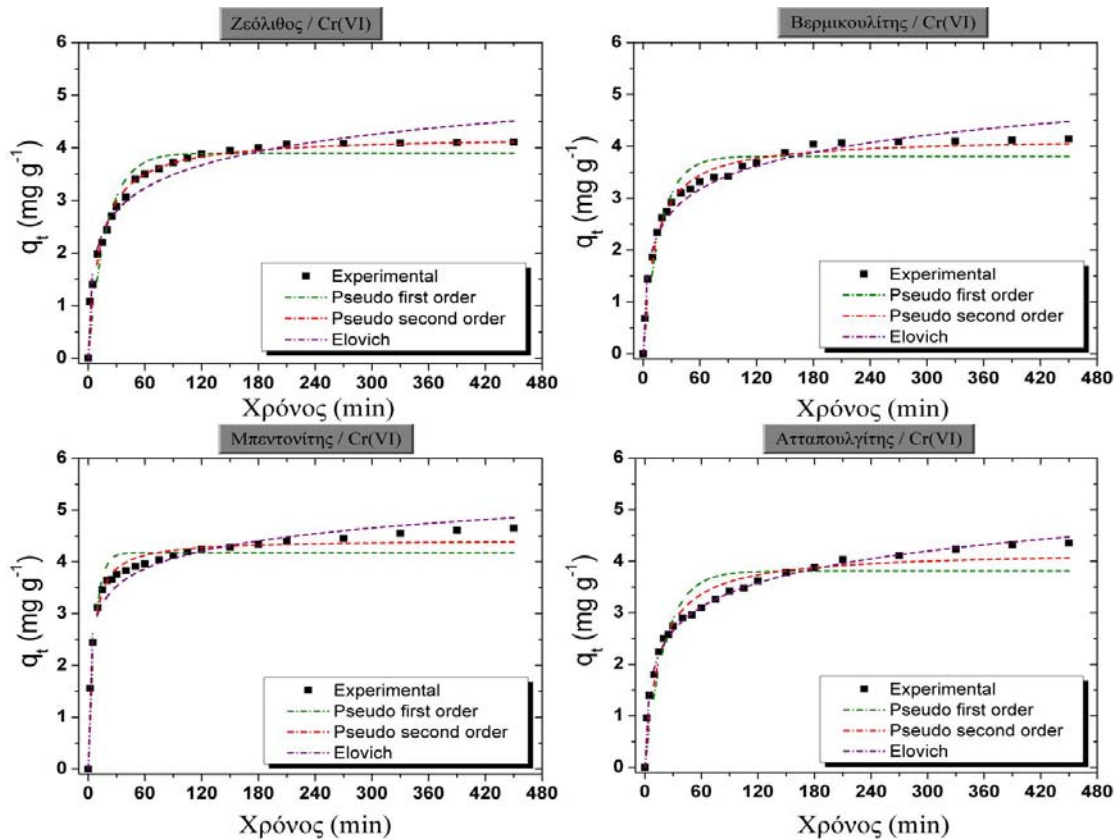
Στο ερευνητικό πεδίο της μελέτης προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων Cr(VI) με χρήση οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, σχετικά μικρό είναι το ποσοστό των εργασιών στις οποίες πραγματοποιείται μελέτη κινητικής της διεργασίας. Επίσης, λιγότερες είναι οι εργασίες στις οποίες διεξάγεται συγκριτική μελέτη μεταξύ διαφορετικών μοντέλων. Εντούτοις, στις περιπτώσεις όπου διενεργείται σχετική μελέτη, το μοντέλο της πρώτης ή της δεύτερης τάξης δύναται να περιγράψει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα, ενώ ελάχιστη είναι η αναφορά σχετικά με την εφαρμογή του μοντέλου Elovich. Στον πίνακα 6.9., παρατίθενται τα μοντέλα κινητικής, καθώς και οι σχετικές παράμετροι που προκύπτουν από την εφαρμογή τους κατά την προσρόφηση χρωμικών ανιόντων από τροποποιημένα ορυκτά με οργανικές ενώσεις.

Όμως, σε καμία έως τώρα μελέτη δεν έχει παρουσιασθεί συνδυαστική μελέτη και ανάλυση των μοντέλων κινητικής, καθώς και περαιτέρω

διερεύνηση των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα μέσω του προσδιορισμού του ελέγχοντος σταδίου (rate-controlling step) της διεργασίας, με εφαρμογές των εξισώσεων εξωτερικής μεταφοράς μάζας, ενδοσωματιδιακής διάχυσης, Vermeulen και Reichenberg. Μία τέτοιου είδους ολοκληρωμένη μελέτη επιχειρείται στην εργασία αυτή. Επίσης, στη συμβολή της παρούσης περιλαμβάνεται η αξιολόγηση και η φυσική ερμηνεία των εξαγόμενων αποτελεσμάτων, λαμβάνοντας υπόψιν όλες τις εξεταζόμενες παραμέτρους και τις ιδιαιτερότητες της φύσης των τεσσάρων διαφορετικών εξεταζόμενων ορυκτών.

Τα βασικά στάδια που συμπεριλαμβάνονται στη διεργασία της διάχυσης στερεού-υγρού, έχουν προταθεί και αναλυθεί από αρκετούς ερευνητές και παρουσιάζονται στην παράγραφο 3.6. Απώτερος σκοπός της εφαρμογής των εξισώσεων διάχυσης, είναι ο προσδιορισμός του βραδύτερου σταδίου, το οποίο είναι και το ελέγχον στάδιο της διεργασίας. Αυτό μπορεί να είναι είτε η διάχυση διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος (εξωτερική μεταφορά μάζας) είτε η ενδοσωματιδιακή διάχυση. Μπορεί επίσης και τα δύο προαναφερόμενα στάδια να συμβάλουν κατά τη διάρκεια του φαινομένου διάχυσης ενός ιόντος στη στερεά φάση. Ειδικότερα, η διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα θεωρείται πιο σημαντική κατά τους αρχικούς χρόνους, ενώ η ενδοσωματιδιακή διάχυση στη συνέχεια [316,356]. Με την εξίσωση εξωτερικής μεταφοράς μάζας και της ενδοσωματιδιακής διάχυσης, υπολογίζονται οι συντελεστές k_f και k_{id} αντίστοιχα. Από τις τιμές των συντελεστών αυτών καθώς και από τη μορφή των διαγραμμάτων εφαρμογής των αντίστοιχων μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα, εξαγονται συμπεράσματα σχετικά με τη βαρύτητα των αντίστοιχων σταδίων στο σύνολο του φαινομένου διάχυσης.

Στο διάγραμμα 6.13. απεικονίζεται η προσαρμογή του μοντέλου εξωτερικής μεταφοράς μάζας (Εξ. 3.20.) στα πειραματικά δεδομένα της κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών Cr(VI) από τα εξεταζόμενα τροποποιημένα ορυκτά. Εξετάζοντας τη μεγέθυνση του γενικού διαγράμματος, παρατηρείται ότι το μοντέλο αυτό περιγράφει ικανοποιητικά τα δεδομένα μόνο κατά τους αρχικούς χρόνους εξέλιξης της διεργασίας. Αντίθετα, στη μετέπειτα εξέλιξη του φαινομένου παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις, οι οποίες διαμορφώνουν έναν σχετικά χαμηλό συντελεστή R^2 (πίνακας 6.10.). Ειδικότερα, για τις περιπτώσεις του ζεόλιθου, του βερμικουλίτη και του ατταπουλγίτη, η καλή προσαρμογή πραγματοποιείται κατά τα πρώτα 25 λεπτά της διεργασίας, ενώ στην περίπτωση του μπεντονίτη ο αντίστοιχος χρόνος μειώνεται στα 15 περίπου λεπτά. Κατά συνέπεια, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η διάχυση διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος είναι σημαντική μόνο στους αναφερόμενους χρόνους (αρχικά στάδια της διεργασίας), όπου και αποτελεί το ελέγχον στάδιο της διεργασίας. Διάφορες μελέτες στο πεδίο της προσρόφησης μετάλλων (Zn(II), Pb(II), Co(II)) με χρήση φυσικών ορυκτών και άλλων προσροφητών (ιλύς), επιβεβαιώνουν την ισχύ αυτών των ισχυρισμών [358,426,427].



Διάγραμμα 6.12. Συγκριτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της κινητικής προσρόφησης των χρωμικών Cr(VI) στα τροποποιημένα ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), στην υγρή φάση, με τα μοντέλα πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich (δόση ορυκτού: 10 g L^{-1} , $C_{0(\text{Cr}^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $pH = 4$)

Αναφέρεται επίσης, ότι η μικρή χρονική διάρκεια της διάχυσης διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος, ενδέχεται να οφείλεται στο ότι αυτό είναι σχετικά λεπτού πάχους λόγω της ισχυρής ανάδευσης της διεργασίας [428]. Στον πίνακα 6.10. δίδονται οι συντελεστές k_f , C_s και R^2 που προκύπτουν από την εφαρμογή του εν λόγω μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Ο συντελεστής k_f σχετίζεται με την ερμηνεία της μεταφοράς των μεταλλικών ιόντων από την υγρή φάση στη στερεά και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το είδος του προσροφούμενου μετάλλου, το είδος της υγρής φάσης, το είδος του ορυκτού, από την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου και από την αρχική συγκέντρωση του προσροφητή [316,426,429]. Παρατηρείται επίσης, ότι η τιμή του k_f είναι μεγαλύτερη για τον μπεντονίτη σε σύγκριση με τα άλλα τρία ορυκτά (Πίνακας 6.10.), προτείνοντας ότι ο ρυθμός μεταφοράς των χρωμικών σε αυτή την περίπτωση είναι μεγαλύτερος και κατά συνέπεια η εξωτερική μεταφορά μάζας λιγότερο σημαντική στο σύνολο του μηχανισμού της διάχυσης που λαμβάνει μέρος [358].

Πίνακας 6.8.

Παράμετροι μη γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση των χρωμικών Cr(VI) στα εξεταζόμενα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), στην υγρή φάση. (δόση ορυκτού: 10 g L^{-1} , $C_{0(\text{Cr}^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$)

Μοντέλο Κινητικής/ Παράμετροι	Ορυκτό			
	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης	Ατταπουλγίτης
<u>Πειραματικά στοιχεία</u>				
t_{eq} (min)	150	180	150	210
$q_{\text{e,exp}}$ (mg g^{-1})	4.12	4.16	4.68	4.44
<u>Πρώτης τάξης</u>				
$q_{\text{e,mod}}$ (mg g^{-1})	3.90	3.81	4.17	3.81
k_1 (min^{-1})	0.0516	0.0552	0.1457	0.0472
R^2	0.9445	0.9383	0.9273	0.8903
<u>Δεύτερης τάξης</u>				
$q_{\text{e,mod}}$ (mg g^{-1})	4.22	4.16	4.42	4.2
h_0 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0.34	0.33	1.01	0.28
k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0.0189	0.0192	0.0518	0.0159
R^2	0.9849	0.9884	0.9857	0.9650
<u>Elovich</u>				
α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	1.7245	1.4320	22.5054	1.1269
β' (g mg^{-1})	1.5763	1.5410	2.0486	1.4813
R^2	0.9675	0.9752	0.961	0.9961

Πίνακας 6.9.

Βιβλιογραφική ανασκόπηση εφαρμογής μοντέλων κινητικής για την προσρόφηση των χρωμικών Cr(VI) από οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά

Ορυκτό	Οργανική ουσία τροποποίησης	Πειραματικό $q_{e,exp}$ ($mg\ g^{-1}$)	Χρόνος ισορροπίας t_{eq} (min)	Μοντέλο πρώτης τάξης	Μοντέλο δεύτερης τάξης	Μοντέλο Elovich	Αναφορά
Χαβαζίτης	HDTMA-Br		120	$k_1 = 0.025\ min^{-1}$			[131]
Ρεκτορίτης	DBDA-Cl		30	$k_1 = 1.05 \times 10^{-2}\ min^{-1}$			[146]
	HDTMA-Br		30	$k_1 = 1.58 \times 10^{-2}\ min^{-1}$			
	ODTMA-Br		30	$k_1 = 1.95 \times 10^{-2}\ min^{-1}$			
Red clay	HDTMA-Br		300	$k_1 = 0.015\ min^{-1}$			
Μοντμοριλλονίτης	HDTMA-Br		30	$k_1 = 2.37 \times 10^{-3}\ min^{-1}$			[154]
Μοντμοριλλονίτης	HDTMA-Br		20		$R^2 = 0.99998$ $k_2 = 0.915\ g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ $q_e = 5.853\ mg\ g^{-1}$		[182]
Μπεντονίτης	Arquad® 2HT-75	7.7			$R^2 = 0.9994$ $k_2 = 0.028\ g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ $q_e = 7.94\ mg\ g^{-1}$		[49]
Καολινίτης	TBA-Br		240	$R^2 = -0.99$ $k_1 = 2.7 \times 10^{-2}\ g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ $q_e = 7.94\ mg\ g^{-1}$	$R^2 = 0.99$ $k_2 = 3.6 \times 10^{-2}\ g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ $q_e = 7.94\ mg\ g^{-1}$	$\alpha = 16.8 \times 10^{-3}\ g\ mg^{-1}\ min^{-2}$ $\beta = 1.5\ mg\ g^{-1}\ min^{-1}$	[65]

Στο διάγραμμα 6.14., απεικονίζεται η αναπαράσταση του μοντέλου ενδοσωματιδιακής διάχυσης (intraparticle diffusion model) (Εξ. 3.22.). Όπως παρατηρείται, διακρίνονται τρία στάδια γραμμικών περιοχών, τα οποία αντιστοιχούν στα τρία στάδια δέσμευσης του Cr(VI), ήτοι της ραγδαίας προσρόφησης, της ηπιότερης προσρόφησης και του τελικού σταδίου κατά το οποίο αποκαθίσταται η ισορροπία. Οι πολλαπλές γραμμικές περιοχές της γραφικής παράστασης του μοντέλου αυτού και το γεγονός ότι η καμπύλη του q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$ δεν διέρχεται από την αρχή των αξόνων (κάτι που δεν είναι ευκρινές από το διάγραμμα 6.13.), αποτελούν ένδειξη ότι τόσο η ενδοσωματιδιακή διάχυση όσο και η διάχυση διαμέσου του οριακού στρώματος είναι σημαντικές στη διαδικασία της προσρόφησης, τουλάχιστον έως ενός ορισμένου βαθμού. Ειδικότερα, αναφέρεται ότι το πρώτο στάδιο συνδέεται με την διάχυση των ιόντων μετάλλου διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος (εξωτερική μεταφορά μάζας), ενώ το δεύτερο και το τρίτο στάδιο ερμηνεύει τη διάχυσή τους στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του προσροφητή [316,355,430]. Στον πίνακα 6.11., δίδονται οι σταθερές του ρυθμού ενδοσωματιδιακής διάχυσης k_{id} (κλίση αντίστοιχης ευθείας), καθώς και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για τα τρία στάδια. Η κλίση κάθε γραμμικής περιοχής παρέχει την ένδειξη του αντίστοιχου ρυθμού προσρόφησης. Ο αρχικός υψηλός ρυθμός προσρόφησης, αποδίδεται στη μεγάλη διαθεσιμότητα των ενεργών θέσεων της επιφάνειας των ορυκτών και της μεγάλης διαφοράς συγκέντρωσης των χρωμικών ανιόντων μεταξύ της υγρής και της στερεάς φάσης. Έπειτα, ο ρυθμός του δεύτερου σταδίου είναι εμφανώς μικρότερος από τον πρώτο, λόγω του ηπιότερου χαρακτήρα της προσρόφησης. Τέλος, η κλίση της τρίτης γραμμικής περιοχής (αποκατάσταση της ισορροπίας), ο ρυθμός προσρόφησης είναι εξαιρετικά χαμηλός λόγω της μείωσης της συγκέντρωσης του μετάλλου, της μικρότερης διαθεσιμότητας των ενεργών θέσεων, καθώς και της ενδεχόμενης έμφραξης των πόρων του προσροφητικού μέσου από τα είδη προσροφημένα ιόντα μετάλλου [316,370]. Συνοψίζοντας, η σειρά των σταθερών των ρυθμών διάχυσης για όλα τα εξεταζόμενα ορυκτά, είναι η εξής:

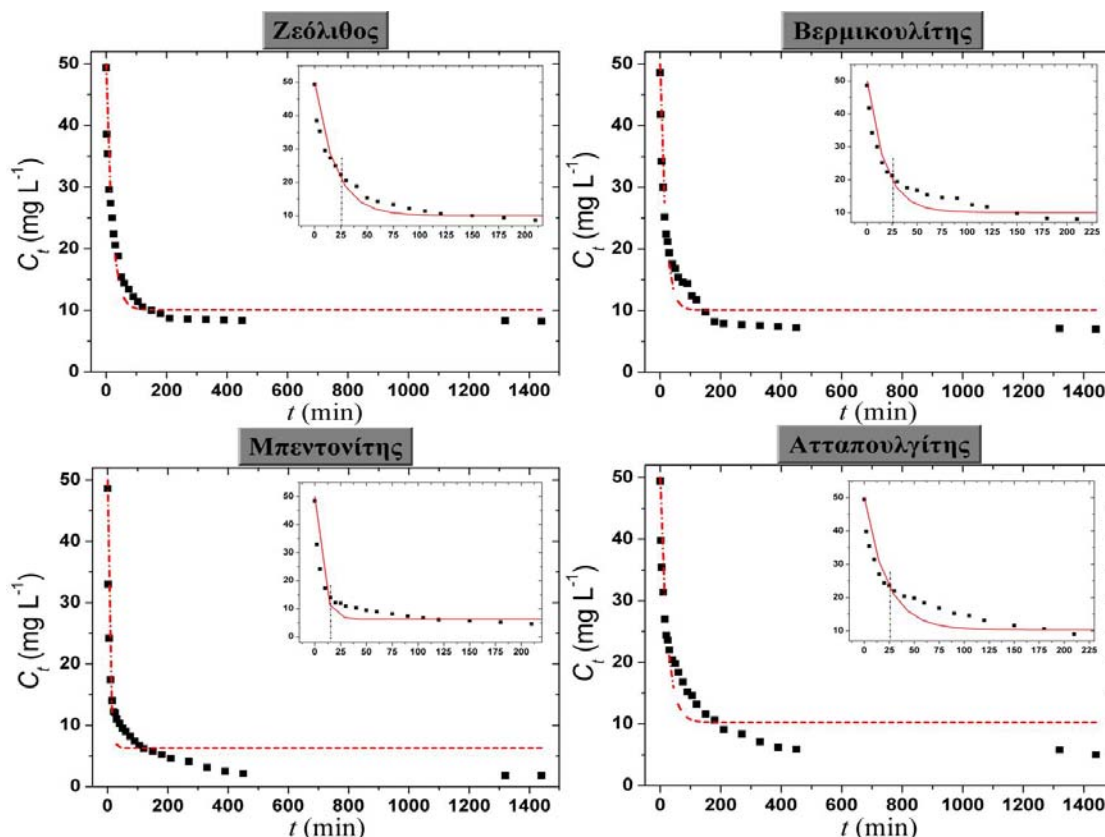
$$\bullet k_{id1} > k_{id2} > k_{id3}$$

Η χρονική διάρκεια του δεύτερου σταδίου προσρόφησης, κυμαίνεται περίπου στο 20% του συνολικού χρόνου του φαινομένου, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με άλλες μελέτες [316] και αναφέρεται στη διάχυση των ιόντων στο μεσοπορώδες του προσροφητή. Αντίστοιχα, ο ρυθμός προσρόφησης του τρίτου σταδίου, όπου αποκαθίσταται η ισορροπία, συνήθως καθορίζεται από τη διάχυση των ιόντων στο μικροπορώδες του προσροφητή [431,432].

Μία ακόμη σημαντική παρατήρηση σχετικά με τους συντελεστές των μοντέλων εξωτερικής μεταφοράς μάζας και ενδοσωματιδιακής διάχυσης (πρώτου σταδίου), είναι το ότι τόσο ο k_f όσο και ο k_{id1} ακολουθούν την ίδια τάση για τα τέσσερα ορυκτά, γεγονός που συμφωνεί με την παραπάνω φυσική ερμηνεία του πρώτου σταδίου διάχυσης.

Γενικά, η συνεισφορά του κάθε σταδίου στο συνολικό μηχανισμό του φαινομένου της διάχυσης είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων, όπως η δομή και το είδος του προσροφητή, οι φυσικοχημικές ιδιότητες του

προσροφητή και του διαλύματος, καθώς και όλες οι υπόλοιπες συνθήκες που πλασιώνουν τη συγκεκριμένη διεργασία [316].

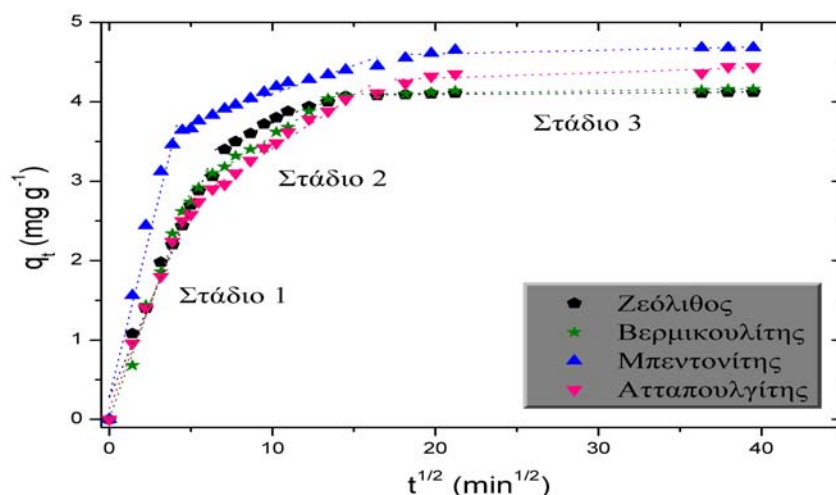


Διάγραμμα 6.13. Συγκριτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών Cr(VI) στα φυσικά τροποποιημένα ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), στην υγρή φάση (δόση ορυκτού: 10 g L^{-1} , $C_{0(\text{Cr}^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$), με το μοντέλο εξωτερικής μεταφοράς μάζας

Πίνακας 6.10.

Παράμετροι του μοντέλου εξωτερικής μεταφοράς μάζας για την προσρόφηση των χρωμικών Cr(VI) στα εξεταζόμενα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), στην υγρή φάση. (δόση ορυκτού: 10 g L^{-1} , $C_{0(\text{Cr}^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$)

Ορυκτό	$k_f (\text{m min}^{-1})$	$C_s (\text{mg L}^{-1})$	R^2
Ζεόλιθος	1.55×10^{-4}	10.08	0.9406
Βερμικουλίτης	1.69×10^{-4}	10.09	0.9274
Μπεντονίτης	4.4×10^{-4}	6.28	0.9095
Ατταπουλγίτης	1.34×10^{-4}	10.27	0.8788



Διάγραμμα 6.14. Γραφική απεικόνιση της εφαρμογής του μοντέλου ενδοσωματιδιακής διάχυσης στα πειραματικά δεδομένα κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών Cr(VI) στα φυσικά τροποποιημένα ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), στην υγρή φάση (δόση ορυκτού: 10 g L^{-1} , $C_{0(\text{Cr}^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$)

Πίνακας 6.11.

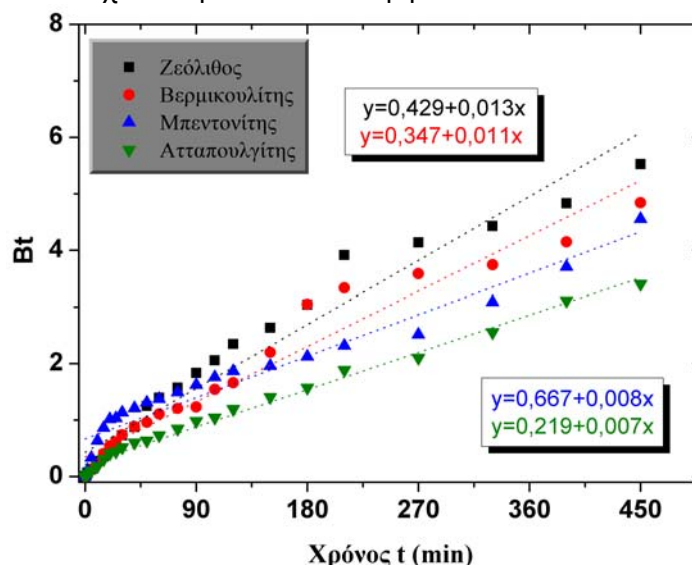
Παράμετροι του μοντέλου ενδοσωματιδιακής διάχυσης για την προσρόφηση των χρωμικών Cr(VI) στα εξεταζόμενα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), στην υγρή φάση (δόση ορυκτού: 10 g L^{-1} , $C_{0(\text{Cr}^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$)

Ορυκτό	$k_{id1} (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$	R^2	$k_{id2} (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$	R^2	$k_{id3} (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$	R^2
Ζεόλιθος	0.4769	0.971	0.0963	0.953	0.0015	0.703
Βερμικουλίτης	0.5755	0.985	0.1348	0.987	0.0029	0.775
Μπεντονίτης	0.9077	0.973	0.0715	0.954	0.0044	0.646
Ατταπουλγίτης	0.5211	0.983	0.1323	0.974	0.0067	0.663

Οι εξισώσεις διάχυσης Vermeulen (3.25.) και Reichenberg (3.26., 3.27.), εφαρμόζονται επίσης ώστε να προσδιοριστεί ο συντελεστής διάχυσης D_{eff} , ο οποίος εκφράζει την ευκολία διάχυσης των ιόντων στον προσροφητή και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το είδος της υγρής φάσης που πραγματοποιείται η προσρόφηση, η αρχική συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων και το είδος τους, το ανταγωνιστικό περιβάλλον (π.χ. παρουσία άλλων μεταλλικών ιόντων ή άλλων ουσιών) και η εκλεκτικότητα του προσροφητή για το συγκεκριμένο μέταλλο [316]. Στο διάγραμμα 6.15. παρουσιάζεται η μεταβολή του Bt συναρτήσει του χρόνου t , έπειτα από προσαρμογή των δύο κλάδων της εξίσωσης Reichenberg στα πειραματικά δεδομένα, ανάλογα με τις διάφορες τιμές του F , το οποίο ορίζεται ως το πηλίκο $\frac{q_t}{q_e}$ (Εξίσωση 3.24.). Εάν το

διάγραμμα που προκύπτει είναι γραμμικό και η ευθεία διέρχεται από την αρχή των αξόνων, τότε το ελέγχον στάδιο της διεργασίας είναι η ενδοσωματιδιακή διάχυση. Σε αντίθετη περίπτωση, η διεργασία

επηρεάζεται και από το στάδιο της διάχυσης διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος [430]. Από το διάγραμμα 6.15. καθώς και από τα στοιχεία του πίνακα 6.12., παρατηρείται, ότι σε όλες τις περιπτώσεις η καμπύλη του t με το Bt αποκλίνει από τη γραμμικότητα, εφόσον οι συντελεστές R^2 απέχουν αρκετά από τη μονάδα.



Διάγραμμα 6.15. Γραφική απεικόνιση της εφαρμογής της εξίσωσης Reichenberg (Bt συναρτήσει του χρόνου t), για την προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων $Cr(VI)$ με χρήση των εξεταζόμενων τροποποιημένων ορυκτών

Πίνακας 6.12.

Παράμετροι της εξίσωσης Reichenberg για την προσρόφηση των χρωμικών $Cr(VI)$ στα εξεταζόμενα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), στην υγρή φάση (δόση ορυκτού: 10 g L^{-1} , $C_{0(Cr^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $pH = 4$)

Ορυκτό	$D_{eff} (m^2 s^{-1})$	R^2
Ζεόλιθος	4.29×10^{-14}	0.952
Βερμικουλίτης	3.72×10^{-14}	0.953
Μπεντονίτης	2.78×10^{-14}	0.933
Ατταπουλγίτης	2.51×10^{-14}	0.988

Το γεγονός αυτό, συνδέεται με εκπλήρωση της προσρόφησης μέσω ταυτόχρονης διάχυσης στην επιφάνεια του προσροφητή και ενδοσωματιδιακής διάχυσης. Συγκριτικά, η μεγαλύτερη απόκλιση παρατηρείται για τον μπεντονίτη και κατά συνέπεια σε αυτή την περίπτωση η διάχυση στην επιφάνεια του προσροφητή (διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα) θεωρείται πιο σημαντική. Επίσης, οι συντελεστές διάχυσης για τα τέσσερα ορυκτά ακολουθούν την εξής σειρά:

• D_{eff} ζεολίθου > D_{eff} βερμικουλίτη > D_{eff} μπεντονίτη > D_{eff} ατταπουλγίτη.

Η παραπάνω φθίνουσα σειρά ταξινόμησης των συντελεστών διάχυσης D_{eff} των τεσσάρων ορυκτών, διατηρείται και για τους αντίστοιχους που

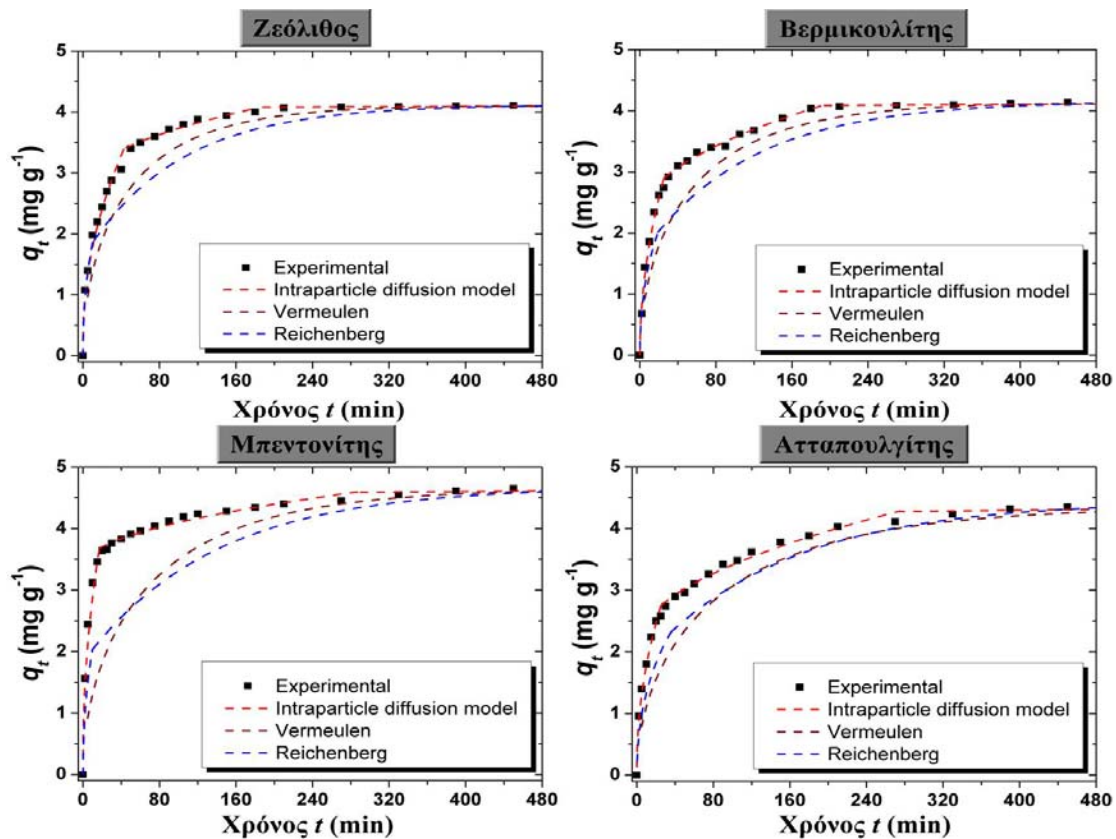
υπολογίζονται με βάση την εξίσωση Vermeulen, όπως φαίνεται και στον πίνακα 6.13. Επιπλέον, ανεξαρτήτως της εξίσωσης υπολογισμού, είναι ίδιας τάξης μεγέθους, εφόσον αντιπροσωπεύουν την προσρόφηση των ίδιων ιόντων μετάλλου στα ίδια ορυκτά. Οι μικρές διαφορές που παρουσιάζουν, ενδέχεται να οφείλονται στις υποθέσεις που βασίζεται η κάθε μία [316].

Πίνακας 6.13.

Παράμετροι της εξίσωσης Vermeulen για την προσρόφηση των χρωμικών Cr(VI) στα εξεταζόμενα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), στην υγρή φάση (δόση ορυκτού: 10 g L^{-1} , $C_{0(\text{Cr}^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$)

Ορυκτό	$D_{eff} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$	R^2
Ζεόλιθος	4.14×10^{-14}	0.974
Βερμικουλίτης	3.55×10^{-14}	0.958
Μπεντονίτης	2.86×10^{-14}	0.927
Ατταπουλγίτης	2.35×10^{-14}	0.989

Τέλος, στο διάγραμμα 6.16., παρουσιάζεται η εφαρμογή των εξισώσεων διάχυσης στα πειραματικά δεδομένα κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων Cr(VI) με χρήση των τροποποιημένων φυσικών ορυκτών. Παρατηρείται ότι η προσαρμογή της εξίσωσης ενδοσωματιδιακής διάχυσης είναι πιο ικανοποιητική σε σύγκριση με τις εξισώσεις Vermeulen και Reichenberg. Η εξίσωση Vermeulen προσεγγίζει κατά μέσο όρο περισσότερο τα πειραματικά δεδομένα από την Reichenberg, εκτός από την περίπτωση του μπεντονίτη όπου και οι δύο εξισώσεις αποκλίνουν αισθητά.



Διάγραμμα 6.16. Συγκριτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών Cr(VI) στα φυσικά τροποποιημένα ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), στην υγρή φάση (δόση ορυκτού: 10 g L^{-1} , $C_{0(\text{Cr}^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$), με τα υφιστάμενα μοντέλα διάχυσης

6.7. Μελέτη ισόθερμων προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων Cr(VI) στα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά

Οι υφιστάμενες εξισώσεις ισόθερμων προσρόφησης, είναι μαθηματικά μοντέλα τα οποία περιγράφουν την κατανομή της προσροφούμενης ουσίας μεταξύ της υγρής και της στερεάς φάσης και επιπλέον παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για την αξιολόγηση της διεργασίας της προσρόφησης και την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος [433].

Αρκετές παλαιότερες μελέτες στήριζαν την αξιολόγηση της προσαρμογής ενός μοντέλου ισόθερμης δύο παραμέτρων στα πειραματικά δεδομένα, σύμφωνα με την προκύπτουσα τιμή του συντελεστή συσχέτισης R^2 , έπειτα από εφαρμογή της γραμμικής παλινδρόμησης. Δηλαδή, προηγείτο μετατροπή της μη-γραμμικής εξίσωσης στην αντίστοιχη γραμμική. Αναμφίβολα όμως, τέτοιου είδους μετασχηματισμοί δύναται να διαφοροποιήσουν και να μεταβάλουν τη δομή και τη διακύμανση σφάλματος, καθώς επίσης και τις παραδοχές κανονικότητας της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων [434,435]. Αντιθέτως, η βελτιστοποίηση των μη-γραμμικών μορφών αναφέρεται ευρέως ότι παρέχει μία ίσως πιο σύνθετη αλλά μαθηματικά αυστηρή μέθοδο προσδιορισμού των τιμών των παραμέτρων των ισόθερμων μοντέλων [436,437,438,439]. Παρ'όλα ταύτα, ακόμη και αυτού του είδους η βελτιστοποίηση, απαιτεί μία εκτίμηση

σφάλματος ούτως ώστε να επιτευχθεί η αξιολόγηση της προσαρμογής της εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα [440].

Για τους προαναφερόμενους λόγους, στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε αξιολόγηση προσαρμογής των μη-γραμμικών μορφών των μοντέλων δύο παραμέτρων Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich, στα πειραματικά δεδομένα δέσμευσης των χρωμικών ανιόντων. Η ισόθερμος που προσαρμόζει με μεγαλύτερη ακρίβεια στα πειραματικά δεδομένα, εντοπίζεται από την αντίστοιχη τιμή του συντελεστή συσχέτισης R^2 , η οποία σε αυτή την περίπτωση οφείλει να είναι μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες των άλλων εξεταζόμενων μοντέλων. Η ανώτατη τιμή που μπορεί να λάβει ο συντελεστής R^2 είναι η μονάδα, όπου η καμπύλη εφαρμόζει με ακρίβεια 100% σε όλα τα πειραματικά δεδομένα. Κάτι τέτοιο φυσικά αποτελεί ιδανική περίπτωση και δεν αντιπροσωπεύει πραγματικές συνθήκες.

Στον πίνακα 6.14., παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα τα οποία εξήχθησαν από τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία. Επίσης, στο διάγραμμα 6.17. παρουσιάζεται η συγκριτική ανάλυση των δεδομένων ισορροπίας με τα υφιστάμενα μοντέλα ισόθερμων, για την προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων από τα οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά. Τέλος, στο πίνακα 6.15. παρατίθενται οι τιμές των παραμέτρων των τριών μοντέλων δύο παραμέτρων, όπως προέκυψαν από την εξέταση της προσαρμογής τους στα πειραματικά δεδομένα με το Origin 8.

Πίνακας 6.14.

Πειραματικά δεδομένα μελέτης της ισόθερμης ισορροπίας της προσρόφησης των χρωμικών Cr(VI) με οργανικά τροποποιημένα ορυκτά (δόση ορυκτού=10 g L⁻¹, pH = 4).

C_{in} (mg L ⁻¹)	Ζεόλιθος		Βερμικουλίτης		Μπεντονίτης		Ατταπουλγίτης	
	C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
10	0.89	0.91	0.82	0.91	0.73	0.927	0.99	0.901
50	8.1	4.13	6.87	4.17	1.85	4.675	4.95	4.445
100	34	6.48	13.8	8.5	9.04	8.296	37	6.18
200	100.57	10.65	42.8	16.43	35.07	16.01	105	10.16
300	169.03	11.75	83.54	20.30	80.02	20.65	170.2	11.63
400	260	12.97	162	22.77	147.52	23.10	232	15.77
500	351	13.3	250	23.4	239.8	24.22	296	18.8

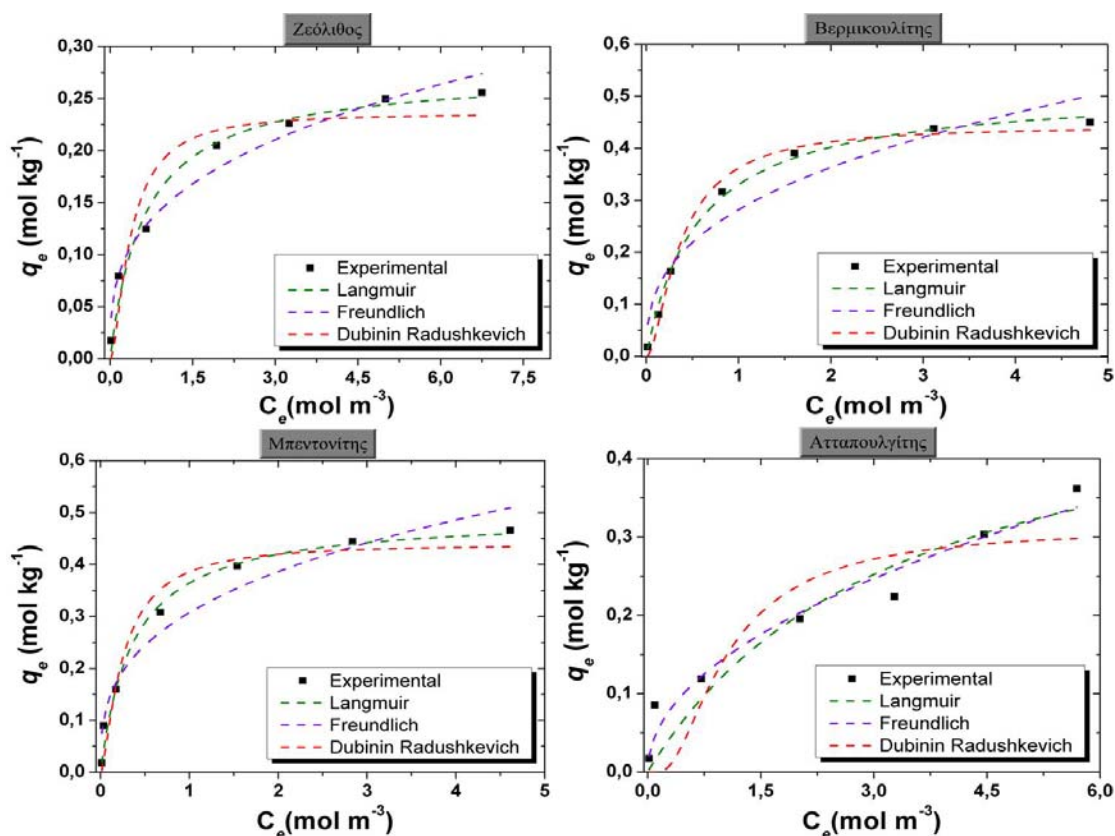
Από τα δεδομένα του πίνακα 6.15., παρατηρείται ότι ο βερμικουλίτης αποτελεί το πιο αποδοτικό υλικό ως προς τη δέσμευση του Cr(VI), στις δεδομένες πειραματικές συνθήκες. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα q_m για τα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά, ακολουθεί τη σειρά:

- q_m βερμικουλίτη (27 mg g⁻¹) > q_m μπεντονίτη (26 mg g⁻¹) > q_m ατταπουλγίτη (17 mg g⁻¹) > q_m ζεόλιθου (14 mg g⁻¹)

Στη βιβλιογραφία, αναφέρεται ότι η q_m εξαρτάται από σειρά αλληλοεξαρτώμενων παραγόντων, όπως το είδος του μετάλλου και οι αρχική του διαθέσιμη συγκέντρωση στο διάλυμα, το pH της υγρής φάσης, η εκλεκτικότητα του ορυκτού που χρησιμοποιείται για το συγκεκριμένο μέταλλο και η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων [316].

Η σταθερά K_L ($L \text{ mg}^{-1}$) που προκύπτει από το μοντέλο του Langmuir, όπως αναφέρεται και στην παράγραφο 3.4.1., εξαρτάται από την αρχική κλίση της προκύπτουσας καμπύλης ισόθερμης και επαγωγικά εκφράζει τη συγγένεια μεταξύ των ιόντων του μετάλλου και του προσροφητή [329]. Αναφέρεται επίσης, ότι σχετίζεται με την ισχύ των δεσμών που λαμβάνουν μέρος [339]. Αποτελεί δε το μέσο για τον υπολογισμό του αδιάστατου συντελεστή R_L , σύμφωνα με τις τιμές του οποίου εξαγονται σημαντικά συμπεράσματα σχετικά με τον χαρακτήρα της προσρόφησης. Στην παρούσα φάση της εργασίας, παρατηρείται ότι σε κάθε περίπτωση ο R_L λαμβάνει τιμές στην περιοχή $0 < R_L < 1$ (πίνακας 6.15.), γεγονός το οποίο αντιστοιχεί σε ευνοϊκή προσρόφηση [355]. Επίσης, η τιμή της μέσης ενέργειας προσρόφησης (E), η οποία προσδιορίζεται από το μοντέλο DR, λαμβάνει τιμές μεταξύ $8\text{--}10 \text{ kJ mol}^{-1}$, γεγονός που αποτελεί ένδειξη ότι η προσρόφηση του Cr(VI) στα τροποποιημένα ορυκτά λαμβάνει μέρος κυρίως μέσω ιοντοεναλλαγής [355].

Από την εξαγόμενη τιμή της σταθεράς n του μοντέλου του Freundlich, προκύπτει κατά πόσο η επικείμενη προσρόφηση είναι ευνοϊκή. Σύμφωνα με τους Febrianto et al. (2009), η τιμή της σταθεράς n για μία ευνοϊκή προσρόφηση, κυμαίνεται κατά μέσο όρο μεταξύ 1 και 10 [330]. Η υπόθεση αυτή επαληθεύεται και για τα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά του κεφαλαίου αυτού σχετικά με την προσρόφηση των χρωμικών. Επομένως η εν λόγω προσρόφηση μπορεί να χαρακτηριστεί ως ευνοϊκή.



Διάγραμμα 6.17. Συγκριτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας για την προσρόφηση των χρωμικών Cr(VI) στα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), στην υγρή φάση (δόση ορυκτού: 10 g L^{-1} , $\text{pH} = 4$), με τα υφιστάμενα μοντέλα Langmuir, Freundlich και Dubinin Radushkevich

Πίνακας 6.15.

Παράμετροι μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων προσρόφησης Cr(VI) στα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη και μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), σε διάλυμα χρωμικών (pH=4, δόση ορυκτού = 10 g L⁻¹)

Μοντέλο Ισόθερμης	Ορυκτό			
	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης	Ατταπουλγίτης
Langmuir				
q_m (mg g ⁻¹)	14.28	26.74	25.74	16.65
q_m (mol kg ⁻¹)	0.27	0.51	0.49	0.32
K_L (L mg ⁻¹)	0.0307	0.0344	0.0536	0.0057
R_L	0.06-0.77	0.05-0.74	0.04-0.65	0.26-0.95
R^2	0.9758	0.9959	0.9854	0.8904
Freundlich				
K_F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	2.1284	3.4575	0.3074	1.0818
n	3.08	2.73	3.02	2.04
R^2	0.9667	0.9134	0.9452	0.9542
Dubinin-Radushkevich (D-R)				
q_m (mg g ⁻¹)	11.96	22.87	22.36	16.12
q_m (mol kg ⁻¹)	0.23	0.44	0.43	0.31
β (mol ² kJ ⁻²)	5.27×10 ⁻³	5.29×10 ⁻³	4.62×10 ⁻³	7.13×10 ⁻³
E (kJ mol ⁻¹)	9.74	9.72	10.4	8.37
R^2	0.9037	0.9902	0.9486	0.7654

Συγκρίνοντας τους συντελεστές R^2 του πίνακα 6.15., προκύπτει ότι το μοντέλο του Langmuir περιγράφει πιο ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης Cr(VI) για τον ζεόλιθο, τον βερμικουλίτη και τον μπεντονίτη. Έπειτα από επισκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας, εξήχθη το συμπέρασμα ότι η εξίσωση Langmuir δύναται να περιγράψει με μεγάλη ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα της διεργασίας προσρόφησης του Cr(VI) στα τροποποιημένα με οργανικές ενώσεις φυσικά ορυκτά [50,129,132,153,177]. Εξαιρεση στην παρούσα εργασία αποτελεί ο ατταπουλγίτης, όπου το μοντέλο του Freundlich προσαρμόζει με μεγαλύτερη ακρίβεια. Σημειώνεται βεβαίως ότι δεν έχει πραγματοποιηθεί αντίστοιχη μελέτη διεθνώς και κατά συνέπεια, στην περίπτωση του ατταπουλγίτη, δεν δύνανται να πραγματοποιηθούν ανάλογες συγκρίσεις. Σε κάθε περίπτωση, δεν μπορεί να αγνοηθεί και η τυχόν καλή προσαρμογή των υπόλοιπων εξισώσεων. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του ζεόλιθου το εξαγόμενο R^2 για το μοντέλο του Freundlich αντιστοιχεί στην τιμή 0.9667, η οποία θεωρείται αρκετά αξιόλογη. Ειδικά στην περίπτωση του βερμικουλίτη, το μοντέλο των D-R σημειώνει έναν εξαιρετικό συντελεστή $R^2=0.9902$, ο οποίος επιβεβαιώνεται και από την ακριβή προσαρμογή (fit) της καμπύλης στα δεδομένα. Το ίδιο φαινόμενο σε γενικές γραμμές επαναλαμβάνεται και για τον μπεντονίτη, όπου η εξαγόμενη καμπύλη του D-R επιτυγχάνει αξιόλογη περιγραφή των πειραματικών σημείων, με τον αντίστοιχο συντελεστή R^2 να ισούται με 0.9486. Παρατηρείται επίσης για τον μπεντονίτη, ότι αν και ο συντελεστής του Freundlich είναι σχεδόν ίσος με τον αντίστοιχο του

D-R, εντούτοις η προσαρμογή του D-R είναι εμφανώς ακριβέστερη. Τέλος για τον ατταπουλγίτη, η εξίσωση του Langmuir φαίνεται να μην εμφανίζει σημαντικές διαφορές προσαρμογής από την αντίστοιχη του Freundlich, με τους συντελεστές R^2 να διαμορφώνονται στις τιμές 0.8904 και 0.9542, αντίστοιχα.

6.8. Συμπεράσματα

Από τα αποτελέσματα του κεφαλαίου αυτού, προκύπτει ότι τα οργανικά τροποποιημένα φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά, ήτοι ζεόλιθος, βερμικουλίτης, μπεντονίτης και ατταπουλγίτης, μέσω της οργανικής ένωσης HDTMA-Br, δύναται να χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία και επιτυχή διαχείριση υδατικών διαλυμάτων επιβαρυσμένων με εξασθενές χρώμιο. Στα πλεονεκτήματα της παρούσας μεθόδου συμπεριλαμβάνεται το χαμηλό κόστος, η υψηλή διαθεσιμότητα των φυσικών ορυκτών και η απλότητα της διεργασίας. Η διαδικασία της τροποποίησης των ορυκτών αποδείχθηκε βαρύνουσας σημασίας για την εξέλιξη της διεργασίας, καθώς οι παράμετροι του διαλύματος τροποποίησης, όπως το pH και η συγκέντρωση της οργανικής ένωσης HDTMA-Br, βρέθηκε ότι επιδρούν καταλυτικά στη μετέπειτα απόδοση της διεργασίας προσρόφησης του Cr(VI). Ειδικότερα, παρατηρήθηκε ότι το pH της βέλτιστης τροποποίησης δεν συμπίπτει και για τα τέσσερα επιμέρους ορυκτά, ενώ αντιστοιχεί σε 3 για το βερμικουλίτη και το μπεντονίτη, σε 6 για το ζεόλιθο και σε 8 για τον ατταπουλγίτη. Η δε συγκέντρωση του HDTMA-Br για την επίτευξη της βέλτιστης τροποποίησης, βρέθηκε να αντιστοιχεί σε 1 g L^{-1} για τον ζεόλιθο, 6 g L^{-1} για τον βερμικουλίτη, 2 g L^{-1} για τον μπεντονίτη και 7 g L^{-1} για τον ατταπουλγίτη. Η κινητική της διεργασίας τροποποίησης των εξεταζόμενων ορυκτών, παρατηρήθηκε ότι προσεγγίζει την ισορροπία σε χρονικό διάστημα περίπου 300 λεπτών, ήτοι 5 ώρες, ενώ το μοντέλο της δεύτερης τάξης επέδειξε τη βέλτιστη προσαρμογή στα συγκεκριμένα πειραματικά δεδομένα.

Το pH της βέλτιστης προσρόφησης των χρωμικών βρέθηκε να αντιστοιχεί στην τιμή 4 για όλα τα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά. Η αντίστοιχη μελέτη της δόσης των τροποποιημένων ορυκτών, έδειξε ότι η συγκέντρωση των 10 g L^{-1} επιτυγχάνει απομάκρυνση Cr(VI) (50 mg L^{-1}) η οποία κυμαίνεται, ανάλογα με το ορυκτό, από 85 έως 96%. Ο χρόνος προσέγγισης της ισορροπίας της διεργασίας κυμαίνεται από 150 έως 210 λεπτά, ενώ οι τιμές του q βρέθηκαν να αντιστοιχούν σε 4.12 για το ζεόλιθο, 4.16 για το βερμικουλίτη, 4.68 για το μπεντονίτη και 4.44 mg g^{-1} για τον ατταπουλγίτη. Επίσης, το μοντέλο της δεύτερης τάξης κρίθηκε καταλληλότερο για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων κινητικής της προσρόφησης Cr(VI) στο ζεόλιθο ($R^2=0.985$), το βερμικουλίτη ($R^2=0.988$) και το μπεντονίτη ($R^2=0.986$), ενώ στη περίπτωση του ατταπουλγίτη η βέλτιστη περιγραφή των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε από το μοντέλο Elovich ($R^2=0.996$). Η περαιτέρω μελέτη των εξισώσεων διάχυσης έδειξε ότι η διάχυση των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια του προσροφητή, διαμέσου του οριακού στρώματος που περιβάλλει τα σφαιρικά στερεά του σωματίδια (external-film diffusion ή boundary layer diffusion), αλλά και η ενδοσωματιδιακή τους διάχυση στο εσωτερικό των πόρων των ορυκτών (surface and intraparticle diffusion), διαδραμάτισαν σημαντικό ρόλο στη διεργασία

προσρόφησης του Cr(VI). Σύμφωνα με σχετική διερεύνηση των ισόθερμων προσρόφησης, εξήχθη το συμπέρασμα ότι η βέλτιστη μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε με το μοντέλο του Langmuir, για την περίπτωση του ζεολίθου, του βερμικουλίτη και του μπεντονίτη, ενώ το μοντέλο του Freundlich αποδείχθηκε πιο αντιπροσωπευτικό για την περίπτωση του ατταπουλγίτη. Τέλος, η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης των χρωμικών, βρέθηκε να ακολουθεί τη σειρά: βερμικουλίτης (26.74 mg g^{-1}) > μπεντονίτης (25.74 mg g^{-1}) > ατταπουλγίτης (16.65 mg g^{-1}) > ζεόλιθος (14.28 mg g^{-1})

Καταλήγοντας, πέραν της αναμφισβήτητης ικανότητας την οποία επέδειξαν όλα τα εξεταζόμενα τροποποιημένα ορυκτά σχετικά με την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου, θεωρείται ότι ο μπεντονίτης υπερέχει στο σύνολο της διεργασίας, συμπεριλαμβανομένης της απόδοσης απομάκρυνσης του Cr(VI) αλλά και του επικείμενου κόστους αυτής, δεδομένου ότι: 1) απαιτείται εμφανώς μικρότερη ποσότητα HDTMA-Br για τη βέλτιστη τροποποίησή του (2 g L^{-1}), συγκριτικά με το βερμικουλίτη (6 g L^{-1}) και τον ατταπουλγίτη (7 g L^{-1}) αντίστοιχα, ενώ η κατ'ελάχιστο μικρότερη ποσότητα HDTMA-Br που απαιτείται στην περίπτωση του ζεολίθου δεν αξιολογείται θετικά, λαμβάνοντας υπόψη τη σημαντική διαφορά απόδοσης των δύο προσροφητών, 2) η μέγιστη ποσοστιαία προσροφητική ικανότητά του ως προς το Cr(VI) ανέρχεται σε ποσοστά περί του 96%, ενώ τα αντίστοιχα των υπόλοιπων εξεταζόμενων ορυκτών δεν ξεπερνούν το 90% (85-90%), 3) παρουσιάζει τη γρηγορότερη προσέγγιση ισορροπίας προσρόφησης (150 min), 4) παρουσιάζει πολύ υψηλή προσροφητική χωρητικότητα (25.74 mg g^{-1}), η οποία υστερεί κατ'ελάχιστο μόνο με την περίπτωση του βερμικουλίτη (26.74 mg g^{-1}), και τέλος 5) δεν απαιτείται κοσκίνιση κατά την προετοιμασία του, διότι η αρχική του κοκκομετρία κυμαίνεται σε επίπεδα των 90 μm . Για όλους τους προαναφερόμενους λόγους και λαμβάνοντας υπόψη όλες τις διαφορετικές παραμέτρους του συνόλου της διεργασίας προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) από τα οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά, θεωρείται ότι ο μπεντονίτης αποτελεί το καταλληλότερο εκ των τεσσάρων εξεταζομένων φυσικών ορυκτών της παρούσας τεχνολογίας.

7. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ Cr(VI) ΜΕ ΦΥΣΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΑ ΜΟΛΥΒΔΟΥ (Pb²⁺)

7.1. Εύρεση pH βέλτιστης τροποποίησης των ορυκτών με Pb²⁺ (effect of modification pH)

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις κατιόντων μολύβδου μέσω της ατομικής απορρόφησης σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος, χωρίς την παρουσία ορυκτού, παρατίθενται στον πίνακα 7.1. Οι αραιώσεις που επιδέχτηκαν τα δείγματα ώστε να μετρηθούν στην ατομική απορρόφηση ήταν 1 προς 1000, σύμφωνα με τα όρια ανίχνευσης του οργάνου. Στην τρίτη στήλη φαίνεται το ποσοστό καταβύθισης του μολύβδου στις αντίστοιχες τιμές του pH. Επίσης, στο διάγραμμα 7.1. παρουσιάζεται και η γραφική απεικόνιση των στοιχείων του πίνακα 7.1.

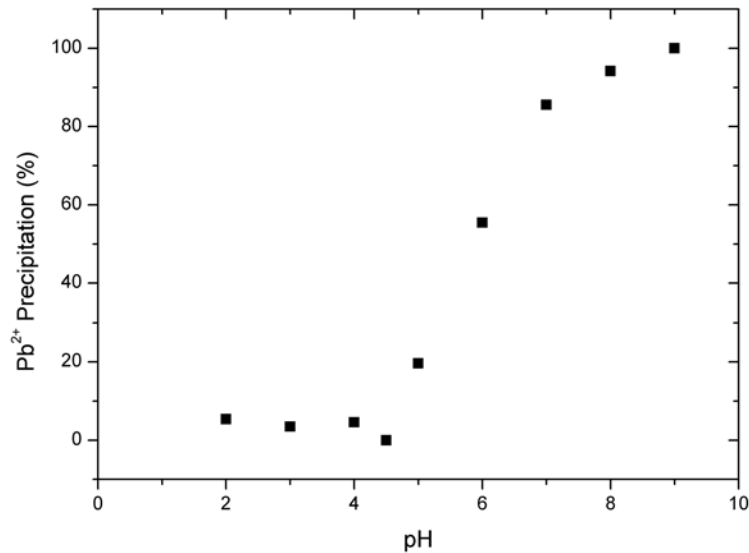
Πίνακας 7.1.

Ποσοστό καταβύθισης των ιόντων μολύβδου Pb²⁺ σε συνάρτηση με το pH

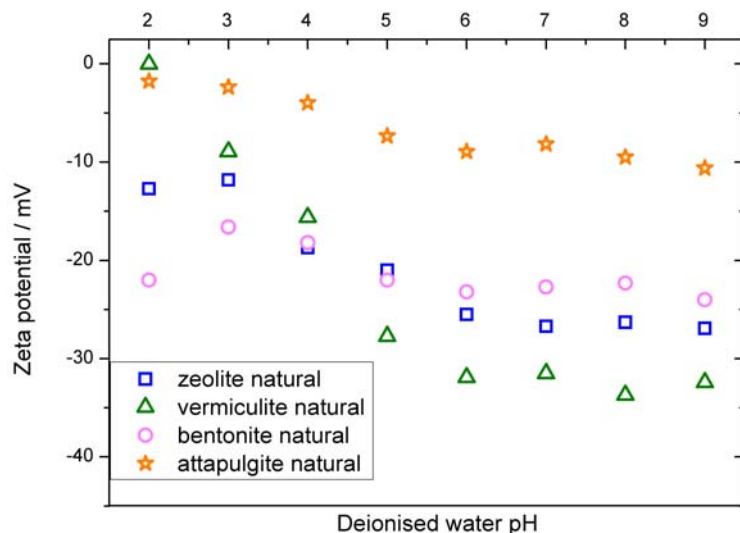
pH δ/τος Pb(NO ₃) ₂	Συγκέντρωση Pb ²⁺ στο δ/μα (Μέτρηση AAS)	Ποσοστό Καταβύθισης(%)
2	9800	5.4
3	10000	3.47
4	9885	4.58
4.5	10360	0
5	8326	19.63
6	4616	55.44
7	1497	85.55
8	604	94.17
9	0	100

Η πρώτη παρατήρηση που προκύπτει από τα αποτελέσματα της παρούσας μέτρησης, είναι το γεγονός ότι έως την τιμή pH 4.5 δεν σημειώνεται καταβύθιση των ιόντων μολύβδου. Τα ποσοστά καταβύθισης μολύβδου στα pH 2, 3 και 4, είναι ελάχιστα και πιθανώς μη αξιολογήσιμα. Όμως, για τιμές του pH υψηλότερες του 4.5, εμφανίζονται υψηλά ποσοστά καταβύθισης ακόμα και στην περίπτωση του pH 5, όπου το ποσοστό καταβύθισης του μολύβδου ανέρχεται στο 19.63%. Δεύτερον, καθώς το pH συνεχίζει να ανέρχεται έως και την τιμή 7, τα ποσοστά καταβύθισης αυξάνουν με ραγδαίο ρυθμό, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 7.1., ενώ στις τιμές 8 και 9 ο ρυθμός αύξησης της καταβύθισης μειώνεται. Ως τρίτη παρατήρηση σημειώνεται το γεγονός ότι στην τιμή 9 της κλίμακας του pH, η καταβύθιση του μολύβδου είναι 100%. Τέλος, η επικείμενη καταβύθιση του μολύβδου συμβαίνει πιθανώς με τη μορφή υδροξειδίων Pb(OH)₂ [441,442].

Ο απώτερος σκοπός του εν λόγω πειράματος, είναι η αποφυγή της όποιας καταβύθισης μολύβδου, ακόμη και σε μικρά ποσοστά, έτσι ώστε η δέσμευση των ιόντων μολύβδου στα φυσικά ορυκτά που θα επιτευχθεί στη συνέχεια, να οφείλεται αποκλειστικά στους αντίστοιχους μηχανισμούς δέσμευσης της ιοντοεναλλαγής.



Διάγραμμα 7.1. Συσχέτιση της καταβύθισης του Pb σε δ/μα $Pb(NO_3)_2$ 10360 mg L⁻¹ (ppm), ίσως με τη μορφή $Pb(OH)_2$, με τις τιμές του pH στην περιοχή 2-9

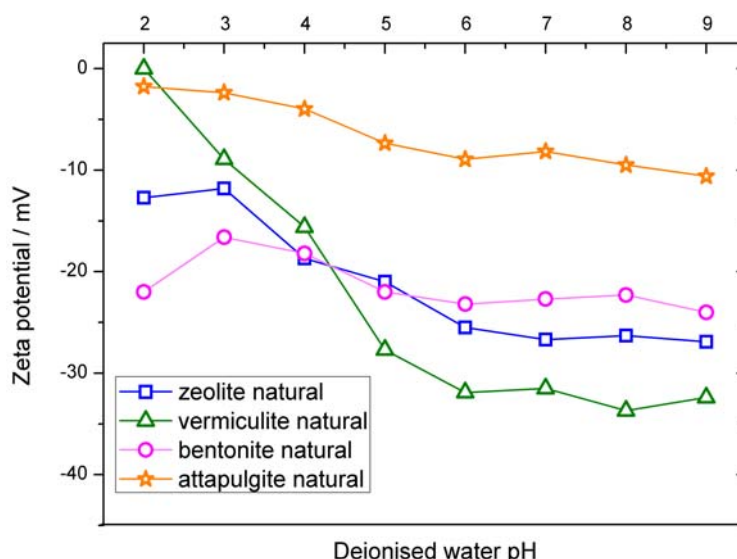


Διάγραμμα 7.2. Διαγραμματική απεικόνιση της εξάρτησης των τιμών του δυναμικού του φορτίου επιφάνειας των εξεταζόμενων φυσικών ορυκτών (ζ-potential) με τη μορφή σημείων

Εφόσον λοιπόν οι τιμές του pH μεγαλύτερων του 4.5. αποκλείονται, η επιλογή του pH 4.5., ως βέλτιστο pH φόρτισης των φυσικών ορυκτών, έγινε για διάφορους λόγους. Πρώτον, διότι η καταβύθιση του μολύβδου στο παρόν pH είναι μηδέν. Δεύτερον, επειδή στα μικρότερα pH (2,3,4) εμφανίζεται το φαινόμενο της ανταγωνιστικότητας των κατιόντων μολύβδου Pb^{2+} με τα κατιόντα υδρογόνου H^+ ή υδροξώνια (H_3O^+) [441,443]. Επίσης, σε ακραίες τιμές της κλίμακας του pH υπάρχει και η πιθανότητα της διαλυτοποίησης του αλουμινίου (Al) και του πυριτίου (Si) από το πλέγμα των ορυκτών [441]. Τρίτον, στην τιμή του pH=4.5, όλα τα εξεταζόμενα ορυκτά έχουν αρνητική τιμή του φορτίου επιφάνειας τους όπως δείχνει η αντίστοιχη μέτρηση του ζ-potential (Διάγραμμα 7.2. και 7.3.) και μάλιστα περισσότερο αρνητική από τις αντίστοιχες τιμές που σημειώνονται στα pH 3 και 4, οπότε ο μηχανισμός δέσμευσης

των ιόντων μολύβδου που είναι η ιοντοεναλλαγή και αναπτύσσεται στην παράγραφο 2.10.2., εξελίσσεται πιο αποδοτικά [442]. Στο pH=2, στο σύνολο των περιπτώσεων, εκτός ίσως από αυτή του μπεντονίτη, η τιμή του ζ-potential είναι επίσης λιγότερη αρνητική από τις αντίστοιχες των pH 3, 4 και 4.5. Όμως, για λόγους που προαναφέρθηκαν, η συγκεκριμένη τιμή pH αποτελεί ακραία περίπτωση όπου δεν ευνοείται η διαδικασία της φόρτισης.

Η διερεύνηση της πειραματικής προσέγγισης του βέλτιστου pH που βρέθηκε σε αυτόν τον πειραματικό κύκλο, κρίνεται απαραίτητη, έτσι ώστε ο εν λόγω ισχυρισμός να συμφωνεί με παράλληλες πειραματικές μελέτες. Για το γινόμενο διαλυτότητας K_s των υδροξειδίων του μολύβδου $Pb(OH)_2$, δίδεται η ενδεικτική τιμή $K_s=1.43 \times 10^{-20}$ [444]. Σύμφωνα με τους κατάλληλους υπολογισμούς, που πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια των σχέσεων της παραγράφου 3.8., και για αρχική συγκέντρωση μολύβδου 10360 ppm, η μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή του pH που προκύπτει ώστε να μην υπάρχει καταβύθιση είναι περίπου ίση με 4.7. Άρα, η τιμή 4.5, η οποία προέκυψε από το παρόν πείραμα, είναι σε συμφωνία και με άλλες μελέτες, εκ των οποίων προτείνεται η παρούσα τιμή της σταθεράς του γινομένου διαλυτότητας.



Διάγραμμα 7.3. Διαγραμματική απεικόνιση της εξάρτησης των τιμών του δυναμικού του φορτίου επιφάνειας των εξεταζόμενων φυσικών ορυκτών (ζ-potential) με τη μορφή σημείων και γραμμών

7.2. Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του προσροφητή στο διάλυμα φόρτισής του με κατιόντα μολύβδου (Pb^{2+}) (Effect of adsorbent dose)

Στην παράγραφο αυτή μελετήθηκε το ποσοστό (%) επίτευξης φόρτισης και η ανά μονάδα μάζας προσροφητική ικανότητα των ορυκτών ως προς τα ιόντα μολύβδου (Pb^{2+}), σε κατάσταση ισορροπίας q_e ($mg\ g^{-1}$) στη στερεά φάση (ορυκτό), συναρτήσει της συγκέντρωσης του κάθε ορυκτού στο διάλυμα τροποποίησής του. Οι μετρήσεις των κατιόντων μολύβδου μέσω της ατομικής απορρόφησης που προέκυψαν από τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία, για κάθε ορυκτό και σε τέσσερις διαφορετικές

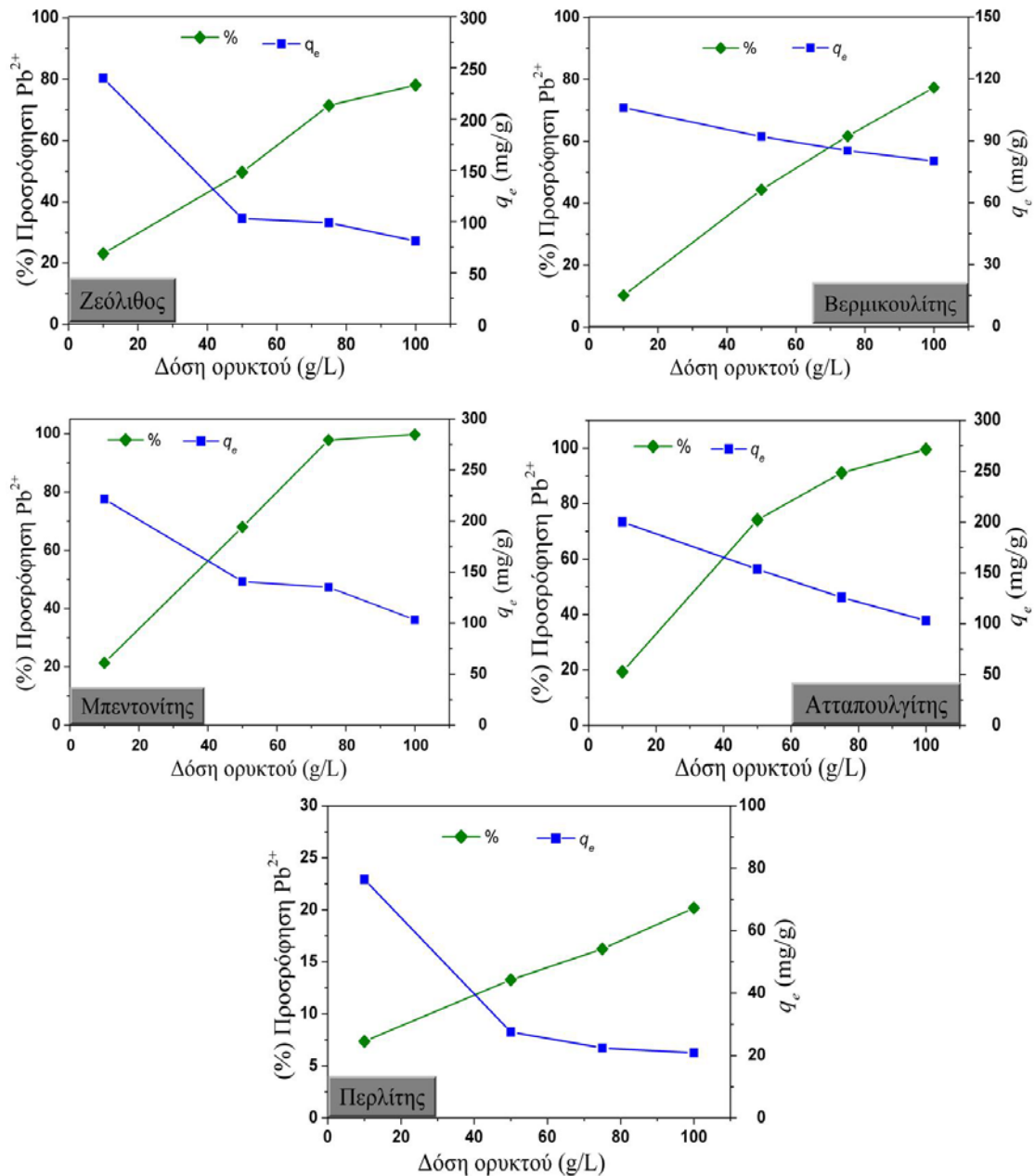
συγκεντρώσεις, αναγράφονται στον πίνακα 7.2. Οι απαραίτητες αραιώσεις που επιδέχτηκαν τα δείγματα για την ακόλουθη μέτρησή τους στην ατομική απορρόφηση ήταν 1 προς 1000. Η αρχική τιμή του pH στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα σχετικά πειράματα ήταν ίση με 4.5, σύμφωνα με την αξιολόγηση του πρώτου πειραματικού κύκλου.

Πίνακας 7.2.

Ποσοστό και ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης των ιόντων μολύβδου Pb^{2+} σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του κάθε ορυκτού ($C_{in(Pb^{2+})}=10360 \text{ g L}^{-1}$, $pH=4.5$, $t=24h$)

Συγκέντρωση ορυκτού (g L^{-1})	$C_{e(Pb^{2+})}$ (mg L^{-1})	(%) Προσρόφηση Pb^{2+}	q_e (mg g^{-1})
Ζεόλιθος			
10	7961	23.16	239.9
50	5214	49.67	102.92
75	2958	71.45	98.69
100	2269	78.1	80.91
Βερμικουλίτης			
10	9300	10.23	106
50	5760	44.40	92
75	3967	61.71	85.24
100	2343	77.38	80.17
Μπεντονίτης			
10	8146	21.37	221.4
50	3319	67.96	140.82
75	227	97.81	135.1
100	34	99.67	103.26
Ατταπουλγίτης			
10	8359	19.31	200.1
50	2678	74.15	153.64
75	919	91.13	125.88
100	46	99.55	103.14
Περλίτης			
10	9596	7.37	76.4
50	8984	13.28	27.52
75	8676	16.25	22.45
100	8269	20.18	20.91

Από τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα 7.4., το οποίο απεικονίζει τη μεταβολή της ποσοστιαίας δέσμευσης των κατιόντων μολύβδου και της ανά μονάδα μάζας προσροφητικής ικανότητας των εξεταζόμενων ορυκτών, σε συνθήκες ισορροπίας q_e , συναρτήσει της συγκέντρωσης του κάθε ορυκτού σε (g L^{-1}). Επίσης, το παρόν διάγραμμα προσδίδει συγκριτικές πληροφορίες των δύο προαναφερόμενων μεγεθών. Ειδικότερα, παρατηρείται ότι η ποσοστιαία δέσμευση των κατιόντων μολύβδου (φόρτισης ορυκτών) αυξάνεται με την αύξηση της δόσης του ορυκτού. Αυτό οφείλεται στο ότι η αύξηση των στερεών σωματιδίων του ορυκτού οδηγεί σε περισσότερες διαθέσιμες θέσεις για την προσρόφηση του μολύβδου. Άμεση συνέπεια αυτού είναι η μείωση της ανταγωνιστικότητας των προσροφούμενων μορίων (Pb^{2+}) [445].



Διάγραμμα 7.4. Διαγραμματική απεικόνιση της ποσοστιαίας (%) μεταβολής της προσρόφησης και της ανά μονάδας μάζας προσροφητικής ικανότητας (q_e) των φυσικών ορυκτών για τα κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} σε συνθήκες ισορροπίας συναρτήσει της συγκέντρωσής τους στην υγρή φάση σε ($g L^{-1}$), σε χρόνο 24 h.

Ωστόσο, παρατηρείται αντίθετη τάση για την συμπεριφορά της ανά μονάδας μάζας προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών σε συνθήκες ισορροπίας (q_e) συναρτήσει της αύξησης της συγκέντρωσής τους. Επομένως, συμπεραίνεται ότι μεγαλύτερο q_e επιτυγχάνεται σε μικρότερες δόσεις ορυκτού. Η τάση αυτή του q_e των κατιόντων μολύβδου, εξηγείται από την ύπαρξη πληθώρας διαθέσιμων ενεργών θέσεων προσρόφησης για σχετικά μικρή συγκέντρωση κατιόντων μολύβδου. Άμεσο επακόλουθο είναι η αδυναμία εκμετάλλευσης της συνολικής προσφερόμενης προσροφητικής χωρητικότητας των ορυκτών [355].

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

Συνοψίζοντας, δύο λόγοι δύνανται να εξηγήσουν τη μείωση της προσροφητικής ικανότητας q_e του ορυκτού, η οποία συντελείται με την αύξηση της συγκέντρωσής του στην υγρή φάση [316,424]: 1^ο) η ανεπάρκεια κορεσμού των θέσεων προσρόφησης από τη δεδομένη συγκέντρωση μετάλλου και συνεπακόλουθα η μείωση του αριθμού των θέσεων ανά μονάδα μάζας οδηγεί συγκριτικά σε μικρότερη προσρόφηση στις υψηλότερες συγκεντρώσεις προσροφητή, και 2^ο) η υψηλή συγκέντρωση του προσροφητή οδηγεί σε συσσωμάτωση των σωματιδίων με αποτέλεσμα τη μείωση της συνολικής επιφάνειας του στερεού και την αύξηση της αντίστασης στη διάχυση των ιόντων.

Έπειτα από την παράθεση του διαγράμματος 7.4. και την αντίστοιχη ανάλυση του, κρίνεται απαραίτητη και η συγκριτική ανάλυση της συμπεριφοράς των πέντε ορυκτών σχετικά με τα δύο εξεταζόμενα μεγέθη του δεύτερου πειραματικού κύκλου, δηλαδή της ποσοστιαίας δέσμευσης των κατιόντων μολύβδου (φόρτισης ορυκτών) και της ανά μονάδα μάζας προσροφητικής ικανότητάς τους σε συνθήκες ισορροπίας q_e συναρτήσει της συγκέντρωσής τους στην υγρή φάση σε (gL^{-1}).

Στο διάγραμμα 7.5., έπειτα από τη διέλευση διαστήματος 24 ωρών, ο μπεντονίτης και ο ατταπουλγίτης επιτυγχάνουν υψηλότερη ποσοστιαία δέσμευση μολύβδου από τα άλλα τρία ορυκτά (~20%), παρόλο που όταν η συγκέντρωσή τους είναι $10 gL^{-1}$ οι προσροφητικές τους ικανότητες είναι παραπλήσιες και μάλιστα ελάχιστα μικρότερες από αυτή του ζεολίθου. Αντίθετα, στα ίδια επίπεδα συγκέντρωσης ορυκτού ($10 gL^{-1}$), οι αποδόσεις του βερμικουλίτη και του περλίτη παραμένουν πιο χαμηλές (~10%), με αυτή του βερμικουλίτη να υπερτερεί ελαφρώς. Αναλυτικά, η σειρά της επί τοις εκατό φόρτισης των πέντε ορυκτών (%) στη συγκέντρωση των $10 gL^{-1}$, διαμορφώνεται ως εξής:

% φόρτιση ζεολίθου > % φόρτιση μπεντονίτη > % φόρτιση ατταπουλγίτη > % φόρτιση βερμικουλίτη > % φόρτιση περλίτη

Καθώς η συγκέντρωση των πέντε ορυκτών στην υγρή φάση αυξάνεται, οι διαφορές της απόδοσής τους σχετικά με τη δέσμευση του μολύβδου γίνονται πιο διακριτές με τη σειρά να τροποποιείται ελαφρώς στα $50 gL^{-1}$, εναλλάσσοντας την πρώτη και την τρίτη θέση μεταξύ του ζεολίθου και του ατταπουλγίτη, ήτοι:

% φόρτιση ατταπουλγίτη > % φόρτιση μπεντονίτη > % φόρτιση ζεολίθου > % φόρτιση βερμικουλίτη > % φόρτιση περλίτη

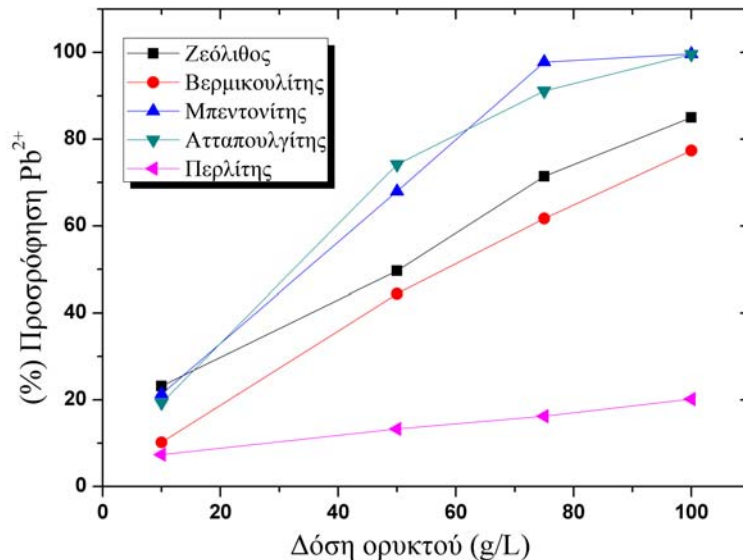
Κατά την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης των ορυκτών στα 75 g L^{-1} , μόνο μία αλλαγή παρατηρείται στην πρώτη και δεύτερη θέση μεταξύ του μπεντονίτη και του ατταπουλγίτη. Η αναλυτική σειρά διάταξης της απόδοσης των ορυκτών στη συγκεκριμένη συγκέντρωσή τους είναι η εξής:

% φόρτιση μπεντονίτη > % φόρτιση ατταπουλγίτη > % φόρτιση ζεολίθου > % φόρτιση βερμικουλίτη > % φόρτιση περλίτη

Τέλος, όταν η συγκέντρωση ανέλθει στα 100 g L^{-1} ο μπεντονίτης και ο ατταπουλγίτης παρουσιάζουν τα υψηλότερα ποσοστά φόρτισης (>99%) και μάλιστα παραπλήσια. Ο ζεόλιθος και ο βερμικουλίτης επίσης παρουσιάζουν αρκετά κοντινά ποσοστά φόρτισης μεταξύ τους (~78%), με τον περλίτη να επιτυγχάνει το μικρότερο ποσοστό φόρτισης που κυμαίνεται γύρω στο 20%. Η τελική πλήρης σειρά αποδόσεων παραμένει ίδια με αυτή των 75 g L^{-1} .

Μία σημαντική παρατήρηση σχετικά με το διάγραμμα 7.5. και όσων προαναφέρθηκαν, είναι το εξαιρετικά χαμηλό ποσοστό φόρτισης του περλίτη σε σχέση με τα υπόλοιπα τέσσερα ορυκτά. Αυτό συμβαίνει πιθανότατα διότι ο μόλυβδος δεσμεύεται με πολύ αργό ρυθμό από τον περλίτη και όχι ότι το στάδιο της φόρτισης είναι ανεπιτυχές. Άλλωστε, ο εν λόγω ισχυρισμός επιβεβαιώνεται και στη συνέχεια, όπου ο τροποποιημένος με κατιόντα μολύβδου περλίτης αποδεικνύεται ένα εξαιρετικό μέσο απομάκρυνσης των χρωμικών ανιόντων.

Στο διάγραμμα 7.6., έπειτα από την πάροδο των 24 ωρών, παρατηρείται ότι η μείωση του q_e ακολουθεί αντίθετη αλλά ανάλογη τάση για τα πέντε ορυκτά με αυτήν της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των κατιόντων μολύβδου του διαγράμματος 7.5. Δηλαδή, παρατηρείται ότι ο μπεντονίτης και ο ατταπουλγίτης παρουσιάζουν παραπλήσια αλλά και τα υψηλότερα q_e ($\sim 100 \text{ mg g}^{-1}$) σε σχέση με τα άλλα τρία ορυκτά. Ο ζεόλιθος και ο βερμικουλίτης σημειώνουν επίσης κοντινές τιμές q_e , οι οποίες κυμαίνονται στα 80 mg g^{-1} . Τέλος, ο περλίτης παρουσιάζει τη μικρότερη τιμή $q_e = 20.91 \text{ mg g}^{-1}$. Επίσης, παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης (δόσης), επηρεάζει περισσότερο από όλα τα ορυκτά τον ζεόλιθο και λιγότερο τον βερμικουλίτη. Το γεγονός αυτό εξηγείται αν ληφθούν υπόψιν και οι αντίστοιχες τιμές των ποσοστιαίων προσροφήσεων μολύβδου για τα εξεταζόμενα ορυκτά. Δηλαδή, όπως παρατηρείται ο ρυθμός αύξησης των τιμών των επί τοις εκατό προσροφήσεων φθίνει αισθητά με την αύξηση της δόσης σε όλα τα ορυκτά εκτός από τον βερμικουλίτη, ο οποίος δείχνει ακόμα μεγάλη δυνατότητα αξιοποίησης των επιπλέον διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης που του προσφέρονται. Αυτό σημαίνει ότι καθώς η δόση αυξάνει, η διεργασία προσρόφησης μολύβδου στον βερμικουλίτη φθίνει μεν σε αποτελεσματικότητα αλλά πολύ λιγότερο σε σχέση με τα υπόλοιπα ορυκτά.



Διάγραμμα 7.5. Συγκριτική διαγραμματική απεικόνιση της ποσοστιαίας (%) μεταβολής της προσρόφησης των κατιόντων μολύβδου Pb^{2+} από τα πέντε φυσικά ορυκτά συναρτήσει της συγκέντρωσής (δόσης) τους στην υγρή φάση σε ($g L^{-1}$), σε χρόνο 24 h

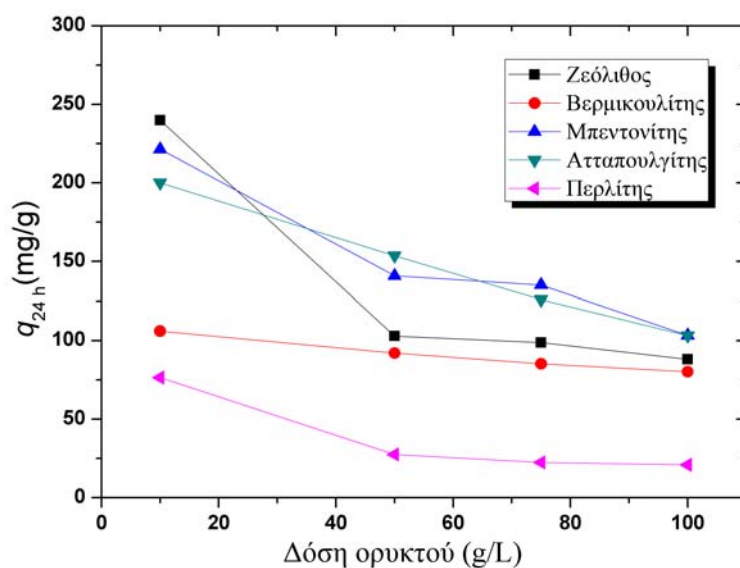
Κατά την έναρξη του παρόντος πειράματος ($t=0$), η τιμή του pH ρυθμίστηκε με κατάλληλα διαλύματα HNO_3 και $NaOH$ στην τιμή 4.5 ή και χαμηλότερα όπου κρίθηκε απαραίτητο (περίπτωση ατταπουλγίτη και μπεντονίτη). Όμως, κατά την εξέλιξη του πειράματος ρόφησης πραγματοποιήθηκε έλεγχος του pH του διαλύματος όπως περιγράφεται στην παράγραφο 3.8., έτσι ώστε να εξεταστεί εκ νέου η περίπτωση καταβύθισης.

Όπως αποδείχθηκε στην παράγραφο 7.1., η τιμή ασφαλείας του pH ώστε να αποκλειστεί η πιθανότητα καταβύθισης του μολύβδου ισούται με 4.7, δεδομένου ότι η συγκέντρωση του νιτρικού μολύβδου που χρησιμοποιούμε είναι 10360 ppm³¹.

Στον πίνακα 7.3. αναφέρονται οι τιμές του pH που καταγράφηκαν κατά την εξέλιξη του πειράματος στα αντίστοιχα χρονικά διαστήματα των δύο (2 h) και των εικοσιτεσσάρων ωρών (24 h).

Από τα δεδομένα του πίνακα 7.3., προκύπτουν κάποια συμπεράσματα τα οποία μας δίνουν τη δυνατότητα να ερμηνεύσουμε τη διεργασία της προσρόφησης των κατιόντων μολύβδου από τα εξεταζόμενα ορυκτά. Το πρώτο συμπέρασμα είναι ότι κατά την εξέλιξη της διεργασίας οι τιμές του pH αυξάνονται με την πάροδο του χρόνου παρά την αρχική ρύθμισή τους στην τιμή 4.5. Αυτό οφείλεται στη φύση των ορυκτών τα οποία τείνουν να υψώνουν το pH των διαλυμάτων τους, δεδομένου ότι διαλύματα υπερκάθαρου ύδατος αυτών, συγκέντρωσης $1 g L^{-1}$, καταγράφουν

³¹ Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις του διαλύματος νιτρικού μολύβδου, η τιμή ασφαλείας του pH σχετικά με την καταβύθιση θα ήταν πιο υψηλή. Για παράδειγμα, στη συγκέντρωση των 150ppm η τιμή ασφαλείας του pH είναι περίπου ίση με 5.6, σύμφωνα με όμοιους υπολογισμούς που περιγράφονται στην παράγραφο 3.8. και για την ίδια ενδεικτική τιμή της σταθεράς γινομένου διαλυτότητας K_s .



Διάγραμμα 7.6. Συγκριτική διαγραμματική απεικόνιση της ανά μονάδα μάζας προσροφητικής ικανότητας (q_e) των ορυκτών για τα κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} σε συνθήκες ισορροπίας συναρτήσει της συγκέντρωσής (δόσης) τους στην υγρή φάση σε ($g L^{-1}$), σε χρόνο 24 h

Πίνακας 7.3.

Εξέλιξη των τιμών pH, έπειτα από αρχική του ρύθμιση στην τιμή 4-4.5, κατά τη διάρκεια της διεργασίας προσρόφησης των ιόντων μολύβδου Pb^{2+} στα εξεταζόμενα ορυκτά, συναρτήσει της συγκέντρωσής τους

Δείγμα / Συγκέντρωση	Αρχικό pH	pH για t=2h	pH για t=24h
Τυφλό	3.83	3.83	3.83
Zeolite-Pb(II)			
10 $g L^{-1}$	4.0	4.21	4.3
50 $g L^{-1}$	4.10	4.49	4.51
75 $g L^{-1}$	4.17	4.59	4.66
100 $g L^{-1}$	4.18	4.61	4.71
Vermiculite-Pb(II)			
10 $g L^{-1}$	4.37	4.41	4.48
50 $g L^{-1}$	4.42	4.49	4.54
75 $g L^{-1}$	4.52	4.54	4.61
100 $g L^{-1}$	4.66	4.68	4.70
Perlite-Pb(II)			
10 $g L^{-1}$	4.34	4.46	4.57
50 $g L^{-1}$	4.49	4.56	4.61
75 $g L^{-1}$	4.51	4.59	4.63
100 $g L^{-1}$	4.64	4.67	4.75
Attapulgite-Pb(II)			
10 $g L^{-1}$	4.4	4.59	4.68
50 $g L^{-1}$	4.56	4.67	4.77
75 $g L^{-1}$	4.59	4.73	4.89
100 $g L^{-1}$	4.7	4.79	5.06
Bentonite-Pb(II)			
10 $g L^{-1}$	4.6	4.65	4.73
50 $g L^{-1}$	4.75	4.73	4.81
75 $g L^{-1}$	4.92	4.82	4.96
100 $g L^{-1}$	4.98	4.89	5.12

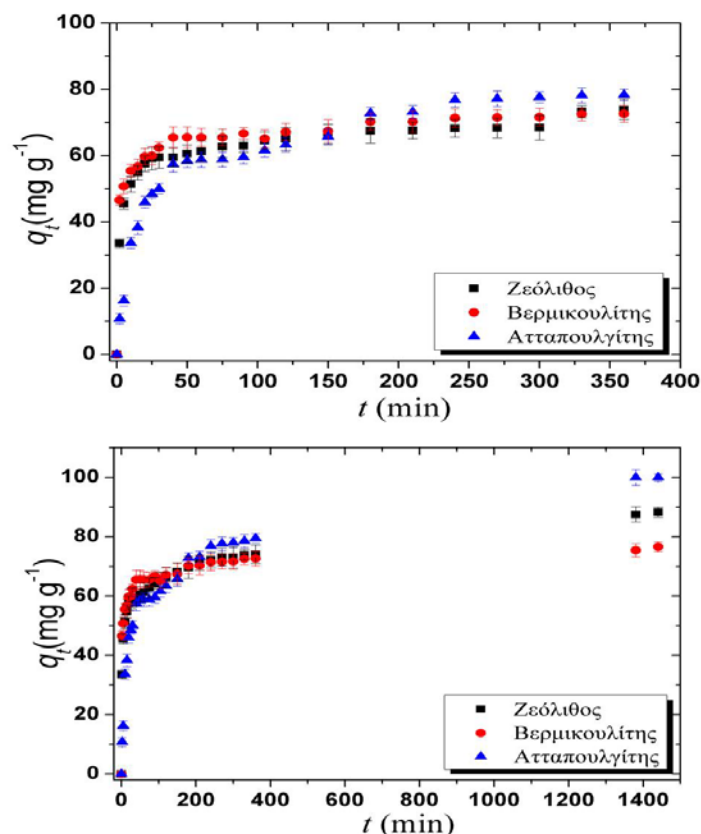
βασικές τιμές pH (~7.5-9). Επιπλέον, η αύξηση του pH που παρατηρείται με την προσθήκη των ορυκτών στην υγρή φάση, επιβεβαιώνει ότι λαμβάνει χώρα ιοντοεναλλαγή [316]. Δεύτερον, παρατηρείται ότι στο ζεόλιθο, το βερμικουλίτη και τον περλίτη, το pH δεν ξεπερνάει τη θεωρητική τουλάχιστον τιμή ασφαλείας σχετικά με την καταβύθιση του μολύβδου με τη μορφή υδροξειδίων, η οποία αντιστοιχεί σε 4.7. Το γεγονός αυτό, μας παρέχει τη δυνατότητα της θετικής αξιολόγησης των ορυκτών αυτών ως προς τη διεργασία της προσρόφησης του μολύβδου στις παρούσες συνθήκες. Το δεύτερο συμπέρασμα αφορά τον ατταπουλγίτη και το μπεντονίτη, τα οποία υψώνουν το pH στην παρούσα διεργασία περισσότερο από τα υπόλοιπα και σε μερικές περιπτώσεις ξεπερνούν κατά ένα ποσοστό την τιμή του pH ασφαλείας ως προς την καταβύθιση του μολύβδου με τη μορφή υδροξειδίων. Για παράδειγμα, ο ατταπουλγίτης σε συγκέντρωση 100gL^{-1} προκαλεί αύξηση του pH στην αντίστοιχη τιμή 5.06 εντός διαστήματος 24 ωρών, η οποία είναι κατά ένα ποσοστό πάνω από το όριο ασφαλείας και σύμφωνα με τα δεδομένα του πρώτου πειραματικού κύκλου προκαλεί ένα ποσοστό καταβύθισης της τάξης περίπου του 20%. Παρ'όλα αυτά, ο ατταπουλγίτης ακόμα και σε αυτήν τη συγκέντρωση εκπληρώνει τη διαδικασία της ιοντοεναλλαγής κατά το 80%. Στην περίπτωση του μπεντονίτη, έπειτα από 24 ώρες διεργασίας, οι τιμές του pH ανέρχονται σε 4.96 και 5.12, για τις συγκεντρώσεις των 75 και 100gL^{-1} , αντίστοιχα. Στην τελευταία περίπτωση (100gL^{-1}), το ποσοστό καταβύθισης ξεπερνά ελάχιστα το 20%, ενώ για τη συγκέντρωση των 75gL^{-1} η καταβύθιση κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα. Κατά συνέπεια, τα απεικονιζόμενα ποσοστά δέσμευσης των κατιόντων μολύβδου από τα συγκεκριμένα ορυκτά του διαγράμματος 7.5., δεν οφείλονται αποκλειστικά σε εκπλήρωση του μηχανισμού της ιοντοεναλλαγής αλλά λαμβάνει μέρος και ένα σημαντικό ποσοστό καταβύθισης αυτών με τη μορφή υδροξειδίων.

Συμπερασματικά, ο ζεόλιθος, ο βερμικουλίτης και ο περλίτης φαίνεται να παρουσιάζουν μεγαλύτερη αξιοπιστία κατά τη διεργασία της προσρόφησης του μολύβδου, λόγω της μικρότερης ανύψωσης των τιμών του pH. Αντίστοιχα, για τον μπεντονίτη και τον ατταπουλγίτη, αν και το στάδιο της τροποποίησης θεωρείται επίσης επιτυχές, η ρύθμιση του pH οφείλει να είναι πιο επιμελής. Για παράδειγμα, σε ρεύμα υδάτων όπου περιέχεται μόλυβδος και των οποίων το pH κυμαίνεται στην τιμή 4.5, μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα τρία ορυκτά που αναφέραμε χωρίς ρύθμιση του pH. Αντίθετα, για το ίδιο ρεύμα αποβλήτων, αν χρησιμοποιηθούν μπεντονίτης ή ατταπουλγίτης ή και μείγμα αυτών, τότε η ρύθμιση του pH κρίνεται αναγκαία και μάλιστα σε τιμές γύρω στο 4 ή και λίγο χαμηλότερα, ανάλογα με τις συνθήκες διεξαγωγής της διεργασίας.

7.3. Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης κατιόντων μολύβδου (Pb^{2+}) από τα εξεταζόμενα ορυκτά (Adsorption kinetics of Pb^{2+})

Η μελέτη της κινητικής της διεργασίας προσρόφησης των ιόντων μολύβδου πραγματοποιήθηκε για το ζεόλιθο, το βερμικουλίτη και τον ατταπουλγίτη. Η συγκέντρωση του διαλύματος νιτρικού μολύβδου ήταν 10360mg L^{-1} (ppm), η συγκέντρωση του ορυκτού στην υγρή φάση ήταν 100

g L^{-1} , λόγω του μέγιστου ποσοστού απομάκρυνσης του μολύβδου, και το pH ρυθμίστηκε στην αρχική τιμή 4.5, λόγω της ανάλυσης της παραγράφου 7.1. Οι μετρήσεις που προέκυψαν από την ατομική απορρόφηση, έπειτα από τις κατάλληλες αραιώσεις (1 προς 1000) και την κατάλληλη επεξεργασία σύμφωνα με τους τύπους που αναφέρονται στην παράγραφο 3.8., συνθέτουν το διάγραμμα 7.11. Η κινητική της προσρόφησης περιγράφει την ποσότητα q_e των κατιόντων μολύβδου που απομακρύνεται από την υγρή φάση και δεσμεύεται στα εξεταζόμενα ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη και ατταπουλγίτη).



Διάγραμμα 7.7. Συγκέντρωση μολύβδου Pb^{2+} που προσροφάται στα ορυκτά ζεόλιθο, βερμικουλίτη και ατταπουλγίτη συναρτήσει του χρόνου σε υδατικό διάλυμα ($C_0=10360 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=4.5$, δόση ορυκτού= 100 g L^{-1})

Παρατηρώντας το διάγραμμα 7.7., προκύπτει ότι η δέσμευση του Pb^{2+} αυξάνεται συναρτήσει του χρόνου επαφής. Αρχικά, για $t=0-25 \text{ min}$, παρατηρείται ραγδαία προσρόφηση των κατιόντων μολύβδου και στα τρία ορυκτά, λόγω της υψηλής διαθεσιμότητας των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην αρνητική επιφάνεια των ορυκτών. Το στάδιο αυτό ακολουθείται από μία πιο σταδιακή προσρόφηση έως ότου επέλθει ισορροπία στο σύστημα. Ο συνολικός χρόνος (t_{eq}) που απαιτείται στην περίπτωση του κάθε ορυκτού για την προσέγγιση της ισορροπίας, δίνεται στον Πίνακα 7.4. και αντιστοιχεί σε 360 min (5.5 h) για το ζεόλιθο, το βερμικουλίτη και τον ατταπουλγίτη. Ειδικότερα, η κινητική για το βερμικουλίτη σχεδόν ολοκληρώνεται στα 360 min, αφού η δέσμευση του μολύβδου βρίσκεται στο 95% της αντίστοιχης στην ισορροπία. Επίσης, η κινητική του ζεολίθου βρίσκεται στο 84% και του ατταπουλγίτη στο 80%.

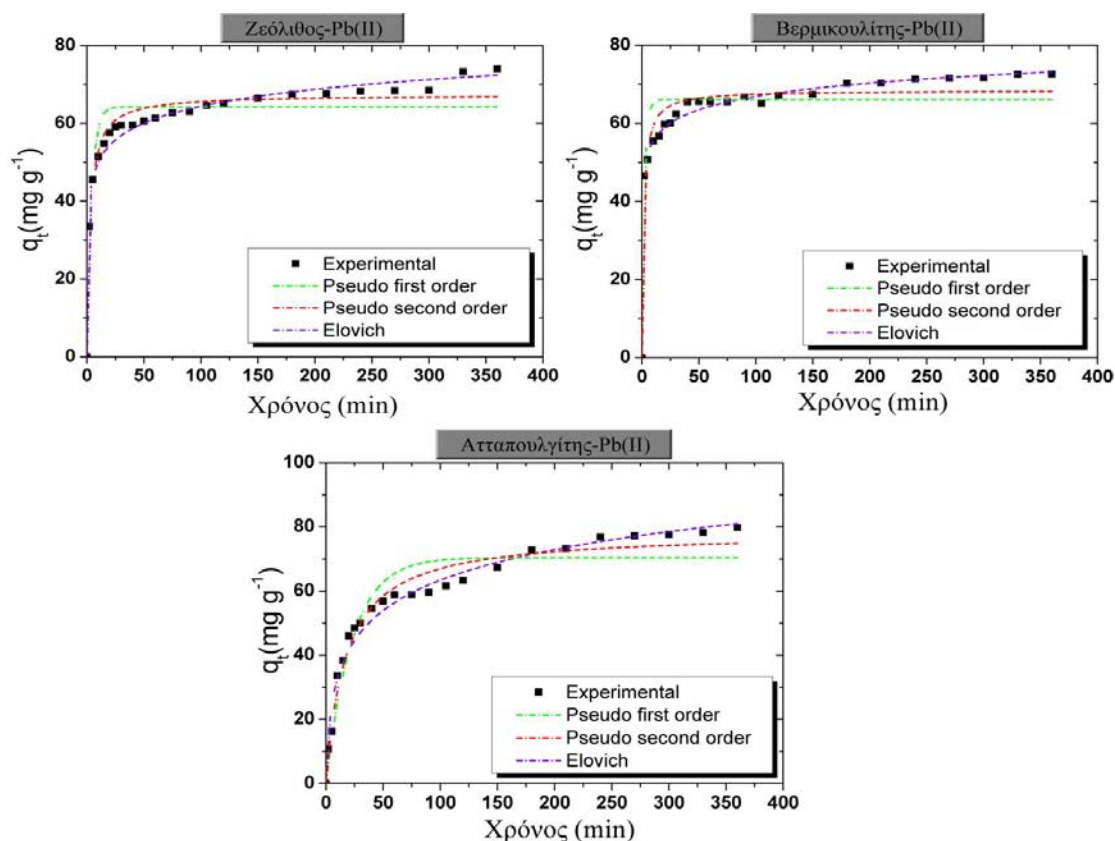
Στον πίνακα 7.4. παρουσιάζονται συνοπτικά οι σταθερές και οι συντελεστές του R^2 που προέκυψαν από την εξέταση των τριών μοντέλων (ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και Elovich) κινητικής. Από τη σύγκριση των συντελεστών R^2 του κάθε μοντέλου για δεδομένο ορυκτό κάθε φορά, προκύπτει το μοντέλο εκείνο που περιγράφει πιο ικανοποιητικά την κινητική του συστήματος. Καλύτερη ταύτιση με τα πειραματικά δεδομένα, παρουσιάζει το μοντέλο εκείνο για το οποίο το R^2 είναι υψηλότερο. Ιδανική και κατ'επέκταση ιδεατή ταύτιση ενός μοντέλου με τα πειραματικά δεδομένα, θα αντιστοιχούσε σε R^2 το οποίο θα ισούτο με τη μονάδα. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η προσρόφηση του μολύβδου και στα τρία ορυκτά υπακούει στην εξίσωση του Elovich, καθώς το R^2 του συγκεκριμένου μοντέλου είναι εμφανώς πιο υψηλό σε σχέση με τα υπόλοιπα. Επίσης, άλλη μία ένδειξη και επιβεβαίωση ότι οι εξισώσεις της πρώτης και δεύτερης τάξης απέχουν πολύ από τα πειραματικά δεδομένα, προκύπτει από τη σύγκριση των πειραματικών $q_{e,exp}$ με τα αντίστοιχα προβλεπόμενα εκ των μοντέλων ($q_{e,mod}$), η απόκλιση των οποίων είναι σημαντική.

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του q_e τόσο μεγαλύτερη συγκέντρωση μετάλλου μπορεί να προσροφηθεί από το ορυκτό. Έτσι, με βάση τα αποτελέσματα του πίνακα 7.4., εξάγεται το συμπέρασμα ότι το σύστημα προσρόφησης του μολύβδου σε υδατικά διαλύματα και σε $pH=4.5$, είναι πιο αποδοτικό στην περίπτωση του ατταπουλγίτη σε σχέση με τα άλλα δύο ορυκτά. Η σειρά διάταξης του q_e για τα τρία ορυκτά είναι η εξής:

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

Η διεργασία της προσρόφησης του μολύβδου από φυσικά ορυκτά έχει μελετηθεί από πληθώρα ερευνητών, κυρίως όμως σε χαμηλές συγκεντρώσεις αυτού, σε σύγκριση τουλάχιστον με την παρούσα μελέτη. Τόσο η εφαρμογή της εξίσωσης του Elovich όσο και η βέλτιστη προσαρμογή του στα πειραματικά δεδομένα των κινητικών της προσρόφησης μετάλλων από φυσικά ορυκτά, έχει αναφερθεί από ελάχιστους ερευνητές [446]. Ωστόσο, συγκεκριμένες μελέτες αναφέρουν μία ικανοποιητική προσαρμογή της εξίσωσης Elovich σε πειραματικά δεδομένα προσρόφησης Pb^{2+} σε φυσικά ορυκτά. Οι Zhang and Hou (2008) [447], παρουσίασαν μία αρκετά καλή περιγραφή της δέσμευσης του μολύβδου στο μοντμοριλλονίτη (montmorillonite), ήτοι στο μπεντονίτη, από το μοντέλο Elovich. Ο εν λόγω συντελεστής R^2 ισούτο με 0.9113, ενώ οι τιμές των σταθερών α και β βρέθηκαν ίσες με $1.49 \times 10^{19} \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ και 0.9841 mg g^{-1} , αντίστοιχα. Η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου ήταν 150 mg L^{-1} , η τιμή του pH ίση με 6 και η θερμοκρασία ίση με 25°C (298 K). Μία πολύ πιο ταιριαστή προσαρμογή στην εξίσωση του Elovich, σχετικά με τη ρόφηση του Pb^{2+} σε φυσικό μορντενίτη (mordenite), αντίστοιχου επιπέδου με αυτή της παρούσας μελέτης, παρουσίασαν οι Wang et al. (2008) [441], όπου ο συντελεστής R^2 και οι σταθερές α και β , οι οποίες βρέθηκαν να είναι εξαρτώμενες από τη μεταβολή της θερμοκρασίας, είχαν αντίστοιχες τιμές (293 K: $\alpha=2.6899$, $\beta=1.3507$, $R^2=0.9955$, 303 K: $\alpha=2.6026$, $\beta=2.8271$, $R^2=0.9938$, 313 K: $\alpha=2.6511$, $\beta=12.8622$, $R^2=0.9907$). Η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου ήταν 40 mg L^{-1} , η συγκέντρωση του προσροφητή 2 g L^{-1} και η τιμή του pH ίση με 6. Πρέπει να σημειωθεί, ότι συνήθως παρουσιάζεται ασυμφωνία μεταξύ των τιμών των συντελεστών της εξίσωσης του Elovich που

αναφέρονται από διάφορους ερευνητές, ενώ αρκετές φορές προκύπτουν και ασυνήθιστες τιμές. Για παράδειγμα, σε πειραματική εργασία προσρόφησης Cu(II) σε μπεντονίτη επεξεργασμένο με 2,2'-dipyridyl σε θερμοκρασιακό εύρος 293 με 323K, οι τιμές της σταθεράς α βρέθηκαν να ποικίλουν από 7.36×10^{28} έως και $5.49 \times 10^{70} \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για τη σταθερά β κυμαίνονταν από 1.784 έως 3.974 mg g^{-1} [448]. Τέλος, σε αντίστοιχη ερευνητική μελέτη της κινητικής της προσρόφησης του Cd(II) στον Fe- και Ca-μοντμοριλλονίτη, τα αποτελέσματα έδειξαν προσαρμογή στην εξίσωση του Elovich χωρίς καμία αναφορά στους συντελεστές α και β [449].



Διάγραμμα 7.8. Συγκριτική προσαρμογή των μοντέλων πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich στα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης του μολύβδου Pb^{2+} στα ορυκτά ζεόλιθο, βερμικουλίτη και ατταπουλγίτη συναρτήσει του χρόνου σε υδατικό διάλυμα ($C_0=10360 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=4.5$, δόση ορυκτού= 100 g L^{-1})

Πίνακας 7.4.

Παράμετροι μη γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση μολύβδου (Pb^{2+}) στα ορυκτά σε μονοσυστατικό διάλυμα ($C_0=10360 \text{ mg L}^{-1}$, $pH=4.5$, δόση ορυκτού= 100 g L^{-1})

Μοντέλο Κινητικής/ Παράμετροι	Ορυκτό		
	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Ατταπουλίτης
Πειραματικά στοιχεία			
t_{eq} (min)	360	360	360
$q_{e,exp}$ (mg g^{-1})	88.24	76.57	103.6
Πρώτης τάξης			
$q_{e,mod}$ (mg g^{-1})	64.25	66.02	70.18
k_1 (min^{-1})	0.247	0.46	0.046
R^2	0.8875	0.8734	0.9243
Δεύτερης τάξης			
$q_{e,mod}$ (mg g^{-1})	67.33	68.46	78.45
k_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	0.0055	0.0096	0.0007
R^2	0.9617	0.9488	0.9741
Elovich			
α ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)	612.58	40352.35	13.40
β' (g mg^{-1})	0.13	0.2	0.07
R^2	0.9902	0.9938	0.9825

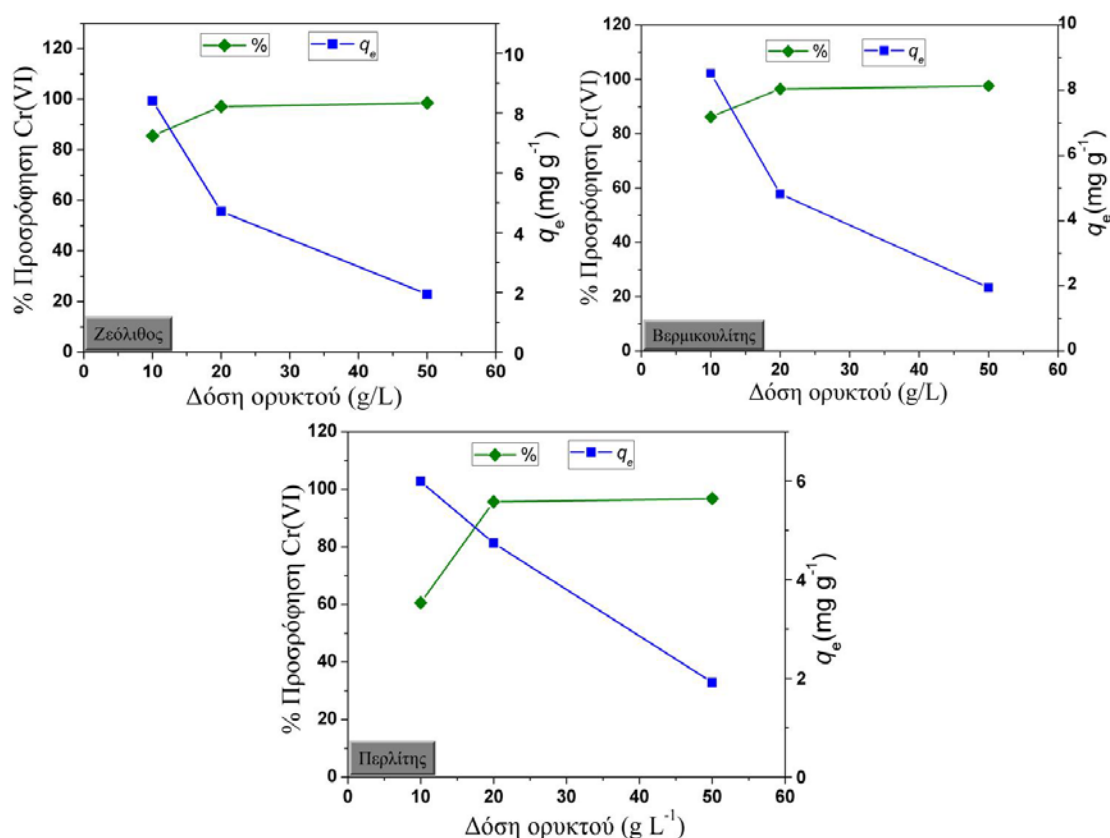
7.4. Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του προσροφητή στην προσρόφηση χρωμικών ανιόντων Cr(VI) (Effect of mineral concentration)

Στην παρούσα παράγραφο, περιλαμβάνεται η μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των τροποποιημένων ορυκτών στην υγρή φάση, σχετικά με τη δέσμευση των χρωμικών ανιόντων. Ειδικότερα, μελετήθηκε το (%) ποσοστό επίτευξης φόρτισης και η ανά μονάδα μάζας προσροφητική ικανότητα των ορυκτών ως προς τα ανιόντα χρωμίου ($HCrO_4^-$), σε κατάσταση ισορροπίας $q_e(\text{mg g}^{-1})$ στη στερεά φάση (ορυκτό). Το pH της τρέχουσας διεργασίας ρυθμίστηκε στην τιμή 4, σύμφωνα με την ανάλυση και το σχολιασμό της παραγράφου 6.4.

Στο διάγραμμα 7.9. απεικονίζεται η επίδραση της συγκέντρωσης των τροποποιημένων ορυκτών στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων Cr(VI). Ειδικότερα, σε κάθε διάγραμμα περιλαμβάνονται δύο κάθετοι άξονες. Ο πρώτος εξ'αυτών παρέχει πληροφορίες για το ποσοστό προσρόφησης των χρωμικών και ο δεύτερος για την ικανότητα προσρόφησης q_e των ορυκτών ως προς τα χρωμικά. Ειδικότερα, παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των ορυκτών επιφέρει αύξηση στο (%) ποσοστό προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων, η οποία οφείλεται στη δημιουργία νέων διαθέσιμων εναλλάξιμων ενεργών θέσεων. Αντίθετα, η ανά μονάδα μάζας συγκέντρωση των χρωμικών στη στερεά φάση $q_e(\text{mg g}^{-1})$, σε συνθήκες ισορροπίας, παρουσιάζει πτωτική τάση. Το φαινόμενο αυτό συνδέεται με

την αδυναμία εκμετάλλευσης της συνολικής προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών κατά την αύξηση της διαθεσιμότητας των θέσεων προσρόφησης στο ίδιο όγκο υγρής φάσης. Οι κύριοι λόγοι ερμηνείας του εν λόγω φαινομένου, περιγράφονται αναλυτικά στην παράγραφο 6.5.

Ειδικότερα, ο περλίτης παρουσιάζει το μικρότερο ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) στη συγκέντρωση των 10 g L^{-1} , το οποίο αντιστοιχεί στο 60.56%. Τα αντίστοιχα ποσοστά προσρόφησης για το ζεόλιθο και το βερμικουλίτη είναι σαφώς υψηλότερα και αντιστοιχούν σε 85.58% και 86.22%. Οι αντίστοιχες τιμές του q των τριών ορυκτών, για την ίδια συγκέντρωση αυτών, είναι 5.99 mg g^{-1} για τον περλίτη, 8.41 mg g^{-1} για το ζεόλιθο και 8.52 mg g^{-1} για το βερμικουλίτη, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 7.9. Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των τροποποιημένων με κατιόντα μολύβδου ορυκτών στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων ($pH = 4$, $C_{0(Cr^{6+})} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 2 \text{ h}$)

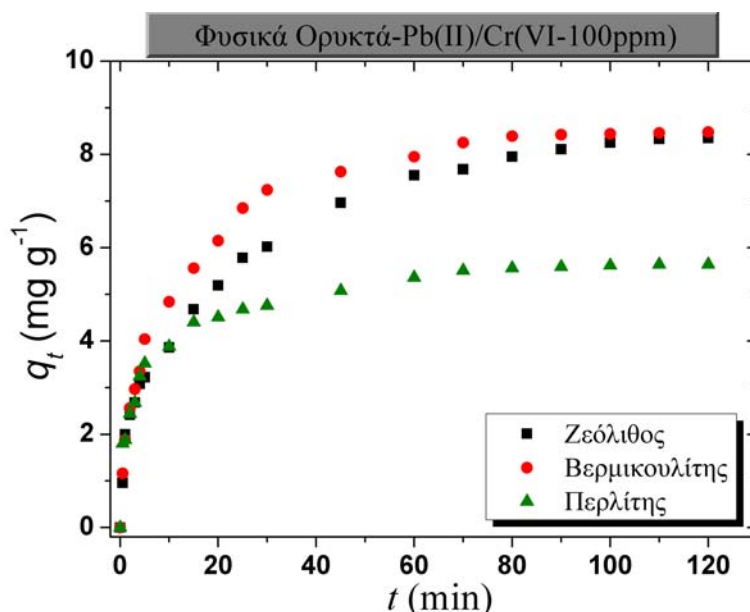
7.5. Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης χρωμικών ανιόντων από τα εξεταζόμενα ορυκτά (Adsorption kinetics of Cr(VI))

Η κινητική της διεργασίας προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων διεξήχθη για το ζεόλιθο, τον βερμικουλίτη και τον περλίτη σε συγκέντρωση διαλύματος εξασθενούς χρωμίου 100 mg L^{-1} . Η ποσότητα του κάθε ορυκτού που χρησιμοποιήθηκε ήταν 10 g L^{-1} λόγω του μέγιστου q (mg g^{-1}) που εμφανιζόταν (Παράγραφος 7.4.). Από τα δεδομένα των μετρήσεων του φωτομέτρου, έπειτα από τις κατάλληλες αραιώσεις και την κατάλληλη επεξεργασία σύμφωνα με τους τύπους που αναφέρονται στην παράγραφο

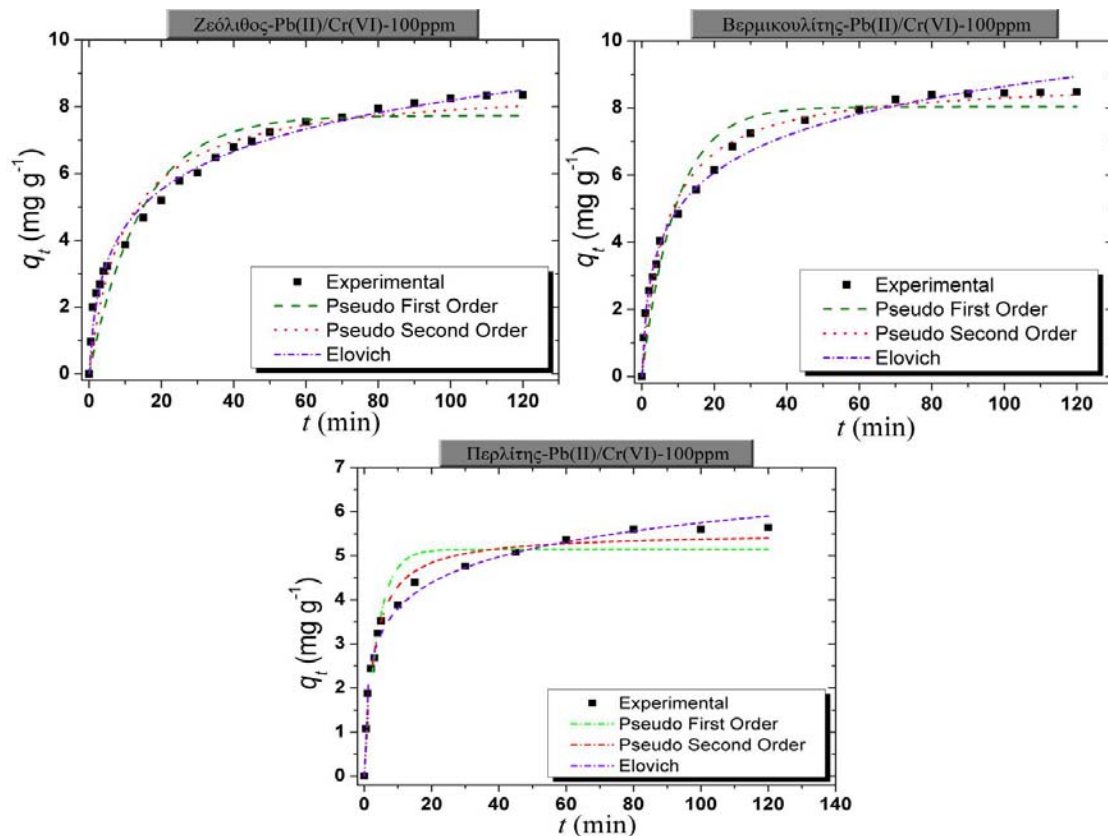
3.8., προέκυψαν τα αντίστοιχα q_t , τα οποία συνθέτουν το διάγραμμα 7.10.

Η κινητική της προσρόφησης περιγράφει το ποσοστό της απομάκρυνσης των χρωμικών ανιόντων από τα εξεταζόμενα ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη και περλίτη). Παρατηρώντας το διάγραμμα 7.10., προκύπτει ότι η απομάκρυνση του Cr(VI) αυξάνεται σε συνάρτηση με τον χρόνο επαφής. Αρχικά, για $t=0-15$ min, παρατηρείται ραγδαία προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων και στα τρία ορυκτά, λόγω της υψηλής διαθεσιμότητας των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην αρνητική επιφάνεια των ορυκτών. Το στάδιο αυτό ακολουθείται από μία πιο σταδιακή προσρόφηση έως ότου επέλθει ισορροπία στο σύστημα. Ο συνολικός χρόνος (t_{eq}) που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία στην περίπτωση κάθε ορυκτού, δίνεται στον Πίνακα 7.5. και είναι περίπου 100 min. Συγκρίνοντας τη συγκέντρωση των χρωμικών ανιόντων που προσροφάται σε κάθε ορυκτό σε χρόνο t (q_t σε $mg\ g^{-1}$), παρατηρούμε ότι οι αντίστοιχες τελικές τιμές των q_t για το ζεόλιθο και το βερμικουλίτη είναι ισοδύναμες μεταξύ τους αλλά σε κάθε περίπτωση αρκετά υψηλότερες συγκριτικά με τον περλίτη (Πίνακας 7.5.).

Στον πίνακα 7.5. επίσης, παρουσιάζονται συνοπτικά οι σταθερές και οι συντελεστές του R^2 που προέκυψαν από την εξέταση των τριών εξεταζόμενων κινητικών μοντέλων, ήτοι του μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης, του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης και του μοντέλου Elovich. Από τη σύγκριση των συντελεστών R^2 του κάθε μοντέλου για δεδομένο ορυκτό κάθε φορά, προκύπτει το μοντέλο της κινητικής που ακολουθεί το σύστημα. Καλύτερη ταύτιση με τα πειραματικά δεδομένα έχει εκείνο το μοντέλο για το οποίο το R^2 τείνει στη μονάδα. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η προσρόφηση των χρωμικών και στα τρία ορυκτά ακολουθεί το μοντέλο Elovich (Διάγραμμα 7.11.), καθώς το αντίστοιχο R^2 είναι πολύ πιο υψηλό σε σχέση με τα άλλα δύο μοντέλα.



Διάγραμμα 7.10. Συγκέντρωση Cr(VI) που προσροφάται στα ορυκτά ζεόλιθο, βερμικουλίτη και περλίτη συναρτήσει του χρόνου σε υδατικό διάλυμα χρωμικών ($C_0=100\ mg\ L^{-1}$, $pH=4$, δόση ορυκτού= $10\ g\ L^{-1}$)



Διάγραμμα 7.11. Συγκριτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της κινητικής προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων $HCrO_4^-$, τα οποία προσροφώνται στα τροποποιημένα με κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη και περλίτη), σε υδατικό διάλυμα χρωμικών ($C_0=100\ mg\ L^{-1}$, $pH=4$, δόση ορυκτού= $10\ g\ L^{-1}$), με τα μοντέλα της πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich

Έπειτα από επισκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας αναφορικά με την προσρόφηση χρωμικών ανιόντων σε φυσικά τροποποιημένα με διάφορα κατιόντα μετάλλων ορυκτά και ακολουθώντας τον ίδιο μηχανισμό (Παράγραφος 2.10.), παρατηρήθηκε ότι σε καμία ερευνητική εργασία δεν αναφέρεται σχετική μελέτη κινητικής. Η μοναδική περίπτωση διεξαγωγής κινητικής στο παρόν ερευνητικό πεδίο, αφορά την προσρόφηση των ραδιενεργών ανιόντων ιωδίου σε δείγματα φυσικού ζεολίθου, έπειτα από τροποποίησή τους με διάφορα κατιόντα μετάλλων (π.χ. Ag^+ , Pb^{2+} , Tl^+ κλπ.) [306]. Ακόμη όμως και σε αυτή την περίπτωση δεν πραγματοποιείται διερεύνηση των υφιστάμενων μοντέλων κινητικής. Κατά συνέπεια, στην παρούσα εργασία, κρίθηκε απαραίτητη η διεξαγωγή μίας τέτοιου είδους ολοκληρωμένης μελέτης κινητικής, καθώς και η ταυτοποίηση των εξαγόμενων πειραματικών δεδομένων μέσω των τριών σημαντικότερων και συχνότερα εξεταζόμενων μοντέλων κινητικής που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

Πίνακας 7.5.

Παράμετροι μη γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση Cr(VI) στα τροποποιημένα με κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη και περλίτη), σε διάλυμα χρωμικών ($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, $pH=4$, δόση ορυκτού= 10 g L^{-1})

Μοντέλο Κινητικής/ Παράμετροι	Ορυκτό		
	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Περλίτης
Πειραματικά στοιχεία			
t_{eq} (min)	100	100	100
$q_{e,exp}$ (mg g^{-1})	8.35	8.48	5.64
Πρώτης τάξης			
$q_{e,mod}$ (mg g^{-1})	7.73	8.03	5.14
k_1 (min^{-1})	0.0695	0.1072	0.2528
R^2	0.9154	0.9472	0.9283
Δεύτερης τάξης			
$q_{e,mod}$ (mg g^{-1})	8.6710	8.84206	5.5260
k_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	0.0118	0.0171	0.0639
R^2	0.9606	0.9848	0.9796
Elovich			
α ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)	2.1270	3.4032	7.5164
β' (g mg^{-1})	0.5912	0.6197	1.1813
R^2	0.9909	0.9920	0.9894

7.6. Μελέτη των ισόθερμων προσρόφησης χρωμικών ανιόντων από τα εξεταζόμενα ορυκτά (Adsorption isotherms of Cr(VI))

Στόχος της παρούσας ενότητας είναι ο προσδιορισμός των ισόθερμων προσρόφησης χρωμικών ανιόντων από τα τρία εξεταζόμενα ορυκτά (ζεόλιθος, βερμικουλίτης και περλίτης).

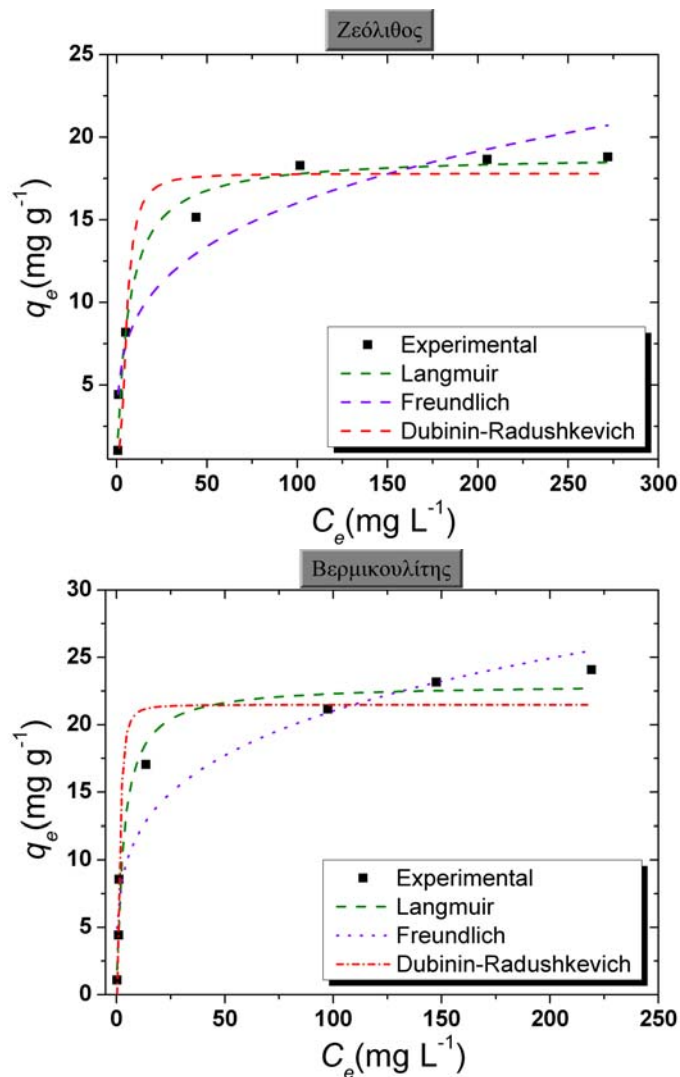
Οι ισόθερμες προσρόφησης προκύπτουν μεταβάλλοντας την αρχική διαθέσιμη συγκέντρωση των χρωμικών ανιόντων στο διάλυμα προσρόφησης με ταυτόχρονη διατήρηση των υπόλοιπων παραμέτρων της διεργασίας (pH, θερμοκρασία κλπ.). Η χρήση των εξισώσεων των ισόθερμων ισορροπίας ως προς την εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων θεωρείται εξαιρετικά σημαντική, λόγω δυνατότητας πρόβλεψης της αντίστοιχης συμπεριφοράς της διεργασίας του συστήματος που μελετάται και της βελτιστοποίησης της χρήσης του προσροφητή. Η περιγραφή της ισορροπίας της προσρόφησης συνήθως πραγματοποιείται με μία εξίσωση ισόθερμης, οι παράμετροι της οποίας εκφράζουν τις επιφανειακές ιδιότητες και την εκλεκτικότητα - συγγένεια του μέσου προσρόφησης σε δεδομένες συνθήκες θερμοκρασίας και pH. Συμπερασματικά, κρίνεται απαραίτητη η ακριβής μαθηματική περιγραφή της ισόθερμης ισορροπίας, η οποία βασίζεται σε ένα σωστό μηχανισμό προσρόφησης, ούτως ώστε να προκύψει ένας αποτελεσματικός σχεδιασμός του υπό μελέτη συστήματος προσρόφησης [316].

Τόσο η πραγματοποίηση των ισόθερμων της διεργασίας προσρόφησης ανιονικών ομάδων, όπως χρωμικά, αρσενικά, ιωδιούχα κλπ., με χρήση τροποποιημένων με κατιόντα μετάλλων ορυκτών, όσο και η μοντελοποίησή τους αναφέρεται στη βιβλιογραφία σε ελάχιστες ερευνητικές εργασίες. Ειδικότερα, έχει μελετηθεί μόνον η ισόθερμος του Langmuir και μόνο στην περίπτωση δέσμευσης των χρωμικών και των αρσενικών ανιόντων με χρήση τροποποιημένων φυσικών ζεολίθων [128,307,450]. Λαμβάνοντας υπόψιν τις προϋποθέσεις αυτές, η ισόθερμος προσρόφησης του Langmuir φαίνεται να παρέχει σε κάθε περίπτωση τη βέλτιστη συμπεριφορά ως προς την ταυτοποίηση και τη μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων.

Διά του λόγου της ύπαρξης ελλιπών έως σήμερα πειραματικών στοιχείων ως προς τη διαδικασία μοντελοποίησης της διεργασίας προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων με την παρούσα τεχνολογία δέσμευσης, κρίθηκε απαραίτητη η πραγματοποίηση και παρουσίαση μίας αντίστοιχης μελέτης ταυτοποίησης των πειραματικών δεδομένων με παράλληλη συγκριτική ανάλυση τριών διαφορετικών ισόθερμων μοντέλων, ήτοι του Langmuir, του Freundlich και του Dubinin-Radushkevich (D-R).

Οι εξισώσεις ισόθερμων ισορροπίας που προαναφέρθηκαν, αποτελούν εξισώσεις δύο παραμέτρων και χρησιμοποιήθηκαν στη μη-γραμμική μορφή τους. Η πλήρης έκφραση αυτών καθώς και το γενικότερο θεωρητικό υπόβαθρό τους περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 3.4.

Στο διάγραμμα 7.12. παρουσιάζεται η γραφική απεικόνιση των πειραματικών δεδομένων του q_e συναρτήσεως του C_e της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων σε συνθήκες ισορροπίας, καθώς και η ταυτοποίηση αυτών με τα προαναφερόμενα μοντέλα ισόθερμων. Επίσης, στον πίνακα 7.6. παρουσιάζονται οι αντίστοιχοι συντελεστές που προκύπτουν από την εφαρμογή των εν λόγω μοντέλων ισορροπίας. Ο προσδιορισμός των τιμών των παραμέτρων των μη γραμμικών μορφών των εξισώσεων των ισόθερμων ισορροπίας δύο παραμέτρων πραγματοποιήθηκε μέσω του Origin 8.



Διάγραμμα 7.12. Εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων $HCrO_4^-$ στον τροποποιημένα με κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} ζεόλιθο και βερμικουλίτη, σε υδατικό διάλυμα χρωμικών (pH=4, δόση ορυκτού = 10 g L^{-1} , $t=24\text{h}$), στα μοντέλα ισόθερων ισορροπίας Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich (D-R)

Παρατηρώντας τις επιμέρους απεικονίσεις των πειραματικών δεδομένων του διαγράμματος 7.12. για το ζεόλιθο και το βερμικουλίτη αντίστοιχα, καθώς και από τα στοιχεία του πίνακα 7.6., προκύπτει ότι έπειτα από τη μοντελοποίηση της διεργασίας, το μοντέλο του Langmuir δίνει υψηλότερη τιμή για την προσροφημένη συγκέντρωση των χρωμικών στη στερεά φάση σε συνθήκες ισορροπίας (q_e σε mg g^{-1}) για το βερμικουλίτη συγκριτικά με το ζεόλιθο (23.02 έναντι 18.8 mg g^{-1}). Οι εν λόγω τιμές του q_e βρίσκονται σε συμφωνία τάξης μεγέθους και σε μικρή σχετικά απόκλιση από αντίστοιχες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [128]. Από τη σύγκριση των συντελεστών συσχέτισης R^2 του πίνακα 7.6. για τα τρία μοντέλα δύο παραμέτρων (Langmuir, Freundlich και Dubinin Radushkevich), εξαγονται συμπεράσματα σχετικά με τη γενικότερη καταλληλότητά τους ως προς την περιγραφή των υπό εξέταση συστημάτων προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων στα δύο εξεταζόμενα ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη) και επίσης δίδονται οι πληροφορίες σχετικά με την επιλογή εκείνου που παρέχει τη βέλτιστη εκ των τριών

περιγραφή. Σε κάθε περίπτωση παρατηρείται ότι η εξίσωση του Langmuir περιγράφει με μεγαλύτερη ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης ($R^2 = 0.97$ με 0.98) σε σχέση με την εξίσωση του Freundlich και του Dubinin Radushkevich, οι οποίες αποκλίνουν περισσότερο από τα πειραματικά δεδομένα. Ειδικότερα, στην περίπτωση του ζεόλιθου παρατηρείται ότι η εξίσωση Freundlich συγκλίνει ελαφρώς πιο ικανοποιητικά από την αντίστοιχη του Dubinin Radushkevich ($R^2=0.90$ και 0.89 , αντίστοιχα), ενώ στην περίπτωση του βερμικουλίτη οι ρόλοι αντιστρέφονται ($R^2=0.90$ και 0.93 , αντίστοιχα). Τα συμπεράσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από τα συγκριτικά διαγράμματα του σχήματος 7.15.

Πίνακας 7.6.

Παράμετροι μη γραμμικών εξισώσεων ισοθερμών προσρόφησης Cr(VI) στον τροποποιημένο με Pb^{2+} ζεόλιθο και βερμικουλίτη (pH=4, δόση ορυκτού = 10 g L^{-1} , $t=24\text{h}$)

Μοντέλο Ισόθερμης	Ορυκτό	
	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης
<i>Langmuir</i>		
q_m (mg g^{-1})	18.9	23.02
q_m (mol kg^{-1})	0.35	0.44
K_L (L mg^{-1})	0.1567	0.3111
R_L	0.01-0.38	0.006-0.24
R^2	0.9793	0.9714
<i>Freundlich</i>		
K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	4.8916	6.7561
n	3.88	4.06
R^2	0.9055	0.9059
<i>Dubinin-Radushkevich (D-R)</i>		
q_m (mg g^{-1})	17.8	21.48
q_m (mol kg^{-1})	0.34	0.41
β ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)	7.36×10^{-3}	6.45×10^{-3}
E (kJ mol^{-1})	8.24	8.8
R^2	0.8970	0.9343

7.7. Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα του παρόντος κεφαλαίου, συνηγορούν ότι τα φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά (ζεόλιθος, βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ατταπουλγίτης και περλίτης), έπειτα από τροποποίησή τους με κατιόντα μολύβδου (Pb^{2+}), αποκτούν την ικανότητα δέσμευσης του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα. Αρχικά, παρατηρήθηκε ότι το pH του διαλύματος φόρτισης των ορυκτών αποτελεί καθοριστική αλλά ταυτόχρονα και τη σημαντικότερη παράμετρο της διαδικασίας τροποποίησης. Ειδικότερα, βρέθηκε ότι το pH 4.5 αποτελεί την ιδανικότερη συνθήκη σε αυτή την περίπτωση για όλα τα ορυκτά, ενώ αντίστοιχες τιμές

μεγαλύτερες του 5 αποδείχθηκαν απαγορευτικές για τη συνέχιση της διαδικασίας, λόγω των υψηλών ποσοστών καταβύθισης του μολύβδου $Pb(OH)_2$. Στη συνέχεια, για δεδομένη συγκέντρωση μολύβδου ίση με 10360 mg L^{-1} , πραγματοποιήθηκε διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης του κάθε ορυκτού στη μετέπειτα φόρτισή του. Συνολικά, εξετάστηκαν τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις, ήτοι 10, 50, 75 και 100 g L^{-1} , εκ των οποίων η αντίστοιχη των 100 g L^{-1} σημείωσε μέγιστο ποσοστό (%) δέσμευσης κατιόντων μολύβδου σε κάθε περίπτωση ορυκτού και ως εκ τούτου επιλέχθηκε για τη συνέχιση της διαδικασίας δέσμευσης των χρωμικών. Μελετώντας την κινητική της διεργασίας τροποποίησης (δέσμευσης Pb^{2+}), ενδεικτικά για την περίπτωση του ζεολίθου, του βερμικουλίτη και του ατταπουλγίτη, παρατηρήθηκε ότι η ισορροπία προσεγγίζεται σε χρονικό διάστημα 360 λεπτών ή 6 ωρών για το βερμικουλίτη, ενώ το αντίστοιχο διάστημα για το ζεόλιθο και τον ατταπουλγίτη κυμαίνεται περίπου στις 24 ώρες. Σε κάθε περίπτωση, το μοντέλο κινητικής του Elovich παρουσίασε βέλτιστη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα δέσμευσης του Pb^{2+} , με τον αντίστοιχο συντελεστή συσχέτισης R^2 να κυμαίνεται μεταξύ του 0.98 και του 0.99.

Σύμφωνα με σχετική διαδικασία ελέγχου και καταγραφής της μεταβολής του pH κατά τη διάρκεια της διεργασίας προσρόφησης των ιόντων μολύβδου στα εξεταζόμενα ορυκτά (Πίνακας 7.3.), κρίθηκε σκόπιμη η επιλογή μόνο του ζεολίθου, του βερμικουλίτη και του περλίτη για την επικείμενη διεργασία της προσρόφησης των χρωμικών, λόγω της ασφάλειας που παρέχουν ως προς την αποφυγή καταβύθισης του μολύβδου. Αντίστοιχα, λόγω του προαναφερόμενου προβλήματος, ο μπεντονίτης και ο ατταπουλγίτης δεν κρίθηκαν θετικά ως προς την παρούσα τεχνολογία τροποποίησης με κατιόντα μολύβδου. Το αντίστοιχο pH της διεργασίας προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων διατηρήθηκε σταθερό στην τιμή 4, για όλα τα τροποποιημένα ορυκτά, σύμφωνα με την ανάλυση της παραγράφου 6.4. Η μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των τροποποιημένων ορυκτών στην απόδοση προσρόφησης του Cr(VI), έδειξε ότι η συγκέντρωση των 10 g L^{-1} επιτυγχάνει, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των 20 και των 50 g L^{-1} , υψηλότερη ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης (q σε mg L^{-1}) χρωμικών, συγκέντρωσης 100 mg L^{-1} . Το αντίστοιχο ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) για συγκέντρωση προσροφητή 10 g L^{-1} , αντιστοιχεί σε 85.58% για το ζεόλιθο, σε 86.22% για το βερμικουλίτη και 60.56% για τον περλίτη. Ο χρόνος προσέγγισης της ισορροπίας της διεργασίας κυμάνθηκε στα 100 λεπτά και για τα τρία εξεταζόμενα ορυκτά (ζεόλιθος, βερμικουλίτης και περλίτης), με τις αντίστοιχες τιμές του q να αντιστοιχούν σε 8.35 mg g^{-1} για το ζεόλιθο, 8.44 mg g^{-1} για το βερμικουλίτη και 5.64 mg g^{-1} για τον περλίτη. Συγκρίνοντας τις προκύπτουσες τιμές των $q(\text{mg g}^{-1})$ για τα τρία ορυκτά, συμπεραίνεται ότι ο ζεόλιθος και ο βερμικουλίτης παρουσιάζουν εξαιρετικές, ανά μονάδα μάζας, προσροφητικές ικανότητες ως προς τα χρωμικά, οι οποίες είναι μεταξύ τους παραπλήσιες, με την αντίστοιχη του βερμικουλίτη να υπερτερεί ελαφρώς, αλλά κατά πολύ υψηλότερες από την αντίστοιχη του περλίτη. Στη συνέχεια, το μοντέλο του Elovich κρίθηκε και σε αυτή την περίπτωση καταλληλότερο ως προς την ερμηνεία των αποτελεσμάτων

κινητικής, με τις τιμές του συντελεστή R^2 να αντιστοιχούν σε 0.9854 για το ζεόλιθο, 0.9930 για το βερμικουλίτη και 0.9894 για τον περλίτη. Τέλος, σύμφωνα με σχετική διερεύνηση των ισόθερμων προσρόφησης για την περίπτωση του ζεολίθου αλλά και του βερμικουλίτη, το μοντέλο του Langmuir θεωρείται πιο αποτελεσματικό και αντιπροσωπευτικό ως προς τη μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων και για τα δύο εξεταζόμενα ορυκτά. Αντίθετα, οι εξισώσεις του Freundlich και του Dubinin-Radushkevich παρουσίασαν μεγαλύτερες αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα. Οι τελικές προβλεπόμενες τιμές των q_e (mg g^{-1}) που προέκυψαν από την προσαρμογή του μοντέλου του Langmuir στα πειραματικά δεδομένα για το βερμικουλίτη και το ζεόλιθο, ήταν 23.02 και 18.8 mg g^{-1} , αντίστοιχα.

Αξιολογώντας τη συνολική απόδοση των ορυκτών τόσο ως προς τη διεργασία τροποποίησης αλλά κυρίως ως προς τη μετέπειτα διεργασία δέσμευσης των χρωμικών ανιόντων, εξάγεται καταρχάς το συμπέρασμα ότι ο ζεόλιθος, ο βερμικουλίτης και ο περλίτης παρουσιάζουν ικανοποιητική συμπεριφορά ως προς την παρούσα τεχνολογία. Ειδικότερα, έπειτα από λεπτομερή εξέταση της διεργασίας προσρόφησης του Cr(VI), θεωρείται ότι ο ζεόλιθος και ο βερμικουλίτης παρουσιάζουν συγκριτικά παραπλήσια απόδοση, με την αντίστοιχη του βερμικουλίτη να υπερτερεί ελαφρώς, ενώ σε κάθε περίπτωση αρκετά πιο ικανοποιητική από την αντίστοιχη του περλίτη. Το εν λόγω συμπέρασμα, δικαιολογείται λαμβάνοντας υπόψιν: Πρώτον, το ίσο χρονικό διάστημα που απαιτείται για την προσέγγιση της ισορροπίας (100 min), δεύτερον, την ικανότητα προσρόφησης (q) αυτών ως προς τα χρωμικά, όσο και από το επακόλουθο (%) ποσοστό απομάκρυνσης του Cr(VI), τρίτον, το ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) για συγκέντρωση προσροφητή 10 g L^{-1} και τέλος, τις αντίστοιχες προβλεπόμενες ικανότητες προσρόφησης, σε συνθήκες ισορροπίας, που προέκυψαν από την προσαρμογή του μοντέλου του Langmuir κατά τη διεξαγωγή της ισόθερμου διεργασίας. Για όλους τους προαναφερόμενους λόγους και λαμβάνοντας υπόψιν όλες τις διαφορετικές παραμέτρους του συνόλου της διεργασίας προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) από τα τροποποιημένα με κατιόντα μολύβδου φυσικά ορυκτά, θεωρείται ότι ο ζεόλιθος και ο βερμικουλίτης αποτελούν τα καταλληλότερα ορυκτά ως προς την εφαρμογή τους στην εν λόγω τεχνολογία.

Τέλος, σημειώνεται ότι η παρούσα τεχνολογία δύναται να βρει σημαντική περιβαλλοντική απήχηση κυρίως σε διαδοχικά ρεύματα αποβλήτων, τα πρώτα εκ των οποίων είναι επιβαρυμένα με μόλυβδο και τα επόμενα με εξασθενές χρώμιο, όπως περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 2.10.3.

8. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ Cr(VI) ΜΕ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΦΥΣΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΜΕ ΣΙΔΗΡΟ ΜΗΔΕΝΙΚΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ Fe(0)

Στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την διεξαγωγή των σχετικών πειραματικών κύκλων, η επεξεργασία τους καθώς και ο σχολιασμός τους.

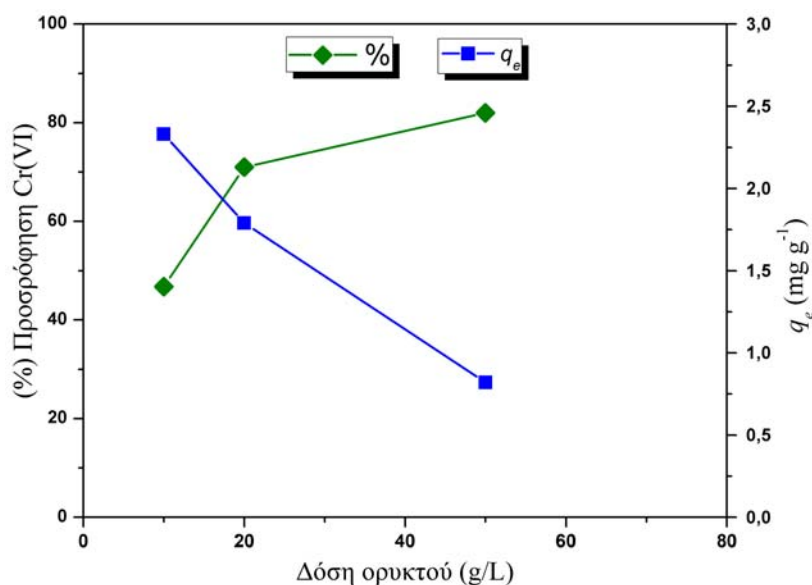
8.1. Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του ζεολίθου μορφής "F" στην απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων (Effect of adsorbent dose)

Στην παράγραφο αυτή, μελετάται η συμπεριφορά των τροποποιημένων με κατιόντα σιδήρου (Fe^{2+}) ορυκτών ως προς την προσρόφηση του Cr(VI). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις χρωμικών ανιόντων, παρατίθενται στον πίνακα 8.1. Στη δεύτερη στήλη φαίνεται το ποσοστό δέσμευσης των χρωμικών στις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις του ορυκτού. Επίσης, στο διάγραμμα 8.1. παρουσιάζονται σε ταυτόχρονη διπλή απεικόνιση τα στοιχεία του πίνακα 8.1.

Πίνακας 8.1.

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

Συγκέντρωση ορυκτού ($g L^{-1}$)	Προσρόφηση $HCrO_4^-$ (%)	q_e ($mg g^{-1}$)
10	46.78	2.33
20	71	1.79
50	82	0.82



Διάγραμμα 8.1. Διαγραμματική απεικόνιση της (%) μεταβολής της προσρόφησης και της ανά μονάδας μάζας προσροφητικής ικανότητας q_e του τροποποιημένου με κατιόντα σιδήρου ζεολίθου (Fe(II)-zeolite), για τα χρωμικά ανιόντα $HCrO_4^-$, σε συνθήκες ισορροπίας, συναρτήσει της συγκέντρωσής (δόσης) του στην υγρή φάση σε ($g L^{-1}$), σε χρόνο 2 h και $pH=4$

Από τα πειραματικά δεδομένα και το αντίστοιχο διάγραμμα 8.1. που παρατίθεται, παρατηρείται ότι η ποσοστιαία δέσμευση των χρωμικών

αυξάνεται με την αύξηση της δόσης του τροποποιημένου στη μορφή "F" ορυκτού. Αυτό οφείλεται στο ότι η αύξηση των στερεών σωματιδίων του ορυκτού οδηγεί σε περισσότερες διαθέσιμες θέσεις για την προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων. Άμεση συνέπεια αυτού είναι η μείωση της ανταγωνιστικότητας των προσροφούμενων μορίων [445].

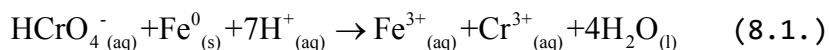
Ωστόσο, παρατηρείται αντίθετη τάση για την συμπεριφορά της ανά μονάδα μάζας προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών σε συνθήκες ισορροπίας ($q_{e,exp}$) συναρτήσει της αύξησης της συγκέντρωσής τους. Επομένως, συμπεραίνεται ότι μεγαλύτερο q_e επιτυγχάνεται σε μικρότερες δόσεις ορυκτού. Η πτωτική αυτή τάση του q_e των χρωμικών ανιόντων εξηγείται από την αδυναμία εκμετάλλευσης της συνολικής προσφερόμενης προσροφητικής χωρητικότητας των ορυκτών, λόγω της πληθώρας των διαθέσιμων ενεργών θέσεων προσρόφησης για σχετικά μικρή συγκέντρωση κατιόντων μολύβδου [355]. Στην παράγραφο 6.5. περιλαμβάνεται πιο εμπεριστατωμένη αναφορά των λόγων χάριν στους οποίους εξηγείται η παρούσα συμπεριφορά της προσροφητικής ικανότητας q_e των ορυκτών.

8.2. Μελέτη της επίδρασης του pH στην απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων με τροποποιημένα ορυκτά στη μορφή "Z" (Effect of modification pH)

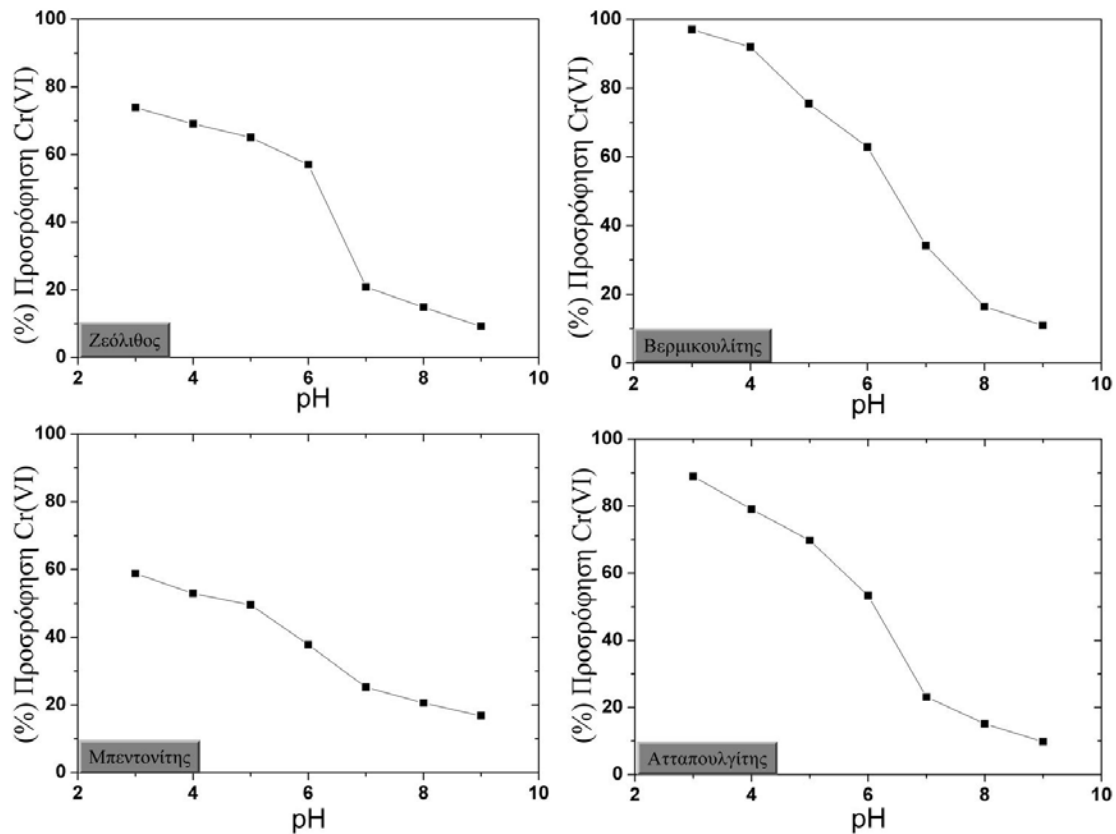
Στο διάγραμμα 8.2. παρουσιάζεται η επί τοις εκατό (%) προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου ως συνάρτηση του pH, για τους τροποποιημένους στη μορφή "Z" ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη, αντίστοιχα. Οι τιμές της κλίμακας του pH που μελετήθηκαν σε αυτόν τον πειραματικό κύκλο ήταν από 3 έως 9. Παρατηρείται ότι η προσρόφηση Cr(VI) σε όλα τα ορυκτά είναι μέγιστη στην τιμή του pH=3, ενώ φθίνει με την άνοδο του pH έως ότου πάρει την ελάχιστη τιμή της όταν αυτό γίνει ίσο με 9. Ειδικά στο pH=3, παρατηρείται ότι τα μέγιστα ποσοστά απομακρύνσεων Cr(VI) για τα τροποποιημένα ορυκτά είναι 73.89% για το ζεόλιθο, 97.05% για τον βερμικουλίτη, 58.82% για τον μπεντονίτη και 88.89% για τον ατταπουλγίτη, αντίστοιχα. Τέλος, τα κατώτερα ποσοστά προσροφήσεων που σημειώνονται για όλα τα ορυκτά στο pH=9, είναι 9.24% για το ζεόλιθο, 10.97% για τον βερμικουλίτη, 16.81% για τον μπεντονίτη και 9.78% για τον ατταπουλγίτη, αντίστοιχα. Τα μικρότερα ποσοστά απομάκρυνσης Cr(VI), ειδικά για την περίπτωση του μπεντονίτη, δεν είναι συγκρίσιμα με τα υπόλοιπα ορυκτά, καθώς η δόση του συγκεκριμένου στο διάλυμα τροποποίησης είναι 1 g L^{-1} και όχι 10 g L^{-1} όπως στα υπόλοιπα. Η χρήση μικρότερης ποσότητας μπεντονίτη, τόσο στο παρόν πείραμα όσο και στις διεργασίες κινητικής (Παράγραφος 8.4.), οφείλεται στην κατά πολύ υψηλότερη αποτελεσματικότητά του σε σχέση με τα υπόλοιπα εξεταζόμενα ορυκτά. Κύριο λόγο αυτής της συμπεριφοράς αποτελεί το υψηλότερο ποσοστό διατήρησης της δομής των νανοσωματιδίων Fe(0) και προστασίας αυτών από την επικείμενη οξειδωσή τους, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, σε σχέση με τα υπόλοιπα ορυκτά (Παράγραφος 5.5.).

Οι μετρήσεις του εξασθενούς χρωμίου σχετίζονται με τη διεργασία αναγωγής του σε Cr(III). Δηλαδή, η μείωση της ανίχνευσης Cr(VI) στο διάλυμα προσρόφησης σημειώνεται λόγω της αναγωγής του σε τρισθενές και καταβύθισης αυτού με τη μορφή υδροξειδίων, όπως αναφέρεται

λεπτομερώς στο υποκεφάλαιο 2.9. Η καθοδική πορεία προσρόφησης του Cr(VI) που προέκυψε κατά την άνοδο του pH, για όλα τα τροποποιημένα ορυκτά, συνεπάγεται υψηλότερη ανίχνευση χρωμικών στο διάλυμα. Η συμπεριφορά αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με άλλες βιβλιογραφικές μελέτες, όπου αναφέρεται ότι η αναγωγή του Cr(VI) λόγω της παρουσίας σωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους (Fe^0 ή zero-valent iron (ZVI)), εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH του διαλύματος διεργασίας και μάλιστα ο ρυθμός αναγωγής αυξάνει καθώς το pH μειώνεται [52,242,251,271,281,294,449,451-456]. Ο ισχυρισμός αυτός βρίσκεται επίσης σε συμφωνία με τη στοιχειομετρία της παρούσας αντίδρασης (Εξίσωση 8.1.), από την οποία προκύπτει ότι απαιτούνται 7 mol κατιόντων υδρογόνου H^+ για κάθε mol τρισθενούς χρωμίου που παράγεται. Επιπλέον, η προσρόφηση των αρνητικά φορτισμένων χρωμικών ανιόντων ευνοείται σε χαμηλά pH, λόγω του ότι η επιφάνεια των σωματιδίων του μηδενικού σιδήρου είναι περισσότερο θετικά φορτισμένη [52,285,457,458]. Στην περίπτωση όπου το pH του διαλύματος φθάσει σε ουδέτερες τιμές, αναφέρεται ότι η αναγωγή του Cr(VI) γίνεται πολύ αργή, σχεδόν αδύνατη [279,454,459,460], ενώ σε αλκαλικές συνθήκες επέρχεται διακοπή αυτής έπειτα από σύντομο χρονικό διάστημα [461].



Στην παρούσα μελέτη, παρ'όλο που το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης του Cr(VI) από την υδατική φάση, λόγω της αναγωγής του σε Cr(III), παρατηρείται σε pH=3, εντούτοις, το αρχικό pH όλων των διαλυμάτων ρυθμίστηκε ελαφρώς από την αρχική τιμή 4.7 του διαλύματος Cr(VI) μεταξύ των τιμών 4 και 4.5. Η ελαφρά αυτή ρύθμιση έγινε για την αύξηση του ρυθμού της αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III), λαμβάνοντας υπόψιν και την μετέπειτα δυνατότητα καταβύθισης των υδροξειδίων του Fe και του Cr. Αναλυτικότερα, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [52,285,459] αλλά όπως παρατηρήθηκε και στην παρούσα μελέτη, το αρχικό pH του διαλύματος χρωμικών, έπειτα από την προσθήκη των νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους $\text{Fe}(\theta)$, αυξάνει κατά περίπου 2.5 με 3.5 μονάδες της κλίμακας του pH. Η εν λόγω αύξηση αποδίδεται στη διαδικασία οξειδοαναγωγής του $\text{Fe}(\theta)$ και του Cr(VI), ενώ είναι υπεύθυνη για την επικείμενη καταβύθιση των υδροξειδίων του Fe και Cr ή και μικτών υδροξειδίων αυτών. Αναφέρεται επίσης, ότι εν μέρει ευθύνεται και για τη μείωση του ρυθμού αναγωγής του χρωμίου με την πάροδο του χρόνου [459]. Συνεπώς, εφαρμόζοντας τη συγκεκριμένη αρχική ρύθμιση του pH επιτυγχάνεται υψηλός ρυθμός αναγωγής του Cr(VI) και ταυτόχρονα επίτευξη καταβύθισης των παραγόμενων υδροξειδίων στην επιφάνεια του ορυκτού. Η δε επικρατέστερη μορφή των υδροξειδίων του χρωμίου για τιμές του pH που κυμαίνονται μεταξύ 6.5 και 10.5, είναι η $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ [237,285].



Διάγραμμα 8.2. Μελέτη της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων στα τροποποιημένα με Fe(0) ορυκτά (μορφή "Z"), συναρτήσει του pH (Συγκέντρωση ορυκτού = 10 gL^{-1} , εκτός από την περίπτωση του μπεντονίτη (1 gL^{-1}), $C_{0(HCrO_4^-)} = 50 \text{ mgL}^{-1}$, $t=2\text{h}$)

8.3. Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του προσροφητή στο διάλυμα δέσμευσης χρωμικών ανιόντων ($HCrO_4^-$) (Effect of adsorbent dose)

Η επί τοις εκατό (%) επίτευξη απομάκρυνσης και η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας σε κατάσταση ισορροπίας $q(\text{mg g}^{-1})$ των χρωμικών ανιόντων ($HCrO_4^-$) στη στερεά φάση (ορυκτό), μελετήθηκε συναρτήσει της συγκέντρωσης του κάθε ορυκτού στο διάλυμα προσρόφησης χρωμικών. Οι μετρήσεις του Cr(VI) που προέκυψαν από τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία για το κάθε ορυκτό, σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις, αναγράφονται στον πίνακα 8.2. Ειδικά στην περίπτωση του μπεντονίτη μελετήθηκαν τέσσερις διαφορετικές αλλά χαμηλότερες συγκεντρώσεις, ήτοι $1, 2, 4$ και 10 g L^{-1} , λόγω της υψηλότερης αποτελεσματικότητάς του. Η αρχική τιμή του pH στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα σχετικά πειράματα ήταν ίση με 4, σύμφωνα με τα αποτελέσματα και τον σχολιασμό του δεύτερου πειραματικού κύκλου.

Από τα πειραματικά δεδομένα του πίνακα 8.2. και το αντίστοιχο διάγραμμα 8.3. που παρατίθεται, παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των τροποποιημένων στη μορφή "Z" ορυκτών προκαλεί αντίστοιχη αύξηση της ποσοστιαίας δέσμευσης των χρωμικών και αντίστοιχη μείωση του q_e . Οι λόγοι αυτής της συμπεριφοράς

περιγράφονται αναλυτικά στις παραγράφους 6.5., 7.2. και 8.1. Σημειώνεται επίσης ότι θεωρώντας την ειδική επιφάνεια ενός προσροφητικού υλικού σταθερή και τον αριθμό των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια των τροποποιημένων ορυκτών για δεδομένη ποσότητα σιδήρου επίσης σταθερό, η παραπάνω συμπεριφορά της (%) προσρόφησης των χρωμικών αλλά και του q_e δικαιολογείται βάσει της αύξησης της συγκέντρωσης των τροποποιημένων υλικών [288].

Πίνακας 8.2.

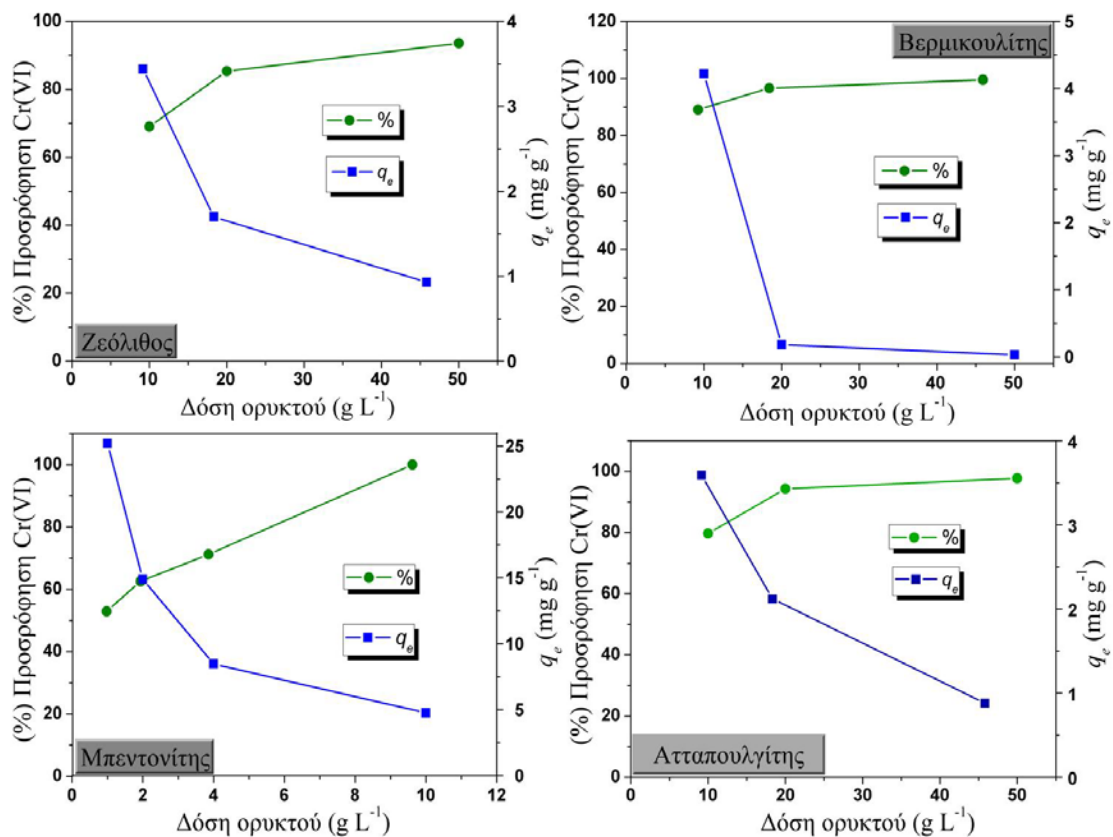
Ποσοστό και ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων $HCrO_4^-$ σε συνάρτηση με τη δόση των "Z"-ορυκτών ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$, $pH=4.7$)

Συγκέντρωση "Z"-ζεολίθου (g L^{-1})	Προσρόφηση $HCrO_4^-$ (%)	$q(\text{mg g}^{-1})$
10	69.07	3.44
20	85.38	1.70
50	93.57	0.93
Συγκέντρωση "Z"-βερμικουλίτη (g L^{-1})	Προσρόφηση $HCrO_4^-$ (%)	$q(\text{mg g}^{-1})$
10	89.03	4.22
20	96.61	0.18
50	99.58	0.028
Συγκέντρωση "Z"-μπεντονίτη (g L^{-1})	Προσρόφηση $HCrO_4^-$ (%)	$q(\text{mg g}^{-1})$
1	52.94	25.2
2	62.60	14.9
4	71.22	8.48
10	100	4.76
Συγκέντρωση "Z"-ατταπουλγίτη (g L^{-1})	Προσρόφηση $HCrO_4^-$ (%)	$q(\text{mg g}^{-1})$
10	79.70	3.59
20	94.28	2.12
50	97.73	0.88

8.4. Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τα εξεταζόμενα ορυκτά (Adsorption kinetics of Cr(VI))

Η κινητική της διεργασίας προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων διεξήχθη για το ζεόλιθο, το βερμικουλίτη, το μπεντονίτη και τον ατταπουλγίτη, σε συγκέντρωση διαλύματος εξασθενούς χρωμίου 50 mg L^{-1} (ppm). Η δόση του κάθε ορυκτού που χρησιμοποιήθηκε ήταν 10 g L^{-1} , λόγω του αντίστοιχου μέγιστου $q(\text{mg g}^{-1})$ (Παράγραφος 8.3.), εκτός από την περίπτωση του μπεντονίτη, όπου χρησιμοποιήθηκε ποσότητα 1 g L^{-1} λόγω της κατά πολύ μεγαλύτερης δραστηριότητάς του. Από τα δεδομένα των μετρήσεων του φωτομέτρου, έπειτα από τις κατάλληλες αραιώσεις και την κατάλληλη επεξεργασία σύμφωνα με τους τύπους που αναφέρονται στην παράγραφο 3.8., προέκυψαν τα αντίστοιχα q_t τα οποία συνθέτουν το διάγραμμα 8.4.

Η κινητική της προσρόφησης περιγράφει το ποσοστό της δέσμησης των χρωμικών ανιόντων από τα εξεταζόμενα ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), καθώς και την ανά μονάδα μάζας ορυκτού προσροφούμενη συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου διεξαγωγής της διεργασίας.

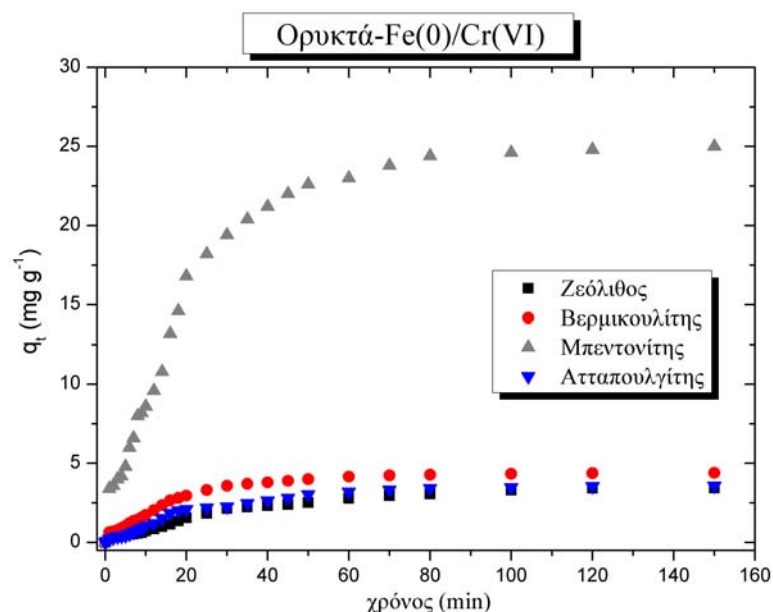


Διάγραμμα 8.3. Διαγραμματική απεικόνιση της (%) μεταβολής της προσρόφησης και της ανά μονάδα μάζας προσροφητικής ικανότητας q_e των τροποποιημένων με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους ορυκτών (Fe(0)-minerals), για τα χρωμικά ανιόντα $HCrO_4^-$ ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$), σε συνθήκες ισορροπίας, συναρτήσει της συγκέντρωσής τους στην υγρή φάση σε (g L^{-1}), σε χρόνο 2 h και $\text{pH}=4$

Παρατηρώντας το διάγραμμα 8.4., προκύπτει ότι η απομάκρυνση του Cr(VI) αυξάνεται σε συνάρτηση με τον χρόνο επαφής. Αρχικά, για $t=0-20 \text{ min}$, παρατηρείται ραγδαία προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων και στα τέσσερα ορυκτά, λόγω της υψηλής διαθεσιμότητας των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια των ορυκτών. Το στάδιο αυτό ακολουθείται από μία πιο σταδιακή προσρόφηση έως ότου επέλθει ισορροπία στο σύστημα. Ο συνολικός χρόνος (t_{eq}) που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία δίνεται στον πίνακα 8.3. και αντιστοιχεί σε 60 με 80 min (2.5 h) για όλα τα ορυκτά.

Στον πίνακα 8.7. παρουσιάζονται συνοπτικά οι σταθερές και οι συντελεστές του R^2 που προέκυψαν από την εξέταση των τριών μοντέλων κινητικής, ήτοι ψευδο-πρώτης τάξης (Lagergren), ψευδο-δεύτερης τάξης και Elovich. Από τη σύγκριση των συντελεστών R^2 του κάθε μοντέλου για δεδομένο ορυκτό κάθε φορά, προκύπτει το μοντέλο της κινητικής που ακολουθεί το σύστημα. Καλύτερη ταύτιση με τα πειραματικά δεδομένα έχει εκείνο το μοντέλο για το οποίο το R^2 τείνει στη μονάδα. Συμπεραίνεται λοιπόν, βάσει των εξαγόμενων συντελεστών συσχέτισης R^2 από το Origin 8, ότι η προσρόφηση των χρωμικών και στα τέσσερα ορυκτά ακολουθεί το μοντέλο Lagergren ψευδο-πρώτης τάξης (Διάγραμμα 8.5.), καθώς το αντίστοιχο R^2 είναι πολύ πιο υψηλό σε σχέση με τα άλλα δύο μοντέλα. Το αποτέλεσμα αυτό επικυρώνεται από διάφορες παράλληλες ερευνητικές εργασίες, σχετικές με φαινόμενα αναγωγής του

Cr(VI) από Fe(0) (nZVI) με ή χωρίς την παρουσία κάποιου μέσου - επιστρώματος [253,288,461,462,463,464].

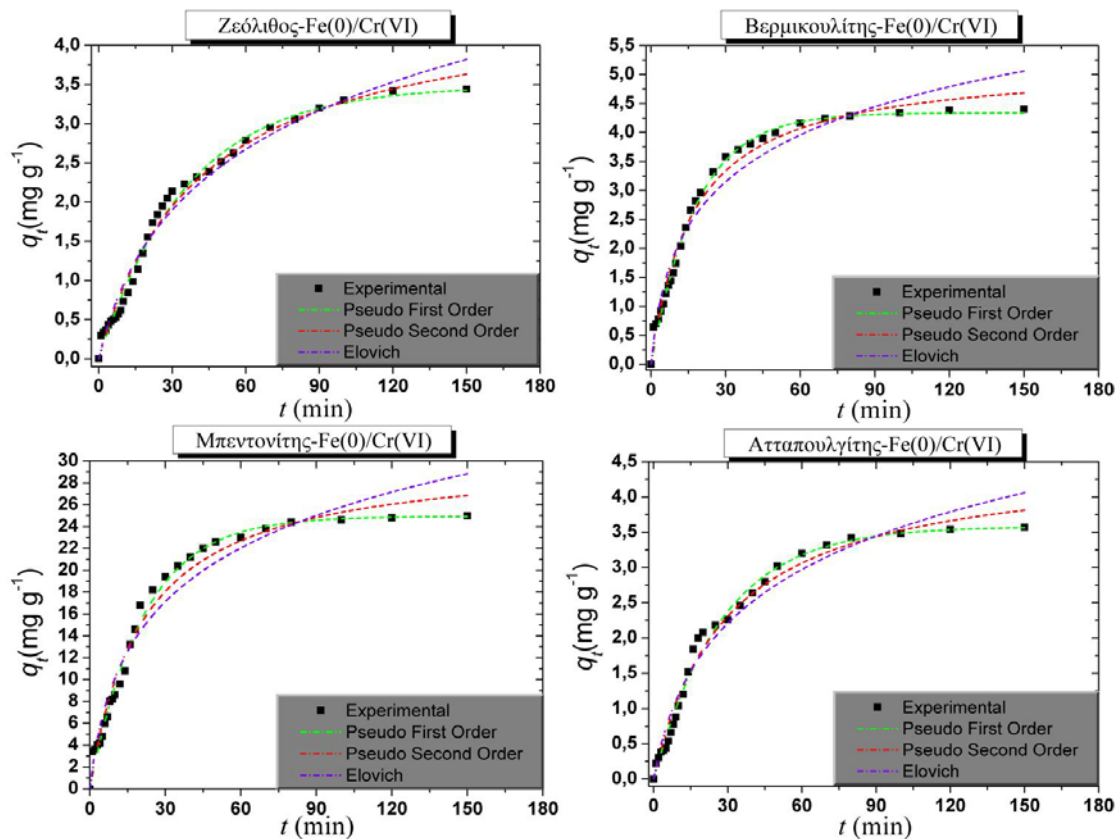


Διάγραμμα 8.4. Συγκέντρωση Cr(VI) που προσοφάται στα ορυκτά ζεόλιθο, βερμικουλίτη και ατταπουλγίτη συναρτήσεως του χρόνου σε υδατικό διάλυμα ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=4$, δόση ορυκτού= 10 g L^{-1} εκτός του μπεντονίτη (1 g L^{-1}))

Πίνακας 8.3.

Παράμετροι μη γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση Cr(VI) στα τροποποιημένα με Fe(0) ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), σε διάλυμα χρωμικών ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=4$, δόση ορυκτού= 10 g L^{-1} πλην της περίπτωσης του μπεντονίτη (1 g L^{-1}))

Μοντέλο Κινητικής/ Παράμετροι	Ορυκτό			
	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης	Ατταπουλγίτης
Πειραματικά στοιχεία				
t_{eq} (min)	60	60	80	60
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	3.44	4.4	25	3.57
Πρώτης τάξης				
$q_{e,mod}$ (mg g ⁻¹)	3.4809	4.3381	24.9341	3.5805
k_1 (min ⁻¹)	0.0278	0.0556	0.0473	0.0364
R^2	0.9901	0.9936	0.9913	0.9899
Δεύτερης τάξης				
$q_{e,mod}$ (mg g ⁻¹)	4.6298	5.206	30.5475	4.5542
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.0052	0.0114	0.0015	0.0075
R^2	0.9869	0.9857	0.9807	0.9839
Elovich				
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0.1354	0.4862	2.1208	0.1989
β' (g mg ⁻¹)	0.7188	0.8091	0.1299	0.7879
R^2	0.9776	0.9579	0.9553	0.9670



Διάγραμμα 8.5. Συγκριτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της κινητικής προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων $HCrO_4^-$, τα οποία προσροφώνται στα τροποποιημένα με κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και περλίτη), σε υδατικό διάλυμα χρωμικών ($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, $pH=4$, δόση ορυκτού= 10 g L^{-1}) με τα μοντέλα της πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich

8.5. Συμπεράσματα

Ο μηχανισμός δέσμευσης χρωμικών μέσω τροποποιημένων με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους φυσικών ορυκτών (Fe^0 -minerals), περιλαμβάνει καταρχάς την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε τρισθενές Cr(III) και κατά δεύτερον την επακόλουθη ιζηματοποίηση του Cr(III) και του Fe(III) με τη μορφή υδροξειδίων του καθενός ή μείγμα υδροξειδίων Cr(III)/Fe(III) αυτών. Μέσω της μεθόδου XRD επιβεβαιώθηκε η παρουσία των νανοσωματιδίων Fe^0 στην περίπτωση του τροποποιημένου μπεντονίτη (swelling mineral) αλλά όχι και του τροποποιημένου ζεόλιθου (non-swelling mineral). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην εκτεταμένη οξείδωση του Fe^0 , λόγω αδυναμίας σταθεροποίησής του σε ορυκτά που δεν διαθέτουν την ικανότητα της διόγκωσης των φύλλων τους.

Από τη διεργασία τροποποίησης των ορυκτών, συμπεραίνεται καταρχάς ότι το pH αποτελεί καθοριστικό παράγοντα, ενώ το βέλτιστο αυτών βρέθηκε ίσο με 4. Έπειτα, προκύπτει ότι συγκέντρωση μπεντονίτη ίση με 10 g L^{-1} παρουσιάζει 100% απομάκρυνση Cr(VI), συγκέντρωσης 50 mg L^{-1} . Αντίθετα, η αντίστοιχη συγκέντρωση που απαιτείται για τα υπόλοιπα τρία ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη και ατταπουλγίτη) ώστε

να προσεγγίσουν ποσοστό πλήρους απομάκρυνσης των χρωμικών, αντιστοιχεί σε 50 g L^{-1} . Η μελέτη κινητικής της εξέλιξης του φαινομένου απομάκρυνσης του Cr(VI) μέσω των προαναφερόμενων μηχανισμών, πραγματοποιήθηκε για το ζεόλιθο, το βερμικουλίτη και τον ατταπουλγίτη σε συγκέντρωση αυτών 10 g L^{-1} , ενώ για το μπεντονίτη στη συγκέντρωση του 1 g L^{-1} , λόγω της κατά πολύ υψηλότερης δραστηριότητας που επέδειξε. Σε κάθε περίπτωση, η προσρόφηση των χρωμικών περιγράφεται ικανοποιητικά από το μοντέλο κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης του Lagergren. Η υψηλότερη απόδοση του μπεντονίτη σε σχέση με τα υπόλοιπα τροποποιημένα ορυκτά, δικαιολογείται από το υψηλότερο ποσοστό διατήρησης της δομής των νανοσωματιδίων $\text{Fe}(\theta)$ και προστασίας αυτών από την ακόλουθη οξειδωσή τους σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Κατά συνέπεια, ο μπεντονίτης θεωρείται το καταλληλότερο ορυκτό για την παρούσα τεχνολογία.

9. ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ Cr(VI) ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΦΥΣΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

Σκοπός του τρέχοντος κεφαλαίου, είναι η μελέτη της συμπεριφοράς της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων σε οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά, παρουσία έξι διαφορετικών ανταγωνιστικών ανιόντων, ήτοι φωσφορικά, θειικά, ανθρακικά, κυανιούχα, νιτρικά και χλωριόντα, σύμφωνα με το πειραματικό πρωτόκολλο της παραγράφου 4.8.4. Επιπλέον, επιχειρείται η ερμηνεία των αποτελεσμάτων που προκύπτουν και η συγκριτική μελέτη της επίδρασης των ανταγωνιστικών ανιόντων, τουλάχιστον στο εύρος των επιλεχθέντων συγκεντρώσεων αυτών, το οποίο διαφέρει ανά περίπτωση. Ο λόγος αυτής της ανομοιομορφίας, οφείλεται στην προσπάθεια μελέτης των συγκεντρώσεων εκείνων, οι οποίες αντιπροσωπεύουν κατά προσέγγιση συνθήκες πραγματικών υγρών αποβλήτων [316]. Το αρχικό pH των κοινών διαλυμάτων των χρωμικών με τα ανταγωνιστικά ιόντα ανά περίπτωση, ρυθμίστηκε στην τιμή 4 όπου τα χρωμικά βρίσκονται στη μονοσθενή ανιονική τους μορφή. Εξαίρεση αυτής της τακτικής αποτελεί η περίπτωση των ανθρακικών, όπου το αρχικό pH ρυθμίστηκε στην τιμή 5 για λόγους που αναφέρονται στην παράγραφο 9.4.

9.1. Μελέτη παρουσίας φωσφορικών

Στον Πίνακα 9.1. και το Διάγραμμα 9.1. απεικονίζεται η συμπεριφορά προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων στα τροποποιημένα με HDTMA-Br φυσικά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλίτη), σε κοινό διάλυμα χρωμικών σταθερής συγκέντρωσης 50 mg L^{-1} και φωσφορικών ανιόντων (H_2PO_4^-) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, από 0 έως 1000 mg L^{-1} , ήτοι 0, 2, 5, 10, 20, 50 και 100 mg L^{-1} . Αναλυτικότερα, δίδονται τα επί τοις εκατό (%) ποσοστά, καθώς και η ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης (q_e) των χρωμικών ανιόντων. Δίδονται επίσης τα στοιχεία των δύο προαναφερόμενων μεγεθών και για την προσρόφηση των φωσφορικών αυξανόμενης της συγκέντρωσής τους, υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών (Πίνακας 9.2.). Σημειώνεται, ότι το αρχικό pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στην τιμή 4, στην οποία αμφότερα τα χρωμικά και τα φωσφορικά ανιόντα βρίσκονται στη μονοσθενή ανιονική μορφή τους. Από τα στοιχεία του Πίνακα 9.1., παρατηρείται, ότι η επί τοις εκατό επίτευξη απομάκρυνσης και η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας σε κατάσταση ισορροπίας $q(\text{mg g}^{-1})$ των χρωμικών ανιόντων (HCrO_4^-) στη στερεά φάση (ορυκτό), παραμένουν σχεδόν αμετάβλητα. Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι η δέσμευση των χρωμικών από τα εν λόγω ορυκτά σε υδατικά διαλύματα, δεν επηρεάζεται παρουσία φωσφορικών ανιόντων, τουλάχιστον στο εύρος των συγκεντρώσεων του παρόντος πειράματος. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι παρατηρείται ανταγωνιστικότητα μεταξύ των μονοσθενών ανιόντων (monovalent anions) ως προς τη δέσμευσή τους από τα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά, λόγω της ίδιας κλίμακας απαιτήσεων που παρουσιάζουν ως προς τις διαθέσιμες θέσεις ιοντοεναλλαγής. Αναφέρεται δηλαδή, ότι κάθε μονοσθενές ανιόν χρειάζεται μία διαθέσιμη θέση ώστε να πραγματοποιήσει ιοντοεναλλαγή, αποσπώντας μόνο ένα ανιόν βρωμίου από τη διπλοστοιβάδα του οργανικού μορίου [140]. Λόγω αυτού θα ήταν αναμενόμενο η δέσμευση των χρωμικών να επηρεασθεί από την παρουσία

των φωσφορικών. Όμως κάτι ανάλογο δεν συνέβη πιθανότατα λόγω μεγαλύτερης εκλεκτικότητας των συγκεκριμένων ορυκτών στα χρωμικά έναντι των φωσφορικών ή λόγω των αρκετά μικρών συγκεντρώσεων των φωσφορικών. Δηλαδή, στο ενδεχόμενο της περαιτέρω αύξησης της συγκέντρωσης των φωσφορικών στο κοινό διάλυμα, θα σημειωνόταν επίσης αύξηση της ιοντικής ισχύος και πιθανότατα η συμπεριφορά τους γινόταν ανταγωνιστική ως προς τη δέσμευση των χρωμικών. Σε παράλληλη μελέτη των Zeng et al. (2010) [177] σχετικά την επίδραση της συγκέντρωσης των φωσφορικών στην προσρόφηση του Cr(VI) στον οργανικά τροποποιημένο κλινοπτιλόλιθο³², βρέθηκε ότι η μείωση του ποσοστού των χρωμικών γινόταν αισθητή όταν η συγκέντρωση των φωσφορικών ξεπερνούσε τα 100 mg L⁻¹. Κατά συνέπεια, το αποτέλεσμα αυτό συμπίπτει με τα αντίστοιχα της παρούσης και για τα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά.

Τέλος, στο διάγραμμα 9.2., παρατηρείται ότι η επί τοις εκατό προσροφητική ικανότητα και των τεσσάρων ορυκτών ως προς τα φωσφορικά, υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών, υφίσταται σταδιακή μείωση αυξανόμενης της συγκέντρωσής τους. Αυτό οφείλεται σε μείωση της διαθεσιμότητας των ενεργών θέσεων, καθώς και σε ενδεχόμενη έμφραξη των πόρων του προσροφητικού μέσου από τα είδη προσροφημένα ιόντα μετάλλου [370]. Στην περίπτωση απουσίας των χρωμικών από το εν λόγω διάλυμα, δεν θα άλλαζε η εξέλιξη του φαινομένου αυτού, ενδέχεται όμως η μείωση των ποσοστών προσρόφησης των φωσφορικών να συνέβαινε σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, λόγω καθυστέρησης της εξέλιξης των προαναφερόμενων φαινομένων.

Πίνακας 9.1.

Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων σε οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά ($pH = 4$, 10 g L^{-1} , $C_{0(\text{Cr}^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 24 \text{ h}$)

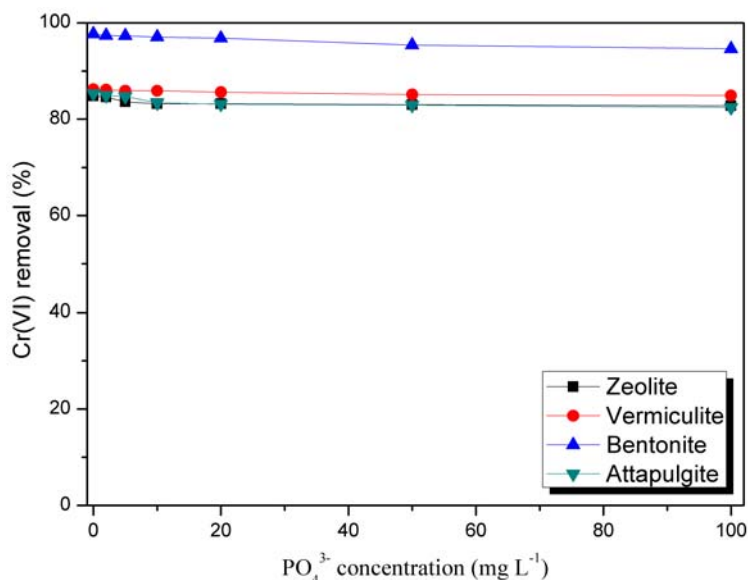
Συγκέντρωση PO_4^{3-} (mg L^{-1})	Ζεόλιθος		Βερμικουλίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e(\text{mg g}^{-1})$
0	84.8	4.24	86.2	4.31
2	84.6	4.22	86.1	4.30
5	83.6	4.18	85.9	4.29
10	83.2	4.16	85.9	4.29
20	83.2	4.16	85.6	4.28
50	83	4.15	85.1	4.25
100	82.8	4.14	84.9	4.24
Συγκέντρωση PO_4^{3-} (mg L^{-1})	Μπεντονίτης		Ατταπουλίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e(\text{mg g}^{-1})$
0	97.67	4.88	85.3	4.26
2	97.35	4.86	84.9	4.24
5	97.31	4.86	84.7	4.23
10	97.04	4.85	83.4	4.17
20	96.8	4.84	83.1	4.15
50	95.4	4.77	82.9	4.14
100	94.6	4.73	82.4	4.12

³² Ο εν λόγω κλινοπτιλόλιθος προέρχεται από το Ποχάνγκ της Νότιας Κορέας.

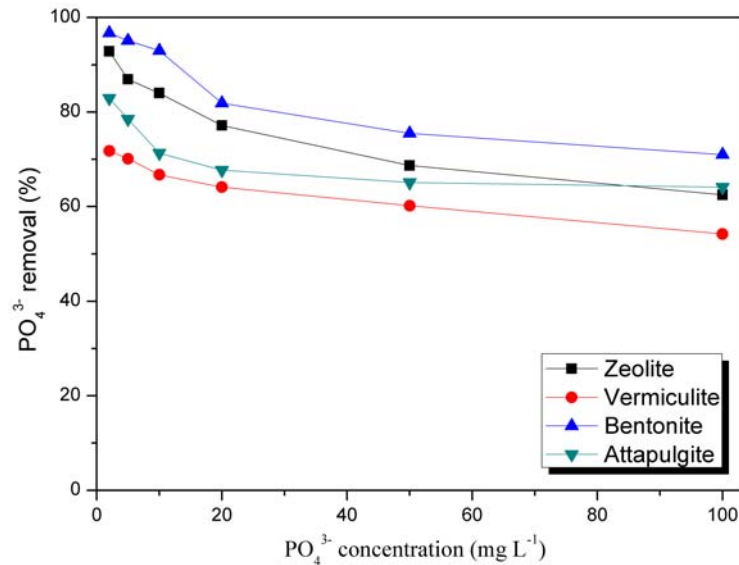
Πίνακας 9.2.

Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στην προσρόφησή τους σε οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών ($pH=4$, δόση ορυκτού = 10 g L^{-1} , $C_{0(Cr^{6+})}=50\text{ mg L}^{-1}$, $t=24\text{ h}$)

Συγκέντρωση PO_4^{3-} (mg L^{-1})	Ζεόλιθος		Βερμικουλίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e(\text{mg g}^{-1})$
2	92.82	0.18	71.75	0.14
5	86.92	0.43	70.15	0.35
10	84.01	0.84	66.73	0.66
20	77.16	1.54	64.12	1.28
50	68.68	3.43	60.2	3.01
100	62.49	6.24	54.2	5.42
Συγκέντρωση PO_4^{3-} (mg L^{-1})	Μπεντονίτης		Ατταπουλίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e(\text{mg g}^{-1})$
2	96.73	0.19	82.9	0.16
5	95.1	0.47	78.5	0.39
10	92.98	0.92	71.29	0.71
20	81.89	1.63	67.71	1.35
50	75.47	3.77	65.1	3.2
100	70.97	7.09	64.12	6.41



Διάγραμμα 9.1. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στην απομάκρυνση των χρωμικών (δόση ορυκτού 10 g L^{-1} , $C_{0(Cr^{6+})}=50\text{ mg L}^{-1}$, $pH=4$, $T=25^\circ\text{C}$)



Διάγραμμα 9.2. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στο ποσοστό προσρόφησης τους στα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά, υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών (δόση ορυκτού 10 g L^{-1} , $C_{0(\text{Cr}^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=4$, $T=25^\circ\text{C}$)

9.2. Μελέτη παρουσίας θειικών

Στον Πίνακα 9.3. και το Διάγραμμα 9.3., παρουσιάζεται η συμπεριφορά προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τα προαναφερόμενα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά με HDTMA-Br, σε κοινό διάλυμα χρωμικών σταθερής συγκέντρωσης 50 mg L^{-1} και θειικών ανιόντων (SO_4^{2-}) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις αυτών από 0 έως 2000 mg L^{-1} , ήτοι 0, 50, 100, 200, 500, 1000 και 2000 mg L^{-1} . Αναλυτικότερα, δίδονται τα επί τοις εκατό (%) ποσοστά, καθώς και η ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης (q_e) των χρωμικών ανιόντων. Δίδονται επίσης τα στοιχεία των δύο προαναφερόμενων μεγεθών και για την προσρόφηση των φωσφορικών αυξανόμενης της συγκέντρωσής τους, υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών (Πίνακας 9.4.). Το αρχικό pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στην τιμή 4, στην οποία τα χρωμικά ανιόντα βρίσκονται στη μονοσθενή ανιονική μορφή τους. Τα θειικά σε κάθε περίπτωση βρίσκονται μονίμως στη δισθενή ανιονική μορφή SO_4^{2-} . Από τα στοιχεία του Πίνακα 9.3., παρατηρείται ότι η επί τοις εκατό επίτευξη απομάκρυνσης και η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας σε κατάσταση ισορροπίας $q(\text{mg g}^{-1})$ των χρωμικών ανιόντων (HCrO_4^-) στη στερεά φάση (ορυκτό) υπέστησαν σχετικά μικρές μεταβολές στην περίπτωση του ζεόλιθου (15%) και του μπεντονίτη (21.86%), ενώ σημαντικότερες μεταβολές παρατηρήθηκαν στην περίπτωση του ατταπουλγίτη (42.78%). Της ίδιας τάξης μείωση της προσρόφησης του Cr(VI) παρουσία SO_4^{2-} , παρατηρήθηκε και από άλλους ερευνητές για τον τροποποιημένο με HDTMA-Br κλινοπτιλόλιθο [177] αλλά και με την οργανική ένωση hexadecylpyridinium bromide (HDPB) [374]. Επίσης, δεν βρέθηκε αντίστοιχη αρνητική επίδραση ως προς τη δέσμευση Cr(VI) από τον τροποποιημένο χαβαζίτη με HDTMA-Br παρουσία SO_4^{2-} , φαινόμενο το οποίο αποδόθηκε στην επίδραση του pH και σε επακόλουθο σχηματισμό υδροξειδίων του αλκυλαμμωνίου [177]. Στην περίπτωση του βερμικουλίτη

σε αντίθεση με τα άλλα τρία τροποποιημένα ορυκτά, δεν παρατηρείται μείωση της προσρόφησης των χρωμικών κατά την αύξηση της συγκέντρωσης των θειικών ανιόντων αλλά μία αύξηση της δέσμευσης αυτών, της τάξεως του 5.6%. Σε παρόμοιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Dultz et al. (2012) [376], για την περίπτωση του οργανικά τροποποιημένου βερμικουλίτη με HDTMA-Br σχετικά με την προσρόφηση χρωμικών ανιόντων παρουσία θειικών.

Επιπλέον, στο διάγραμμα 9.4., παρατηρείται ότι η επί τοις εκατό προσροφητική ικανότητα και των τεσσάρων ορυκτών ως προς τα φωσφορικά, υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών, υφίσταται σταδιακή μείωση αυξανόμενης της συγκέντρωσής τους για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 9.1.

Πίνακας 9.3.

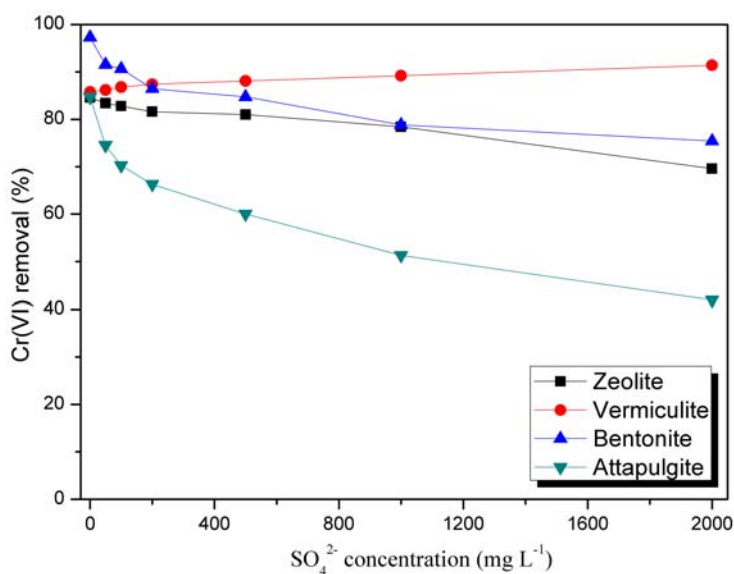
Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων σε οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά ($pH = 4$, 10 g L^{-1} , $C_{0(Cr^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 24 \text{ h}$)

Συγκέντρωση SO_4^{2-} (mg L^{-1})	Ζεόλιθος		Βερμικουλίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$
0	84.6	4.23	85.8	4.29
50	83.4	4.17	86.2	4.31
100	82.8	4.14	86.8	4.34
200	81.6	4.08	87.4	4.37
500	81	4.05	88.1	4.40
1000	78.4	3.92	89.2	4.46
2000	69.6	3.48	91.4	4.57
Συγκέντρωση SO_4^{2-} (mg L^{-1})	Μπεντονίτης		Ατταπουλγίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$
0	97.28	4.86	84.7	4.23
50	91.52	4.57	74.53	3.72
100	90.67	4.53	70.25	3.51
200	86.44	4.32	66.28	3.31
500	84.74	4.23	60.05	3.00
1000	78.81	3.94	51.30	2.56
2000	75.42	3.77	41.92	2.09

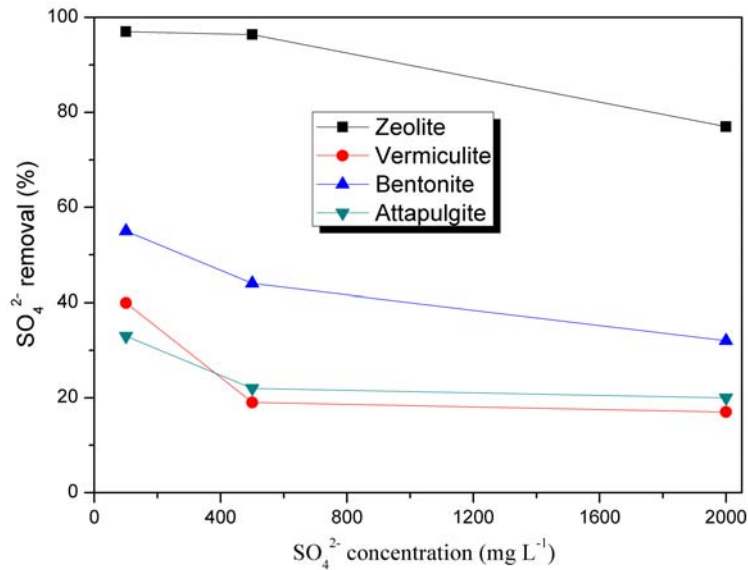
Πίνακας 9.4.

Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων στην προσρόφησή τους σε οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών ($pH=4$, δόση ορυκτού = 10 g L^{-1} , $C_{0(\text{Cr}^{6+})}=50\text{ mg L}^{-1}$, $t=24\text{ h}$)

Συγκέντρωση SO_4^{2-} (mg L^{-1})	Ζεόλιθος		Βερμικουλίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e(\text{mg g}^{-1})$
100	97	9.7	40	4
500	96.4	48.2	19	9.5
2000	77	154	17	34
Συγκέντρωση SO_4^{2-} (mg L^{-1})	Μπεντονίτης		Ατταπουλίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e(\text{mg g}^{-1})$
100	55	5.5	33	3.3
500	44	16	22	11
2000	32	88	20	40



Διάγραμμα 9.3. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των θειικών ιόντων στην απομάκρυνση των χρωμικών (δόση ορυκτού 10 g L^{-1} , $C_{0(\text{Cr}^{6+})}=50\text{ mg L}^{-1}$, $pH=4$, $T=25^\circ\text{C}$)



Διάγραμμα 9.4. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των θειικών ιόντων στο ποσοστό προσρόφησης τους στα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά, υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών (δόση ορυκτού 10 g L^{-1} , $C_{0(\text{Cr}^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=4$, $T=25^\circ\text{C}$)

9.3. Μελέτη παρουσίας κυανιούχων

Στον Πίνακα 9.5. και το Διάγραμμα 9.5., δίδονται τα στοιχεία και η γραφική απεικόνιση της συμπεριφοράς προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τα εν λόγω τροποποιημένα φυσικά ορυκτά με HDTMA-Br, σε κοινό διάλυμα χρωμικών σταθερής συγκέντρωσης 50 mg L^{-1} και κυανιούχων (CN^-) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις αυτών από 0 έως 20 mg L^{-1} , ήτοι 0, 5, 10 και 20 mg L^{-1} . Ειδικότερα, δίδονται τα επί τοις εκατό (%) ποσοστά, καθώς και η ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης (q_e) των χρωμικών ανιόντων. Δίδονται επίσης τα στοιχεία των δύο προαναφερόμενων μεγεθών και για την προσρόφηση των κυανιούχων αυξανόμενης της συγκέντρωσής τους, υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών (Πίνακας 9.6.). Το αρχικό pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στην τιμή 4, στην οποία τα χρωμικά ανιόντα βρίσκονται στη μονοσθενή ανιονική τους βαθμίδα. Παράλληλα, αυτό ισχύει και για τα κυανιούχα, η μόνη μορφή των οποίων είναι η προαναφερόμενη. Από τα στοιχεία του Πίνακα 9.5., παρατηρείται ότι τα δύο μεγέθη (% προσρόφηση και q_e) δεν επηρεάζονται αμφότερα από την παρουσία των CN^- , τουλάχιστον στην περίπτωση του ζεολίθου, του μπεντονίτη και του ατταπουλγίτη. Στην περίπτωση του βερμικουλίτη παρατηρείται μία ελαφρά μείωση της δέσμευσης των χρωμικών της τάξης του 8.3%. Παρ'όλο το γεγονός ότι τα κυανιούχα ευρίσκονται σε μονοσθενή ανιονική τους μορφή και συνεπώς θα ήταν αναμενόμενο να επηρεάσουν τη διεργασία προσρόφησης των χρωμικών [140], εντούτοις αυτό δεν συμβαίνει, πιθανότατα λόγω της χαμηλής συγκέντρωσής τους στο κοινό διάλυμα, η οποία δεν υπερβαίνει τα 20 mg L^{-1} (ppm). Εκτεταμένη ανασκόπηση σε επιστημονικές βάσεις δεδομένων έδειξε ότι δεν υφίστανται στοιχεία αξιολόγησης της ταυτόχρονης συμπεριφοράς ρόφησης των χρωμικών και των κυανιούχων ανιόντων από λύματα βιομηχανικών εκροών. Ωστόσο, πρόσφατη μελέτη αναφέρει ότι η ταυτόχρονη δέσμευση των δύο αναφερόμενων ανιονικών μορφών από υδατικά διαλύματα δύναται να έλθει εις πέρας σε αξιοσημείωτο βαθμό μέσω ενός μικροπορώδους προσροφητή, ο οποίος αποτελείται από κονιορτοποίηση κελύφους φυσικίου [465].

Επιπλέον, στο διάγραμμα 9.6., παρατηρείται ότι η επί τοις εκατό προσροφητική ικανότητα και των τεσσάρων ορυκτών ως προς τα φωσφορικά, υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών, δεν επηρεάζεται αυξανόμενης της συγκέντρωσής τους, πιθανότατα λόγω της εξαιρετικά χαμηλής τους συγκέντρωσης.

Πίνακας 9.5.

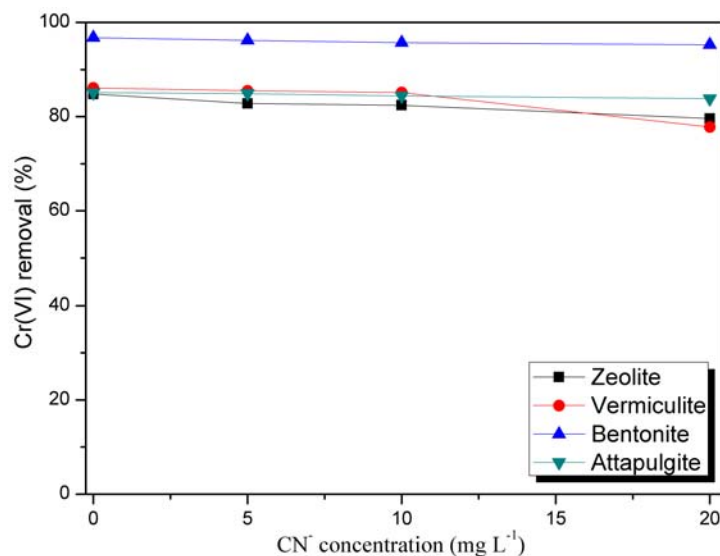
Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των κυανιούχων ιόντων στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων σε οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά ($pH = 4$, 10 g L^{-1} , $C_{0(Cr^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 24 \text{ h}$)

Συγκέντρωση CN^- (mg L^{-1})	Ζεόλιθος		Βερμικουλίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$
0	84.8	4.24	86.1	4.30
5	82.8	4.14	85.5	4.27
10	82.4	4.12	85.1	4.25
20	81.6	4.08	77.8	3.39
Συγκέντρωση CN^- (mg L^{-1})	Μπεντονίτης		Ατταπουλίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$
0	96.77	4.83	85.1	4.25
5	96.2	4.81	84.9	4.24
10	95.7	4.78	84.4	4.22
20	95.27	4.76	83.8	4.19

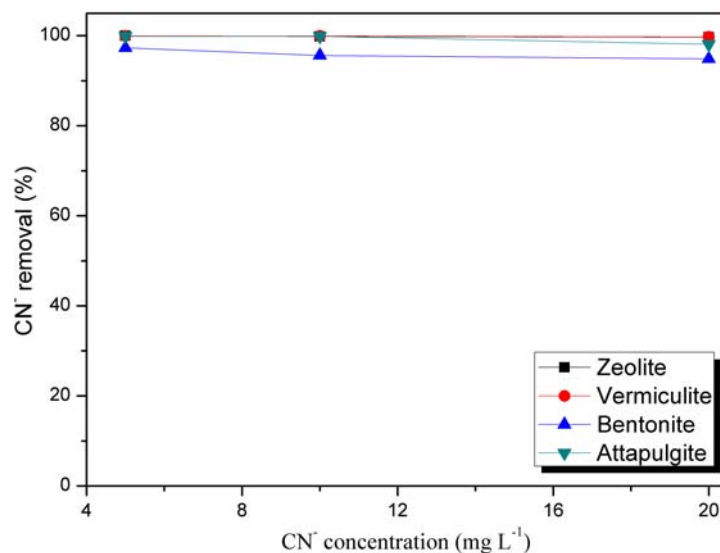
Πίνακας 9.6.

Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των κυανιούχων ιόντων στην προσρόφησή τους σε οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών ($pH = 4$, δόση ορυκτού = 10 g L^{-1} , $C_{0(Cr^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 24 \text{ h}$)

Συγκέντρωση CN^- (mg L^{-1})	Ζεόλιθος		Βερμικουλίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$
5	99.98	0.49	99.93	0.49
10	99.81	0.99	99.90	0.99
20	99.68	1.99	99.74	1.99
Συγκέντρωση CN^- (mg L^{-1})	Μπεντονίτης		Ατταπουλίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$
5	97.28	0.48	99.88	0.49
10	95.63	0.95	99.84	0.99
20	94.86	1.89	98.07	1.96



Διάγραμμα 9.5. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των κυανιούχων ιόντων στην απομάκρυνση των χρωμικών (δόση ορυκτού 10 g L^{-1} , $C_{0(\text{Cr}^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=4$, $T=25^\circ\text{C}$)



Διάγραμμα 9.6. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των κυανιούχων ιόντων στο ποσοστό προσρόφησης τους στα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά, υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών (δόση ορυκτού 10 g L^{-1} , $C_{0(\text{Cr}^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=4$, $T=25^\circ\text{C}$)

9.4. Μελέτη παρουσίας ανθρακικών

Από τα στοιχεία του Πίνακα 9.7. και τη γραφική απεικόνιση του Διαγράμματος 9.7. που προκύπτει εξ'αυτών, εξαγονται συμπεράσματα σχετικά με τη συμπεριφορά προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τα τέσσερα εξεταζόμενα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά με την οργανική ένωση HDTMA-Br, σε κοινό διάλυμα σταθερής συγκέντρωσης χρωμικών (50 mg L^{-1}) και ανθρακικών ανιόντων (HCO_3^-), των οποίων οι συγκεντρώσεις ποικίλουν από 0 έως 800 mg L^{-1} , ήτοι 0, 50, 100, 200, 500 και 800 mg L^{-1} . Από τα στοιχεία του Πίνακα 9.7. σχετικά με την προσρόφηση των χρωμικών, παρατηρείται ότι σημειώνεται μείωση και των δύο μεγεθών (% προσρόφηση και q_e), αυξανόμενης της συγκέντρωσης των ανθρακικών

ανιόντων στο κοινό υδατικό τους διάλυμα και για τα τέσσερα ορυκτά. Τα ποσοστά δέσμευσης των Cr(VI), αντιστοιχούν στο 65.7, 18.1, 49.71 και 51.59%, για τον ζεόλιθο, τον βερμικουλίτη και τον μπεντονίτη και τον ατταπουλγίτη, αντίστοιχα. Σημειώνεται, ότι ειδικά στην περίπτωση της μελέτης των ανθρακικών ανιόντων, το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 5, ώστε αυτά να βρίσκονται και στη μονοσθενή μορφή τους εκτός από τη μορφή του διπρωτικού ανθρακικού οξέος (σχήμα 3.8.), η οποία εντούτοις είναι ασταθής και καταλήγει σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό. Επίσης, όταν $pH=5$, η μορφή των χρωμικών που κυριαρχεί σε υδατικό διάλυμα, όπως και στο $pH=4$, είναι η μονοσθενής ($HCrO_4^-$) [125,9]. Επίσης, η επιλογή μίας υψηλότερης τιμής pH, όπου τα ανθρακικά θα βρίσκονταν ακόμα και σε ποσοστό 100% στη μορφή HCO_3^- ($pH \sim 8.3$) δεν επιλέχθηκε, διότι τότε η οξειδωτική βαθμίδα των χρωμικών θα μετέπιπτε σε δισθενής, γεγονός που επίσης δεν θα ήταν επιθυμητό (Παράγραφος 6.4.). Στις ίδιες αρχικές συνθήκες pH, αναφορικά με τη μελέτη δέσμευσης των ανθρακικών ανιόντων στη μονοσθενή ανιονική τους μορφή, έχουν εργασθεί κι άλλοι ερευνητές, καταλήγοντας, όμοια με την παρούσα μελέτη, ότι η παρουσία τους δρα αρκετά ανταγωνιστικά ως προς την προσρόφηση των χρωμικών ιόντων, σε κοινό τους διάλυμα παρουσία κατάλληλου προσροφητή. Κατά τη μελέτη των Zeng et al. (2010) σχετικά με τη δέσμευση χρωμικών σταθερής συγκέντρωσης 50 mg L^{-1} , παρουσία ανθρακικών ανιόντων ίδιας τάξης εύρους συγκεντρώσεων με τις αντίστοιχες της παρούσας μελέτης ($0-600 \text{ mg L}^{-1}$) με χρήση τροποποιημένου φυσικού χαβαζίτη με HDTMA-Br, βρέθηκε μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης περίπου κατά 42% [177]. Το αντίστοιχο ποσοστό της παρούσας μελέτης βρέθηκε υψηλότερο (65.7%), διαφορά που δικαιολογείται δεδομένου της υψηλότερης εξεταζόμενης συγκέντρωσης των ανθρακικών (1000 mg L^{-1}). Επίσης, αντίστοιχα ευρήματα σημειώθηκαν με χρήση τροποποιημένων ζεολιθών με hexadecylpyridinium bromide (HDPB) [142,374].

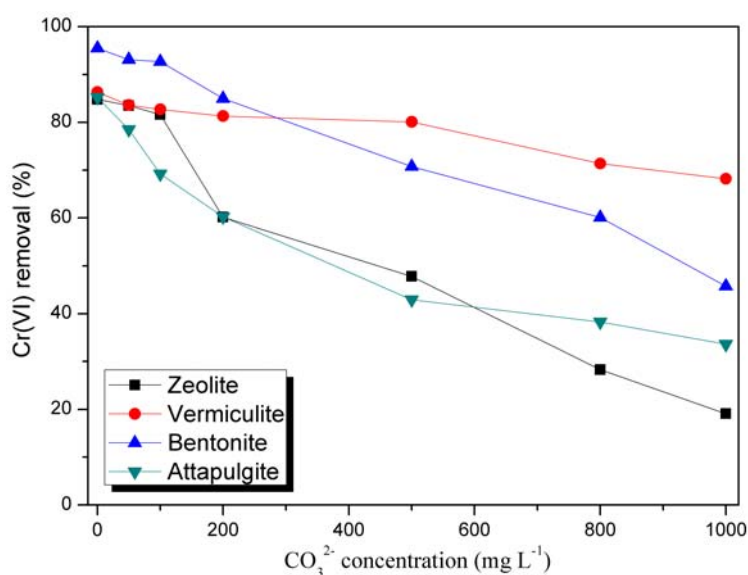
Τέλος, στην περίπτωση των ανθρακικών δεν κατέστη δυνατή η πραγματοποίηση αντίστοιχης μελέτης συμπεριφοράς της προσρόφησης τους αυξανόμενης της συγκέντρωσής τους, όπως στα υπόλοιπα ανταγωνιστικά ανιόντα, λόγω της αδυναμίας της μέτρησης του διοξειδίου του άνθρακα CO_2 που εκλύετο στην ατμόσφαιρα.

Πίνακας 9.7.

Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των ανθρακικών ιόντων στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων σε οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά ($pH = 6$, 10 g L^{-1} , $C_{0(Cr^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 24 \text{ h}$)

Συγκέντρωση CO_3^{2-} (mg L^{-1})	Ζεόλιθος		Βερμικουλίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$
0	84.8	4.24	86.3	4.31
50	83.5	4.17	83.6	4.18
100	81.6	4.08	82.7	4.13
200	60.2	3.01	81.3	4.06
500	47.8	2.39	80.1	4.00
800	28.3	1.41	71.4	3.57
1000	19.1	0.95	68.2	3.41

Συγκέντρωση CO_3^{2-} ($mg L^{-1}$)	Μπεντονίτης		Ατταπουλγίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e (mg g^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e (mg g^{-1})$
0	95.48	4.77	85.2	4.26
50	93.11	4.65	78.5	3.92
100	92.69	4.63	69.2	3.46
200	84.98	4.24	60.27	3.01
500	70.75	3.53	42.88	2.14
800	60.09	3.00	38.25	1.91
1000	45.77	2.28	33.61	1.68

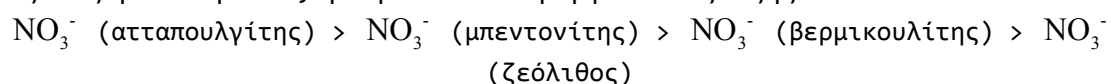


Διάγραμμα 9.7. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των ανθρακικών ιόντων στην απομάκρυνση των χρωμικών (δόση ορυκτού $10 g L^{-1}$, $C_{0(Cr^{6+})} = 50 mg L^{-1}$, $pH=4$, $T=25^{\circ}C$)

9.5. Μελέτη παρουσίας νιτρικών

Από τα στοιχεία του Πίνακα 9.8. και τη γραφική απεικόνιση του Διαγράμματος 9.8. που προκύπτει εξ'αυτών, εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με τη συμπεριφορά προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τα τέσσερα εξεταζόμενα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά με την οργανική ένωση HDTMA-Br, σε κοινό διάλυμα χρωμικών σταθερής συγκέντρωσης $50 mg L^{-1}$ και νιτρικών ανιόντων (NO_3^-) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις αυτών από 0 έως $100 mg L^{-1}$, ήτοι 0, 25, 50, 75 και $100 mg L^{-1}$. Από τα στοιχεία του Πίνακα 9.8., σχετικά με την επί τοις εκατό επίτευξη απομάκρυνσης και την ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας σε κατάσταση ισορροπίας $q (mg g^{-1})$ των χρωμικών ανιόντων ($HCrO_4^-$) στη στερεά φάση (ορυκτό), παρατηρείται ότι η παρουσία των νιτρικών ανιόντων επηρεάζει αισθητά τα δύο μεγέθη για τα τρία τροποποιημένα ορυκτά, εκτός από την περίπτωση του ζεολίθου όπου παραμένει σταθερή για όλες τις διαφορετικές συγκεντρώσεις νιτρικών. Τα ποσοστά μείωσης της προσρόφησης των $HCrO_4^-$ στα υπόλοιπα ορυκτά, διαμορφώνονται σε 16.85, 24.22 και 35.61%, για τον βερμικουλίτη, τον μπεντονίτη και τον ατταπουλγίτη αντίστοιχα. Άρα, η σειρά φθίνουσας

ανταγωνιστικότητας των νιτρικών έναντι των χρωμικών, για όλα τα εξεταζόμενα ορυκτά, μπορεί να διαμορφωθεί ως εξής:



Σε όμοια περίπου αποτελέσματα κατέληξαν και οι Dultz et al. (2012), σχετικά με τη συμπεριφορά προσρόφησης των HCrO_4^- σε οργανικά τροποποιημένο βερμικουλίτη με την ένωση HDTMA-Br, όπου βρέθηκε ίδιας τάξης μεγέθους μείωση της δέσμευσης των HCrO_4^- , σε παρόμοιες συνθήκες συγκέντρωσης νιτρικών και pH διαλύματος. Αντίθετα, η ίδια μελέτη έδειξε ότι η προσρόφηση των HCrO_4^- στον τροποποιημένο με την ίδια οργανική ένωση μπεντονίτη, παρουσία νιτρικών, δεν φαίνεται να επηρεάζεται εμφανώς, ενώ σημειώνεται μία μείωση μόλις της τάξης του 5% [376]. Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται στις διαφορές της δομής και του πλέγματος των δύο δειγμάτων μπεντονίτη, σε συνδυασμό με τις διαφορετικές συνθήκες που λαμβάνουν μέρος κατά τη διαδικασία τροποποίησής τους με την οργανική ένωση HDTMA-Br. Επίσης, αναφορικά με τη συμπεριφορά του τροποποιημένου ζεόλιθου ως προς τη δέσμευση των HCrO_4^- παρουσία NO_3^- , υπάρχει συμφωνία μεταξύ της παρούσας εργασίας και της ερευνητικής μελέτης των Zeng et al. (2010), στην οποία σημειώνεται ότι η συγκεκριμένη συνύπαρξη ανιόντων δεν επιφέρει κάποια αξιολογη ανταγωνιστικότητα ως προς τα HCrO_4^- , με αποτέλεσμα η επί τοις εκατό προσρόφησή τους στο κοινό διάλυμα να παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη ακόμα και για συγκεντρώσεις NO_3^- που φθάνουν τα 600 mg L^{-1} , δηλαδή αρκετά υψηλότερων των 100 mg L^{-1} της εργασίας αυτής [177]. Τέλος, στο διάγραμμα 9.9., παρατηρείται ότι η επί τοις εκατό προσροφητική ικανότητα και των τεσσάρων ορυκτών ως προς τα νιτρικά, υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών, δεν επηρεάζεται αυξανόμενης της συγκέντρωσής τους, πιθανότατα λόγω της εξαιρετικά χαμηλής τους συγκέντρωσης.

Πίνακας 9.8.

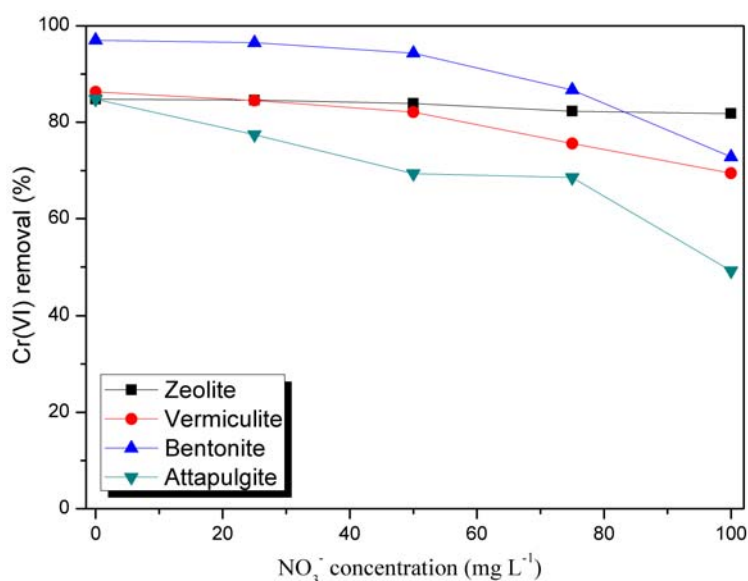
Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων σε οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά ($\text{pH} = 4$, 10 g L^{-1} , $C_{0(\text{Cr}^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 24 \text{ h}$)

Συγκέντρωση NO_3^- (mg L^{-1})	Ζεόλιθος		Βερμικουλίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$
0	84.8	4.24	86.3	4.31
25	84.6	4.23	84.5	4.22
50	83.9	4.19	82.1	4.10
75	82.3	4.11	75.6	3.78
100	81.8	4.09	69.45	2.07
Συγκέντρωση NO_3^- (mg L^{-1})	Μπεντονίτης		Ατταπουλγίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e (\text{mg g}^{-1})$
0	97.02	4.85	84.8	4.24
25	96.5	4.82	77.41	3.87
50	94.3	4.71	69.35	3.46
75	86.7	4.33	68.54	3.42
100	72.8	3.64	49.19	2.45

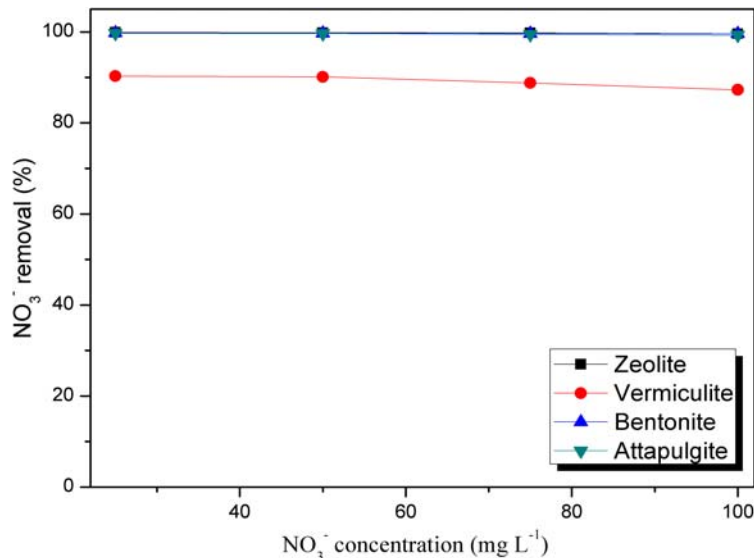
Πίνακας 9.9.

Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στην προσρόφσή τους σε οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών ($pH=4$, δόση ορυκτού = 10 g L^{-1} , $C_{0(Cr^{6+})}=50\text{ mg L}^{-1}$, $t=24\text{ h}$)

Συγκέντρωση NO_3^- (mg L^{-1})	Ζεόλιθος		Βερμικουλίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e(\text{mg g}^{-1})$
25	99.9	2.49	90.3	2.25
50	99.86	4.99	90.13	4.50
75	99.8	7.48	88.8	5.91
100	99.6	9.96	87.3	6.33
Συγκέντρωση NO_3^- (mg L^{-1})	Μπεντονίτης		Ατταπουλγίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e(\text{mg g}^{-1})$
25	99.8	2.49	99.7	2.49
50	99.74	4.98	99.63	4.98
75	99.63	7.47	99.45	7.45
100	99.61	9.96	99.31	9.93



Διάγραμμα 9.8. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στην απομάκρυνση των χρωμικών (δόση ορυκτού 10 g L^{-1} , $C_{0(Cr^{6+})}=50\text{ mg L}^{-1}$, $pH=4$, $T=25^\circ\text{C}$)



Διάγραμμα 9.9. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στο ποσοστό προσρόφησής τους στα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά, υπό σταθερή συγκέντρωση χρωμικών (δόση ορυκτού 10 g L⁻¹, $C_{0(Cr^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, pH=4, T=25°C)

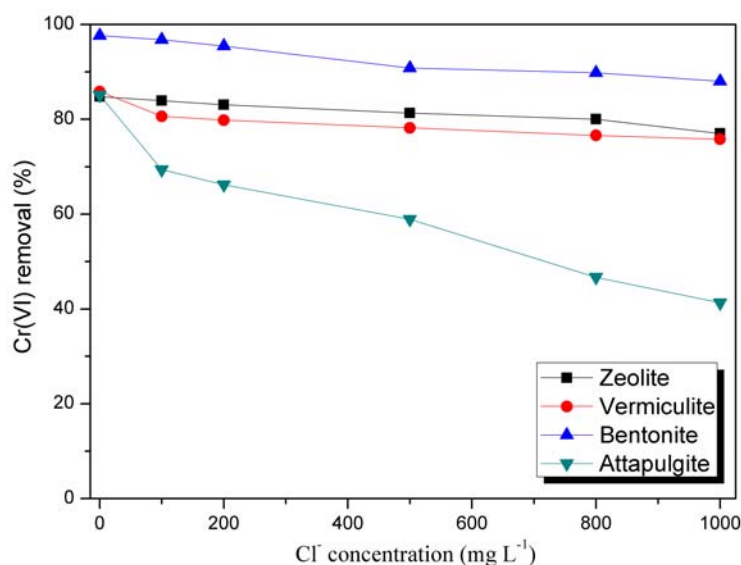
9.6. Μελέτη παρουσίας χλωριόντων

Από τα στοιχεία του Πίνακα 9.10. και τη γραφική τους απεικόνιση στο αντίστοιχο διάγραμμα 9.10., εξάγονται σημαντικά συμπεράσματα αναφορικά με τη συμπεριφορά προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων στα τέσσερα εξεταζόμενα τροποποιημένα με HDTMA-Br φυσικά ορυκτά, σε κοινό διάλυμα χρωμικών σταθερής συγκέντρωσης 50 mg L⁻¹ και χλωριόντων (Cl⁻) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις αυτών από 0 έως 1000 mg L⁻¹, ήτοι 0, 100, 200, 500, 800 και 1000 mg L⁻¹. Από τα στοιχεία του Πίνακα 9.10., σχετικά με δύο εξεταζόμενα μεγέθη (% προσρόφηση και q_e), παρατηρείται ότι η παρουσία Cl⁻ επιφέρει σε αυτά μικρές μεταβολές, σε όλες τις περιπτώσεις ορυκτών εκτός από αυτή του ατταπουλγίτη. Η επί τοις εκατό μείωση της προσρόφησης των HCrO₄⁻, αντιστοιχεί σε 7.79% για το ζεόλιθο, 5.24% για το βερμικουλίτη, 9.61% για το μπεντονίτη, ενώ υψώνεται σε 43.8% για τον ατταπουλγίτη. Οι Dultz et al. (2012), παρατήρησαν, επίσης αμελητέα επίδραση στην προσρόφηση των χρωμικών στον οργανικά τροποποιημένο με HDTMA-Br βερμικουλίτη και μπεντονίτη, παρουσία χλωριόντων [376]. Αντίθετα, οι Jianwei et al. (2011) σημείωσαν ότι η παρουσία Cl⁻ προκαλεί μείωση του ποσοστού δέσμευσης των HCrO₄⁻ στον οργανικά τροποποιημένο με την ένωση hexadecylpyridinium bromide (HDPB) ζεόλιθο, της τάξεως του 30% [142]. Τέλος, δεν υπάρχουν διαθέσιμα συγκριτικά στοιχεία αντίστοιχων ερευνητικών μελετών αναφορικά με την πιθανότητα ανταγωνιστικότητας ως προς τη δέσμευση των δύο εν λόγω ανιόντων σε οργανικά τροποποιημένο ατταπουλγίτη.

Πίνακας 9.10.

Στοιχεία μελέτης της επίδρασης της συγκέντρωσης των χλωριόντων στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων σε οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά ($pH=4$, 10 g L^{-1} , $C_{0(Cr^{6+})} = 50\text{ mg L}^{-1}$, $t = 24h$)

Συγκέντρωση Cl^- (mg L^{-1})	Ζεόλιθος		Βερμικουλίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e(\text{mg g}^{-1})$
0	84.8	4.24	85.88	4.29
100	83.93	4.19	76.61	3.83
200	83.07	4.15	75.8	3.79
500	81.3	4.06	78.22	3.91
800	80.04	4.00	79.83	3.99
1000	77.01	3.85	80.64	4.03
Συγκέντρωση Cl^- (mg L^{-1})	Μπεντονίτης		Ατταπουλγίτης	
	% Απομάκρυνση	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	% Απομάκρυνση	$q_e(\text{mg g}^{-1})$
0	97.65	4.88	85.1	4.25
100	96.8	4.84	69.4	3.47
200	95.48	4.77	66.2	3.31
500	90.83	4.54	58.9	2.94
800	89.81	4.49	46.7	2.33
1000	88.04	4.40	41.3	2.06

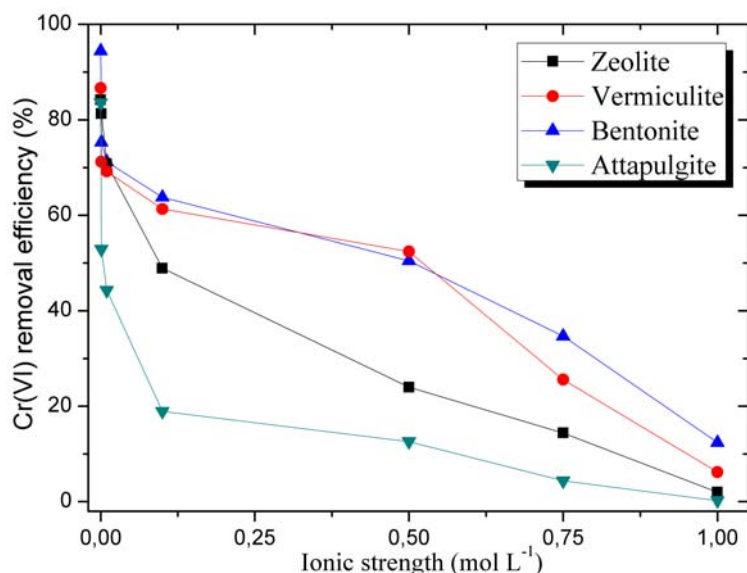


Διάγραμμα 9.10. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των χλωριόντων στην απομάκρυνση των χρωμικών (δόση ορυκτού 10 g L^{-1} , $C_{0(Cr^{6+})} = 50\text{ mg L}^{-1}$, $pH=4$, $T=25^\circ\text{C}$)

9.7. Μελέτη της επίδρασης της ιοντικής ισχύος

Στο διάγραμμα 9.11. απεικονίζεται η προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων στον τροποποιημένο με HDTMA ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη συναρτήσει της ιοντικής ισχύος του νιτρικού νατρίου, ως ηλεκτρολύτη. Παρατηρείται ότι η ιοντική ισχύς έχει μία ισχυρή αρνητική επίδραση στο ποσοστό δέσμευσης του Cr(VI) στα οργανο-υλικά.

Ειδικότερα, η εν λόγω επίδραση γίνεται αισθητή καθ'όλο το εξεταζόμενο εύρος συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων, ήτοι από 0.001 έως 1.0 mol L⁻¹. Ειδικότερα, κατά τα αρχικά στάδια της αύξησης της συγκέντρωσης των ανταγωνιστικών ανιόντων (0.001 έως 0.01 mol L⁻¹), η εν λόγω επίδραση θεωρείται ότι διατηρείται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα, ειδικά για την περίπτωση του ζεόλιθου. Στη συνέχεια όμως, κατά την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης των νιτρικών, η προσρόφηση των Cr(VI) σημειώνει ραγδαία πτώση. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην μεγάλη ανταγωνιστικότητα των νιτρικών ιόντων NO₃⁻ έναντι των χρωμικών σχετικά με τις διαθέσιμες ενεργές θέσεις προσρόφησης, ενώ αποτελεί μία επιπλέον επιβεβαίωση ότι η ρόφηση των Cr(VI) στον οργανικά τροποποιημένο μπεντονίτη πραγματοποιείται μέσω ιοντοεναλλαγής [159,374]. Επιπροσθέτως, η αύξηση της συγκέντρωσης των νιτρικών στο κοινό διάλυμα, επιφέρει μία μείωση του αρνητικού δυναμικού της επιφάνειας του τροποποιημένου ορυκτού και κατά συνέπεια ελάττωση της ικανότητας δέσμευσης των Cr(VI) [177].



Διάγραμμα 9.11. Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην απομάκρυνση των Cr(VI) (ηλεκτρολύτης NaNO₃, δόση ορυκτού 10 g L⁻¹, C_{0(Cr⁶⁺)} = 50 mg L⁻¹, pH=4, T=25°C)

9.8. Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης των Cr(VI) στα τροποποιημένα με HDTMA-Br φυσικά ορυκτά παρουσία αστικού λύματος πρωτοβάθμιας επεξεργασίας

Στην παρούσα παράγραφο, εξετάζεται η επίδραση του αστικού λύματος πρωτοβάθμιας επεξεργασίας στην προσρόφηση των χρωμικών παρουσία οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών. Η πρωτοβάθμια επεξεργασία ή πρωτοβάθμια καθίζηση, αποτελεί μία σημαντική διεργασία επεξεργασίας των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, με την οποία απομακρύνονται μεγάλες συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών, βαρέων μετάλλων και βιολογικού φορτίου [466]. Η σημασία της παρούσας διεργασίας γίνεται αντιληπτή αν ληφθεί υπόψιν ότι η είσοδος υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στα επόμενα στάδια της βιολογικής επεξεργασίας δύνανται να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα στη λειτουργία της ενεργού ιλύος. Ειδικά για την περίπτωση των βαρέων μετάλλων, σημειώνεται ότι ένα

μέρος αυτών απομακρύνεται κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των αποβλήτων μέσω κατακρήμνισης και προσρόφησης στα αιωρούμενα στερεά και στα κολλοειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων [316].

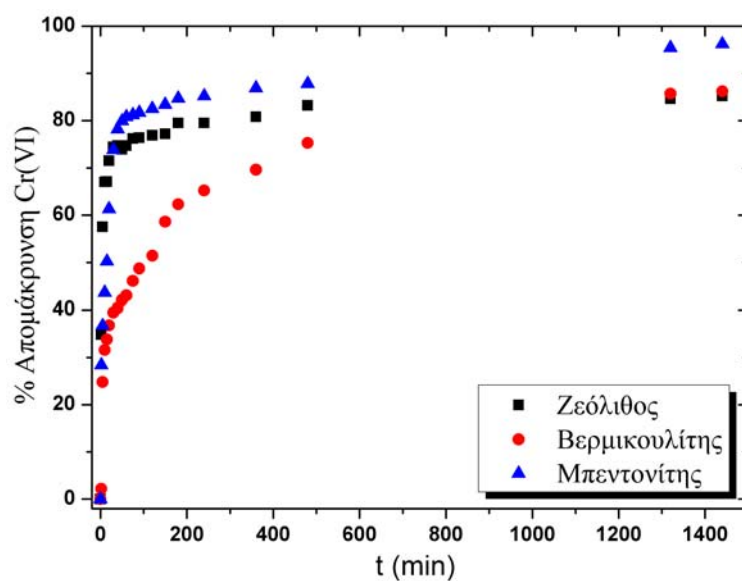
Στα διαγράμματα 9.12. έως 9.14., απεικονίζεται η εξέλιξη της κινητικής της απομάκρυνσης των χρωμικών ανιόντων σε διάλυμα αστικού λύματος παρουσία ζεόλιθου, βερμικουλίτη και μπεντονίτη. Εξετάζοντας τα τρία διαγράμματα και συγκρίνοντας τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης που επιτυγχάνονται απουσία αστικού λύματος (παράγραφος 6.5.), παρατηρείται ότι σημειώνονται ελάχιστες αποκλίσεις μεταξύ των δύο διεργασιών. Στην παρούσα φάση θα ήταν άστοχο να υπολογιστεί η ανά μονάδα μάζας προσροφητική ικανότητα του ορυκτού (q_e) σε συνθήκες ισορροπίας, διότι η απομάκρυνση των Cr(VI) δεν οφείλεται αποκλειστικά στην παρουσία των τροποποιημένων ορυκτών αλλά και στη συνεργετική δράση του αστικού λύματος.

Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [316], η παρουσία των υγρών αποβλήτων επιφέρει μείωση της προσροφητικής χωρητικότητας των ορυκτών και τελικά της συνεισφοράς τους ως προς τη δέσμευση των ιόντων του μετάλλου (π.χ. Cr(VI)). Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται σε διάφορους λόγους, όπως στον ενδεχόμενο ανταγωνισμό που αναπτύσσεται μεταξύ του μετάλλου και των οργανικών και ανόργανων υποκαταστατών για τις ενεργές θέσεις προσρόφησης, στην παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων ως προς τα χρωμικά (SO_4^{-2} , PO_4^{-3} , Cl^- , NO_3^-) τα οποία τείνουν να προσληφθούν από τα τροποποιημένα ορυκτά μειώνοντας έτσι τις διαθέσιμες θέσεις για τα μεταλλικά ιόντα (Cr(VI)), στη δημιουργία αδιάλυτων συμπλόκων μεταξύ μετάλλου και υποκαταστατών τα οποία δεν δεσμεύονται από το ορυκτό, καθώς και στη δέσμευση του χρωμίου από τα αιωρούμενα στερεά και τα κολλοειδή σωματίδια που συνυπάρχουν στα υγρά απόβλητα και την περαιτέρω αναγωγή του χρωμίου από εξασθενές σε τρισθενές. Στην παρούσα μελέτη δεν καθίσταται δυνατός ο ακριβής υπολογισμός του ποσοστού συνεισφοράς των τροποποιημένων ορυκτών στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, διότι αυτό θα απαιτούσε περαιτέρω μελέτη της συμπεριφοράς της προσρόφησης αυτού σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων απουσία ορυκτού. Αντίθετα, ο σκοπός της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας είναι η ενδεικτική διερεύνηση της επίδρασης του περιβάλλοντος υγρών αστικών αποβλήτων πρωτοβάθμιας επεξεργασίας στην απομάκρυνση του Cr(VI).

Σχετικά με το χρόνο αποκατάστασης της ισορροπίας σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων, παρατηρείται ότι αυτός είναι αρκετά μικρότερος, τουλάχιστον για την περίπτωση του ζεόλιθου και του μπεντονίτη, με τον αντίστοιχο σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος (διάγραμμα 9.12. και διάγραμμα 6.12.), γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με προηγούμενη μελέτη [316]. Ο αντίστοιχος χρόνος ισορροπίας για το βερμικουλίτη, είναι υψηλότερος και κυμαίνεται στα 500 min.

Συνοψίζοντας, συμπεραίνεται ότι το περιβάλλον υγρού αστικού λύματος δεν δυσχεραίνει την τελική επιθυμητή απομάκρυνση του Cr(VI) με χρήση οργανικά τροποποιημένων ορυκτών. Το γεγονός αυτό αφορά το σύνολο της εν λόγω διεργασίας και φυσικά δεν σημαίνει ότι η προσροφητική χωρητικότητα των ορυκτών παραμένει αμετάβλητη. Εντούτοις, απαιτείται περαιτέρω μελέτη προκειμένου να εξακριβωθεί η ακριβής συμμετοχή των

οργανοϋλικών στην παρούσα διεργασία, καθώς και να υλοποιηθεί η μοντελοποίησή της.



Διάγραμμα 9.12. Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων (%) σε διάλυμα αστικού λύματος πρωτοβάθμιας επεξεργασίας παρουσία οργανικά τροποποιημένων ορυκτών, ήτοι ζεόλιθου, βερμικουλίτη και μπεντονίτη, συναρτήσει του χρόνου (δόση ορυκτού 10 g L^{-1} , $C_{0(\text{Cr}^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=4$, $T=25^\circ\text{C}$)

10. ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΕΠΕΙΤΑ ΑΠΟ ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ Cr(VI)

10.1. Εισαγωγικά στοιχεία

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη της αναγέννησης των οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, ήτοι ζεόλιθου, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη, έπειτα από την προσρόφηση χρωμικών ανιόντων. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε διερεύνηση της δυνατότητας εκρόφησης του Cr(VI) από τα εξεταζόμενα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά, χρησιμοποιώντας τα εξής τέσσερα διαφορετικά μέσα εκρόφησης: απιονισμένο ύδωρ, χλωριούχο νάτριο NaCl, χλωριούχο κάλιο KCl και κυανιούχο νάτριο NaCN, σε τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις των τριών τελευταίων, ήτοι 0.1M, 0.5M, 1M και 3M. Έπειτα από διεξαγωγή ενδεικτικών πειραμάτων εκρόφησης που πραγματοποιήθηκαν, παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση του 1M του χλωριούχου νατρίου NaCl παρουσίασε, συγκριτικά με τις υπόλοιπες των περιπτώσεων, τα βέλτιστα αποτελέσματα. Κατά συνέπεια, η συγκέντρωση αυτή του εν λόγω διαλύματος χρησιμοποιήθηκε για την περαιτέρω διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας. Ειδικότερα, για το NaCl, παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση των 1M επέφερε συγκριτικά πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα από τις αντίστοιχες 0.1M και 0.5M, ενώ επέδειξε παρόμοια αποτελέσματα εκρόφησης με τη συγκέντρωση των 3M. Κατά συνέπεια, η επιλογή της συγκέντρωσης του 1M επήλθε λαμβάνοντας υπόψιν την απόδοση της διεργασίας και του αντίστοιχου κόστους αυτής.

Σημειώνεται, ότι η αρχική επιλογή του χλωριούχου νατρίου για την εξέταση της δυνατότητάς του ως προς την επίτευξη της εκρόφησης του Cr(VI), πραγματοποιήθηκε για τρεις λόγους. Πρώτον, διότι είναι φιλικό προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο ακόμη και σε υψηλές συγκεντρώσεις, δεύτερον, διότι βρίσκεται σε αφθονία στη φύση, και τρίτον, διότι η εν λόγω μελέτη θα συνεισφέρει στην έμμεση εξαγωγή συμπερασμάτων περί της ασφάλειας της ενδεχόμενης απόρριψης οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, επιβαρυσμένων με εξασθενές χρώμιο, σε θαλάσσιους αποδέκτες. Οι προαναφερόμενες εξεταζόμενες συγκεντρώσεις καλύπτουν όλο το φάσμα των δυνατών συγκεντρώσεων των θαλάσσιων υδάτων, λαμβάνοντας υπόψιν ότι η μέση συγκέντρωση αυτών σε χλωριούχο νάτριο (αλατότητα) αντιστοιχεί περίπου σε 0.6M [467]. Η δε μεγάλη αφθονία του NaCl, καθιστά την παρούσα μελέτη εκρόφησης του Cr(VI) μία απλή διεργασία που δύναται να διεξαχθεί σε βιομηχανική κλίμακα σε κατάλληλους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου πληρωμένους με θαλάσσιο νερό. Επίσης, ένα επιπλέον κριτήριο της επιλογής των συγκεκριμένων αλάτων, ως μέσα εκρόφησης του Cr(VI) από οργανοϋλικά, αποτελεί η μη σχετική αναφορά τους στη βιβλιογραφία. Αντίθετα, τα μέσα εκρόφησης που έχουν εξεταστεί έως σήμερα είναι τα εξής: απιονισμένο ύδωρ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και θερμό ύδωρ στους 95°C, διθειονώδες νάτριο Na₂S₂O₄, ανθρακικό νάτριο Na₂CO₃, υδροξείδιο του νατρίου NaOH, μείγμα των δύο προαναφερόμενων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στους 95°C, υπεροξείδιο του υδρογόνου H₂O₂, ρυθμιστικό διάλυμα μονόξινου K₂HPO₄ και δισόξινου KH₂PO₄ φωσφορικού καλίου και τέλος, δωδεκυλοθειικό νάτριο CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na [180,468]. Όπως αποδείχθηκε από τις παρούσες μελέτες, τα μόνα εκροφητικά μέσα εξ'αυτών που παρουσίασαν αξιόλογη ικανότητα απόσπασης των χρωμικών

ανιόντων από τα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά, ήταν το μίγμα ανθρακικού νατρίου-υδροξειδίου του νατρίου (0.28 και 0.5M), του δωδεκυλοθειικού νατρίου (0.0125M) και του διθειονώδους νατρίου (0.01M). Εντούτοις, όπως παρατηρήθηκε από την εφαρμογή του ανθρακικού νατρίου-υδροξειδίου του νατρίου, μειώθηκε σε μεγάλο βαθμό η ικανότητα προσρόφησης των χρωμικών στον αναγεννημένο ζεόλιθο, λόγω της υψηλής ανταγωνιστικότητας που δέχονται από τα ανθρακικά ανιόντα και τα ανιόντα υδροξυλίου. Ανάλογο αποτέλεσμα προέκυψε και στην παρούσα μελέτη (παράγραφος 9.4.). Επίσης, στην παρούσα περίπτωση το pH του διαλύματος επαναρόφησης πρέπει να ρυθμίζεται σε υψηλές τιμές (>6), διότι σε πιο όξινες συνθήκες τα ανθρακικά ανιόντα μετατρέπονται σε αέριο διοξείδιο του άνθρακα. Σε δε υψηλά pH, τα χρωμικά βρίσκονται στη δισθενή τους μορφή ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) και κατά συνέπεια απαιτούνται πλέον δύο διαθέσιμες θέσεις προς ιοντοεναλλαγή. Επιπλέον, η εφαρμογή του διθειονώδους νατρίου συμπεριλαμβάνει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, γεγονός που δεν είναι επιθυμητό σε περίπτωση προσδοκίας ανάκτησης του Cr(VI) και επίσης παρατηρείται το προαναφερόμενο φαινόμενο της υψηλής ανταγωνιστικότητας των θειικών ως προς τα χρωμικά. Τέλος, το δωδεκυλοθειικό νάτριο είναι μία οργανική ένωση και παρ'όλο τη φιλική της συμπεριφορά προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον και το χαμηλό της κόστος, η παραγωγή της στηρίζεται σε μία πολύπλοκη βιομηχανική μέθοδο. Έπειτα από την προηγηθείσα ανάλυση, δικαιολογείται πλήρως η επιλογή του NaCl για τη γενικότερη μελέτη εκρόφησης του Cr(VI).

Στη συνέχεια, διεξήχθη μελέτη κινητικής της εκρόφησης των χρωμικών από τα προαναφερόμενα ορυκτά, καθώς και εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις υφιστάμενες από τη διεθνή βιβλιογραφία εξισώσεις κινητικής πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich, κατ'αντιστοιχία των κινητικών προσρόφησης, οι οποίες αναφέρονται αναλυτικά στην παράγραφο 6.6.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε έλεγχος του ποσοστού διατήρησης της προσροφητικής και εκροφητικής ικανότητας των τροποποιημένων με HDTMA-Br φυσικών ορυκτών, καθώς και αξιολόγηση της απόδοσης της αναγέννησης αυτών μέσω διαδοχικών κύκλων προσρόφησης-εκρόφησης.

10.2. Συγκριτική μελέτη διαφόρων μέσων ως προς την ικανότητα εκρόφησης των χρωμικών ανιόντων

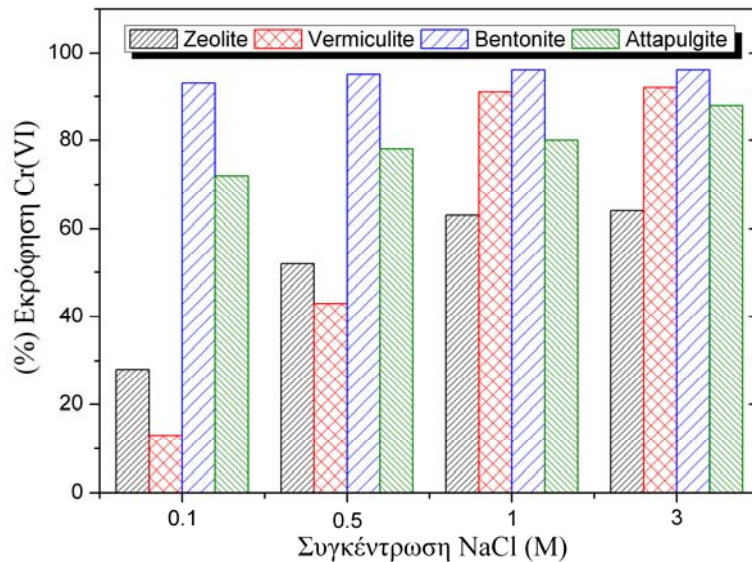
Η αρχική συγκριτική μελέτη της εκροφητικής ικανότητας των τεσσάρων διαφορετικών εκροφητικών μέσων που προαναφέρθηκαν, ως προς τα χρωμικά, πραγματοποιήθηκε με σκοπό την επιλογή του βέλτιστου εξ'αυτών και χρήση του στη μετέπειτα πειραματική διαδικασία. Η αξιολόγηση των διαλυμάτων εκρόφησης πραγματοποιείται μέσω σύγκρισης των αντίστοιχων ποσοστών εκρόφησης του Cr(VI).

Από την εξέταση του απιονισμένου ύδατος, παρατηρήθηκε ότι αυτό διαθέτει μικρή εκροφητική ικανότητα. Ειδικότερα, τα αντίστοιχα ποσοστά εκρόφησης του Cr(VI) από το βερμικουλίτη και τον ατταπουλγίτη είναι 6.1% και 10.9%, αντίστοιχα, ενώ από το ζεόλιθο και το μπεντονίτη παρατηρήθηκε μηδενική εκρόφηση. Κατά συνέπεια, συμπεραίνεται ότι το απιονισμένο ύδωρ δεν αποτελεί ένα ικανοποιητικό

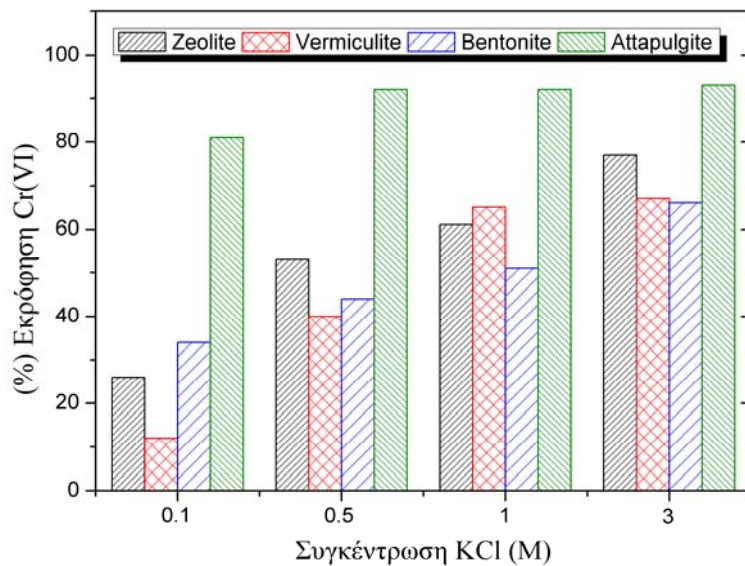
εκροφητικό μέσο για τα χρωμικά από την εν λόγω τροποποιημένη μορφή των τεσσάρων ορυκτών. Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξε και ο Li (1998) [180] κατά τη μελέτη εκρόφησης του Cr(VI) από τον οργανικά τροποποιημένο ζεόλιθο, παρατηρώντας επίσης ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του απιονισμένου ύδατος δεν συνεπάγεται και αύξηση του ποσοστού εκρόφησης από τα σχεδόν μηδενικά επίπεδα.

Στα διαγράμματα 10.1. και 10.2., παρουσιάζονται τα αντίστοιχα ποσοστά εκρόφησης του Cr(VI) από τα τροποποιημένα ορυκτά μέσω του χλωριούχου νατρίου και του χλωριούχου καλίου, αντίστοιχα. Όπως παρατηρείται, επιτυγχάνονται αξιολογικά ποσοστά εκρόφησης, τα οποία σε κάθε περίπτωση είναι υψηλότερα από τα αντίστοιχα του απιονισμένου ύδατος και επίσης αυξάνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος. Το γεγονός αυτό καταρχάς οφείλεται στον ανταγωνισμό μεταξύ των χρωμικών και των ανιόντων του διαλύματος, καθώς και στον αυξανόμενο ανταγωνισμό τους, ο οποίος δημιουργείται με την αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος. Επίσης, σημειώνεται ότι το NaCl είναι εμφανώς πιο αποδοτικό για το μπεντονίτη, ενώ το KCl για τον ατταπουλγίτη, με τα μέγιστα ποσοστά εκρόφησης να κυμαίνονται στο 93-96% και 81-93%, αντίστοιχα. Συνεπώς, τα υψηλότερα ποσοστά εκρόφησης σημειώνονται για το μπεντονίτη με το NaCl συγκέντρωσης 3M. Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.8.2., η ρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στην οργανικά τροποποιημένη φάση των ορυκτών αποδίδεται στην εναλλαγή ανιόντων μεταξύ των χρωμικών της υγρής φάσης και των ανιόντων βρωμίου που βρίσκονται στο υδρόφιλο άκρο της αλυσίδας των οργανικών μορίων της ένωσης HDTMA. Κατά συνέπεια, η εκρόφηση των χρωμικών κατά την εφαρμογή των διαλυμάτων των συγκεκριμένων αλάτων, αποτελεί αντίστροφη διεργασία και πιθανότατα οφείλεται στην εκ νέου αντικατάσταση των χρωμικών από τα ανιόντα χλωρίου και κυανίου. Το γεγονός αυτό, λαμβάνοντας υπόψιν και την επικείμενη αύξηση του ποσοστού εκρόφησης κατά την αύξηση της συγκέντρωσης του χρησιμοποιούμενου άλατος, αποτελεί μία επιπλέον απόδειξη της ισχύος του προτεινόμενου μηχανισμού ρόφησης των χρωμικών στα τροποποιημένα ορυκτά [177,468].

Στην περίπτωση της εφαρμογής του κυανιούχου νατρίου ως μέσο εκρόφησης, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση των 0.1M παρουσιάζει αρκετά υψηλά ποσοστά εκρόφησης του Cr(VI) (Διάγραμμα 10.3.), τα οποία είναι μεγαλύτερα των αντίστοιχων που καταγράφονται με τα άλλα δύο άλατα, με εξαίρεση την εκρόφηση που παρουσιάζει ο μπεντονίτης με το NaCl. Όμως, κατά την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του NaCN παρατηρείται ότι τα ποσοστά εκρόφησης σχεδόν μηδενίζονται. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να οφείλεται σε μη ομαλή και αποδοτική εναλλαγή μεταξύ των κυανιούχων του διαλύματος και των ανιόντων χρωμίου του ορυκτού σε υψηλότερες συγκεντρώσεις του 0.1M, λόγω πιθανής καταβύθισης του σχηματιζόμενου διχρωμικού νατρίου, με τη μορφή συμπλόκων, στην επιφάνεια, τα κανάλια και τις κοιλότητες του ορυκτού, δυσχεραίνοντας και ίσως διακόπτοντας με αυτόν τον τρόπο τη διεργασία [316].

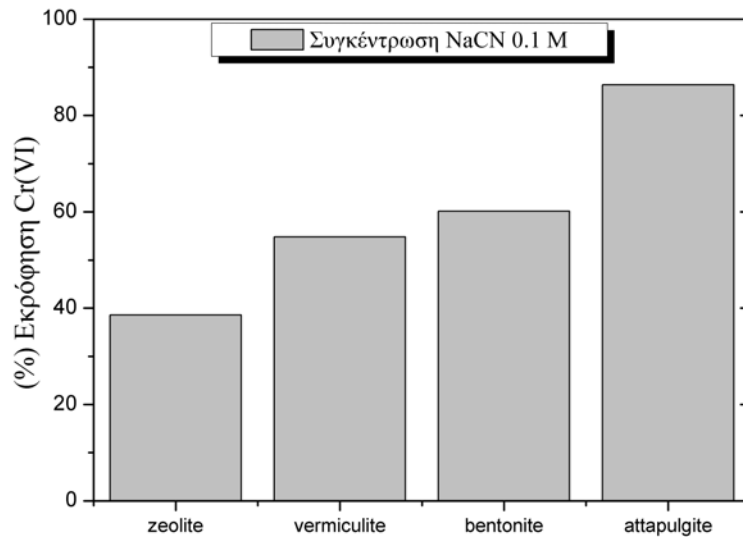


Διάγραμμα 10.1. Ποσοστό εκρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τις οργανικά τροποποιημένες μορφές των φυσικών ορυκτών, ζεόλιθου, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη, συναρτήσεως της συγκέντρωσης του χλωριούχου νατρίου NaCl



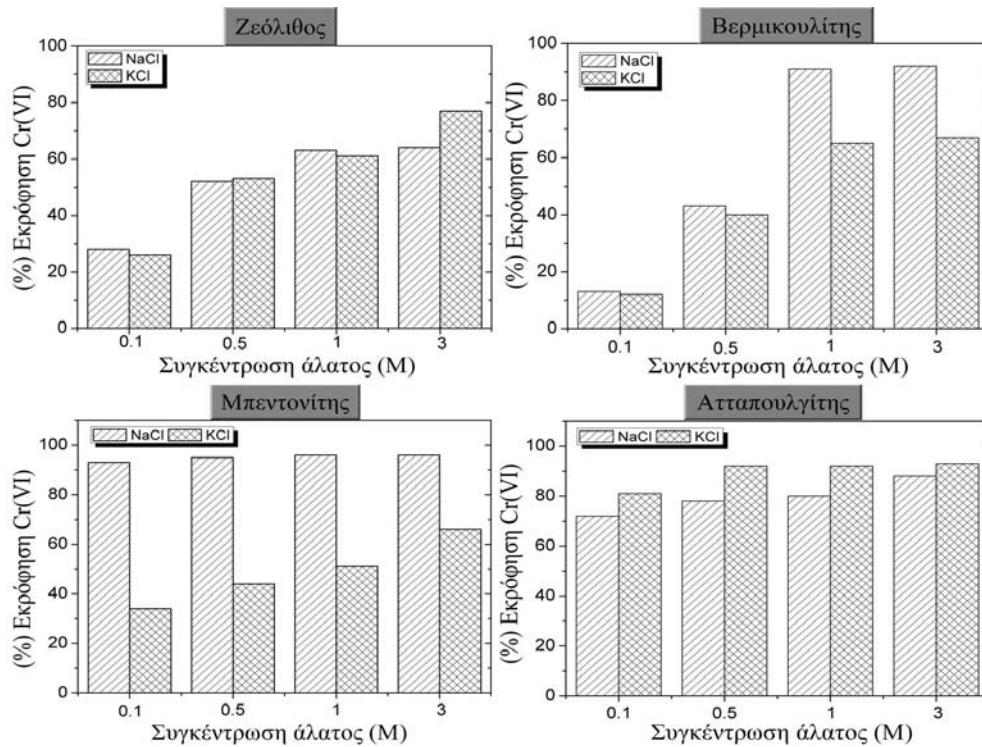
Διάγραμμα 10.2. Ποσοστό εκρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τις οργανικά τροποποιημένες μορφές των φυσικών ορυκτών, ζεόλιθου, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη, συναρτήσεως της συγκέντρωσης του χλωριούχου καλίου KCl

Στο διάγραμμα 10.4. που ακολουθεί, περιλαμβάνεται συγκριτική παρουσίαση των ποσοστών εκρόφησης του Cr(VI) που επιτυγχάνονται με χρήση του NaCl και του KCl, ξεχωριστά για κάθε ορυκτό, συναρτήσεως της συγκέντρωσης αυτών. Τέλος, στο διάγραμμα 10.5. πραγματοποιείται συνολική παρουσίαση των ποσοστών εκρόφησης του Cr(VI) από τα τέσσερα εξεταζόμενα τροποποιημένα ορυκτά συναρτήσεως της συγκέντρωσης του χλωριούχου νατρίου (NaCl) και του χλωριούχου καλίου (KCl).

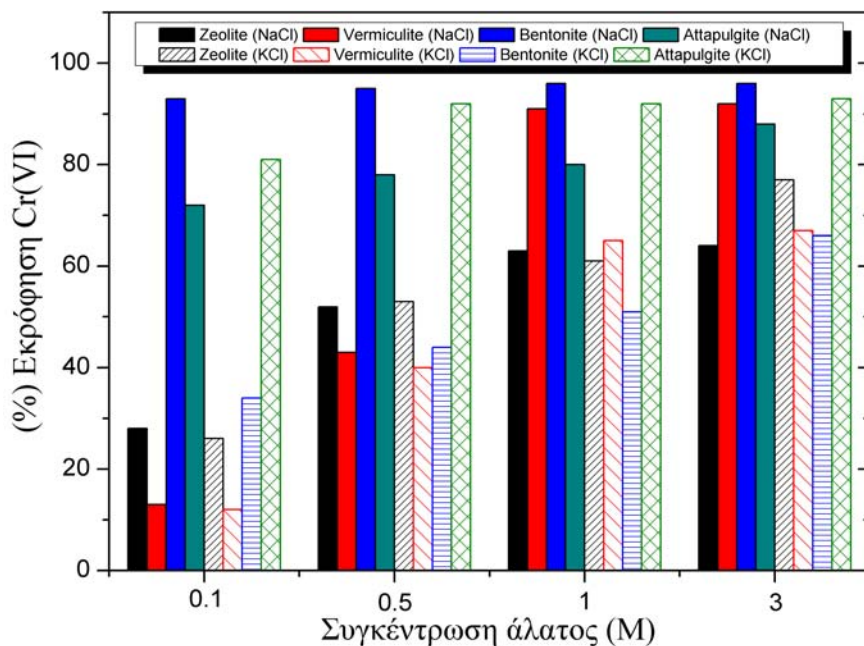


Διάγραμμα 10.3. Ποσοστό εκρόφισης των χρωμικών ανιόντων από τις οργανικά τροποποιημένες μορφές των φυσικών ορυκτών, ζεόλιθου, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη, με χρήση κυανιούχου νατρίου (NaCN) συγκέντρωσης 0.1M

Το πρώτο συμπέρασμα που προκύπτει από την παρούσα διερεύνηση, αφορά το ότι η ρόφιση των χρωμικών στα τροποποιημένα ορυκτά είναι σχετικά σταθερή, τουλάχιστον στην περίπτωση του απιονισμένου ύδατος και των χαμηλών συγκεντρώσεων των αλάτων, για τις περισσότερες των περιπτώσεων. Στη συνέχεια, αξιολογώντας και τα τρία άλατα που χρησιμοποιήθηκαν στην εκρόφιση των χρωμικών από τα οργανοϋλικά, συμπεραίνεται ότι όλα εξ'αυτών επιτυγχάνουν ικανοποιητικά ποσοστά εκρόφισης του Cr(VI), τα οποία σε συγκέντρωση αυτών 3M, κυμαίνονται ως εξής: KCl (>66%), NaCl (>64%). Επίσης, ακόμα και στην περίπτωση του NaCN, το οποίο αποφέρει αποτελέσματα μόνο στη συγκέντρωση των 0.1M, τα αντίστοιχα ποσοστά εκρόφισης κυμαίνονται, στο σύνολό τους, άνω του 38%.



Διάγραμμα 10.4. Συγκριτικά διαγράμματα παρουσίασης του ποσοστού εκρόφησης του Cr(VI) ανά εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, συναρτήσει της συγκέντρωσης του χλωριούχου νατρίου (NaCl) και του χλωριούχου καλίου (KCl)



Διάγραμμα 10.5. Πλήρες διάγραμμα παρουσίασης του ποσοστού εκρόφησης του Cr(VI) από τα τέσσερα εξεταζόμενα τροποποιημένα ορυκτά, συναρτήσει της συγκέντρωσης του χλωριούχου νατρίου (NaCl) και του χλωριούχου καλίου (KCl)

10.3. Μελέτη της κινητικής της εκρόφησης του Cr(VI) εκ των οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών

Στην παρούσα ενότητα διεξήχθη τόσο μελέτη της κινητικής εκρόφησης του Cr(VI) από τα τροποποιημένα με HDTMA φυσικά ορυκτά, όσο και η ταυτοποίηση των πειραματικών δεδομένων με τις υφιστάμενες εξισώσεις του Langmuir, του Freundlich και του Dubinin-Radushkevich (D-R).

Στο διάγραμμα 10.6. που ακολουθεί, παρουσιάζεται η συγκέντρωση του Cr(VI) που εκροφάται, ανά μονάδα μάζας του αντίστοιχου προσροφητικού υλικού (q_{td}), συναρτήσει του χρόνου t . Η αρχική διαθέσιμη προς εκρόφηση συγκέντρωση Cr(VI), αντιστοιχεί στην αρχικά προσροφούμενη συγκέντρωση αυτού στο κάθε ορυκτό από αρχικό διάλυμα συγκέντρωσης 50 mg g^{-1} , όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 6.

Σύμφωνα με το διάγραμμα 10.6., παρατηρείται ότι η εκρόφηση των χρωμικών αυξάνει με την πάροδο του χρόνου επαφής. Ειδικότερα, κατά τα αρχικά στάδια της διεργασίας ($t=0-15 \text{ min}$), φαίνεται ότι το φαινόμενο εξελίσσεται με εξαιρετικά γρήγορο ρυθμό για όλα τα εξεταζόμενα ορυκτά, ενώ στη συνέχεια ακολουθεί ένα στάδιο ηπιότερου ρυθμού ($t=10-75 \text{ min}$) και τέλος διακρίνεται το τελικό στάδιο, κατά το οποίο προσεγγίζεται η ισορροπία ($t>75 \text{ min}$). Σημειώνεται ότι τα άνωθι χρονικά διαστήματα αποτελούν μέσο όρο και για τα τέσσερα ορυκτά και κυμαίνονται σε παρεμφερή όρια με παράλληλη ερευνητική εργασία, σχετικά με την εκρόφηση του καδμίου από φυσικό άσπριο νατρίου (sodium-feldspar) [354]. Ειδικότερα, οι χρόνοι προσέγγισης της ισορροπίας εκρόφησης για τα τέσσερα ορυκτά (t_{eq}), αντιστοιχούν σε 40 min για τον ατταπουλγίτη, σε 60 min για το ζεόλιθο και το μπεντονίτη και σε 75 min για το βερμικουλίτη. Επίσης, ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης παρουσιάζουν μεταξύ τους παρόμοιους ρυθμούς εκρόφησης και ηπιότερους συγκριτικά με τον ατταπουλγίτη και το ζεόλιθο. Κατά συνέπεια, δεν σημειώνεται πλήρη ταύτιση της αύξουσας σειράς του χρόνου ισορροπίας και του ρυθμού της διεργασίας. Η δε μέγιστη ικανότητα εκρόφησης Cr(VI) $q_{ed} (\text{mg g}^{-1})$ για το κάθε ορυκτό, σε συνθήκες ισορροπίας, όπως προκύπτει από τη διεξαγωγή του σχετικού πειράματος, δίδονται στον πίνακα 10.1.

Στο διάγραμμα 10.7., παρουσιάζεται η προσαρμογή των υφιστάμενων μοντέλων πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich, στα πειραματικά δεδομένα της κινητικής εκρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τα εξεταζόμενα οργανικά τροποποιημένα φυσικά ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), στην υγρή φάση. Σύμφωνα με τα στοιχεία του πίνακα 10.1., οι πειραματικές τιμές q_{ed} παρουσιάζουν μικρότερη απόκλιση με τις προβλεπόμενες q_{2d} εκ του μοντέλου δεύτερης τάξης, σε σχέση με τις αντίστοιχες προκύπτουσες από το μοντέλο πρώτης τάξης. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένδειξη ότι το μοντέλο εκρόφησης δεύτερης τάξης δύναται να περιγράψει και να ερμηνεύσει πιο ικανοποιητικά το εν λόγω φαινόμενο, καθώς επίσης, κατ'αντιστοιχία με το φαινόμενο ρόφησης (Παράγραφος 6.6.), θέτει την υπόθεση ότι συμμετέχουν ταυτόχρονα φυσικές και χημικές διεργασίες ρόφησης [49,421,425]. Οι αποκλίσεις που σημειώνονται μεταξύ των

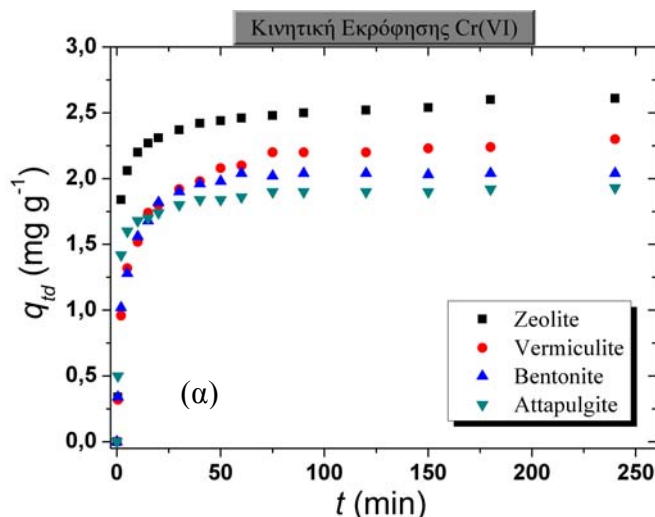
πειραματικών και των θεωρητικών τιμών του q_e , οφείλονται πιθανότατα στην παρουσία χρονικής υστέρησης, λόγω της αντίστασης του υγρού οριακού στρώματος ή του εξωτερικού διαλύματος στη μεταφορά των ιόντων του μετάλλου από τη στερεά στην υγρή φάση [354]. Σημειώνεται όμως, ότι η πιο αξιόπιστη παράμετρος σχετικά με την αξιολόγηση της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων με τα υφιστάμενα μοντέλα κινητικής αλλά και την εύρεση της βέλτιστης ταύτισης αυτών, αποτελεί ο συντελεστής συσχέτισης R^2 . Παρατηρώντας λοιπόν τους αντίστοιχους R^2 που προκύπτουν για τα τρία μοντέλα, συμπεραίνεται ότι το μοντέλο της δεύτερης τάξης περιγράφει πιο ικανοποιητικά το φαινόμενο της κινητικής της εκρόφησης του Cr(VI) για το σύνολο των εξεταζόμενων ορυκτών. Επίσης, η σταθερά του ρυθμού εκρόφησης του μοντέλου της δεύτερης τάξης, k_{2d} , βρέθηκε να ακολουθεί την ακόλουθη σειρά:

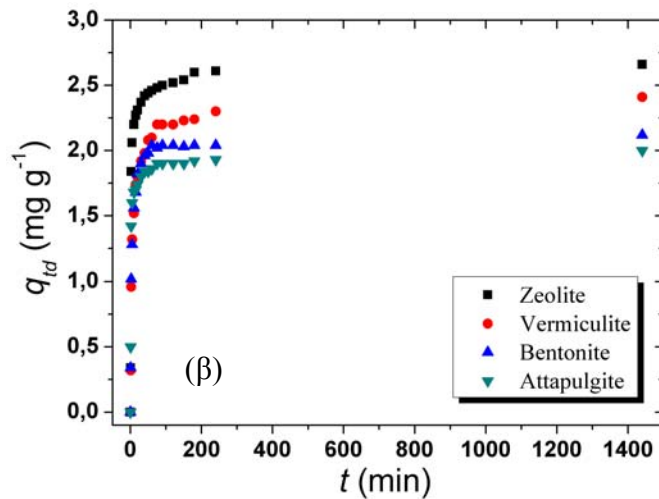
- k_{2d} ατταπουλγίτη > k_{2d} ζεόλιθου > k_{2d} μπεντονίτη > k_{2d} βερμικουλίτη.

Το γεγονός αυτό, αποτελεί ένδειξη ότι η εκρόφηση των χρωμικών εξελίσσεται ταχύτερα από τον τροποποιημένο ατταπουλγίτη σε σχέση με τα υπόλοιπα τρία ορυκτά.

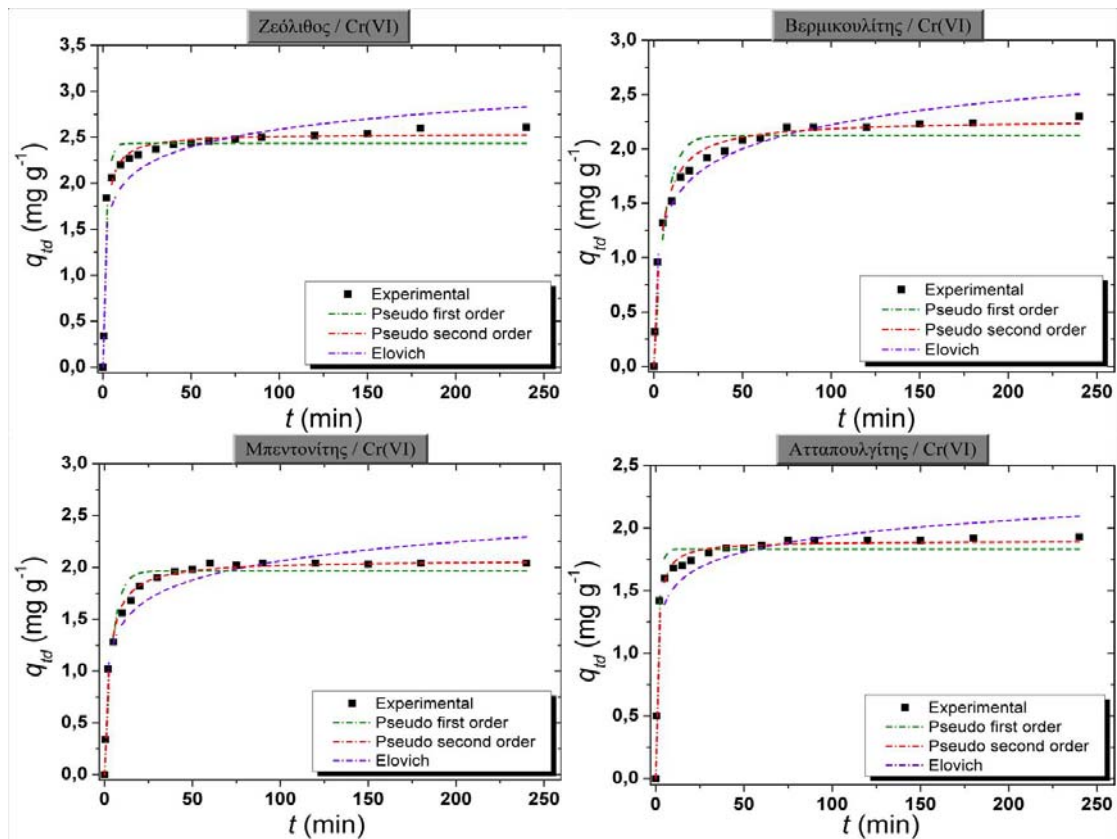
Ανεξαρτήτως της καλύτερης προσαρμογής του μοντέλου της δεύτερης τάξης στα πειραματικά δεδομένα, παρατηρείται, μέσω των τιμών του συντελεστή R^2 και της ικανοποιητικής προσαρμογής της εξαγόμενης καμπύλης στα πειραματικά δεδομένα (Διάγραμμα 10.7.), ότι το μοντέλο της πρώτης τάξης παρουσιάζει ικανοποιητική προσαρμογή στα δεδομένα κινητικής του ζεολίθου, του μπεντονίτη και του ατταπουλγίτη, ενώ το μοντέλο Elovich παρέχει μία αξιολογη περιγραφή της κινητικής εκρόφησης του Cr(VI) στην περίπτωση του βερμικουλίτη.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, σε πολλές περιπτώσεις το μοντέλο εκρόφησης της δεύτερης τάξης αποδίδει τη βέλτιστη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα, όπως στην περίπτωση της εκρόφησης του καδμίου Cd(II) από τον παλυγκορσκήτη (ατταπουλγίτη) και τον σεπιολίτη [469], καθώς και του μολύβδου από vermicompost, περιττώματα αγελάδων και από απόβλητα του καφέ, σε αλκαλικά και όξινα εδάφη, χρησιμοποιώντας ως εκροφητικό μέσο νιτρικό ασβέστιο $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [470].





Διάγραμμα 10.6. Μελέτη της επίδρασης του χρόνου επαφής στην εκρόφηση των χρωμικών ανιόντων από τα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά. Απεικόνιση στα 240 (α) και στα 1440 λεπτά (β), αντίστοιχα ($C_{0,NaCl}=1M$, δόση ορυκτού= 10 g L^{-1})



Διάγραμμα 10.7. Συγκριτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της κινητικής εκρόφησης των χρωμικών Cr(VI) στα τροποποιημένα ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), στην υγρή φάση, με τα μοντέλα πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich ($C_{0,NaCl}=1M$, δόση ορυκτού= 10 g L^{-1})

Πίνακας 10.1.

Παράμετροι μη γραμμικών εξισώσεων κινητικής της εκρόφησης Cr(VI) στα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη και μπεντονίτη και ατταπουλγίτη), σε διάλυμα NaCl ($C_{0(NaCl)}=1M$, δόση ορυκτού= 10 g L^{-1})

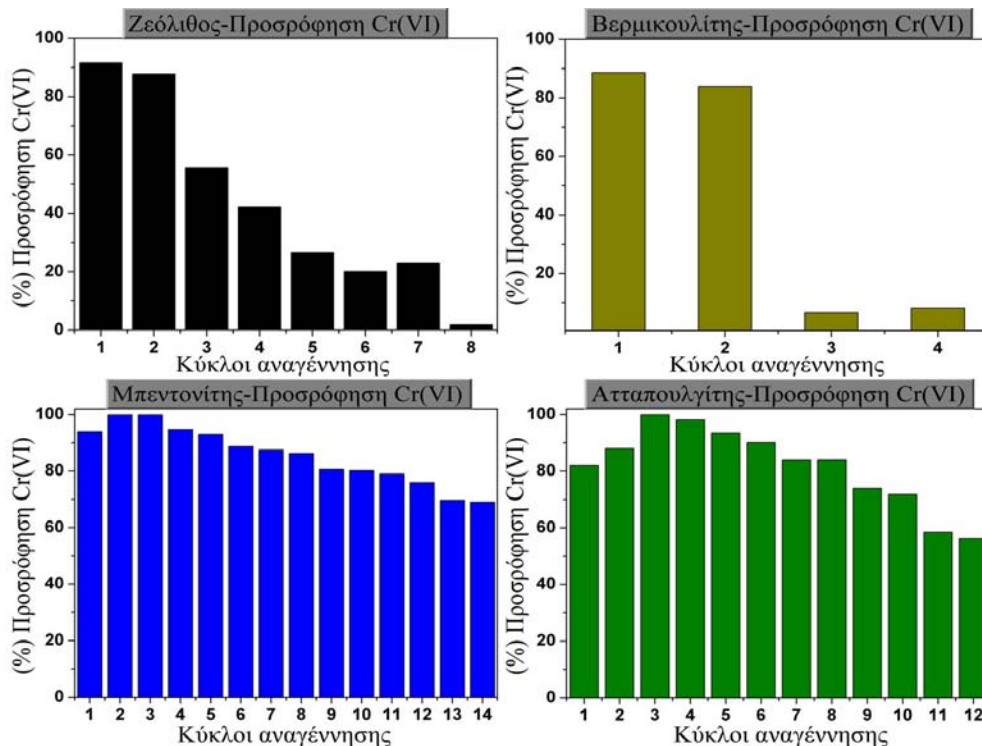
Μοντέλο Κινητικής/ Παράμετροι	Ορυκτό			
	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης	Ατταπουλγίτης
Πειραματικά στοιχεία				
t_{eq} (min)	60	75	60	40
q_{ed} (mg g^{-1})	2.66	2.41	2.12	2.0
Πρώτης τάξης				
q_{1d} (mg g^{-1})	2.43	2.11	1.96	1.83
k_{1d} (min^{-1})	0.5311	0.1712	0.2282	0.6660
R^2	0.9615	0.9386	0.9569	0.9725
Δεύτερης τάξης				
q_{2d} (mg g^{-1})	2.54	2.24	2.07	1.90
k_{2d} ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	0.2932	0.1206	0.1806	0.5180
R^2	0.9701	0.9875	0.9933	0.9859
Elovich				
α_d ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)	31.737	3.247	6.430	83.093
β' (g mg^{-1})	3.611	3.112	3.782	5.546
R^2	0.8743	0.9729	0.9385	0.9018

10.4. Κύκλοι αναγέννησης ορυκτών

Η μελέτη της συμπεριφοράς του κάθε τροποποιημένου ορυκτού ως προς την προσρόφηση και εκρόφηση του Cr(VI), έπειτα από n διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης (προσρόφησης-εκρόφησης) αυτού, αποσκοπεί στην αξιολόγηση της απόδοσης και της αντοχής του σε συνθήκες επαναλαμβανόμενης χρήσης του για την προσρόφηση χρωμικών ανιόντων από την υγρή φάση. Για την πραγματοποίηση της εκρόφησης του Cr(VI) επιλέχθηκε διάλυμα χλωριούχου νατρίου NaCl, συγκέντρωσης 1M, για λόγους που προαναφέρθηκαν στην παράγραφο 10.1., καθώς και από τα αποτελέσματα της παραγράφου 10.2. Στα διαγράμματα 10.8. και 10.9. συμπεριλαμβάνεται συγκριτική παρουσίαση του ποσοστού προσρόφησης και εκρόφησης, αντίστοιχα, του Cr(VI) ανά εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης. Επίσης στα διαγράμματα 10.10. και 10.11. παρουσιάζονται οι αντίστοιχες τιμές της συγκέντρωσης q_{ta} και q_{td} (mg g^{-1}) του Cr(VI) που προσροφάται σε κάθε εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης.

Όπως παρατηρείται για την περίπτωση του μπεντονίτη και του ατταπουλγίτη, τουλάχιστον κατά τους αρχικούς κύκλους αναγέννησης, σημειώνεται μία αύξηση της απόδοσης αυτών τόσο ως προς την προσρόφηση όσο και ως προς την εκρόφηση των χρωμικών ανιόντων. Η αρχική αυτή βελτίωση της συμπεριφοράς των ορυκτών στην εν λόγω διεργασία, πιθανότατα οφείλεται στους ακόλουθους λόγους: Πρώτον,

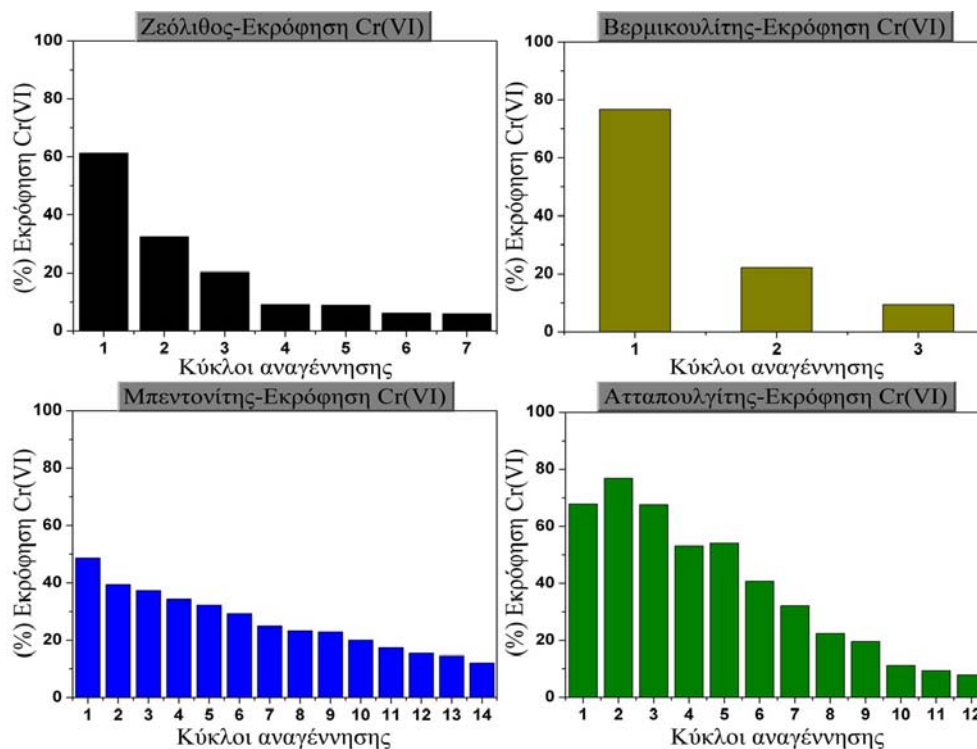
στην απομάκρυνση διάφορων ανιονικών ομάδων, όπως τα ανθρακικά και τα θειικά, οι οποίες προϋπήρχαν στα κανάλια και τις κοιλότητες των ορυκτών και μετέπειτα δεσμεύτηκαν στα θετικά φορτισμένα υδρόφιλα άκρα των οργανικών μορίων. Κατά συνέπεια, η απομάκρυνση των ομάδων αυτών συμβάλλει στην αύξηση των διαθέσιμων θέσεων για τα χρωμικά ανιόντα. Δεύτερον, κατά τη διάρκεια επαφής των ορυκτών με το διάλυμα αναγέννησης, ενδέχεται ορισμένα κατιόντα νατρίου να δεσμεύονται από τις μη τροποποιημένες θέσεις της επιφάνειας και των καναλιών του ορυκτού (παράγραφος 2.8.2.) και στη συνέχεια να σχηματίζουν σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας με τα ανιόντα χρωμίου του διαλύματος της επόμενης προσρόφησης. Στην περίπτωση αυτή ένα μικρό ποσοστό της απομάκρυνσης που καταγράφεται σε αυτούς τους αρχικούς κύκλους αναγέννησης, ενδέχεται να μην οφείλεται στον μηχανισμό της παρούσας τεχνολογίας. Αντίστοιχα συμπεράσματα αναφέρονται κατά τη μελέτη αναγέννησης φυσικών ορυκτών με διάλυμα KCl, έπειτα από δέσμευση μολύβδου και υδραργύρου [316].



Διάγραμμα 10.8. Συγκριτική παρουσίαση του ποσοστού προσρόφησης του Cr(VI) ανά εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης

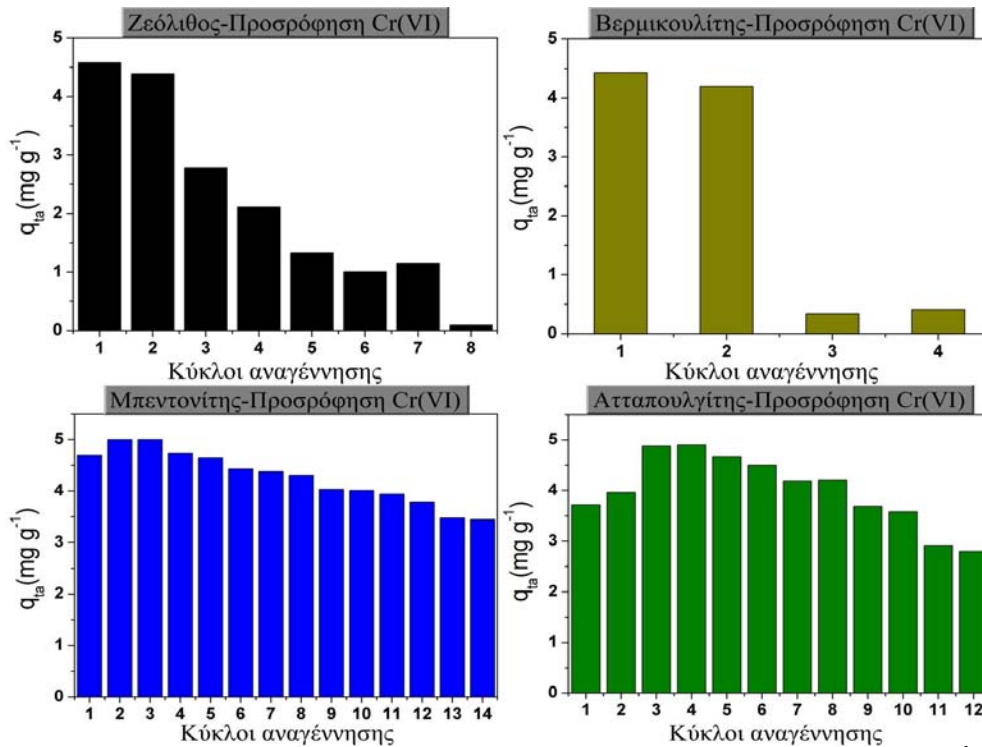
Στη συνέχεια ολοκλήρωσης των κύκλων, παρατηρείται ότι η απόδοση της αναγέννησης των ορυκτών μειώνεται. Στην περίπτωση δε του ζεόλιθου βρέθηκε ότι αρκούν οκτώ κύκλοι ώστε να μηδενιστεί σχεδόν η απόδοσή του (<5%), ενώ ο βερμικουλίτης φαίνεται πως διατηρεί την ικανότητα αναγέννησής του μόνο στους πρώτους δύο κύκλους, ενώ στη συνέχεια η απόδοσή του μειώνεται ραγδαία σε επίπεδα <10%. Το γεγονός αυτό πιθανώς δικαιολογείται από τη μη περαιτέρω διατήρηση της οργανικής δομής, τύπου διπλοστοιβάδας, που επιτυγχάνεται κατά τη φόρτιση των ορυκτών και αποτελεί τη βάση του μηχανισμού ρόφησης των χρωμικών ανιόντων. Ειδικά στην περίπτωση του βερμικουλίτη, λόγω της εξαιρετικά μικρής απόδοσης, η διαδικασία αναγέννησης

πραγματοποιήθηκε και δεύτερη φορά με σκοπό την επανεξέταση και διόρθωση τυχόν πειραματικών σφαλμάτων. Όμως και στις δύο περιπτώσεις υπήρξε απόλυτη συμφωνία μεταξύ των πειραματικών δεδομένων.

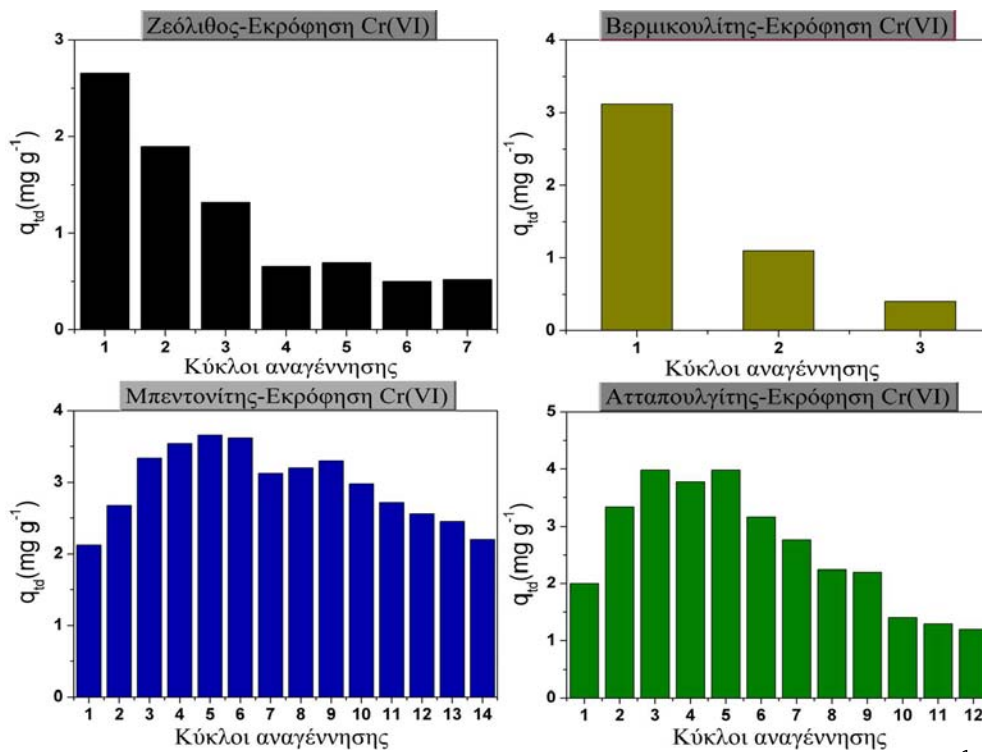


Διάγραμμα 10.9. Συγκριτική παρουσίαση του ποσοστού εκρόφισης του Cr(VI) ανά εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης

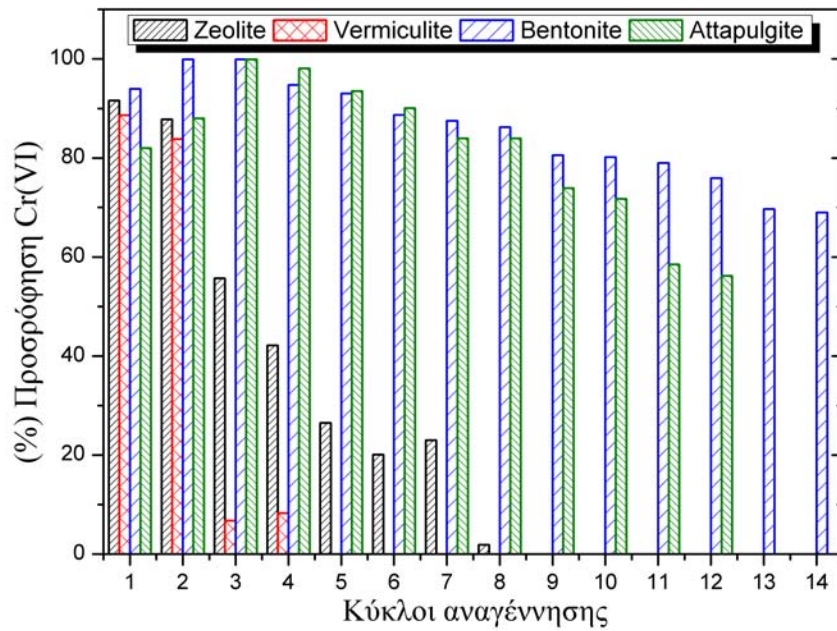
Αντίθετα, στην περίπτωση του μπεντονίτη και του ατταπουλγίτη παρατηρείται ότι η απόδοσή τους ως προς την προσρόφηση και εκρόφιση του Cr(VI) διατηρείται για αρκετούς κύκλους αναγέννησης. Ειδικότερα, έπειτα από 12 κύκλους αναγέννησης, ο ατταπουλγίτης εμφανίζει μία ροφητική ικανότητα της τάξεως του 56%, ενώ η αντίστοιχη εκροφητική του ικανότητα κατά τον ίδιο κύκλο αντιστοιχεί περίπου στο 8%. Ομοίως, έπειτα από ολοκλήρωση 14 κύκλων αναγέννησης στην περίπτωση του μπεντονίτη, τα αντίστοιχα ποσοστά προσρόφησης και εκρόφισης αντιστοιχούν στο 69% και 12%, αντίστοιχα. Στην περίπτωση του μπεντονίτη πραγματοποιήθηκαν δύο περισσότεροι κύκλοι σε σχέση με τον ατταπουλγίτη, λόγω του μικρότερου ρυθμού μείωσης των ποσοστών του πρώτου. Δηλαδή, τα ποσοστά του μπεντονίτη έπειτα από 14 κύκλους αναγέννησης, συνεχίζουν να παραμένουν σε υψηλότερα επίπεδα από τα αντίστοιχα του ατταπουλγίτη έπειτα από την ολοκλήρωση 12 κύκλων. Κατά συνέπεια, είναι εμφανές ότι ο μπεντονίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη απόδοση και αντοχή σε επαναλαμβανόμενες συνθήκες ρόφησης-εκρόφισης Cr(VI). Τα ίδια ακριβώς συμπεράσματα προκύπτουν και για τη συγκέντρωση q_{ta} και q_{td} (mg g^{-1}) του Cr(VI) που προσροφάται και εκροφάται στα ορυκτά, καθώς εμφανίζουν όμοια πτωτική τάση με τα ποσοστά. Ενδεικτικά, σημειώνεται ότι τα q_{ta} και q_{td} αντιστοιχούν σε 2.72 και 1.2 mg g^{-1} για τον ατταπουλγίτη και σε 3.34 και 2.2 mg g^{-1} για τον μπεντονίτη.



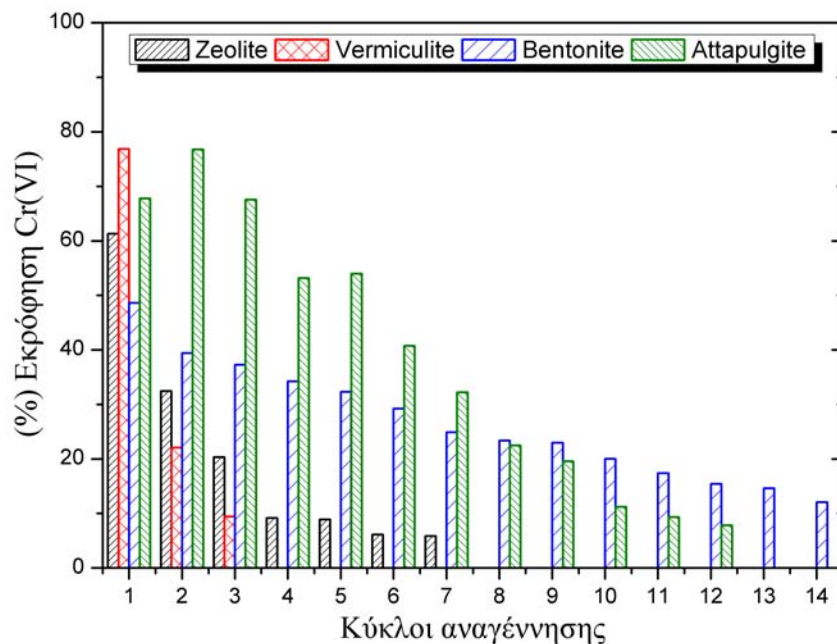
Διάγραμμα 10.10. Συγκριτική παρουσίαση της συγκέντρωσης q_{ta} (mg g⁻¹) του Cr(VI) που προσροφάται σε κάθε εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης



Διάγραμμα 10.11. Συγκριτική παρουσίαση της συγκέντρωσης q_{td} (mg g⁻¹) του Cr(VI) που εκροφάται σε κάθε εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης



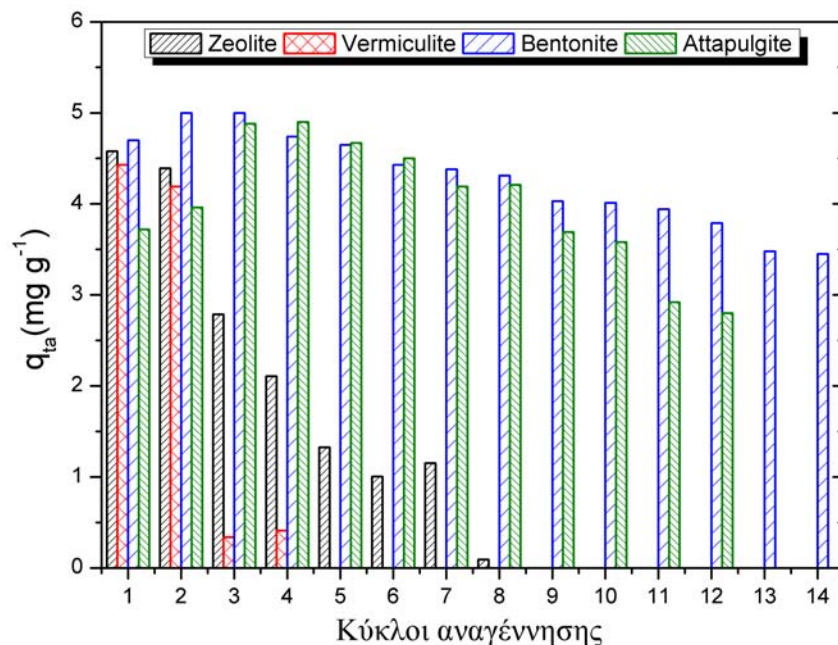
Διάγραμμα 10.12. Πλήρες διάγραμμα παρουσίασης του ποσοστού προσρόφησης του Cr(VI) από τα τέσσερα εξεταζόμενα τροποποιημένα ορυκτά, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης



Διάγραμμα 10.13. Πλήρες διάγραμμα παρουσίασης του ποσοστού εκρόφησης του Cr(VI) από τα τέσσερα εξεταζόμενα τροποποιημένα ορυκτά, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης

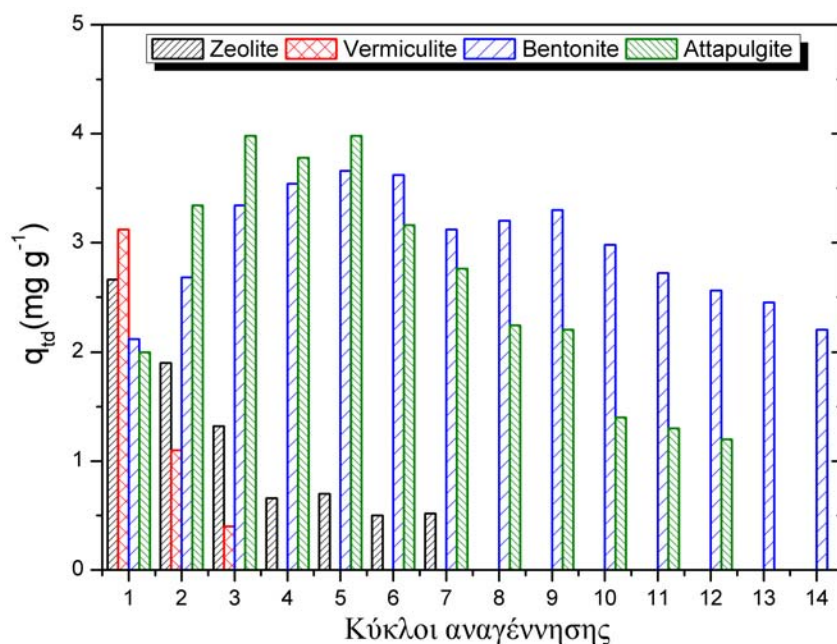
Στο σημείο αυτό, σημειώνεται ότι τα ποσοστά προσρόφησης και εκρόφησης δεν είναι απαραίτητο να συμβαδίζουν και να κυμαίνονται σε όμοιες τιμές, για δύο λόγους: Πρώτον, τα ποσοστά προσρόφησης υπολογίζονται με βάση την ποσότητα του Cr(VI) που ροφάται στο ορυκτό από την υδατική φάση, όπου η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου αντιστοιχεί σε 50 mg L^{-1} , ενώ τα ποσοστά εκρόφησης υπολογίζονται με βάση την ποσότητα του Cr(VI) που εκροφάται από το ορυκτό, εκ της συνολικής ροφημένης ποσότητας έως τη στιγμή αυτή. Δεύτερον, όπως παρατηρήθηκε κατά την εξέλιξη των κύκλων, η ποσότητα

Cr(VI) που εκροφάται είναι πάντα μικρότερη της αντίστοιχης που προσροφάται. Αυτό συμβαίνει διότι ορισμένη ποσότητα χρωμίου παραμένει ροφημένη στο ορυκτό έπειτα από το πέρας κάθε κύκλου. Τα παραπάνω έχουν ως αποτέλεσμα την καταγραφή αρκετά μικρότερων ποσοστών που αντιστοιχούν στο τρέχον ποσοστό εκρόφησης.



Διάγραμμα 10.14. Πλήρες διάγραμμα παρουσίασης της συγκέντρωσης q_{ta} (mg g⁻¹) του Cr(VI) που προσροφάται σε κάθε εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης

Αντίστοιχη μελέτη αναγέννησης οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών έπειτα από δέσμευση χρωμικών ανιόντων, δεν έχει πραγματοποιηθεί έως σήμερα στη διεθνή βιβλιογραφία. Κατά συνέπεια, η παρούσα διερεύνηση της συμπεριφοράς των ορυκτών σε συνθήκες επαναλαμβανόμενης προσρόφησης-εκρόφησης Cr(VI), αποτελεί μέρος της πρωτοτυπίας της παρούσας εργασίας και αποδεικνύει για πρώτη φορά ότι οι τροποποιημένες μορφές των φυσικών ορυκτών μέσω της ένωσης HDTMA-Br παρουσιάζουν σταθερότητα υψηλού βαθμού και διατηρούν κατά το μεγαλύτερο ποσοστό την αρχική δομή των οργανικών μορίων. Οι μόνες περιπτώσεις μελέτης αναγέννησης οργανικά τροποποιημένων ορυκτών, έπειτα από την προσρόφηση των χρωμικών, αφορούν το ζεόλιθο, το βερμικουλίτη και το μοντμοριλλονίτη και σχετίζονται μόνο με έναν κύκλο προσρόφησης-εκρόφησης [177,468].



Διάγραμμα 10.15. Πλήρες διάγραμμα παρουσίασης της συγκέντρωσης q_{td} (mg g^{-1}) του Cr(VI) που εκροφάται σε κάθε εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης

Αξιολογώντας την απόδοση των τεσσάρων ορυκτών σε συνθήκες διαδοχικών κύκλων προσρόφησης-εκρόφησης, συμπεραίνεται ότι ο μπεντονίτης εμφανίζει τη μεγαλύτερη σταθερότητα και έπειτα από 14 κύκλους τα ποσοστά προσρόφησης και εκρόφησης είναι 69% και 12%, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, ο ατταπουλγίτης εμφανίζει τη δεύτερη κατά σειρά σταθερότερη δομή, τόσο ως προς τη συγκράτηση της διάταξης των οργανικών μορίων όσο και της επιτυχούς διαδοχικής εναλλαγής των χλωριόντων με τα χρωμικά ανιόντα, με τα ποσοστά προσρόφησης και εκρόφησης να καταγράφονται, έπειτα από 12 διαδοχικούς κύκλους, στο 56% και 8%. Αντίθετα, ο ζεόλιθος και ο βερμικουλίτης δεν εμφανίζουν ικανοποιητική απόδοση και ολοκληρώνουν τη διεργασία αναγέννησης σε 8 και 4 κύκλους, αντίστοιχα. Η τελική σειρά κατάταξης των εξεταζόμενων ορυκτών με βάση την απόδοση που επιδεικνύουν, καταγράφεται ως εξής:

Μπεντονίτης > Ατταπουλγίτης > Ζεόλιθος > Βερμικουλίτης

11. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΠΟΛΙΤΙΚΗΣ

11.1. Γενικά συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα μέσω φυσικών τροποποιημένων αργιλοπυριτικών ορυκτών. Συνολικά εξετάστηκαν τρεις τεχνολογίες, σε κάθε μία εκ των οποίων η δέσμευση του Cr(VI) επιτυγχάνεται μέσω διαφορετικών μηχανισμών.

Η τεχνολογία απομάκρυνσης του Cr(VI) μέσω οργανικά τροποποιημένων ορυκτών (HDTMA-minerals), βασίζεται στην αλλαγή του επιφανειακού φορτίου του ορυκτού από αρνητικό σε θετικό, έτσι ώστε να είναι πλέον δυνατή η δέσμευση, ως επί των πλείστων, ανιονικών ομάδων, όπως και τα χρωμικά. Η επίτευξη αυτής της αλλαγής του φορτίου των ορυκτών πραγματοποιείται μέσω της επιφανειοδραστικής κατιονικής οργανικής ένωσης HDTMA-Br (hexadecyltrimethylammonium bromide), η οποία αποτελεί ένα τεταρτοταγές άλας αλκυλαμμωνίου (quaternary alkylammonium salt) και ροφάται από τα φυσικά ορυκτά στην υδατική φάση, σχηματίζοντας δομή κυρίως τύπου διπλοστοιβάδας, η οποία στη συνέχεια αποτελεί το μέσο σύνδεσης των χρωμικών με το ορυκτό. Τελικά, η ρόφηση του Cr(VI) από τα τροποποιημένα ορυκτά πραγματοποιείται μέσω εναλλαγής των ανιόντων βρωμίου, τα οποία ελευθερώνονται από τη λειτουργική ομάδα - υδρόφιλο άκρο των οργανικών μορίων, με τα ανιόντα χρωμίου που βρίσκονται στην υγρή φάση. Τα κυριότερα σημεία και συμπεράσματα που εξάγονται από το χαρακτηρισμό των οργανικά τροποποιημένων ορυκτών, από τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας δέσμευσης των χρωμικών, καθώς και από τη συνολική αξιολόγηση της εν λόγω τεχνολογίας, είναι τα ακόλουθα:

- Η μέθοδος XRD συνέβαλε στην αναγνώριση, ερμηνεία και διαχωρισμό μεταξύ των τροποποιημένων μορφών των ορυκτών με ικανότητα διόγκωσης και μη. Ειδικότερα, έπειτα από τη διαδικασία οργανικής τροποποίησης των ορυκτών, παρατηρήθηκε μία μετατόπιση της βασικής κορυφής των ορυκτών με ικανότητα διόγκωσης (swelling), ήτοι του μπεντονίτη και του βερμικουλίτη, με παράλληλη αύξηση της τιμής του ενδοστρωματικού διαστήματος (*d*-spacing) αυτής. Αντίθετα, στην περίπτωση των μη διογκούμενων ορυκτών (ζεόλιθος και ατταπουλγίτης), η διαδικασία της τροποποίησης επέφερε μόνο μία μείωση της έντασης της πλειοψηφίας των κορυφών της κρυσταλλικής τους δομής, χωρίς περαιτέρω μετατόπιση αυτών και επικείμενης αλλαγής του *d*-spacing. Το γενικό συμπέρασμα λοιπόν, είναι ότι στην περίπτωση των swelling ορυκτών πραγματοποιείται εισχώρηση τόσο της διπλοστοιβάδας των οργανικών μορίων όσο και εν μέρη των χρωμικών ανιόντων στον ενδοστρωματικό τους χώρο. Αντίθετα, στην περίπτωση των non-swelling ορυκτών, τόσο η διπλοστοιβάδα όσο και τα χρωμικά παραμένουν αποκλειστικά στην επιφάνεια αυτών.
- Μέσω της χρήσης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, παρατηρείται ότι το ανάγλυφο της επιφάνειας των ορυκτών εμφανίζει χαρακτηριστικές αλλαγές έπειτα την τροποποίηση αυτών και την επιπρόσθετη διεργασία διέλευσης του χρωμίου.

- Έπειτα από τη μέτρηση του δυναμικού zeta των ορυκτών, πριν και έπειτα από την οργανική τους τροποποίηση, αποδεικνύεται η αλλαγή του φορτίου της επιφάνειας αυτών.
- Κατά τη διαδικασία ταυτοποίησης της τροποποιημένης μορφής των πέντε εξεταζόμενων φυσικών ορυκτών (ζεόλιθος, βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ατταπουλγίτης και περλίτης), αποδείχθηκε, μέσω της μέτρησης του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), ότι το παρόν στάδιο ήταν επιτυχές για όλα τα ορυκτά εκτός του περλίτη. Κατά συνέπεια, το εν λόγω ορυκτό δεν συμπεριλήφθηκε στη μετέπειτα διεργασία δέσμευσης των χρωμικών και απορρίφθηκε.
- Έπειτα από εξέταση του pH τροποποίησης για τα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά, μέσω της δέσμευσης του Cr(VI), βρέθηκε η βέλτιστη τιμή αυτού διέφερε για το κάθε ορυκτό. Ειδικότερα, οι τιμές αυτών που αντιστοιχούν στη βέλτιστη μορφή τροποποίησης, είναι 6 για το ζεόλιθο, 3 για το βερμικουλίτη και το μπεντονίτη και 8 για τον ατταπουλγίτη.
- Η συγκέντρωση της οργανικής ένωσης HDTMA-Br, που απαιτείται για κάθε ορυκτό προς μεγιστοποίηση της ικανότητας δέσμευσης αυτού έναντι των χρωμικών, βρέθηκε να είναι 7 g L^{-1} για τον ατταπουλγίτη, 6 g L^{-1} για το βερμικουλίτη, 2 g L^{-1} για το μπεντονίτη και 1 g L^{-1} για το ζεόλιθο.
- Η κινητική της διεργασίας ρόφησης του HDTMA από τα φυσικά ορυκτά βρέθηκε να προσεγγίζει την ισορροπία εντός περίπου 300 λεπτών, ενώ το μοντέλο της δεύτερης τάξης αποδείχθηκε ότι περιγράφει ικανοποιητικά την εξέλιξη του φαινομένου.
- Η απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων από την υγρή φάση, μέσω των τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, βρέθηκε ότι επηρεάζεται από το pH του διαλύματος και ειδικότερα η μεγιστοποίηση αυτής σημειώνεται για $\text{pH}=4$ για το σύνολο των ορυκτών. Το εν λόγω εύρημα αποτελεί θεμελιώδες στοιχείο της παρούσας διεργασίας και δικαιολογείται από τη συγκεκριμένη μονοσθενή βαθμίδα των χρωμικών HCrO_4^- (όξινα χρωμικά), η οποία δεσπόζει υπό τις παρούσες συνθήκες pH και συγκέντρωσης Cr(VI).
- Η συγκέντρωση των 10 g L^{-1} για κάθε ορυκτό, αποδείχθηκε ότι επιτυγχάνει τη μέγιστη απομάκρυνση Cr(VI), συγκέντρωσης 50 mg L^{-1} (ppm), από την υδατική φάση. Ειδικότερα, τα αντίστοιχα ποσοστά κυμαίνονται σε 69.2% για τον ατταπουλγίτη, σε 85.25% για το ζεόλιθο, σε 86.31% για το βερμικουλίτη και 94.61% για το μπεντονίτη.
- Ο χρόνος προσέγγισης της ισορροπίας της κινητικής προσρόφησης του Cr(VI) στα τροποποιημένα ορυκτά, κυμαίνεται από 150 έως 210 λεπτά, ενώ οι τιμές του q βρέθηκαν να αντιστοιχούν σε 4.12 για το ζεόλιθο, 4.16 για το βερμικουλίτη, 4.68 για το μπεντονίτη και 4.44 για τον ατταπουλγίτη. Επίσης, το μοντέλο της δεύτερης τάξης κρίθηκε πιο αξιόπιστο ως προς την περιγραφή του φαινομένου για το ζεόλιθο, το βερμικουλίτη και το μπεντονίτη, ενώ το μοντέλο Elovich πραγματοποίησε μία πιο ικανοποιητική περιγραφή των αποτελεσμάτων για την περίπτωση του ατταπουλγίτη. Οι αντίστοιχες τιμές του συντελεστή συσχέτισης R^2 κυμάνθηκαν και για τα τέσσερα ορυκτά μεταξύ 0.985 και 0.996.

- Σύμφωνα με περαιτέρω μελέτη των εξισώσεων διάχυσης, αποδείχθηκε ότι η διάχυση των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια του προσροφητή (external-film diffusion ή boundary layer diffusion) αλλά και η ενδοσωματιδιακή τους διάχυση στο εσωτερικό των πόρων των ορυκτών (surface and intraparticle diffusion), διαδραμάτισαν σημαντικό ρόλο στη διεργασία προσρόφησης του Cr(VI).
- Τέλος, έπειτα από διερεύνηση των ισόθερμων προσρόφησης, εξήχθη το συμπέρασμα ότι η βέλτιστη μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε με το μοντέλο του Langmuir, για την περίπτωση του ζεολίθου, του βερμικουλίτη και του μπεντονίτη, ενώ το μοντέλο του Freundlich αποδείχθηκε πιο αντιπροσωπευτικό για την περίπτωση του ατταπουλγίτη. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα q_m για τα τέσσερα εξεταζόμενα ορυκτά, ακολουθεί τη σειρά: q_m βερμικουλίτη (27 mg g^{-1}) > q_m μπεντονίτη (26 mg g^{-1}) > q_m ατταπουλγίτη (17 mg g^{-1}) > q_m ζεόλιθου (14 mg g^{-1}).

Η τεχνολογία απομάκρυνσης του Cr(VI) μέσω τροποποιημένων με κατιόντα μολύβδου φυσικών ορυκτών (Pb^{2+} -minerals), βασίζεται καταρχάς στη διαδικασία της ιοντοεναλλαγής μεταξύ των εναλλάξιμων κατιόντων της επιφάνειας και του πλέγματος των ορυκτών και των κατιόντων μολύβδου (Pb^{2+}) του διαλύματος τροποποίησης, έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί αντίστοιχη μετάβαση των ορυκτών στη συγκεκριμένη μορφή μολύβδου. Έπειτα, ο μηχανισμός δέσμευσης των χρωμικών ανιόντων (Cr(VI)) στην επιφάνεια των ορυκτών συμπεριλαμβάνει τον τελικό σχηματισμό αδιάλυτου άλατος χρωμικού μολύβδου, φαινόμενο το οποίο οφείλεται στην εξαιρετικά χαμηλή τιμή του γινομένου διαλυτότητας του αντίστοιχου σχηματιζόμενου άλατος, η οποία αποτελεί και την κινητήρια δύναμη έτσι ώστε να υπερνικηθεί το εμπόδιο των αναπτυσσόμενων δυνάμεων άπωσης μεταξύ των χρωμικών (HCrO_4^-) και του αρνητικά φορτισμένου πλέγματος των ορυκτών. Έπειτα από την ολοκλήρωση του χαρακτηρισμού των τροποποιημένων με κατιόντα μολύβδου φυσικών ορυκτών αλλά και της πειραματικής διαδικασίας δέσμευσης των χρωμικών, προκύπτουν τα ακόλουθα κυριότερα σημεία και συμπεράσματα, τα οποία συμβάλλουν στη συνολική αξιολόγηση της εν λόγω τεχνολογίας:

- Από τη χημική ανάλυση οξειδίων XRF, σημειώνεται ανίχνευση οξειδίου του μολύβδου (PbO), με παράλληλη μείωση των οξειδίων των εναλλάξιμων κατιόντων ιόντων (π.χ. K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) κατά ένα ποσοστό, γεγονός το οποίο οφείλεται στη μερική αντικατάστασή τους από τα ιόντα μολύβδου.
- Μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και της αντίστοιχης ανάλυσης EDX, πραγματοποιείται τόσο εντοπισμός των ιζημάτων του δυσδιάλυτου χρωμικού μολύβδου στην επιφάνεια των ορυκτών όσο και χημική ανάλυση της σύστασης αυτών.
- Το βέλτιστο pH τροποποίησης των ορυκτών με Pb^{2+} βρέθηκε να ισούται με 4.5, ενώ σημαντικές καταβυθίσεις μολύβδου παρατηρήθηκαν ακόμα και σε μικρές αυξήσεις του pH. Για παράδειγμα, για $\text{pH}=5$ παρατηρήθηκε ποσοστό καταβύθισης μολύβδου ίσο με 19.63%.
- Κατά τη διαδικασία τροποποίησης των ορυκτών, παρατηρήθηκε ότι μόνο στην περίπτωση του ζεόλιθου, του βερμικουλίτη και του

περλίτη η επικείμενη αύξηση του pH που ελάμβανε μέρος δεν ξεπέρασε τη θεωρητική τουλάχιστον τιμή ασφαλείας σχετικά με την καταβύθιση του μολύβδου με τη μορφή υδροξειδίων, η οποία αντιστοιχεί σε 4.7. Κατά συνέπεια, ο μπεντονίτης και ο ατταπουλγίτης δεν έλαβαν μέρος στη συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας προσρόφησης του Cr(VI).

- Η κινητικής προσρόφησης των κατιόντων μολύβδου στο βερμικουλίτη και τον ατταπουλγίτη παρουσίασε την ταχύτερη προσέγγιση ισορροπίας, η οποία αντιστοιχεί σε χρονικό διάστημα 360 λεπτών (6 ώρες). Επίσης, σε κάθε περίπτωση, το μοντέλο κινητικής του Elovich παρουσίασε βέλτιστη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα δέσμησης του Pb^{2+} , με τον αντίστοιχο συντελεστή συσχέτισης R^2 να κυμαίνεται μεταξύ του 0.98 και του 0.99.
- Το αντίστοιχο pH της διεργασίας προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων διατηρήθηκε σταθερό στην τιμή 4, λόγω της παρουσίας των χρωμικών στη μορφή $HCrO_4^-$.
- Σε όλες τις περιπτώσεις των τροποποιημένων ορυκτών επιλέχθηκε η συγκέντρωση των 10 g L^{-1} ως προς τη δέσμηση των χρωμικών, λόγω παρουσίας των υψηλότερων τιμών της ικανότητας προσρόφησης q , ενώ τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης Cr(VI) για τη συγκέντρωση αυτή, κυμαίνονται, ανάλογα με το ορυκτό, από 60.56 (περλίτης) έως 86.22% (βερμικουλίτης).
- Ο χρόνος προσέγγισης της ισορροπίας της διεργασίας κυμάνθηκε στα 100 λεπτά και για τα τρία εξεταζόμενα ορυκτά (ζεόλιθος, βερμικουλίτης και περλίτης), με τις αντίστοιχες τιμές του q να αντιστοιχούν σε 8.35 mg g^{-1} για το ζεόλιθο, 8.44 mg g^{-1} για το βερμικουλίτη και 5.64 mg g^{-1} για τον περλίτη. Επίσης, το μοντέλο του Elovich βρέθηκε να προσαρμόζει πιο αποτελεσματικά στα πειραματικά δεδομένα, με τις τιμές του συντελεστή R^2 να κυμαίνονται στο εύρος 0.9854 - 0.9930.
- Το μοντέλο του Langmuir κρίνεται ως πιο αποτελεσματικό και αντιπροσωπευτικό ως προς τη μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων ισόθερμων προσρόφησης για την περίπτωση του ζεολίθου αλλά και του βερμικουλίτη. Οι τελικές εκ του μοντέλου προβλεπόμενες τιμές των q_e (mg g^{-1}) που προέκυψαν για το βερμικουλίτη και το ζεόλιθο, ήταν 23.02 και 18.8 mg g^{-1} , αντίστοιχα.

Ο μηχανισμός της τεχνολογίας απομάκρυνσης Cr(VI) μέσω τροποποιημένων με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους φυσικών ορυκτών (Fe^0 -minerals), περιλαμβάνει καταρχάς την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε τρισθενές Cr(III) και κατά δεύτερον την επακόλουθη ιζηματοποίηση του Cr(III) και του Fe(III) με τη μορφή υδροξειδίων του καθενός ή μείγμα υδροξειδίων Cr(III)/Fe(III) αυτών. Από την εφαρμογή της τεχνολογίας των Fe^0 -minerals για την απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων από την υδατική φάση, αναδεικνύονται τα επόμενα σημεία, τα οποία συμβάλλουν και στη συνολική αξιολόγησή της:

- Ο χαρακτηρισμός του τροποποιημένου μπεντονίτη (swelling mineral) και ζεόλιθου (non-swelling mineral) πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου XRD, ενώ η ύπαρξη των νανοσωματιδίων Fe^0 επιβεβαιώθηκε μόνο στην περίπτωση του μπεντονίτη, γεγονός που αποδίδεται στην

οξειδωση του Fe^0 λόγω αδυναμίας σταθεροποίησής του σε μη-διογκούμενα ορυκτά.

- Το pH αποτελεί καθοριστικό παράγοντα της διαδικασίας τροποποίησης των ορυκτών και το βέλτιστο βρέθηκε ίσο με 4, με βάση την αποτελεσματικότητα ως προς την προσρόφηση του Cr(VI).
- Συγκέντρωση μπεντονίτη ίση με 10 g L^{-1} παρουσιάζει 100% απομάκρυνση Cr(VI), συγκέντρωσης 50 mg L^{-1} . Αντίθετα, η αντίστοιχη συγκέντρωση που απαιτείται για τα υπόλοιπα τρία ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη και ατταπουλγίτη) ώστε να προσεγγίσουν ποσοστό πλήρους απομάκρυνσης των χρωμικών, αντιστοιχεί σε 50 g L^{-1} .
- Η μελέτη κινητικής της εξέλιξης του φαινομένου απομάκρυνσης του Cr(VI) μέσω των προαναφερόμενων μηχανισμών, πραγματοποιήθηκε για το ζεόλιθο, το βερμικουλίτη και τον ατταπουλγίτη σε συγκέντρωση αυτών 10 g L^{-1} , ενώ για το μπεντονίτη στη συγκέντρωση του 1 g L^{-1} , λόγω της κατά πολύ υψηλότερης δραστηριότητας που επέδειξε. Επίσης, η προσρόφηση των χρωμικών σε κάθε περίπτωση περιγράφεται ικανοποιητικά από το μοντέλο κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης του Lagergren.
- Η μεγάλη διαφορά μεταξύ της δραστηριότητας του μπεντονίτη σε σχέση με τα υπόλοιπα τροποποιημένα ορυκτά, δικαιολογείται από το υψηλότερο ποσοστό διατήρησης της δομής των νανοσωματιδίων $Fe(0)$, στη συγκεκριμένη περίπτωση, και προστασίας αυτών από την επικείμενη οξειδωσή τους σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Κατά συνέπεια, η παρούσα τεχνολογία κρίνεται ότι εκπληρώνεται στο υψηλότερο ποσοστό, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, μόνο στην περίπτωση του μπεντονίτη.

Από τη μελέτη της επίδρασης των ανταγωνιστικών ανιόντων, στο εξεταζόμενο εύρος συγκεντρώσεων αυτών, στην προσρόφηση των χρωμικών στα οργανοϋλικά, προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η παρουσία των φωσφορικών ανιόντων δεν δρα ανταγωνιστικά ως προς την προσρόφηση του Cr(VI), ενώ η παρουσία των κυανιούχων επιφέρει μικρή μείωση σε όλα τα ορυκτά (>3%) εκτός του βερμικουλίτη όπου το ποσοστό μείωσης είναι λίγο μεγαλύτερο και αντιστοιχεί στο 8%.
- Η ανταγωνιστικότητα των χλωριόντων ως προς τα χρωμικά κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα για το βερμικουλίτη, το ζεόλιθο και το μπεντονίτη (5%, 8% και 9.5% αντίστοιχα), ενώ σε αρκετά υψηλότερα επίπεδα για τον ατταπουλγίτη (43.8%).
- Η περίπτωση των νιτρικών και των θειικών ανιόντων παρουσιάζει μεγάλη ανομοιομορφία σχετικά με την προσρόφηση του Cr(VI), ανάλογα με την περίπτωση του κάθε ορυκτού. Ειδικότερα, τα νιτρικά δεν δρουν ανταγωνιστικά μόνο στην περίπτωση του ζεολίθου, ενώ για τα υπόλοιπα ορυκτά το ποσοστό προσρόφησης των χρωμικών μειώνεται γύρω στο 20 με 30%. Αντίστοιχα, τα θειικά δεν δρουν ανταγωνιστικά μόνο στην περίπτωση του βερμικουλίτη, ενώ το ποσοστό μείωσης της προσρόφησης των χρωμικών κυμαίνεται μεταξύ 15 και 20% για το ζεόλιθο και το μπεντονίτη, ενώ φθάνει στο 43% για τον ατταπουλγίτη.
- Τα ανθρακικά ανιόντα καταγράφουν τη μεγαλύτερη ανταγωνιστικότητα ως προς τα χρωμικά, σε όλα τα ορυκτά, με το αντίστοιχο ποσοστό

προσρόφησης του Cr(VI) να μειώνεται στο 18% για το βερμικουλίτη, γύρω στο 50% για το μπεντονίτη και τον ατταπουλγίτη και στο 65% για το ζεόλιθο.

- Τέλος, η προσρόφηση των χρωμικών στα οργανικά τροποποιημένα ορυκτά φαίνεται επηρεάζεται δραστικά με την αύξηση της ιοντικής ισχύος των νιτρικών ιόντων. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι το ποσοστό προσρόφησης του Cr(VI) μειώνεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα (2-6%), ενώ στην περίπτωση του μπεντονίτη το αντίστοιχο ποσοστό αντιστοιχεί σε ελαφρώς υψηλότερα επίπεδα της τάξεως του 12%.

Από τη μελέτη δέσμησης των χρωμικών, μέσω των οργανικά τροποποιημένων ορυκτών, σε περιβάλλον υγρού αστικού λύματος, φαίνεται ότι η τελική επιθυμητή απομάκρυνση του Cr(VI) δεν επηρεάζεται. Όμως, το γεγονός αυτό αφορά το σύνολο της διεργασίας και δε λαμβάνει υπόψιν την ακριβή συμμετοχή των οργανοϋλικών.

Ως προς τη συγκριτική αξιολόγηση και των τριών τεχνολογιών, λαμβάνοντας υπόψιν την καταλληλότητα των πέντε εξεταζόμενων ορυκτών, ανά περίπτωση, σχετικά με την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από την υδατική φάση, επισημαίνονται τα εξής:

- Υπό την προϋπόθεση της τροποποίησης των κατάλληλων ορυκτών και οι τρεις εξεταζόμενες μέθοδοι εμφανίζουν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης Cr(VI), τα οποία υπερβαίνουν το 96%, για αρχική συγκέντρωση χρωμικών 50 mg L^{-1} και ορυκτού 10 g L^{-1} .
- Ο μπεντονίτης θεωρείται το καταλληλότερο ορυκτό για τις δύο εκ των τριών μεθόδων, ήτοι της οργανικής τροποποίησης και της τροποποίησης με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους, με τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης του Cr(VI) να αντιστοιχούν σε 96.3% και 100%, αντίστοιχα ($C_{0(\text{Cr}^{6+})} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, συγκέντρωση ορυκτού 10 g L^{-1}).
- Ο ζεόλιθος και ο βερμικουλίτης εμφανίζουν περίπου ισάξια αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης Cr(VI) με τη μέθοδο της τροποποίησης με κατιόντα μολύβδου (Pb^{2+}). Τα αντίστοιχα ποσοστά κυμαίνονται στο 99.9% και 91%, αντίστοιχα, για τις προαναφερόμενες αρχικές συγκεντρώσεις χρωμικών και ορυκτού.
- Η κινητική της διεργασίας δέσμησης Cr(VI) εμφανίζεται αρκετά ταχεία σε κάθε περίπτωση. Ειδικότερα, η προσέγγιση της ισορροπίας αντιστοιχεί σε 150 λεπτά για την τεχνολογία των οργανοϋλικών (HDTMA-minerals), σε 100 λεπτά για την τεχνολογία των Pb^{2+} -minerals και 80 λεπτά για την τεχνολογία των Fe^0 -minerals.
- Η τεχνολογία των Fe^0 -minerals λειτουργεί σε ατμοσφαιρικές συνθήκες μόνο για την περίπτωση του μπεντονίτη, λόγω της προστασίας που παρέχει στα νανοσωματίδια σιδήρου από την οξείδωση, μέσω του εγκλωβισμού αυτών στον ενδοστρωματικό του χώρο.
- Η τεχνολογία των Pb^{2+} -minerals αποκλίνει κατά ένα σημαντικό ποσοστό για την περίπτωση του μπεντονίτη και του ατταπουλγίτη, λόγω της ανύψωσης του pH του διαλύματος πέραν της τιμής ασφαλείας του 4.7.

- Επίσης, η ίδια τεχνολογία δύναται να αξιοποιηθεί μόνο στην περίπτωση των διαδοχικών ρευμάτων αποβλήτων (Pb^{2+} και Cr^{6+}), λόγω της χρήσης ενός τοξικού ρυπαντή προς δέσμευση ενός άλλου.
- Πραγματοποιώντας μία σχετικά πρόχειρη εκτίμηση του συνολικού κόστους παρασκευής των τροποποιημένων ορυκτών με την κάθε τεχνολογία, συμπεραίνεται ότι η πιο ασύμφορη εκ των τριών εμφανίζεται η αντίστοιχη των Fe^0 -minerals.
- Η τεχνολογία των οργανοϋλικών συγκεντρώνει σε σχέση με τις υπόλοιπες τα περισσότερα πλεονεκτήματα και τους λιγότερους περιορισμούς και κατά συνέπεια αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη μέθοδο απομάκρυνσης του $Cr(VI)$ από την υδατική φάση.

Τέλος, από τη μελέτη της αναγέννησης των τεσσάρων οργανικά τροποποιημένων ορυκτών, έπειτα από τη δέσμευση χρωμικών, συμπεραίνεται ότι ο μπεντονίτης εμφανίζει τη μεγαλύτερη σταθερότητα και έπειτα από 14 κύκλους τα ποσοστά προσρόφησης και εκρόφησης είναι 69% και 12%, αντίστοιχα. Ακολουθεί ο ατταπουλγίτης, με τα ποσοστά προσρόφησης και εκρόφησης, έπειτα από 12 κύκλους, να καταγράφονται στο 56% και 8%. Αντίθετα, ο ζεόλιθος και ο βερμικουλίτης δεν εμφανίζουν ικανοποιητική απόδοση και ολοκληρώνουν τη διεργασία αναγέννησης σε 8 και 4 κύκλους, αντίστοιχα. Η τελική σειρά κατάταξης των εξεταζόμενων ορυκτών με βάση την απόδοση που επιδεικνύουν, καταγράφεται ως εξής:

Μπεντονίτης > Ατταπουλγίτης > Ζεόλιθος > Βερμικουλίτης

11.2. Βιομηχανική εφαρμογή

Όπως προέκυψε από την παρούσα μελέτη, η τεχνολογία της οργανικής τροποποίησης φυσικών αργιλοπηριτικών ορυκτών δύναται να αποτελέσει μία ολοκληρωμένη μέθοδο απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από την υδατική φάση, η οποία συνδυάζει σχετικά χαμηλό κόστος και απλή εφαρμογή. Συνεπώς, η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων διάφορων βιομηχανικών μονάδων που περιέχουν Cr^{6+} , δύναται να λάβει μέρος σε ειδικές δεξαμενές και το εκρέον ρεύμα να απορρίπτεται πλέον με ασφάλεια στο αποχετευτικό δίκτυο των λυμάτων.

Η τεχνολογία της τροποποίησης των φυσικών ορυκτών με Pb^{2+} , λόγω της τοξικότητας των κατιόντων τροποποίησης, δεν ενδείκνυται για εξαρχής εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα. Εντούτοις, μία πιθανώς ορθολογική αξιοποίησή της σχετίζεται με τη χρήση των φυσικών μη-τροποποιημένων ορυκτών σε εκροές βιομηχανικών υγρών αποβλήτων τα οποία ήδη περιέχουν κατιόντα μολύβδου (1^ο στάδιο) και ακολούθως τοποθέτηση των πλέον κατιονικών μορφών αυτών σε εκροές ρευμάτων χρωμικών αποβλήτων (2^ο στάδιο).

11.3. Προτάσεις μελλοντικής έρευνας

Οι κυριότερες προτάσεις για περαιτέρω έρευνα, όπως προκύπτει από την ανάλυση του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας, είναι οι εξής:

1) Η διερεύνηση της συνδυαστικής δράσης της τεχνολογίας των οργανικά τροποποιημένων προσροφητών με αυτή του σιδήρου μηδενικού σθένους.

Συγκεκριμένα, σύμφωνα με σχετικές ερευνητικές μελέτες, ο συνδυασμός των εν λόγω τεχνολογιών λειτουργεί βελτιωτικά σε διάφορους προσροφητές. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στη σταθεροποίηση και την καλύτερη διανομή των νανοσωματιδίων Fe^0 , στη μείωση του μεγέθους τους και της έκτασης των πιθανών συσσωματωμάτων που σχηματίζουν και κατά συνέπεια οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης και της δραστητικότητάς τους.

2) Η μελέτη της δυνατότητας αναγέννησης των φυσικών ορυκτών, έπειτα από την τροποποίησή τους με κατιόντα μολύβδου και νανοσωματίδια σιδήρου και τη μετέπειτα δέσμευση των χρωμικών, σε αντιστοίχιση με την παράλληλη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για την περίπτωση της οργανικής τροποποίησης.

3) Η τελική διάθεση των προσροφητών, έπειτα και από τη δέσμευση του Cr(VI) ακόμα και στην περίπτωση της αναγέννησής τους, αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα με άμεση απήχηση στο περιβάλλον και πρέπει να διευθετηθεί. Η διαδοχική χρησιμοποίηση των ήδη επιβαρυσμένων με Cr(VI) προσροφητών προς δέσμευση και άλλων ανιονικών ομάδων, μη πολικών οργανικών ενώσεων, ή και κατιόντων μετάλλων, θα μπορούσε να συμβάλει στην πιο ολοκληρωμένη εκμετάλλευσή τους, με άμεσο αποτέλεσμα τη μικρότερη απαίτηση για τελική διάθεση αυτών και τη γενικότερη οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

(ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΟ ΕΡΓΟ)

1. Thanos, A.G., Katsou, E., Malamis, S., Psarras, K., Pavlatou, E.A., Haralambous, K.J., Evaluation of modified mineral performance for chromate sorption from aqueous solutions, Chem. Eng. J. 211 (2012) 77-78.
2. Thanos, A.G., Katsou, E., Malamis, S., Psarras, K., Pavlatou, E.A., Haralambous, K.J., Hexavalent chromium removal from aqueous solutions using organically modified natural minerals, IWA Regional Conference on Wastewater Purification & Reuse, Crete, Greece, 28-30 March, 2012, pp. 86.
3. Thanos, A.G., Paschalakis, P., Hatziantoniou, K., Pavlatou E.A., K.J. Haralambous, Chromium (VI) removal from aqueous solutions by Pb-exchanged forms of natural aluminosilicate minerals, 8th International Conference on Instrumental Methods of Analysis (IMA) Modern Trends and Applications, Thessaloniki, Greece, 15-19 September, 2013, poster, *accepted*.



Evaluation of modified mineral performance for chromate sorption from aqueous solutions

A.G. Thanos^a, E. Katsou^{b,*}, S. Malamis^b, K. Psarras^a, E.A. Pavlatou^a, K.J. Haralambous^a

^a School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Zographou Campus, GR-15773 Athens, Greece

^b Department of Biotechnology, University of Verona, Strada Le Grazie 15, I-37134 Verona, Italy

HIGHLIGHTS

- ▶ HDTMA-Br modified minerals can effectively remove Cr(VI) from aqueous solutions.
- ▶ The modification process conditions impact on the subsequent adsorption efficiency.
- ▶ Langmuir was the best isotherm equation for all minerals except attapulgite.
- ▶ Zeta potential values were used to determine the adsorption efficiency of minerals.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 May 2012

Received in revised form 23 August 2012

Accepted 23 August 2012

Available online 1 September 2012

Keywords:

Hexavalent chromium
HDTMA-Br modified minerals
Adsorption
Modification
Isotherms
Kinetics

ABSTRACT

The removal of Cr(VI) from aqueous solutions was investigated using various minerals, such as zeolite (clinoptilolite), bentonite, exfoliated vermiculite and attapulgite. These minerals were modified using hexadecylammonium bromide (HDTMA-Br). The parameters under investigation were the HDTMA-Br concentration (0.36–8 g L⁻¹), the pH (3–9) at which the modification process was conducted, the pH (3–9) of the adsorption solution, the modified mineral type and its concentration (1.5–10 g L⁻¹), the mineral–metal contact time, the chromium initial concentration (10–500 mg L⁻¹) and the system equilibrium time with respect to chromate adsorption. FTIR, SEM-EDX, XRD and electrokinetic zeta measurements were conducted for the natural and modified minerals which confirmed the modification of the minerals. The optimum pH for Cr(VI) adsorption was 4, in all the examined cases. The maximum adsorption capacity followed the order vermiculite (27 mg g⁻¹) > bentonite (24 mg g⁻¹) > attapulgite (15 mg g⁻¹) > zeolite (13 mg g⁻¹). Freundlich was the isotherm that provided the best fit to the experimental data when attapulgite was employed, while Langmuir was the most suitable one when the other three minerals were employed. Kinetics examination revealed a rapid adsorption of the metal during the initial stages. The pseudo-second-order equation fitted well to the experimental data.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Chromium compounds are widely used in industrial activities such as metal surface finishing, steel production, leather tanning, paint manufacturing, electric and electronic components, and pulp processing [1–5]. Chromium mainly occurs in the trivalent and hexavalent oxidation states. Cr(III) is usually not toxic at low and medium concentrations, whereas Cr(VI) is highly toxic, a suspected carcinogenic agent, that is highly soluble and mobile in the aquatic environment [1,6–10]. Cr(VI) forms that dominate in the environment are diprotic chromic acid H₂CrO₄, monovalent HCrO₄⁻, divalent CrO₄²⁻ and dichromate Cr₂O₇²⁻, whose prevalence depends on the concentration of Cr(VI) and the pH [1,11]. Apart from its mainly

anthropogenic formation Cr(VI) can naturally occur through Cr(III) oxidation due to rock corrosion at concentrations up to 0.073 mg L⁻¹ in ground and surface waters [12].

Several treatment processes such as chemical reduction, precipitation, ion exchange, membrane separation and adsorption have been applied to remove Cr(VI) from wastewater [13]. During the last decade attention has been given to treatment processes involving adsorption of Cr(VI) on low-cost materials. Natural zeolite and clay minerals are low-cost crystalline aluminosilicate materials, which exhibit significant cation exchange capacities due to their negatively charged framework structure [1,3,7,14,15]. However, these materials have little affinity for anion groups [2]. The treatment of water and wastewater contaminated with Cr(VI) using low-cost adsorbents is a feasible process, provided that the adsorbents have received adequate pre-treatment. The modification of the negatively charged surface of minerals with cationic surfactants can effectively remove inorganic anions such as hexavalent

* Corresponding author. Tel./fax: +39 045 8027965.

E-mail address: ekatsou@yahoo.gr (E. Katsou).

Nomenclature			
B	time constant	q_e	equilibrium solid phase Cr(VI) concentration (mg g^{-1})
C_e	equilibrium liquid phase Cr(VI) concentration (mol L^{-1} , mg L^{-1})	$q_{e,\text{exp}}$	experimental solid phase equilibrium Cr(VI) concentration (mg g^{-1})
C_{in}	initial Cr(VI) concentration (mg L^{-1})	$q_{e,\text{mod}}$	maximum adsorption capacity (mg g^{-1})
C_t	liquid phase Cr(VI) concentration at time t (mg L^{-1})	q_m	solid phase equilibrium Cr(VI) concentration predicted by the model (mg g^{-1})
CTMAB	cetyltrimethylammonium bromide	q_t	amount of Cr(VI) adsorbed at time t (mg g^{-1})
C_0	initial Cr(VI) concentration (mg L^{-1})	R	universal gas constant ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
D_{eff}	effective diffusion coefficient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	r	radius of the adsorbent particle that is considered to be spherical (m)
E	energy (J mol^{-1})	R_L	dimensionless coefficient
F	fractional attainment of equilibrium at time t	T	temperature (K)
HDTMA	hexadecyltrimethylammonium	U_E	electrophoretic mobility
HDTMA-Br	hexadecyltrimethylammonium bromide	V	volume of the solution (mL or L)
HMNA-Br ₂	<i>N,N,N,N,N,N</i> -hexamethyl-1,9-nonanediammonium dibromide	α	initial adsorption rate ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
k_f	mass transfer coefficient from the bulk solution to the solid surface (m min^{-1})	β	constant related to the mean energy of sorption per mole of adsorbate as it is transferred from the bulk solution to the surface of the solid ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$)
K_F	Freundlich constant for relative adsorptive capacity	β_e	desorption constant (g mg^{-1})
k_{id}	constant of intraparticle diffusion model ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	Δq	normalized standard deviation (%)
K_L	Langmuir constant (L mg^{-1})	ε	dielectric constant
k_1	rate constant of the pseudo-first-order model (min^{-1})	ε_1	Polanyi sorption potential (J mol^{-1})
k_2	rate constant of the pseudo-second-order model ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	ζ	zeta potential (mV)
m	mass of adsorbent (g)	η	viscosity (Pa s)
n	Freundlich affinity constant	χ^2	Chi-square test
ODTMA-Br	octadecyltrimethylammonium bromide		

chromium species and non-polar organic contaminants from solution [3,7,9,16–20].

One of the most widely employed organic modifiers is hexadecyltrimethylammonium (HDTMA), an aliphatic hydrocarbon with a hydrophobic alkyl long tail and a hydrophilic quaternary ammonium cation charged part [18,21,22]. Br^- or Cl^- salts of HDTMA are used for mineral and clay surface modification. The modification of mineral surface can be conducted in two different ways. If the concentration of the surfactant is lower than the critical micelle concentration (CMC) then the sorbed molecules of HDTMA form a monolayer coat on the mineral's surface which is retained by cation exchange. On the contrary, when the concentration of surfactant exceeds the CMC a bilayer is formed. In the latter case, the two layers are retained by Van Der Waals forces and hydrophobic bonding [21]. In this case the main mechanism for chromate sorption is anion exchange. Electrostatic repulsion takes place between cation charged hydrophil HDTMA parts of bilayer and among negatively charged mineral surface and counteraction anions of HDTMA solution such as (Br^- or Cl^-) [23]. The bilayer form is more efficient for chromate sorption [7,21].

A wide variety of methods are employed in order to characterize clays and zeolites which have been organically modified and to compare their chemical composition, their surface charge or their morphology with the natural ones. The techniques that are commonly used for these purposes are Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), total organic carbon (TOC) determination, ζ -potential, thermogravimetry (TG/DTG), and other chemical composition analyses such as X-ray fluorescence (XRF) and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). FTIR spectroscopy verifies the modification process through the appearance of characteristic peaks attributed to the CH_2 infrared adsorption bands that are indicative of the conformation and the packing density of the methylene chains and the interactions between the alkyl chains [9,16,24–28]. Zeta potential measurements indicate the change of

the negative surface charge of clays and minerals to positive ones after modification and prove their effectiveness in adsorbing anionic groups [16,28,29]. X-ray diffraction patterns of natural and modified surface of examined sorbents give information about the type of organic-clay interaction [1,19,24,26,27,30]. SEM reveals information about surface morphology before and after modification [1,10,16]. Successful modification is also verified by TOC analysis comparing the organic carbon contents of natural and modified minerals [17,19]. Finally, thermal analysis (TG-DTG/DTA) has been used for structural characterization of organoclays [26–28].

The adsorption of different anionic species on modified zeolite has been investigated by several researchers. Li et al. [31] studied the adsorption of chromate and nitrate on HDTMA-modified zeolite and the competitive behavior of chromates and sulfates. Leyva-Ramos et al. [1] examined the adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions on an HDTMA-Br-zeolite, while Campos et al. [3] compared the performance of HDTMA- HSO_4^- -zeolite and EHDTMA-zeolite for the chromates removal and found that HDTMA- HSO_4^- -zeolite was more effective. Wingenfelder et al. [17] used HDTMA-Br-modified zeolite in order to sorb antimonic $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ from aqueous solutions. In addition, Chutia et al. [30] concluded that HDTMA-modified clinoptilolite had a satisfactory adsorption capacity for As(V). Yusof and Malek [7] investigated the adsorption of Cr(VI) and As(V) on natural and synthesized zeolite both modified with HDTMA-Br and found that synthesized zeolite was more effective for the removal of Cr(VI). Also, the adsorption of As(V) proved to be higher than that of Cr(VI) at optimum pH. Warchol et al. [16] applied HDTMA-Br and ODTMA-Br modified zeolite for the removal of chromates and iodides, whereas Noroozifar et al. [9] examined Cr(VI) uptake on HMNA-Br₂-modified zeolitic material. Additionally, some researchers have studied non-polar pollutants uptake by modified vermiculite, bentonite and attapulgite. Zhu et al. [32] investigated the mechanisms of benzene, toluene, ethylbenzene, nitrobenzene, aniline, phenol and *p*-nitrophenol sorption on CTMAB-bentonite. Placha et al.

[19] prepared HDTMA-modified vermiculite to sorb naphthalene from real wastewater samples, while Erdem et al. [26] tested the adsorption process of dibenzofuran on HDTMA-bentonite. Removal experiments of red anionic dye using HDTMA-modified attapulgite were also conducted by Chen and Zhao [24].

In this work the performance of four modified aluminosilicate minerals (zeolite, bentonite, vermiculite and attapulgite) was investigated with respect to chromate removal from aqueous solutions. The parameters under investigation were the concentration and pH of HDTMA-Br solutions used for the modification of minerals, the pH of the adsorption solution, the type and the concentration of the modified mineral, the initial concentration of Cr(VI), the adsorption time of chromate on modified minerals. In addition, kinetics and isotherms of four modified minerals were examined concerning the adsorption of Cr(VI).

2. Materials and methods

2.1. Materials

The minerals employed in this study were zeolite, bentonite, vermiculite and attapulgite. Natural zeolite (85% clinoptilolite) and bentonite were supplied by S&B Industrial Minerals S.A., exfoliated vermiculite was supplied by Mathios Refractories S.A., attapulgite or palygorskite was supplied by Geohellas S.A. Zeolites have a porous three-dimensional structure consisting of a network of AlO_4 and SiO_4 tetrahedra linked to each other by shared oxygen atoms, forming well defined channels. These materials exhibit a negative charged surface in the places where Si^{4+} is replaced by Al^{3+} which is counterbalanced by exchangeable cations such as Na^+ , K^+ and Ca^{2+} [7,16]. Bentonite is a type of clay containing essentially montmorillonite. Its silicate layers result in a slightly negative charge due to the substitution of Al^{3+} and Mg^{2+} for Si^{4+} and Al^{3+} respectively which is offset by exchangeable cations such as H^+ , Na^+ , K^+ and Ca^{2+} [32,33]. Vermiculite is a type of clay and its negative charge is also produced by the replacement of Si^{4+} by Al^{3+} and is neutralized by several cations. Attapulgite or palygorskite is a crystalline hydrated magnesium silicate clay with a fibrous morphology and large specific surface area. The isomorphous substitutes of Al^{3+} for Si^{4+} and Mg^{2+} for Al^{3+} and its negative charge is balanced by the same exchangeable cations in the lattice structure [24]. Initially, the minerals were washed with deionised water, dried at 80 °C at a furnace for at least 24 h and sieved at a grain size smaller than 180 μm (i.e. dust form). Chemical composition of the natural minerals was analyzed by X-ray fluorescence (XRF) analysis – wavelength dispersive (model ARL ADVANT XP). TOC analysis was conducted in the solid samples of natural and organically modified minerals using a TOC analyzer (Shimadzu Model TOC-VCSH). The cation exchange capacity (CEC) of unmodified minerals was determined using the NH_4Ac method.

The minerals were then used without any further pre-treatment for surfactant modification. The surfactant chosen for the modification of the minerals was HDTMA-Br (>99% purity) supplied by Acros Organics Co. The modified minerals were subsequently used in chromate adsorption experiments from aqueous solutions prepared by dissolving potassium dichromate ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Merck) in deionised water.

2.2. Modification process

2.2.1. pH of HDTMA-Br solution

HDTMA-modified minerals were prepared in order to examine the influence of the surfactant solution pH on the adsorption of HDTMA-Br by the selected minerals and to investigate the modified minerals ability to remove chromate from aqueous chromate

solutions. Sorption studies were conducted in batch reactors. One gram of each natural mineral was mixed with 200 mL of 1000 mg L^{-1} HDTMA-Br solution. The solution pH was adjusted with the use of NaOH and HNO_3 in the pH range of 3–9. The solutions were stirred at 600 rpm for 24 h at room temperature and the samples were filtered. The modified minerals were rinsed with deionised water to remove loosely bound HDTMA, dried and used in chromate uptake experiments in which 1 g of each modified mineral sample was mixed with 100 mL chromate solution with fixed Cr(VI) concentration of 50 mg L^{-1} for 2 h. Thus, the optimum modification pH value was determined based on the highest observed value of organics adsorption. All experiments were conducted in duplicate.

2.2.2. Surfactant quantity

The effect of the concentration of HDTMA-Br solution on the Cr(VI) sorption capacity of each modified mineral was investigated. One gram of each mineral was mixed with 200 mL HDTMA-Br solutions at five different initial concentrations of 360, 600, 1000, 2000, 5000 and 8000 mg L^{-1} . The pH of the solutions was adjusted at the optimum modification pH value for each mineral, as described in the previous section. The modified minerals were separated by filtration, rinsed, dried and used in chromate sorption experiments using 50 mg L^{-1} Cr(VI) in chromate solution in order to evaluate their ability to adsorb hexavalent chromium.

2.2.3. Materials characterization

The HDTMA-Br modification of minerals was established by: (1) scanning electron microscopy (SEM) (FEI Quanta 200) supplied with an Energy Dispersive X-ray (EDX) detector (EDX-Genesis 4000), (2) Fourier transform infrared (FTIR) analysis (Jasco 4200 spectrophotometer). The FTIR spectra were recorded for wave number range from 700 to 5000 cm^{-1} with a resolution of 8 cm^{-1} by using the ATR method with a PRO410-S, and (3) electrokinetic (zeta) potential (zetasizer NanoZS of Malvern). Zeta potential measurements of natural and modified mineral suspensions were carried out by injecting a small portion of each solution into the appropriate cell for aqueous dispersions (i.e. dip cell). Conversion of electrophoretic mobilities of charged particles to the (ζ) potential at each pH condition was automatically realized by using the Smoluchowski approximation:

$$\zeta = \frac{\eta U_E}{\epsilon} \quad (1)$$

To prepare samples for measurement 0.1 g of each type of mineral in different forms was shaken for 24 h with 100 mL deionised water at 25 °C. The pH was adjusted by proper addition of HNO_3 or NaOH solutions covering values in the range of 2–9. Each measurement of a sample at certain pH value was determined as the mean value of 50–70 runs. The average of three measurements was used to represent the final zeta potential value, which exhibited a standard deviation less than 6%.

2.3. Adsorption of Cr(VI) by HDTMA-modified minerals

Modified minerals prepared at optimal conditions (pH and concentration of surfactant) were used to investigate their capability to adsorb chromate anion species from aqueous solutions. The impact of the following parameters was investigated: (i) pH of chromate solution, (ii) mineral type and concentration, (iii) contact time and associated kinetics, and (iv) adsorption capacity at equilibrium conditions. The amount of Cr(VI) adsorbed onto minerals at time t , q_t (mg g^{-1}) was determined using the following equation:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (2)$$

where C_0 and C_t (mg L^{-1}) are the liquid phase Cr(VI) concentrations at $t=0$ and at time t (mg L^{-1}), respectively, V is the volume of the solution (L) and m is adsorbent mass (g). The solid phase equilibrium concentration of Cr(VI) q_e (mg g^{-1}) is determined when $C_t = C_e$.

2.3.1. Effect of pH

One gram of each surfactant-modified mineral prepared at optimal conditions was mixed with 100 mL of 50 mg L^{-1} Cr(VI) in chromate solution in batch reactors and the pH was adjusted in the range of 3–9. The solutions were stirred at 600 rpm for 24 h at room temperature. The samples were then filtered through Whatman membranes with a pore size of $0.45 \mu\text{m}$ and the Cr(VI) concentration was measured photometrically using the Spectroquant photometer Nova 60 (Merck) and suitable Merck test kits.

2.3.2. Effect of mineral concentration

The chromate anions removal was also determined as a function of mineral concentration for HDTMA-modified zeolite, bentonite, vermiculite and attapulgite. Four different initial masses of 1.5, 3.5, 5 and 10 g were mixed with 1 L of chromate solution. The solution pH was adjusted to the value at which maximum Cr(VI) removal occurred (i.e. pH = 4), was agitated at 600 rpm for 24 h and at room temperature. The solution was then filtered through Whatman membranes and the filtrate was analyzed for its Cr(VI) content.

2.3.3. Effect of contact time

Adsorption kinetic studies were conducted at constant room temperature (25°C) and at the optimum pH value (pH = 4) as follows: 5 g of each most effectively modified mineral were mixed with 500 mL of chromate aqueous solution at Cr(VI) 50 mg L^{-1} concentration. All the experiments were conducted in batch reactors under continuous stirring at 600 rpm. Samples were taken at different time intervals for a period of 24 h with a volume of less than 2% of the total volume of the solution. The samples were filtered and the Cr(VI) concentration in the filtrate.

2.3.4. Adsorption isotherms

Five grams of each HDTMA-modified mineral was placed in 500 mL of Cr(VI) solution having concentrations of 10, 50, 100, 200, 300, 400 and 500 mg L^{-1} . The solution pH was adjusted at pH = 4. The solution was maintained at room temperature, without agitation for 48 h (period sufficient to reach equilibrium).

2.3.5. Determination of Cr(VI)

The concentration of the residual Cr(VI) in each sample was determined photometrically. The amount of Cr(VI) adsorbed was calculated from the difference of the liquid phase chromium(VI) concentrations in the solution initially (i.e. $t=0$) and at the end of the experiment divided by the mineral concentration in the solution.

Table 1a
Chemical composition of minerals obtained by XRF (% w/w).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃	BaO	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	NiO	MnO
Zeolite	71.3	12.1	0.14	0.89	0.68	3.38	0.28	–	–	3.66	–	–	–	–
Vermiculite	45.3	15.4	1.22	5.47	27.4	1.31	1.6	0.35	0.2	4.9	–	–	–	–
Bentonite	61.6	19.4	0.86	5.08	3.58	4.42	3.78	–	–	0.71	1.37	0.17	–	–
Attapulgite	58.3	6.27	0.33	12.9	13.3	3.72	–	0.42	–	0.32	–	–	0.37	0.13

3. Results and discussion

3.1. Mineral characterization

The CEC of zeolite was $188.40 \text{ meq (100 g)}^{-1}$, of vermiculite $120.65 \text{ meq (100 g)}^{-1}$ and of bentonite $100.19 \text{ meq (100 g)}^{-1}$ as determined by Stylianou et al. [34] and Malamis et al. [35] using the NH₄Ac method. Application of the same method for attapulgite resulted in a CEC of $57 \text{ meq (100 g)}^{-1}$. The results from the XRF analysis of the four minerals are given in Table 1a. The results are consistent with recent previous results [36].

TOC analysis of natural and modified solid samples was performed in order to evaluate the sorption process. In all cases the TOC of natural minerals was zero. The TOC data for the modified minerals are shown in Table 1b. The data are consistent with the initial HDTMA-Br concentration that was used for each mineral in order to achieve the highest Cr(VI) removal from aqueous solutions as described in Section 3.2.2. The data also verify the effectiveness in the surface modification of the minerals.

Typical SEM images of natural and modified zeolite are shown in Fig. 1. These images were used to observe the morphology of the zeolite samples in three different stages. Fig. 1a depicts the typical surface relief of natural zeolite specimens that is highly heterogeneous due to the coexistence of different zeolite phases together with other crystalline and amorphous materials [37]. Crystals of various shapes and size, together with amorphous masses, incorporate into friable grains. However, although the various forms of the zeolite crystallites are preserved in the modified state of the mineral, a reduction of their sizes is revealed. Additionally, SEM images of HDTMA-Br modified zeolite before and after Cr(VI) adsorption (Fig. 1b and c respectively) demonstrate that changes in surface texture have occurred for certain regions of the grains that could be interpreted to as thin surface coatings [38]. The SEM images for the remaining minerals are not given since these minerals before and after the modification process as well as after Cr(VI) adsorption do not exhibit distinct changes in the morphology and demonstrate typical crystalline structure similar to that observed in natural ones.

The most intense absorption bands observed in FTIR spectra of the modified minerals for the optimum concentration of HDTMA-Br in the solid phase are shown in Fig. 2. Two distinct bands are observed at ~ 2920 and $\sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ (see blue colored spectra of Fig. 2). These bands are associated with the asymmetric and symmetric C–H stretching vibrational modes of the CH₂ groups in the amine chains, respectively [39]. For comparison reasons, the FTIR spectra of the natural minerals in the same spectral region reveal no peaks (see green colored spectra of Fig. 2). XRD patterns were

Table 1b
Total organic carbon in modified minerals.

Modified mineral	TOC (% w/w)
Zeolite	5.88
Vermiculite	36.6
Bentonite	25.7
Attapulgite	39.7

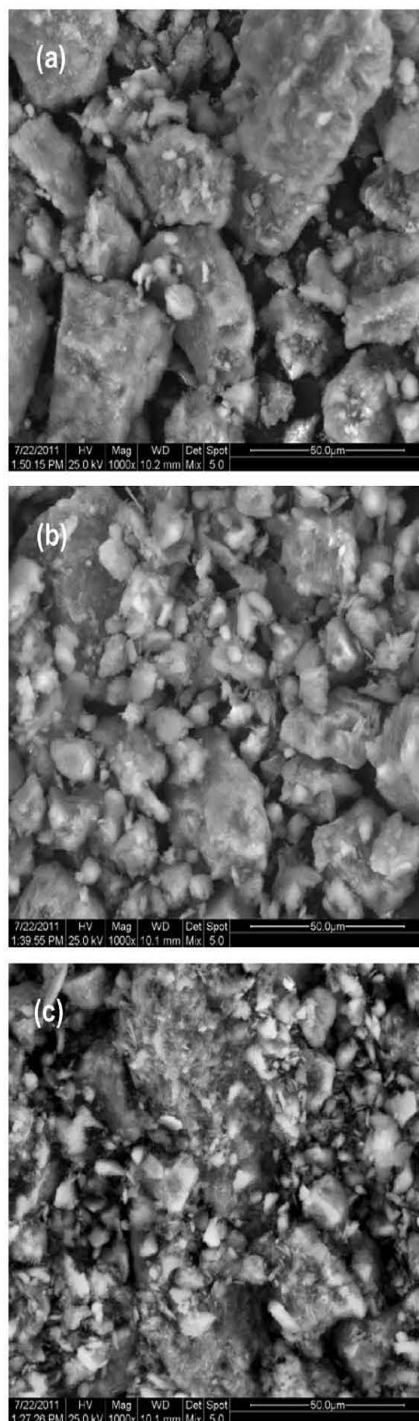


Fig. 1. SEM images showing (a) natural zeolite, (b) zeolite after HDTMA-Br modification, and (c) HDTMA-Br modified zeolite after Cr(VI) adsorption.

recorded for natural and modified minerals and representative XRD patterns are shown for the cases of zeolite and bentonite (Fig. 3a and b respectively). In general, the recorded intensities and positions of Bragg peaks for all natural minerals are consistent with those reported by Katsou et al. [36]. The structure of the surfactant-modified zeolite does not demonstrate important changes compared to the natural one such as new peaks, which indicate that its crystalline nature remained inviolate after HDTMA-Br

modification. This was also observed for the case of attapulgite. However, in the XRD patterns of HDTMA-zeolite an obvious lessening of the intensity of the majority of characteristic peaks was observed due to the presence of the organic molecules on the external surface of the zeolite which reveals that a cation exchange process took place [1,30]. On the contrary, in the case of bentonite the results clearly show that the modification process causes alteration in the structure of the mineral. Firstly, in this study, the slightly higher $d(001)$ observed spacing value of natural bentonite (12.41 Å) compared to the values that are usually reported for natural bentonite (~ 10.0 – 12.0 Å), is probably due to excess moisture adsorption during sample storage and the exchangeable cations as noted by other researchers [27]. As shown in Fig. 3b, a considerable primary expansion of the $d(001)$ spacing from 12.41 Å to 18.91 Å takes place in the modified-bentonite and is indicative that the organic molecules intercalated in the interlayers of the bentonite [19]. A variation of the basal spacing in this magnitude of order corresponds to lateral bilayer and pseudotrimer arrangement models of the alkylammonium ions that coexist in the interlayer spaces of bentonite [40,41]. In the case of vermiculite, the basal spacing was shifted from 14.1 to 34.8 Å from the natural to the modified state, which reflects coexistence of paraffin-type monolayer and bilayer [40].

3.2. Modification stage

3.2.1. pH of modification process and zeta potential

Mineral modification is dependent on the solution pH where the modification process takes place. As shown in Fig. 4 which depicts the equilibrium adsorption capacity of chromium as a function of the modification pH for all minerals, the optimum pH values were 3 for vermiculite and bentonite, 8 for attapulgite and 9 for zeolite, respectively. Moreover, a study of the variation of zeta potential as a function of the modification pH for all organically modified minerals revealed the same pH values at which zeta potential measurement (all above 35 mV) was maximized for each mineral. Thus, for each modified mineral the highest chromium adsorption was obtained for the pH value at which the highest zeta value was observed, resulting in the determination of the optimum pH value of modification.

Zeta potential measurements versus the pH in deionised water were also conducted for natural and modified minerals prepared at the deduced optimum value of the modification pH. As shown in Fig. 5 the examined natural minerals showed negative zeta values due to their negative surface load over a wide range of solution pH (i.e. 2–9). On the contrary, the modified minerals demonstrated positive zeta values which verify that the modification process was successful. The positively charged surfaces have the ability to adsorb anion species such as Cr(VI) through neutralization. The main mechanism of this process is the creation of tail–tail hydrophobic interactions and the affinity between the positively charged surfactant head groups and counter ions. Zhang et al. [42] have proposed that the adsorption of quaternary amines on clays such as montmorillonite involves at least three types of interactions, a cation-exchange interaction, adsorption of ion pairs, and tail–tail interactions. Xu and Boyd [22,43] and Tabak et al. [28] pointed out that HDTMA species initially penetrate into the interlayer by the cation exchange mechanism and then the excess of surfactant species are adsorbed onto the external surfaces via hydrophobic bonding, causing finally positive charge development on surfaces and ultimately clay dispersion. Similar adsorption mechanisms were supported by zeta measurements on modified zeolites [16] as well as on modified bentonites [28,29]. It has been proposed that the varying zeta values with pH suggest that the attraction between Cr(VI) and the positive vermiculite surface sites is electrostatic [28,44]. The isoelectric point of vermiculite was

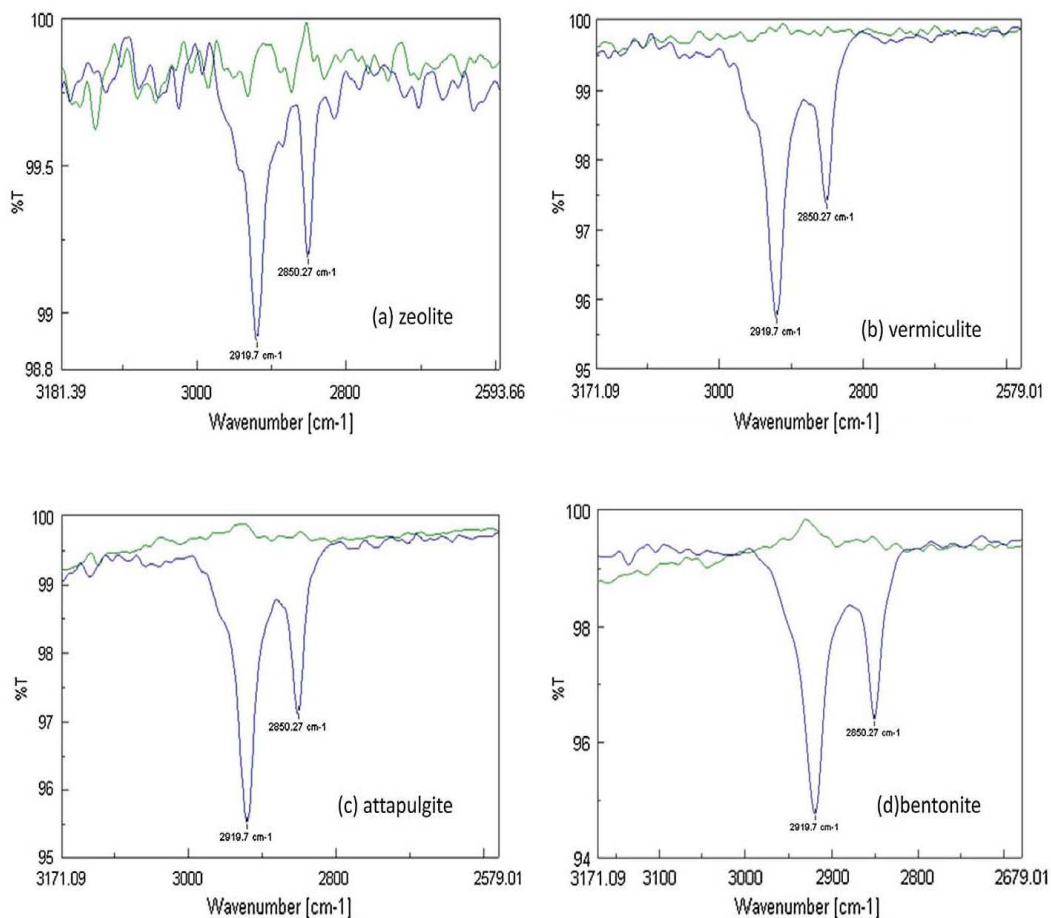


Fig. 2. FTIR spectra of natural (green spectrum) and modified (blue spectrum) (a) zeolite, (b) vermiculite, (c) attapulgite, and (d) bentonite. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

observed at pH = 2, for both the natural and the modified form, showing that the modification process did not alter the pH at which the isoelectric point occurred. This fact is in accordance with the findings of Duman and Tunç [45]. Furthermore, Fig. 5 shows that the zeta values of modified minerals exhibit higher absolute values than the natural ones in a wide range of pH. Consequently, modified minerals are expected to have higher stability in this pH range. Additionally, as seen in Fig. 5, the zeta value is maximized at pH equal to 4 for vermiculite, 9 for zeolite and bentonite, and 2 for attapulgite. The highest removal of Cr(VI) occurs at pH = 4 for all modified minerals (see Section 3.3.1). Therefore, in the case of vermiculite the highest zeta value and adsorption both occurs at pH = 4. However, in the case of the other three modified minerals the highest chromium adsorption occurs at a pH value that does not match with the maximum zeta value. The latter in the cases of zeolite and bentonite, is attributed to the fact that at low pH, only one exchange site is required to capture one chromium anion, while at higher pH two sites are exchanged with one chromium anion.

3.2.2. Effect of initial HDTMA-Br concentration

Fig. 6 shows that the amount of Cr(VI) adsorbed (mg g^{-1}) increases as the HDTMA-Br concentration increases until a certain point and then decreases. At low HDTMA-Br concentrations, Cr(VI) removal is limited due to the lower amount of HDTMA-Br attached on minerals [7]. Thus, minerals are not adequately modified in order for HDTMA-Br molecules to form a full bilayer at the external

surface of minerals [21]. The marginal surfactant concentration that a bilayer starts to form is approximately 1 mM. In this work the CMC is the minimum surfactant concentration used. The maximum Cr(VI) removal capacity is noticed at a concentration higher than CMC that is different for each mineral and is dependent on its external cation exchange capacity (ECEC) [21]. When the HDTMA-Br concentration exceeds the highest amount of Cr(VI) adsorbed, lower adsorption of chromates is observed. This is probably due to the abundance of loosely bound HDTMA-Br and the competition among HDTMA-Br and Cr(VI) during their assay to exchange on minerals [7]. Another explanation of this phenomenon reports the creation of incorporated organic molecules that can be easily removed from organominerals during batch isotherm experiments after rinsing with water [21]. The initial HDTMA-Br concentration used to modify minerals obtaining the highest Cr(VI) removal from aqueous solutions was 1 g L^{-1} for zeolite, 6 g L^{-1} for vermiculite, 2 g L^{-1} for bentonite and 7 g L^{-1} for attapulgite.

3.3. Cr(VI) adsorption

3.3.1. Effect of pH

In aquatic systems Cr(VI) occurs as an anion and is distributed in two different forms: chromate (hydrogen chromate HCrO_4^- or CrO_4^{2-}) and dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Both anionic forms, are singularly soluble in contrast to Cr(III) and the formation of each is dependent on pH and concentration. Also, diprotic chromic acid, H_2CrO_4 is another form of Cr(VI) that is present in water at low concentrations,

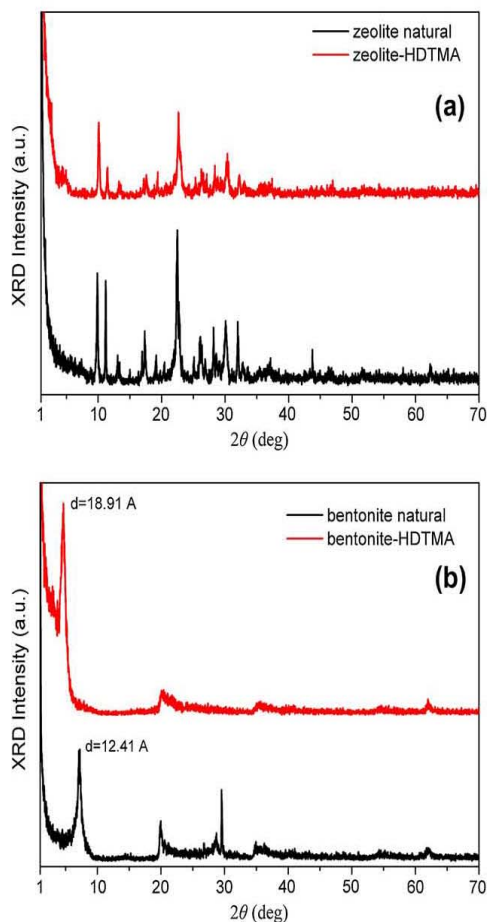


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of natural and modified (a) zeolite and (b) bentonite.

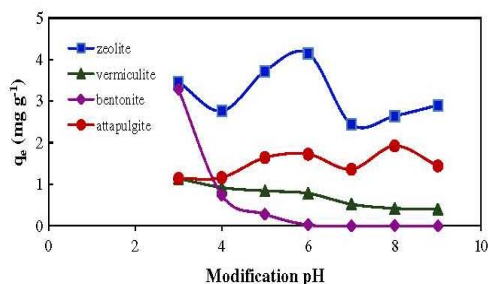


Fig. 4. Cr(VI) equilibrium adsorption capacity versus the pH of organics modification.

while $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ predominates at concentrations higher than 1000 mg L^{-1} [7,11]. Chromates adsorption on modified minerals is strongly dependent on pH. As shown in Fig. 7, in all the examined cases, the solution pH at which chromate adsorption was maximized was 4. The increase in solution of pH results in a decrease of the mineral's adsorption capacity, with the minimum adsorption being obtained at pH = 9 [7]. The high adsorption of chromates at pH = 3–4 is due to the monovalent HCrO_4^- form that predominates here since chromate concentration is lower than 500 mg L^{-1} [16]. Thus, at the specific pH range only one exchange site is required for each chromate anion in order to be adsorbed on

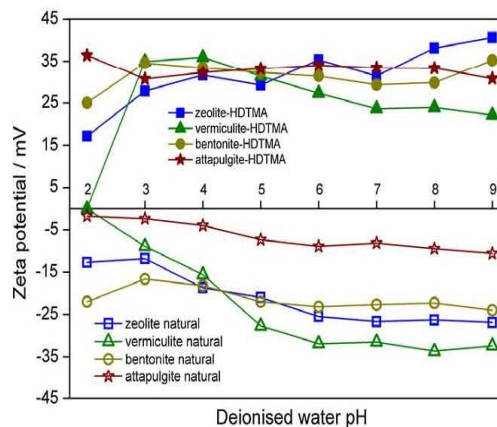


Fig. 5. Zeta potential of natural and modified minerals prepared at the optimum pH value of modification (pH = 3 for vermiculite and bentonite, pH = 8 for attapulgite, and pH = 9 for zeolite) as a function of deionised water pH.

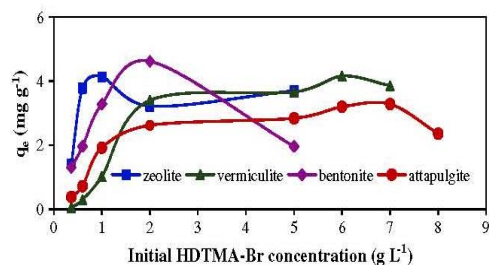


Fig. 6. Effect of initial HDTMA-Br concentration on Cr(VI) adsorption.

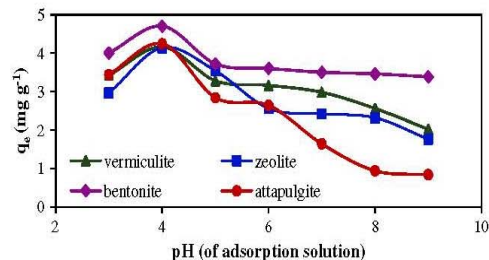
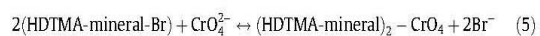
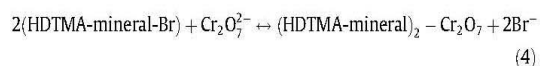
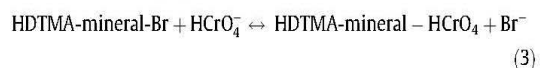


Fig. 7. Effect of the pH value of the adsorption solution on Cr(VI) adsorption.

the modified mineral surface. As pH becomes higher than 6, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and CrO_4^{2-} forms of Cr(VI) are predominant at the chromate solution. Consequently, two exchanged sites are required for chromates to be adsorbed [7]. The suggested reactions of each case are the following [16]:



Another important reason for the limited CrO_4^{2-} adsorption at pH higher than 8 is the competition among the chromates and hydroxides and the formation of hydroxyl complexes of chromium. This phenomenon becomes more intense as pH rises [4,7].

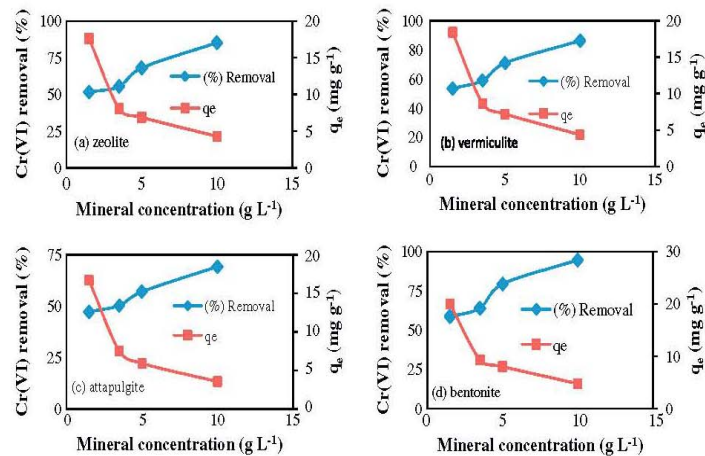


Fig. 8. Effect of modified (a) zeolite, (b) vermiculite, (c) attapulgite, and (d) bentonite concentration on Cr(VI) adsorption.

Table 2

Kinetic and diffusion equations for Cr(VI) adsorption.

	Equation	Parameters	Reference
<i>Reaction kinetic equations</i>			
Pseudo-first-order	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	q_e, k_1	[46]
Pseudo-second-order	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	q_e, k_2	[47]
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta_e} \ln(1 + \alpha \beta_e t)$	α, β	[48,49]
<i>Diffusion equations</i>			
Intraparticle diffusion model	$q_t = k_i t^{0.5}$	k_i	[50]
Reichenberg	$F \leq 0.85 \rightarrow Bt = 2\pi - \frac{\pi^2 F}{3} - 2\pi \sqrt{1 - \frac{\pi F}{3}}$ $F > 0.85 \rightarrow Bt = -0.4977 - \ln(1 - F)$	D_{eff}	[51,52]
Vermeulen	$\ln\left(\frac{1}{1 - F^2}\right) = \frac{\pi^2 D_{eff} t}{r^2}$	D_{eff}	[53]

3.3.2. Effect of mineral concentration

Fig. 8 shows the effect of modified mineral concentration on Cr(VI) adsorption. The increase in mineral concentration resulted in more sites being available for the adsorption process and thus, the percent of chromium removal increased. Nevertheless, the solid phase Cr(VI) mass concentration per unit mineral mass (mg g^{-1}) is reduced. This is due to the higher availability of adsorption sites, resulting in less effective utilization of the sites by the chromate ions due to saturation deficiency.

3.3.3. Cr(VI) adsorption kinetics

The kinetic models considered in this study were the pseudo-first-order, the pseudo-second-order and the Elovich models. The relevant equations of these models are given in Table 2 [46–53]. Kinetics studies aim to describe the rate of chromate anions uptake on the minerals and select the optimum conditions for the adsorption process. The kinetic parameters are helpful for the prediction of the adsorption rate and provide important information for the modelling of processes. The study of adsorption mechanisms was

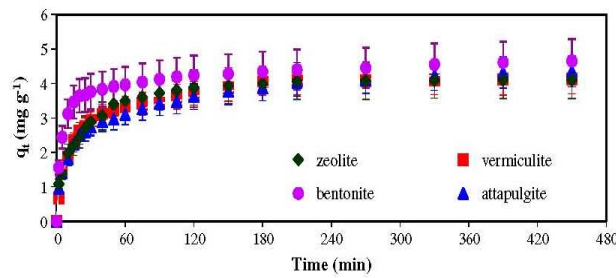


Fig. 9. Effect of contact time on the amount of Cr(VI) adsorbed on minerals in aqueous solutions.

Table 3

Kinetic parameters for Cr(VI) adsorption on modified minerals ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 4$, mineral concentration = 10 g/L).

Mineral	Exper.	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			Elovich		
		$q_{e,exp} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$q_{e,model} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$\Delta q \text{ (\%)}$	$q_{e,model} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$k_2 \text{ (g mg}^{-1}\text{ min}^{-1}\text{)}$	$\Delta q \text{ (\%)}$	$\alpha \text{ (mg g}^{-1}\text{ min}^{-1}\text{)}$	$\beta_e \text{ (g mg}^{-1}\text{)}$
Zeolite	4.12	3.67	0.050	17.40	4.04	0.027	8.14	1.74	1.69	9.74
Vermiculite	4.16	3.68	0.077	10.45	4.07	0.023	4.04	1.24	1.58	5.95
Bentonite	4.68	4.12	0.190	8.30	4.40	0.057	3.53	5.60	1.07	11.71
Attapulgite	4.44	3.60	0.076	15.51	3.98	0.025	9.46	0.31	9.70	10.51

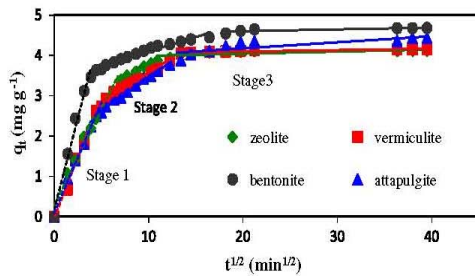


Fig. 10. Intraparticle diffusion plots showing the three adsorption stages for the adsorption of Cr(VI) on modified minerals in aqueous solutions at pH 4.

performed to determine the rate-controlling step. Thus, the intraparticle diffusion model was compared against the experimental data. Fig. 9 shows how Cr(VI) adsorption increases with the increase in contact time. It is evident that Cr(VI) adsorption occurred at a very high rate at the initial stages (i.e. $t = 0\text{--}10 \text{ min}$) for all four minerals.

As seen in Table 3, the adsorption equilibrium capacities obtained experimentally ($q_{e,exp}$) for the four minerals are closer to the ones predicted by the pseudo-second order kinetic model. This means that this model fits better to the experimental data and supports the assumption that the rate-limiting step of Cr(VI) on modified minerals may be chemical sorption [54]. Comparing the q_e values for each mineral, they follow the order: $q_e \text{ bentonite} > q_e \text{ attapulgite} > q_e \text{ vermiculite} > q_e \text{ zeolite}$. Also, the rate coefficient of the pseudo-second order model k_2 follows the raw: $k_2 \text{ bentonite} > k_2 \text{ zeolite} > k_2 \text{ attapulgite} > k_2 \text{ vermiculite}$. This

Table 5

Effective diffusion coefficient (D_{eff}) for different minerals.

Mineral	Reichenberg	Vermeulen
	$D_{eff} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$D_{eff} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$
Zeolite	4.10×10^{-14}	3.93×10^{-14}
Vermiculite	3.66×10^{-14}	3.52×10^{-14}
Bentonite	2.74×10^{-14}	2.67×10^{-14}
Attapulgite	2.46×10^{-14}	2.36×10^{-14}

indicates that chromates adsorption is faster using modified bentonite instead of the other three minerals. The time t_{eq} in order for Cr(VI) adsorption to be completed is higher for attapulgite than vermiculite. Specifically, the equilibrium time of adsorption followed the order $t_{eq} \text{ bentonite} \sim t_{eq} \text{ zeolite} < t_{eq} \text{ vermiculite} < t_{eq} \text{ attapulgite}$. The adsorption of metal ions on the solid surface takes place through [55]: (i) the transfer of the metal ions from the bulk solution to the liquid–solid interface which takes place through convection, (ii) the diffusion of the metal ions through the boundary layer that surrounds the solid particles, (iii) the diffusion of metal ions on the surface (surface diffusion) and the interior (pore diffusion) of the solid particle, and (iv) the adsorption of the metal ions to active adsorption sites on the mineral’s surface. This stage is considered to be an equilibrium reaction. The slowest stage is the rate controlling step. Stage (iv) takes place very quickly and does not influence the rate of diffusion. In addition, stage (i) occurs very quickly since the metal ions are readily available at the surface of the boundary layer. Therefore, the total rate of adsorption is defined either by the rate of boundary layer diffusion or by the rate of intraparticle diffusion or by the rates of both stages.

Fig. 10 shows the plot of the intraparticle diffusion model. The multi-linearity of the intraparticle diffusion plot indicates that

Table 4

Parameters of external mass transfer and intraparticle diffusion models for Cr(VI) adsorption on minerals.

Mineral	External mass transfer		Intraparticle diffusion model		
	$k_f \text{ (m min}^{-1}\text{)}$	$\Delta q \text{ (\%)}$	$k_{ad1} \text{ (mg g}^{-1}\text{ min}^{-1/2}\text{)}$	$k_{ad2} \text{ (mg g}^{-1}\text{ min}^{-1/2}\text{)}$	$k_{ad3} \text{ (mg g}^{-1}\text{ min}^{-1/2}\text{)}$
Zeolite	4.11×10^{-3}	12.05	0.4770	0.1259	0.0011
Vermiculite	3.42×10^{-3}	13.22	0.6086	0.1518	0.0035
Bentonite	1.07×10^{-2}	6.05	1.2455	0.0822	0.0045
Attapulgite	3.96×10^{-3}	13.82	0.498	0.1177	0.0048

Table 6
Isotherm equilibrium equations for the study of Cr(VI) adsorption on modified minerals.

Isotherm	Equation (non-linear form)	Parameters	Reference
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}; R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{in}}$	K_L, q_m	[56]
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	K_F, n	[57]
Dubinin–Radushkevich	$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon_1^2)$ $\varepsilon_1 = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$ $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	β, q_m	[58,59]

Table 7
Isotherm constants for Cr(VI) adsorption onto modified minerals (mineral dosage = 10 g/L) in aqueous solutions.

Mineral	Langmuir				Freundlich			Dubinin–Radushkevich (DR)			
	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R_L	χ^2	K_F (mg ^{1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	n	χ^2	q_m (mg g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	E (kJ mol ⁻¹)	χ^2
Zeolite (pH = 4)	13.22	0.0511	0.13–0.92	0.73	1.77	2.76	0.74	26.55	3.86×10^{-3}	8.47	0.41
Vermiculite (pH = 4)	27.06	0.0328	0.07–0.85	0.25	2.58	2.31	3.54	73.52	5.19×10^{-3}	9.34	1.99
Bentonite (pH = 4)	24.16	0.0804	0.15–0.98	1.52	3.60	2.67	2.78	50.10	11.82×10^{-3}	8.77	1.86
Attapulgite (pH = 4)	15.25	0.0599	0.06–0.86	4.58	1.60	2.41	1.55	41.06	11.74×10^{-3}	10.02	1.97

both intraparticle diffusion and boundary layer diffusion are important in the adsorption process, at least to some extent. The slope of each linear portion provides an indication of the adsorption rate. The initial high adsorption rate is attributed to the high availability of mineral surface sites. This stage was followed by a more gradual adsorption stage and the third stage where equilibrium was approached and the adsorption rate was very low. Thus, diffusion constants decreased in the order $k_{id1} > k_{id2} > k_{id3}$ for all cases (Table 4). Also, the external mass transfer model was applied for the initial stages of adsorption. The fit of the model with the

experimental data at the initial stage of adsorption ($\Delta q < 14\%$) shows that boundary layer diffusion was important at this stage. Reichenberg's and Vermeulen's diffusion equations (Table 2) were also employed to determine the effective diffusion coefficient (D_{eff}). Table 5 shows the calculated D_{eff} of Cr(VI) on modified minerals which was of the order of $2-4 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. D_{eff} followed the order: $D_{eff} \text{ zeolite} > D_{eff} \text{ vermiculite} > D_{eff} \text{ bentonite} > D_{eff} \text{ attapulgite}$.

3.3.4. Adsorption isotherms

Equilibrium isotherm equations are employed to describe equilibrium sorption data which have been obtained experimentally. In this work three adsorption isotherms were investigated: (a) Langmuir, (b) Freundlich, and (c) Dubinin–Radushkevich (DR). The non-linear forms of these isotherms are represented in Table 6 [56–59]. The isotherm parameters are summarized in Table 7. The experimental data fitted well to the Langmuir model when zeolite, bentonite and vermiculite were employed (i.e. lowest χ^2). The Freundlich model described better the equilibrium when attapulgite was used. The data of Table 7 show that vermiculite was the most efficient mineral to adsorb Cr(VI) at these specific conditions. The maximum adsorption capacity followed the order $q_m \text{ vermiculite} (27 \text{ mg g}^{-1}) > q_m \text{ bentonite} (24 \text{ mg g}^{-1}) > q_m \text{ attapulgite} (15 \text{ mg g}^{-1}) > q_m \text{ zeolite} (13 \text{ mg g}^{-1})$. In the case of Langmuir isotherm the dimensionless coefficient R_L value varied between 0 and 1 showing favorable adsorption. Respectively, in the case of Freundlich model, n coefficient value was higher than 1, confirming favorable adsorption. The average energy value (E) calculated by the DR model was in the range 8–10 kJ mol⁻¹ indicating that adsorption took place through ion exchange.

Finally, Table 8 compares the adsorption capacities for Cr(VI) removal obtained in this work with that reported in the literature.

Table 8
Comparison of modified minerals adsorption capacities for Cr(VI) removal.

Adsorbent	Modifier	Adsorption capacity (mg g ⁻¹)	Reference
Zeolite	HDTMA-Br	13.22	This work
Bentonite	HDTMA-Br	24.16	This work
Vermiculite	HDTMA-Br	27.06	This work
Attapulgite	HDTMA-Br	15.25	This work
Zeolite	HDTMA-Br	5.19	[1]
Kaolinite	HDTMA-Br	1.56	[4]
Bentonite	HDTMA-Br	41.32	[4]
Chabazite	HDTMA-Br	2.6	[6]
Synthesized zeolite from rice husk ash	HDTMA-Br	1.95	[7]
Zeolite	HMNA-Br ₂	2.32	[9]
Zeolitic material	PHMG-Cl	2.97	[10]
Zeolitic material	ODTMA-Br	2.27	[16]
Zeolite	HDTMA-Br	1.61	[31]
Bentonite	Arquad® 2HT-75	14.64	[27]
Zeolite (clinoptilolite)	HDTMA-Br	0.57	[23]
Zeolite (clinoptilolite)	HDTMA-Cl	0.83	[23]
Zeolite (clinoptilolite)	HDTMA-HSO ₄	1.45	[23]

It is seen that the adsorption capacities obtained in this work are higher than most of the reported works.

4. Conclusions

This work has shown that mineral modification using HDTMA-Br can be used to treat aqueous solutions contaminated with hexavalent chromium. The advantages of this method include low cost, mineral availability and simplicity of operation. The modification process is very important since the parameters of HDTMA-solution such as pH and concentration significantly impact on the subsequent adsorption efficiency. Kinetics examination showed that the pseudo-second-order equation fitted well to the experimental data. Both boundary layer and intraparticle diffusion were important to some extent. The isotherm examination showed that the experimental data fitted well to the Langmuir model in all minerals except attapulgite where Freundlich equation was more suitable.

References

- [1] 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. A330* (2008) 35–41.
- [2] H. Faghihian, R.S. Bowman, Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations, *Water Res.* 39 (2005) 1099–1104.
- [3] V. Campos, L.C. Morais, P.M. Buchler, Removal of chromate from aqueous solution using treated natural zeolite, *Environ. Geol.* 52 (2007) 1521–1525.
- [4] 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.
- [5] S. Lee, K. Lee, J. Park, Simultaneous removal of Cd and Cr(VI) using Fe-loaded zeolite, *J. Environ. Eng.* 132 (2006) 445–450.
- [6] M. Majdan, S. Pikus, Z. Rzaczyńska, 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.
- [7] A.M. Yusof, N.A. Malek, Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1019–1024.
- [8] 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.
- [9] M. Noroozifar, M. Khorasani-Motlagh, M.N. Gorgji, H.R. Naderpour, Adsorption behavior of Cr(VI) on modified natural zeolite by a new bolaform N,N,N',N',N'-hexamethyl-1,9-nonanediammonium dibromide reagent, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 566–571.
- [10] P. Misaelides, D. Zamboulis, P. Sarridis, J. Warchol, A. Godelitsas, Chromium(VI) uptake by polyhexamethylene-guanidine-modified natural zeolitic materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 108 (2008) 162–167.
- [11] 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.
- [12] C. Oze, D.K. Bird, S. Fendorf, Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 104 (2007) 6544–6549 (Early Ed.).
- [13] V. Dimos, K.J. Haralambous, S. Malamis, A review on the recent studies for chromium species adsorption on raw and modified natural minerals, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, in press.
- [14] 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 (2011) 298–312.
- [15] 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 (2009) 12–19.
- [16] J. Warchol, P. Misaelides, R. Petrus, D. Zamboulis, Preparation and application of organo-modified zeolitic material in the removal of chromates and iodides, *J. Hazard. Mater.* B137 (2006) 1410–1416.
- [17] U. Wingenfelder, G. Furrer, R. Schulin, Sorption of antimonate by HDTMA-modified zeolite, *Microporous Mesoporous Mater.* 95 (2006) 265–271.
- [18] R.S. Bowman, E.J. Sullivan, Z. Li, Uptake of cations, anions, and nonpolar organic molecules by surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff, in: *Natural Zeolites for the Third Millennium*, 2000, pp. 287–297.
- [19] 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.
- [20] Y. Huang, X. Ma, G. Liang, H. Yan, Adsorption of phenol with modified rectorite from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 141 (2008) 1–8.
- [21] G.M. Haggerty, R.S. Bowman, Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 452–458.
- [22] S. Xu, S.A. Boyd, Cationic surfactant sorption to a vermiculitic subsoil via hydrophobic bonding, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 312–320.
- [23] Z. Li, R.S. Bowman, Counter ion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2407–2412.
- [24] H. Chen, J. Zhao, Adsorption study for removal of Congo red anionic dye using organo-attapulgite, *Adsorption* 15 (2009) 381–389.
- [25] M. Rožič, D. Ivanec Šipušić, L. Sekovanič, S. Miljanič, L. Čurković, J. Hrenović, Sorption phenomena of modification of clinoptilolite tuffs by surfactant cations, *J. Colloid Interface Sci.* 331 (2009) 295–301.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] C.C. Wang, L.C. Juang, C.K. Lee, T.C. Hsu, J.F. Lee, H.P. Chao, Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.* 280 (2004) 27–35.
- [30] P. Chutia, S. Kato, T. Kojima, S. Satokawa, Adsorption of As(V) on surfactant-modified natural zeolites, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 204–211.
- [31] Z. Li, I. Anghel, R.S. Bowman, Sorption of oxyanions by surfactant-modified zeolite, *J. Dispers. Sci. Technol.* 19 (1998) 843–857.
- [32] 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.
- [33] J. Ayala, J.L. Vega, R. Alvarez, J. Loredó, Retention of heavy metal ions in bentonites from Grau Region (Northern Peru), *Environ. Geol.* 53 (2008) 1323–1330.
- [34] M.A. Stylianou, V.J. Inglezakis, K.G. Moustakas, S.P. Malamis, M.D. Loizidou, Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents, *Desalination* 215 (2007) 133–142.
- [35] S. Malamis, E. Katsou, M. Stylianou, K.J. Haralambous, M. Loizidou, Copper removal from sludge permeate with ultrafiltration membranes using zeolite, bentonite and vermiculite as adsorbents, *Water Sci. Technol.* 61 (2010) 581–589.
- [36] E. Katsou, S. Malamis, K.J. Haralambous, M. Loizidou, Use of ultrafiltration membranes and aluminosilicate minerals for nickel removal from industrial wastewater, *J. Membr. Sci.* 360 (2010) 234–249.
- [37] T. Blanco-Varela, S. Martinez-Ramirez, I. Erena, M. Gener, P. Carmona, Characterisation and pozzolanicity of zeolitic rocks from two Cuban deposits, *Appl. Clay Sci.* 33 (2006) 149–159.
- [38] Y. Zeng, H. Woo, G. Lee, J. Park, Adsorption of Cr(VI) on hexadecylpyridinium bromide (HDPB) modified natural zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.* 130 (2010) 83–91.
- [39] 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.
- [40] J. Zhu, H. He, J. Guo, D. Yang, X. Xie, Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTMA⁺ pillared montmorillonites, *Chin. Sci. Bull.* 48 (2003) 368–372.
- [41] L.B. de Paiva, A.R. Morales, F.R.V. Diaz, Organoclays: properties, preparation and applications, *Appl. Clay Sci.* 42 (2008) 8–24.
- [42] Z.Z. Zhang, D.L. Sparks, N.C. Scrivner, Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 1625–1631.
- [43] S. Xu, S.A. Boyd, Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicates, *Langmuir* 11 (1995) 2508–2514.
- [44] A. Bingol, H. Uzun, Y.K. Bayhan, A. Karagunduz, A. Cakici, B. Keskinler, Removal of chromate anions from aqueous stream by a cationic surfactant-modified yeast, *Bioresour. Technol.* 94 (2004) 245–249.
- [45] O. Duman, S. Tunç, Electrokinetic properties of vermiculite and expanded vermiculite: Effects of pH, clay concentration and mono- and multivalent electrolytes, *Sep. Sci. Technol.* 43 (2008) 3755–3776.
- [46] Y.-S. Ho, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reaction, *Scientometrics* 59 (2004) 171–177.
- [47] Y.S. Ho, G. McKay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *J. Environ. Sci. Health B: Process Saf. Environ. Protect.* 76 (1998) 183–191.
- [48] D.L. Sparks, Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface, in: D.L. Sparks (Ed.), *Soil Physical Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1999, pp. 135–192.
- [49] S.H. Chien, W.R. Clayton, Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44 (1980) 265–268.
- [50] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 (1963) 31–60.
- [51] R. Lagoa, J.R. Rodrigues, Kinetic analysis of metal uptake by dry and gel alginate particles, *Biochem. Eng. J.* 46 (2009) 320–326.
- [52] D. Reichenberg, Properties of ion-exchange resin in relation to their structure, III. Kinetics of exchange, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 589–597.
- [53] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA, *J. Hazard. Mater. B* 134 (2006) 257–267.

- [54] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [55] T.K. Sen, D. Gomez, Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite, *Desalination* 267 (2011) 286-294.
- [56] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221-2295.
- [57] H.M.F. Freundlich, Über die adsorption in losungen, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385-470.
- [58] M.M. Dubinin, The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface, *Chem. Rev.* 60 (1960) 235-266.
- [59] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Chem. Zentr.* 1 (1947) 875.

HEXAVALENT CHROMIUM REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING ORGANICALLY MODIFIED NATURAL MINERALS

A. Thanos, Ph.D. candidate, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens (NTUA)

E. Katsou, Researcher, School of Chemical Engineering, NTUA

S. Malamis, Researcher, School of Chemical Engineering, NTUA

K. Psarras, Student, School of Chemical Engineering, NTUA

E.A. Pavlatou, Assistant Professor, School of Chemical Engineering, NTUA

K.J. Haralambous, Associate Professor, School of Chemical Engineering, NTUA

Contact: Dr E. Katsou, National Technical University of Athens, 9 Iroon Polytechniou St., Zographou Campus, PC 157 73, +30 210 772 2334, ekatsou@yahoo.gr

EXECUTIVE SUMMARY

Hexavalent chromium Cr(VI) is one of the most toxic metals in water recipients and wastewater. Cr(VI) forms that dominate in the environment are diprotic chromic acid H_2CrO_4 , monovalent $HCrO_4^-$, divalent CrO_4^{2-} and dichromate $Cr_2O_7^{2-}$, whose prevalence depends on the concentration of Cr(VI) and the pH. The treatment of water and wastewater contaminated with Cr(VI) using low-cost, natural or synthetic adsorbents is a widely used method. In this work, the removal of Cr(VI) from aqueous solutions was investigated using organically modified natural minerals (i.e. zeolite, bentonite, exfoliated vermiculite and attapulgite). These minerals were modified using the cationic surfactant hexadecyltrimethyl-ammonium bromide (HDTMA-Br). The modification was performed by placing the minerals in HDTMA-Br solution for 1 day at room temperature. The parameters under investigation were—the HDTMA-Br concentration (0.36-8 g/L) the pH range (3-9) of the modification process. SEM-EDX analysis was conducted to study the natural and modified minerals. The adsorption of Cr(VI) on the modified minerals was investigated using various mineral concentrations (1.5-10 g/L) in contact with solutions of Cr(VI) concentrations ranging from 10-500 mg/l, while the pH varied from 3-9. The HDTMA-Br modified minerals showed significant ability to remove hexavalent chromium from aqueous solutions. In most cases the highest adsorption of the cationic surfactant by the minerals during the modification stage was accompanied by the highest Cr(VI) uptake during the subsequent adsorption stage. The maximum adsorption capacity followed the order: vermiculite (27 mg/g) > bentonite (24 mg/g) > attapulgite (15 mg/g) > zeolite (13 mg/g). In all the examined cases, the optimum pH of the adsorption solution was 4. The modification of 10 g/L bentonite using 2 g/L HDTMA-Br resulted in 96% removal of Cr(VI) at pH=4, from solutions with chromium concentration of 50 mg/L. The modification of 10 g/L zeolite using 1 g/L HDTMA-Br, resulted in 85% removal of Cr(VI) at the same conditions (pH=4, 50 mg/L concentration). The isotherm examination showed that the experimental data fitted well to the Langmuir model in all cases except when attapulgite was employed. In the latter case, the Freundlich equation was more suitable. Kinetics examination revealed a rapid adsorption of the metal during the initial stages, due to the high availability of adsorption sites. The pseudo-second-order equation fitted well to the experimental data. The diffusion equations showed that a three stage adsorption process took place. SEM-EDX analysis confirmed the differences in the structure of natural and modified minerals. This work has shown that surfactant modified minerals can find applications in the removal of hexavalent chromium anions from aqueous solutions. The advantages of this method include low cost, mineral availability and simplicity of operation. However, further research must be conducted concerning the potential regeneration of the metal loaded mineral and the modified mineral's performance in wastewater streams.

1 INTRODUCTION

1.1 Background

Chromium compounds are widely used in industrial activities such as metal surface finishing, steel production, leather tanning, paint manufacturing, electric and electronic components, pulp processing etc (Leyva-Ramos et al., 2008; Faghihian & Bowman, 2005; Campos et al., 2007). Due to the wide variety of chromium uses, waste and wastewater streams contaminated with chromium arise which must be properly treated. Chromium mainly occurs in the trivalent and hexavalent oxidation states. Cr(III) is usually not toxic at low and medium concentrations, whereas Cr(VI) is highly toxic, a suspected carcinogenic agent, which is highly soluble and mobile in the aquatic environment (Leyva-Ramos et al., 2008; Noroozifar et al., 2008). Cr(VI) forms that dominate in the environment are diprotic chromic acid H_2CrO_4 , monovalent $HCrO_4^-$, divalent CrO_4^{2-} and dichromate $Cr_2O_7^{2-}$, whose prevalence depends on the concentration of Cr(VI) and the pH value (Leyva-Ramos et al., 2008; Brandhuber et al., 2004). Apart from its mainly anthropogenic formation, Cr(VI) can naturally occur through Cr(III) oxidation due to rock corrosion at concentrations up to 0.073 mg/L in ground and surface waters (Oze et al., 2007). Several treatment processes such as chemical reduction, precipitation, ion exchange, membrane separation, adsorption have been applied to remove Cr(VI) from wastewater (Dimos et al., accepted). During the last decade attention has been given to treatment processes involving adsorption of Cr(VI) on low-cost materials. Natural zeolite and clay are low-cost aluminosilicate materials that exhibit significant cation exchange capacities due to their negatively charged framework structure (Leyva-Ramos et al., 2008; Yusof & Malek, 2009; Campos et al., 2007). However, these materials have little affinity for anion groups (Faghihian & Bowman, 2005). The modification of the negatively charged surface of minerals with cationic surfactants can effectively remove inorganic anions such as hexavalent chromium species and non-polar organic contaminants from solution (Campos et al., 2007; Warchoł et al., 2006). One of the most widely employed organic modifiers is hexadecyltrimethylammonium (HDTMA), an aliphatic hydrocarbon with a hydrophobic alkyl long tail and a hydrophilic quaternary ammonium cation charged part (Haggerty & Bowman 1994; Bowman et al., 2000). Br^- or Cl^- salts of HDTMA are used for mineral and clay surface modification. The modification of mineral surface can be conducted in two ways. If the concentration of the surfactant is lower than the critical micelle concentration (CMC) then the sorbed molecules of HDTMA form a monolayer coat on the mineral's surface which is retained by cation exchange. On the contrary, when the concentration of surfactant exceeds CMC a bilayer is formed. In the latter case, the two layers are retained by Van der Waals forces and hydrophobic bonding and the main mechanism for chromate sorption is anion exchange. Electrostatic repulsion takes place between the negatively charged mineral surface and the counteraction anions of HDTMA solution such as Br^- or Cl^- (Li & Bowman, 1997). The bilayer form is more efficient for chromate sorption (Haggerty & Bowman, 1994).

The adsorption of different anionic species on modified zeolite has been investigated by several researchers. Leyva-Ramos et al. (2008) studied the adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions on an HDTMA-Br-zeolite, while Campos et al. (2007), compared the performance of HDTMA- HSO_4^- modified zeolite and EHDDMA modified zeolite for the removal of chromates and found that HDTMA- HSO_4^- zeolite was more effective. Yusof and Malek (2009) investigated the adsorption of Cr(VI) and As(V) on natural and synthesized zeolite both modified with HDTMA-Br and found that synthesized zeolite was more effective for the removal of Cr(VI). Also, the adsorption of As(V) proved to be higher than that of Cr(VI) at optimum pH. Warchoł et al. (2006) applied HDTMA-Br and ODTMA-Br modified zeolite for the removal of chromates and iodides, whereas Noroozifar et al. (2008) examined Cr(VI) uptake on HMNA- Br_2 -modified zeolitic material.

1.2 Research objectives

The performance of four HDTMA-Br modified aluminosilicate minerals (zeolite, bentonite, vermiculite and attapulgite) was investigated with respect to chromate removal from aqueous solutions. The parameters under investigation were modification solution pH, HDTMA-Br concentration, adsorbent's concentration, adsorption solution pH, initial chromium concentration. In addition, adsorption kinetics and isotherms were examined.

2 METHODOLOGY

The minerals employed in this study were zeolite, bentonite, vermiculite and attapulgite. Natural zeolite (85% clinoptilolite) and bentonite were supplied by S&B Industrial Minerals S.A., vermiculite was supplied by Mathios Refractories S.A. while attapulgite or palygorskite was supplied by Geohellas S.A. The minerals were washed with deionised water, dried at 80°C at a furnace for at least 24h and sieved at a grain size smaller than 180 µm. The surfactant chosen for the modification of the minerals was HDTMA-Br (>99% purity) supplied by Acros Organics Co. The modified minerals were subsequently used in chromate adsorption experiments from aqueous solutions prepared by dissolving potassium dichromate (K₂Cr₂O₇, Merck) in deionised water. HDTMA-modified minerals were prepared to examine the influence of the surfactant solution pH on the adsorption of HDTMA by the selected minerals and to investigate the modified mineral's ability to remove chromate from aqueous solutions. Sorption studies were conducted in batch reactors. 1g of each natural mineral was mixed with 200 mL of 1000 mg/L HDTMA solution. The solution pH was adjusted with the use of NaOH and HNO₃ in the pH range of 3 to 9. The solutions were stirred at 600 rpm for 24 h at room temperature and the samples were filtered; the filtrate was analysed using a TOC analyzer (Shimadzu, model TOC-V_{CSH}). The amount of HDTMA sorbed to each mineral was estimated from the difference of the final from the initial TOC content in the solutions. The modified minerals were rinsed with deionised water to remove loosely bound HDTMA, dried (80° C) and used in chromate uptake experiments. 1g of each modified mineral sample was mixed with 100mL Cr(VI) solution with fixed concentration of 50 mg/L for 2h, the solution was filtered and Cr(VI) was determined. The effect of the HDTMA solution concentration on the Cr(VI) sorption capacity of each modified mineral was also investigated. 1 g of each mineral was mixed with 200 mL HDTMA solutions at five different initial concentrations of 360, 600, 1000, 2000, 5000 and 8000 mg/L. The pH of the solutions was adjusted at the optimum pH determined for each mineral. The modified minerals were separated by filtration, rinsed, dried and used in chromate sorption experiments using a 50 mg/L chromium solution to evaluate their ability to adsorb hexavalent chromium. The HDTMA modification of minerals was characterized by: (1) Scanning Electron Microscopy (SEM) (FEI Quanta 200) supplied with Energy Dispersive X-Ray (EDX) detector (EDX-Genesis 4000) and (2) zeta potential (Zetasizer NanoZS of Malvern). Zeta potential measurements of natural and modified mineral suspensions were carried out by injecting a small portion of each solution into the appropriate cell for aqueous dispersions (i.e. dip-cell). Conversion of electrophoretic mobilities of charged particles to the (ζ) potential was realized by using Smoluchowski approximation: $\zeta = \eta U_e / \epsilon$ where U_e is the electrophoretic mobility of particles in suspension, η is the liquid viscosity and ϵ is the dielectric constant of the liquid To prepare samples for measurement 0.1 g of each mineral was shaken for 24 h with 100 mL deionised water at 25° C. The pH was adjusted by proper addition of HNO₃ or NaOH solutions covering values in the range of 3 to 9. The average of 20 measurements was used to represent the final zeta potential value.

Modified minerals prepared at optimal conditions were used to investigate their capability to adsorb chromate anions from aqueous solutions. The impact of the following parameters was investigated: i) pH of chromate solution, ii) mineral concentration, iii) contact time and associated kinetics and iv) adsorption capacity at equilibrium conditions. The effect of solution pH was investigated as follows: 1g of each surfactant-modified mineral prepared at optimal conditions was mixed with 100 mL of 50 mg/L Cr(VI) solution in batch reactors and the pH was adjusted in the range of 3-9. The solutions were stirred at 600 rpm for 24h at room temperature. The samples were then filtered and the Cr(VI) concentration was determined. Chromate anions removal was also determined as a function of mineral concentration for HDTMA-modified zeolite, bentonite, vermiculite and attapulgite. Four different initial masses of 1.5, 3.5, 5 and 10 g were mixed with 1 L of chromate solution. The solutions pH were adjusted to the value at which maximum Cr(VI) removal occurred, were filtered and the filtrate was analyzed for its Cr(VI) content. Kinetic studies were conducted at constant room temperature (25°C) and at the optimum pH value (pH=4) as follows: 5 g of each most effectively modified mineral were mixed with 500 mL of chromate aqueous solution at Cr(VI)=50 mg/L concentration. All experiments were conducted in batch reactors under continuous stirring at 600 rpm. Samples were taken at different time intervals for a period of 24 h with a volume of less than 2% of the total solution volume. The samples were filtered and the Cr(VI) concentration was determined in the filtrate. Adsorption isotherm experiments were conducted as follows: 5 g of each HDTMA-modified mineral was placed in 500mL of Cr(VI) solutions having concentrations of 10,

50, 100, 200, 300, 400 and 500 mg/L. The solution pH was adjusted at pH=4. The solutions were maintained at room temperature, without agitation for 48 h before determining the Cr(VI) in the filtrate. In all cases the concentration of the residual Cr(VI) in each sample was determined photometrically with the photometer Spectroquant Nova 60 of Merck. The amount of Cr(VI) adsorbed was calculated from the difference of the liquid phase chromium(VI) concentrations in the solution initially (i.e. $t=0$) and at the end of the experiment divided by the mineral concentration in the solution. All experiments were conducted in duplicate.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Mineral modification and characterization

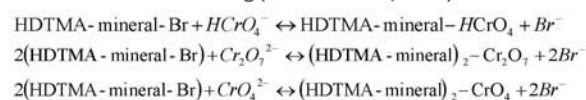
The natural and modified minerals were characterized using SEM-EDX. EDX analyses of carbon content on examined minerals are given in Table 1. The significant increase of carbon in modified minerals verifies the effectiveness in the surface modification of the minerals. Mineral modification is dependent on the solution pH where the modification process takes place. The optimum pH for the adsorption of Cr(VI) on vermiculite and bentonite was 3, on zeolite 6 and on attapulgite was 8. Zeta potential measurements were conducted for natural and modified minerals to verify the mechanism of modification. The positively charged surfaces have the ability to adsorb anion species such as Cr(VI) through neutralization. The main mechanism of this process is the creation of tail-tail hydrophobic interactions and the affinity between the positively charged surfactant head groups and counter ions (Tabak et al., 2010). All tested natural minerals showed a negative value of zeta due to their negative surface load. The corresponding values for each non-modified mineral were: -36.7mV for vermiculite, -16mV for bentonite, -11.5mV for attapulgite and -23.3mV for zeolite. Moreover, a study of the variation of zeta potential as a function of the pH modification demonstrated the optimum values of 3, 8 and 9 for vermiculite (+37.4 mV) and bentonite (+36.3 mV), attapulgite (35.9 mV) and zeolite (33mV), respectively. These positive values verify the successful modification and indicate that vermiculite was the most effectively modified mineral. This was also confirmed by calculating the maximum adsorption capacity through the examination of isotherms. Modified vermiculite behaviour at different equilibrium suspension pH values was investigated (Figure 1). At pH=4 the zeta value is maximized at 35.9mV. The pH=4 corresponds to the maximum sorption capacity of Cr(VI). The varying zeta potential values with pH suggest that the attraction between Cr(VI) and the positive vermiculite surface sites is electrostatic (Tabak et al., 2010; Bingol et al., 2004).

Figure 2(a) shows that the amount of Cr(VI) adsorbed (mg/g) increases as the HDTMA-Br concentration increases until a certain point and then decreases. At low HDTMA-Br concentrations, Cr(VI) removal is limited due to the lower amount of HDTMA-Br attached on minerals (Yusof and Malek, 2009). Thus, minerals are not adequately modified for HDTMA-Br molecules to form a full bilayer at the external surface of minerals (Haggerty & Bowman, 1994). The marginal surfactant concentration that a bilayer starts to be formed is approximately 1mM. This is called critical micelle concentration (CMC). In this work the CMC is the minimum surfactant concentration used. The maximum Cr(VI) removal capacity is noticed at a concentration higher than CMC that is different for each mineral and depends on its external cation exchange capacity (ECEC) (Haggerty & Bowman, 1994). When the HDTMA-Br concentration exceeds the highest amount of Cr(VI) adsorbed, lower adsorption of chromates is observed. This is probably due to the abundance of loosely bound HDTMA-Br and the competition among HDTMA-Br and Cr(VI) during their assay to exchange on minerals (Yusof and Malek, 2009). Another explanation of this phenomenon reports the creation of incorporated organic molecules that can be easily removed from organo-minerals after rinsing with water (Haggerty & Bowman, 1994). The initial HDTMA-Br concentration used to modify minerals resulting in the highest Cr(VI) removal was 1 g/L for zeolite, 6 g/L for vermiculite, 2 g/L for bentonite and 7 g/L for attapulgite.

3.2 Cr(VI) adsorption

In aquatic systems Cr(VI) occurs as an anion and is distributed in two different forms: chromate (hydrogen chromate HCrO_4^- or CrO_4^{2-}) and dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Both anionic forms, are singularly soluble in contrast to Cr(III) and the

formation of each is dependent on pH and concentration. Also, diprotic chromic acid, H_2CrO_4 is another form of Cr(VI) that presents in water at low concentrations while $Cr_2O_7^{2-}$ predominates at concentrations higher than 1,000 mg/L. (Brandhuber et al., 2004). Chromates adsorption on modified minerals is strongly dependent on pH. As shown in Figure 2(b), in all the examined cases, the solution pH at which Cr(VI) adsorption was maximized was 4. The increase in solution pH results in a decrease of the mineral's adsorption capacity, with the minimum adsorption being obtained at pH=9 (Yusof and Malek, 2009). The high adsorption of chromates at pH=3-4 is due to the monovalent $HCrO_4^-$ form that predominates here since chromate concentration is lower than 500mg/L (Warchol et al., 2006). Thus, at the specific pH range only one exchange site is required for each chromate molecule in order to be adsorbed on the modified mineral surface. As pH becomes higher than 6, $Cr_2O_7^{2-}$ and CrO_4^{2-} forms of Cr(VI) are predominant at the chromate solution. Consequently, two exchanged sites are required for chromates to be adsorbed. The suggested reactions of each case are the following (Warchol et al., 2006):



Another important reason for the limited CrO_4^{2-} adsorption at pH greater than 8 is the competition among the chromates and hydroxides and the formation of hydroxyl complexes of chromium. This phenomenon becomes more intense as pH rises (Yusof and Malek, 2009; Krishna et al., 2001)

The kinetic models that were considered were the pseudo-first-order, the pseudo-second-order and the Elovich models. Kinetics studies aim to describe the rate of chromate anions uptake on the minerals and select the optimum adsorption conditions process. The study of adsorption mechanisms is performed to determine the rate-controlling step. Thus, the intraparticle diffusion model was compared against the experimental data. Figure 4 shows how Cr(VI) adsorption increases with the increase in contact time. It is evident that Cr(VI) adsorption occurred at a very high rate at the initial stages (i.e. $t=0-10$ min) for all four minerals. As seen in Table 2, the adsorption equilibrium capacities obtained experimentally ($q_{e, exp}$) for the four minerals are closer to the ones predicted by the pseudo-second order kinetic model. This means that this model fits better to the experimental data and supports the assumption that the rate-limiting step of Cr(VI) on modified minerals may be chemical sorption (Ho and McKay, 1999). Comparing the q_e values for each mineral, they follow the order: q_e bentonite > q_e attapulgite > q_e vermiculite > q_e zeolite. Also, the rate coefficient of the pseudo-second order model k_2 follows the raw: k_2 bentonite > k_2 zeolite > k_2 attapulgite > k_2 vermiculite. This indicates that chromates adsorption is faster using modified bentonite instead of the other three minerals. The time t_{eq} , in order for Cr(VI) adsorption to be completed, is higher for attapulgite than vermiculite. Specifically, the equilibrium time of adsorption followed the order t_{eq} bentonite \sim t_{eq} zeolite < t_{eq} vermiculite < t_{eq} attapulgite. The multi-linearity of the intraparticle diffusion plot (figure not shown) indicates that both intraparticle diffusion and boundary layer diffusion are important mechanisms of the process, at least to some extent. The slope of each linear portion provides an indication of the adsorption rate. The initial high adsorption rate is attributed to the high availability of mineral surface sites. This stage was followed by a more gradual adsorption stage and the third stage where equilibrium was approached and the adsorption rate was very low. Thus, intraparticle diffusion constants decreased in the order $k_1 > k_2 > k_3$ for all cases (Table 3). Also, the external mass transfer model was applied for the initial stages of adsorption. The fit of the model with the experimental data at the initial stage of adsorption ($\Delta q < 14\%$) shows that boundary layer diffusion was important at this stage. Reichenberg's and Vermeulen's diffusion equations were also employed to determine the effective diffusion coefficient (D_{eff}). Table 4 shows the calculated D_{eff} of Cr(VI) on modified minerals which was of the order of $2-4 \times 10^{-14} m^2 \cdot s^{-1}$. D_{eff} followed the order: D_{eff} zeolite > D_{eff} vermiculite > D_{eff} bentonite > D_{eff} attapulgite.

Equilibrium isotherm equations are employed to describe equilibrium sorption data which have been obtained experimentally. In this work three adsorption isotherms were investigated: (a) Langmuir, (b) Freundlich, and (c) Dubinin-Radushkevich (DR). The experimental data fitted well to the Langmuir model when zeolite, bentonite and vermiculite were employed (i.e. lowest χ^2). The Freundlich model described better the equilibrium when attapulgite

was used. The data of Table 5 show that vermiculite was the most efficient mineral to adsorb Cr(VI) at these specific conditions. The maximum adsorption capacity followed the order q_m vermiculite (27 mg/g) > q_m bentonite (24 mg/g) > q_m attapulgite (15 mg/g) > q_m zeolite (13 mg/l). In the case of Langmuir isotherm the dimensionless coefficient R_L value varied between 0 and 1 showing favourable adsorption. Respectively, in the case of Freundlich model, n coefficient value was higher than 1, confirming favourable adsorption. The average energy value (E) calculated by the D-R model was in the range 8 to 10 kJ/mol indication that adsorption took place through ion exchange.

4 CONCLUSION

This work has shown that mineral modification using HDTMA-Br can be used to treat aqueous solutions contaminated with hexavalent chromium. The advantages of this method include low cost, mineral availability and simplicity of operation. The modification process is very important since the parameters of HDTMA-solution pH and concentration significantly impact on the subsequent adsorption. Kinetics examination showed that the pseudo-second-order equation fitted well to the experimental data. Both boundary layer and intraparticle diffusion were important to some extent. The isotherm examination showed that the experimental data fitted well to the Langmuir model in all minerals except attapulgite where Freundlich equation was more suitable.

Figures

FIGURE 1 Zeta potential as a function of pH for the most effective mineral (vermiculite) at the optimum modification pH

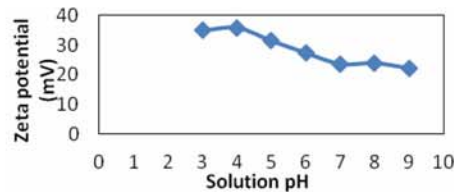


FIGURE 2 Effect of (a) initial HDTMA-Br concentration and (b) pH on Cr(VI) adsorption

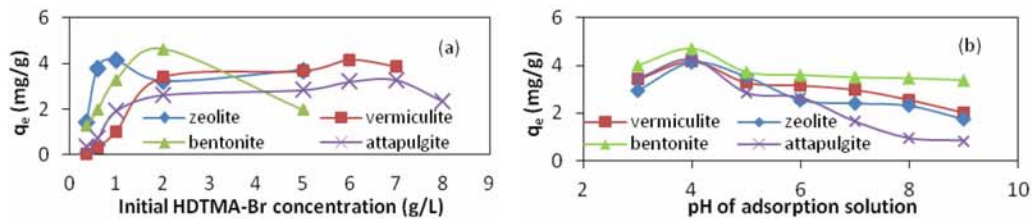
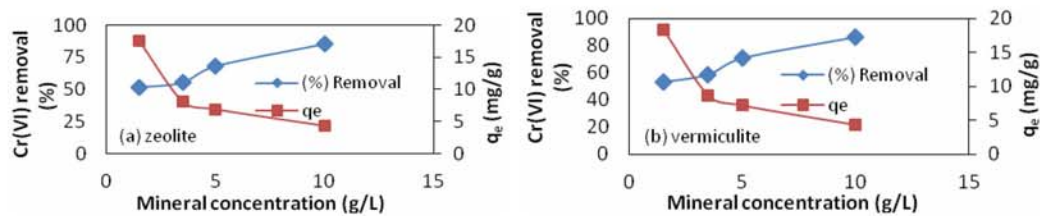


FIGURE 3 Effect of modified (a) zeolite, (b) vermiculite, (c) attapulgite and (d) bentonite concentration on Cr(VI) adsorption



HEXAVALENT CHROMIUM REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING ORGANICALLY MODIFIED NATURAL MINERALS

A.Thanos, E. Katsou, S. Malamis, K. Psarras, E.A. Pavlatou, K.J. Haralambous

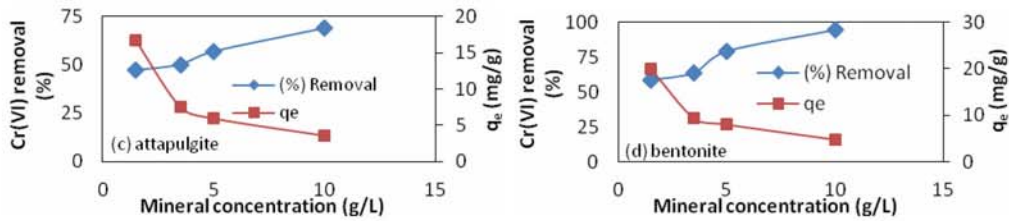


FIGURE 4 Effect of contact time on the amount of Cr(VI) adsorbed on modified minerals in aqueous solutions

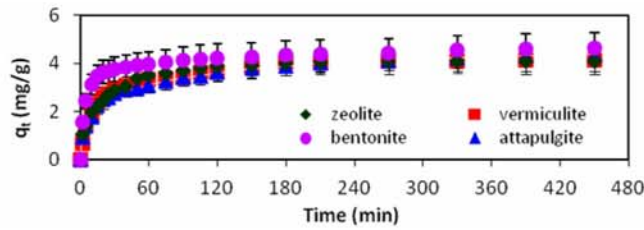


TABLE 1. SEM-EDX analysis of the carbon content (wt %) in raw and modified minerals

Mineral	Carbon content of raw mineral	Carbon content of modified mineral
Zeolite	10.00	13.22
Vermiculite	14.44	27.92
Bentonite	16.42	29.78
Attapulgite	17.38	26.4

TABLE 2. Kinetic parameters for Cr(VI) adsorption on modified minerals

Mineral	Exper. $q_{e,exp}$ ($mg\ g^{-1}$)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			Elovich		
		$q_{e,mod}$ ($mg\ g^{-1}$)	k_1 (min^{-1})	$\Delta q(\%)$	$q_{e,mod}$ ($mg\ g^{-1}$)	k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	$\Delta q(\%)$	α ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)	β' ($g\ mg^{-1}$)	$\Delta q(\%)$
Zeolite	4.12	3.67	0.050	17.40	4.04	0.027	8.14	1.74	1.69	9.74
Vermiculite	4.16	3.68	0.077	10.45	4.07	0.023	4.04	1.24	1.58	5.95
Bentonite	4.68	4.12	0.190	8.30	4.40	0.057	3.53	5.60	1.07	11.71
Attapulgite	4.44	3.60	0.076	15.51	3.98	0.025	9.46	0.31	9.70	10.51

TABLE 3. Parameters of diffusion equations of Cr(VI) on modified minerals

Mineral	External mass transfer		Intraparticle diffusion model		
	k_f ($m\ min^{-1}$)	$\Delta q(\%)$	k_{id1} ($mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$)	k_{id2} ($mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$)	k_{id3} ($mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$)
Zeolite	4.11×10^{-3}	12.05	0.4770	0.1259	0.0011
Vermiculite	3.42×10^{-3}	13.22	0.6086	0.1518	0.0035
Bentonite	1.07×10^{-2}	6.05	1.2455	0.0822	0.0045
Attapulgite	3.96×10^{-3}	13.82	0.498	0.1177	0.0048

TABLE 4. Determination of effective diffusion coefficient

Mineral	Reichenberg	Vermeulen
	D_{eff} ($m^2\ s^{-1}$)	D_{eff} ($m^2\ s^{-1}$)
Zeolite	4.10×10^{-14}	3.93×10^{-14}
Vermiculite	3.66×10^{-14}	3.52×10^{-14}
Bentonite	2.74×10^{-14}	2.67×10^{-14}
Attapulgite	2.46×10^{-14}	2.36×10^{-14}

TABLE 5. Isotherm constants for Cr(VI) adsorption on modified minerals.

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

REFERENCES

- Bingol, A., Uzun, H., Bayhan, Y.K., Karagunduz, A., Cakici, A., Keskinler, B. (2004) *Removal of chromate anions from aqueous stream by a cationic surfactant-modified yeast*. *Biores. Technol.* 94, 245-249.
- Bowman, R.S., Sullivan, E.J., Li, Z. (2000) Uptake of cations, anions, and nonpolar organic molecules by surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff, Natural zeolites for the third millennium, 287-297
- Brandhuber, P., Frey, M., McGuire, M., Chao, P., Seidel, C., Amy, G., Yoon, J., McNeill, L., Banerjee, K. *Low-Level Hexavalent Chromium Treatment Options: Bench-Scale Evaluation*. Awwa Research Foundation, 2004, London, UK.
- Campos, V., Morais, L.C., Buchler, P.M. (2007) *Removal of chromate from aqueous solution using treated natural zeolite*. *Environ. Geol.* 52, 1521-1525.
- Dimos, V., Haralambous, K.J., Malamis, S. *A review on the recent studies for chromium species adsorption on raw and modified natural minerals*. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, Accepted.
- Faghihian, H., Bowman, R.S. (2005) *Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations*. *Water Res.* 39, 1099-1104.
- Haggerty, G.M., Bowman, R.S. (1994) *Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite*. *Environ. Sci. Technol.* 28, 452-458
- Ho, Y.S., McKay, G., (1999) *Pseudo-second order model for sorption processes*. *Process Biochem.* 34, 451-465.
- Krishna, B.S., Murty, D.S.R., Prakash, B.S.J. (2001) *Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate*. *Appl. Clay Sci.* 20, 65-71.
- Leyva-Ramos, R., Jacobo-Azuara, A., Diaz-Flores, P.E., Guerrero-Coronado, R.M., Mendoza-Barron, J., Berber-Mendoza, M.S. (2008) *Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite*. *Colloids Surf.* A 330, 35-41.
- Li, Z., Bowman, R.S. (1997) Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite, *Environ. Sci. Technol.* 31, 2407-2412
- Noroozifar, M., Khorasani-Motlagh, M., Gorgij, M.N., Naderpour, H.R. (2008) *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, 566-571.
- Oze, C., Bird, D.K., Fendorf, S. (2007) *Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater*. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 104, 6544-6549.
- Tabak, A., Baltas, N., Afsin, B., Emirik, M., Caglar, B., Eren, E. (2010) *Adsorption of Reactive Red 120 from aqueous solutions by cetylpyridinium-bentonite*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85, 1199-1207.
- Warchol, J., Misaelides, P., Petrus, R., Zamboulis, D. (2006) *Preparation and application of organo-modified zeolitic material in the removal of chromates and iodides*. *J. Hazard. Mater.* B137, 1410-1416.
- Yusof, A.M., Malek, N.A. (2009) *Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y*. *J. Hazard. Mater.* 162, 1019-1024.

Chromium (VI) removal from aqueous solutions by Pb-exchanged forms of natural aluminosilicate minerals

**A. Thanos, P. Paschalakis, K.Hatziantoniou, E.A. Pavlatou and
K.J. Haralambous**

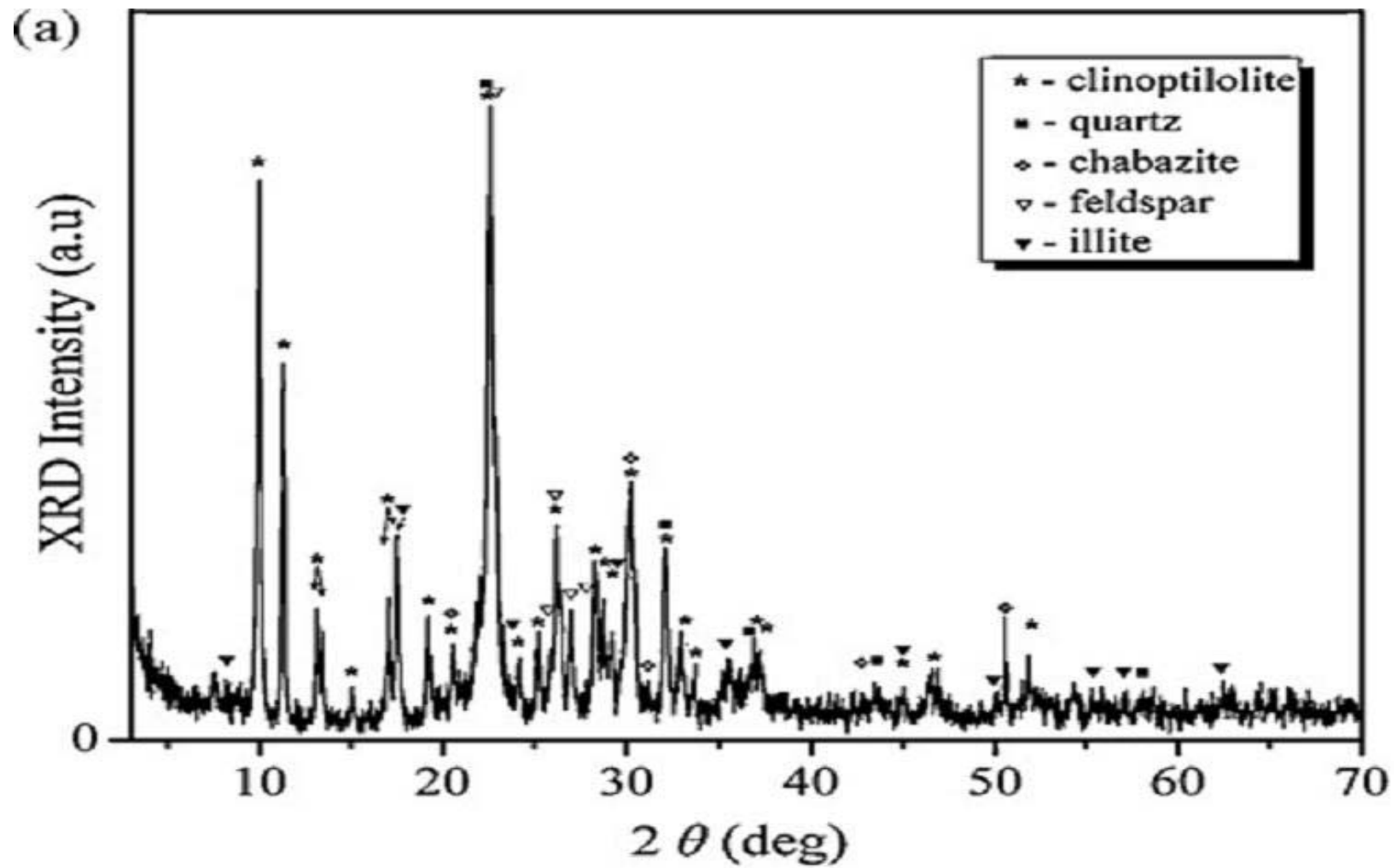
School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Zographos Campus,
GR-15782 Athens, Greece

E-mail: harjo@chemeng.ntua.gr

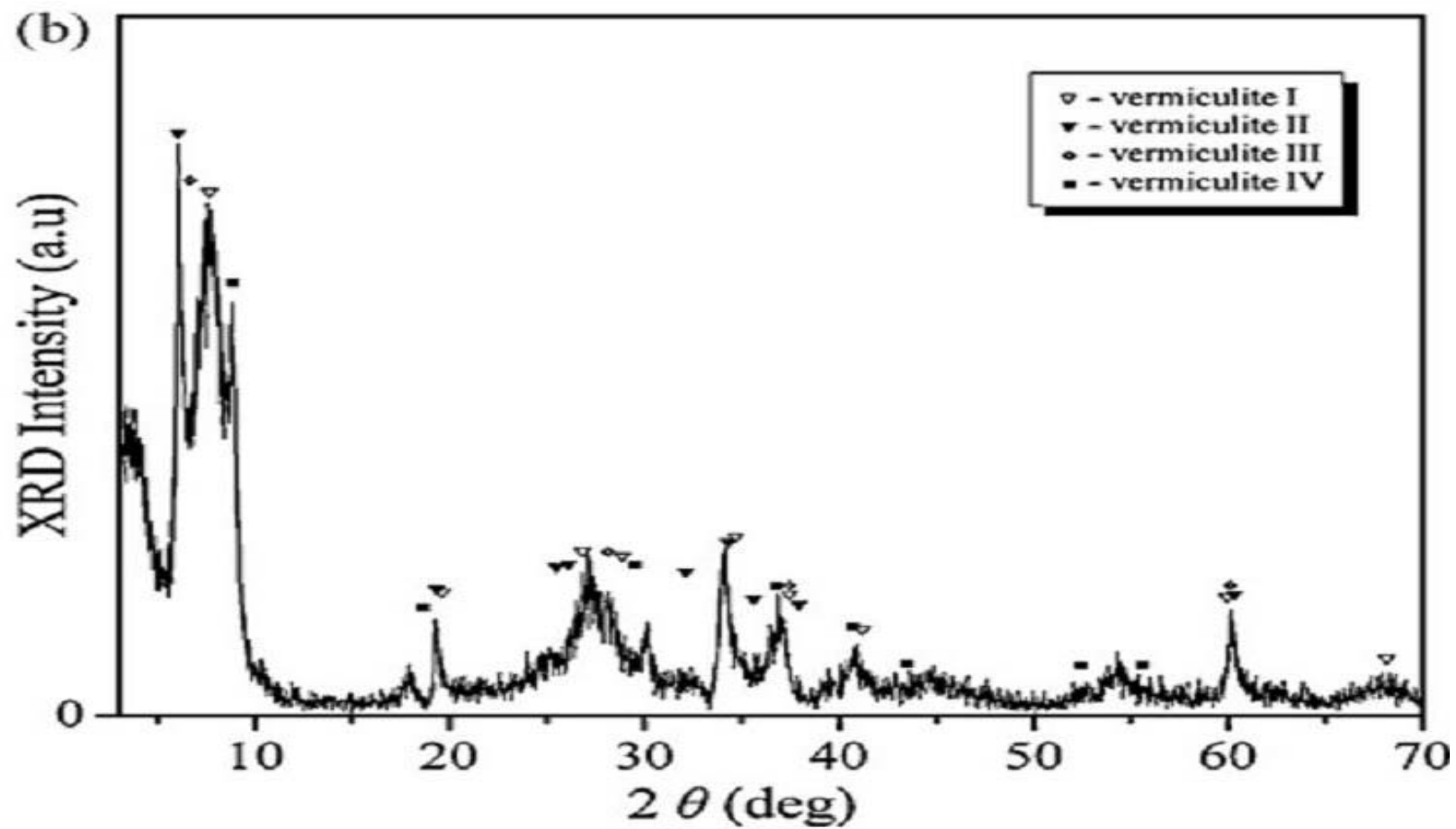
Hexavalent chromium Cr(VI) is a high priority polluting agent well-known for its toxic and carcinogenic effects. Its presence in surface and underground waters is mainly due to industrial processes, such as steel production, electroplating, leather tanning, paint manufacturing, etc. Cr(VI) can exist in the aquatic environment as H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, depending on Cr(VI) concentration and pH. During the last two decades there has been great interest in the removal of Cr(VI) anions from aqueous solutions. Adsorption of Cr(VI) using low cost materials has received special attention. The removal of Cr(VI) using various minerals such as zeolites and clay minerals which are low-cost materials with significant cation exchange capacities has been widely investigated. Cr(VI) adsorption on these materials is feasible after pretreatment modifying the negatively charged surface of the minerals. In this work, the removal of Cr(VI) from aqueous solutions was investigated using such minerals (zeolite, exfoliated vermiculite and perlite) after modification by Pb cations. In particular, these minerals were modified in their Pb-exchanged forms by agitating the minerals with lead nitrate solution (0.1 N) for 24 hours at room temperature. The parameters investigated in the modification process were the pH range (2-9), the mineral dosage (10-100 g L⁻¹) and the mineral-Pb contact time. The Pb-modified minerals were then used to investigate their capacity of chromate anion adsorption from aqueous solutions. The parameters under investigation in the chromium removal stage were the mineral dosage (10-50 g L⁻¹), the modified mineral-Cr(VI) contact time, the chromium initial concentration (50-500 mg L⁻¹) and the system equilibrium time. XRF and SEM-EDX analysis were conducted to study the natural and modified minerals. The results obtained confirm the assumption that modified minerals remove Cr(VI) via precipitation of low solubility lead chromate. Kinetic studies of the modification process conducted selectively for zeolite and vermiculite showed a rapid adsorption of Pb²⁺ during the first 25 minutes. Also, the Elovich model fitted excellent to the experimental data ($R^2 = 0.98-0.99$). The Pb-exchanged forms of zeolite and vermiculite showed higher ability to remove hexavalent chromium from aqueous solutions than perlite and their maximum adsorption capacity followed the order: vermiculite (23 mg g⁻¹) > zeolite (19 mg g⁻¹). It was found that 10 g L⁻¹ for each modified mineral in solutions with chromium concentration of 100 mg/L at pH=4, resulted in 86% removal of Cr(VI) for zeolite and vermiculite, and 61% for perlite. Kinetics study revealed a rapid adsorption of the metal during the initial stages ($t=0-15\text{min}$), due to the high availability of adsorption sites and the Elovich model fitted well to the experimental data. The isotherm examination showed that the experimental data fitted to the Langmuir model better than the Freundlich equation. Furthermore, zeolite and vermiculite showed a low-level chromate desorption in deionized water.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

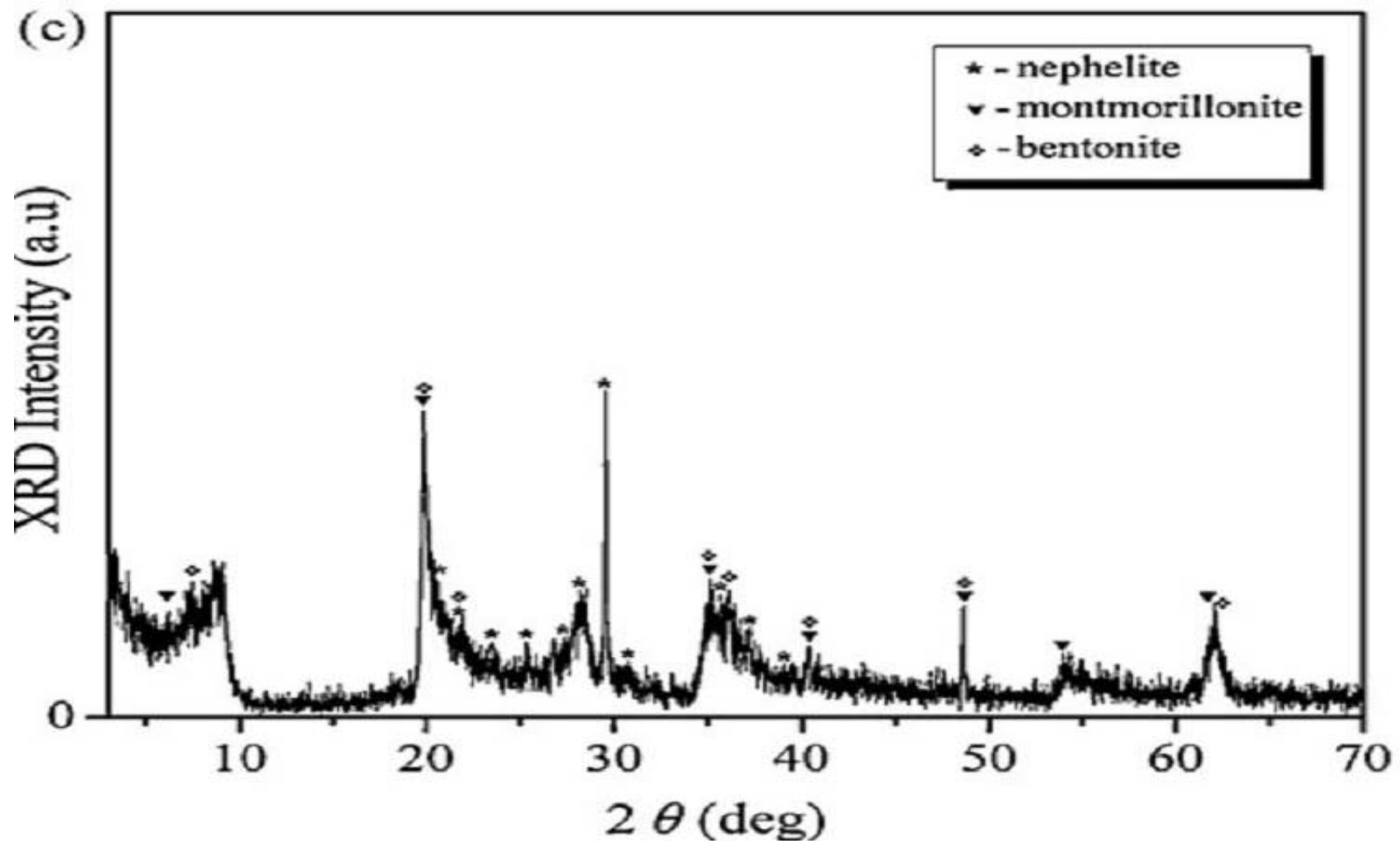
(Διάγραμμα XRD φυσικών ορυκτών)



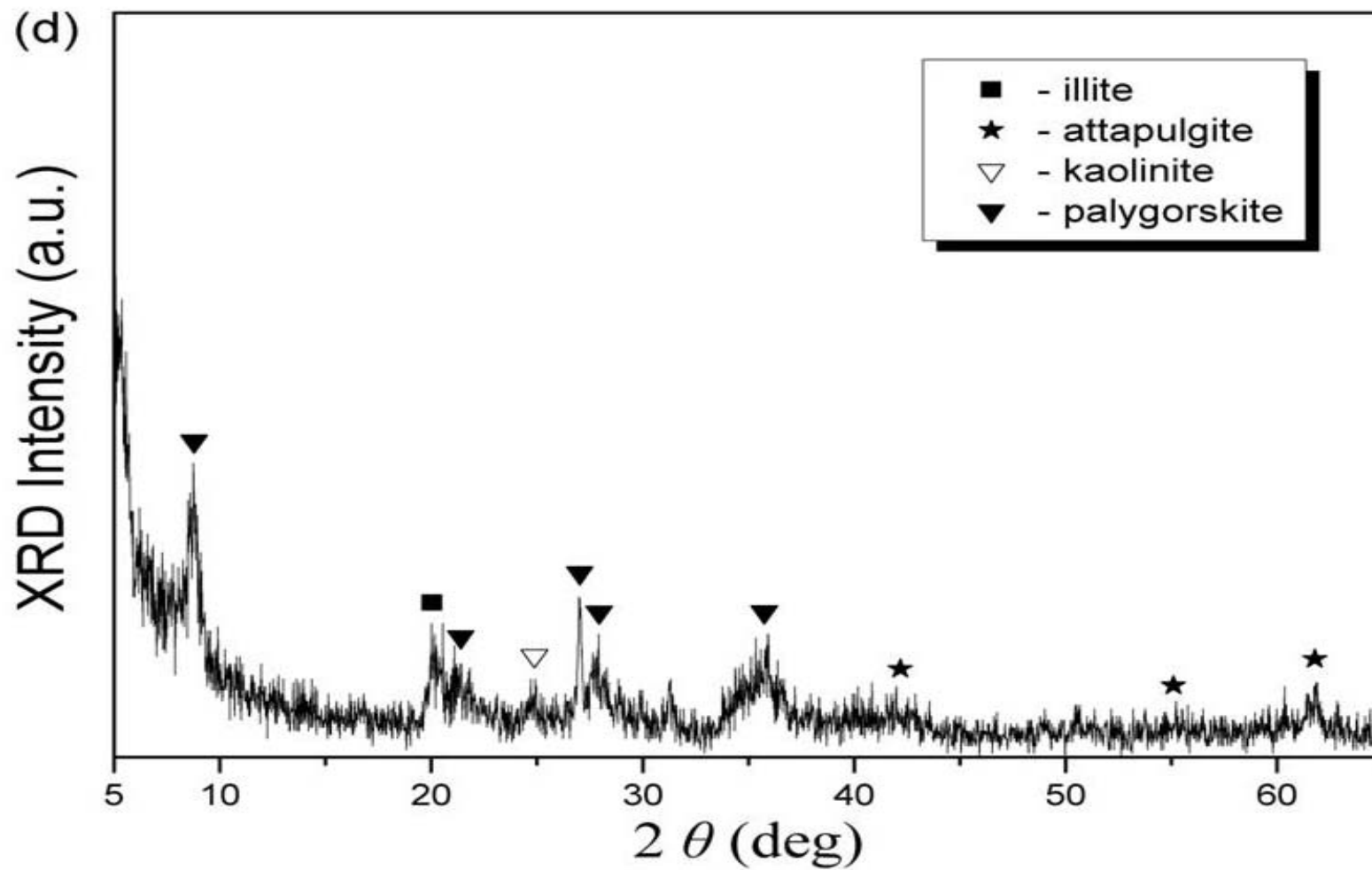
a) Ζεόλιθος (Zeolite)



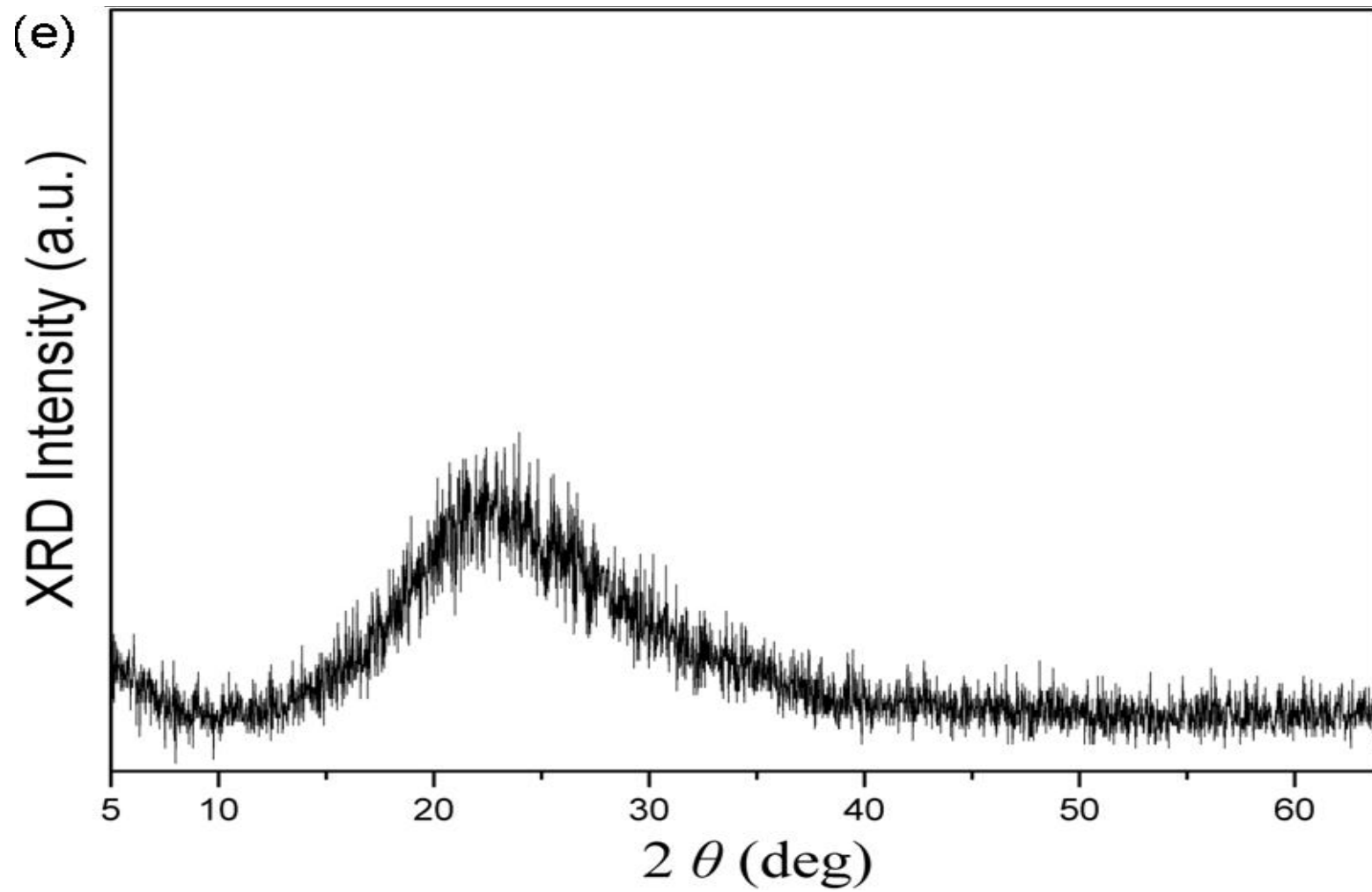
b) Βερμικουλίτης (Vermiculite)



c) Μπεντονίτης (Bentonite)



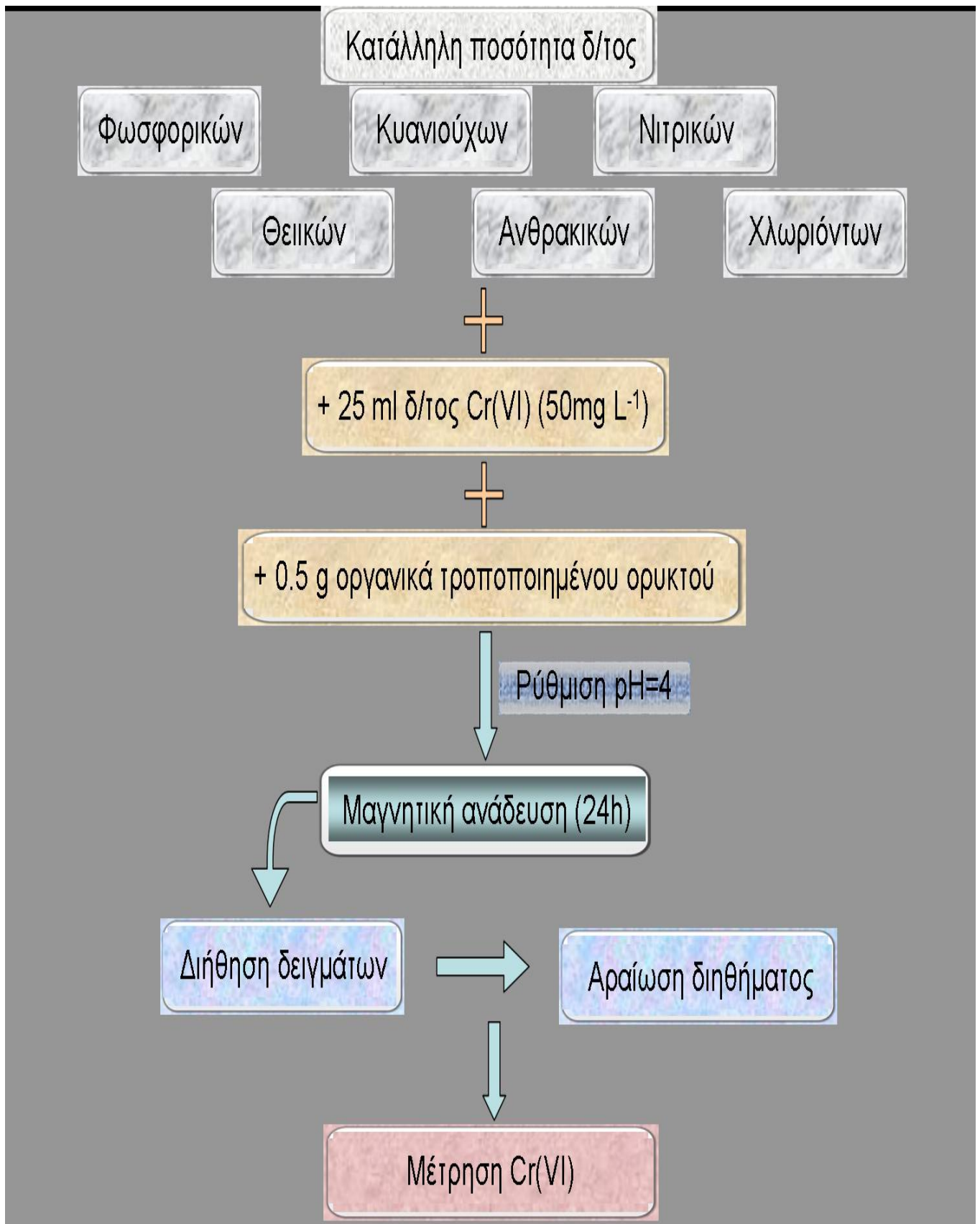
d) Ατταπουλγίτης (Attapulgite)



e) Περλίτης (Perlite)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

(Διάγραμμα ροής της μελέτης δέσμευσης Cr⁶⁺ με χρήση οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων)



ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ : ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΘΑΝΟΣ του ΓΕΩΡΓΙΟΥ
ΕΤΟΣ ΚΑΙ ΤΟΠΟΣ ΓΕΝΝΗΣΗΣ : 1983 – ΑΘΗΝΑ
ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΚΑΤΟΙΚΙΑΣ : Δεξαμενής 57^Α – Μεταμόρφωση – Τ.Κ. 14452
Τηλ. (Fax) : 210-2818230
Κινητό : 6938865798
e-mail : athanosemp@yahoo.gr

i. ΣΠΟΥΔΕΣ

- Δίπλωμα Χημικού Μηχανικού, ΕΜΠ, Ιούνιος 2007 (μέλος ΤΕΕ υπ' αριθμ.113846, ασφαλισμένος στο ΤΣΜΕΔΕ από 22/11/2007 έως σήμερα)
- Διδάκτορας Ε.Μ.Π., Ιούνιος 2013, με θέμα διατριβής «Απομάκρυνση χρωμίου από υγρά απόβλητα» και επιβλέπουσα Αν. Καθηγήτρια την κα. Αικ. Χαραλάμπους.

ii. ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

- Αγγλικά (First Certificate in English, University of Cambridge, Ιούνιος 1999)

iii. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Τίτλος Εργασίας

«Ποσοτική και ποιοτική διερεύνηση της διαχείρισης της ύλης και των δημοτικών, οικιακών και γεωργικών αποβλήτων στα κράτη-μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης: Περίοδος 1975-2005»

iv. ΠΡΑΚΤΙΚΗ ΑΣΚΗΣΗ

Στο πλαίσιο της θεσμοθετημένης υποχρεωτικής πρακτικής άσκησης που εντάσσεται στο πρόγραμμα του 9^{ου} εξαμήνου σπουδών της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., εργάσθηκα στην τεχνική εταιρεία «Κ. Χρονόπουλος – Π. Χριστόπουλος ΟΕ» που ασχολείται με δημόσια και ιδιωτικά έργα.

v. ΓΝΩΣΕΙΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

- Βεβαίωση γνώσης Πληροφορικής και χειρισμού Ηλεκτρονικών Υπολογιστών από τη σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.
- Βεβαίωση σπουδών Εισαγωγής στους Η/Υ, Ms Dos, Windows, Word, Excel, Access, Power Point και Internet-Outlook από το διεθνές δίκτυο σπουδών ΑΧΟΝ.

vi. ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΣΕΜΙΝΑΡΙΩΝ-ΣΥΝΕΔΡΙΩΝ

- Πιστοποιητικό παρακολούθησης προγράμματος σπουδών της TUV HELLAS, εγκεκριμένου από το 'Institute of Environmental Management & Assessment', με τίτλο ADVANCED EMS AUDITOR (ISO 14001:2004).
- Πιστοποιητικό παρακολούθησης σεμιναρίου από την εταιρεία MERCK, με τίτλο 'Modern Photometric Analysis'.
- Βεβαίωση παρακολούθησης συνεδρίου του Ε.Μ.Π., με θέμα «Βιώσιμη Κατασκευή στην Ελλάδα και Κύπρο»

vii. ΕΠΙΚΟΥΡΙΚΟ ΔΙΔΑΚΤΙΚΟ ΕΡΓΟ

- Συμμετοχή με αμοιβή στη διδασκαλία των εργαστηρίων του μαθήματος Γενικής Χημείας του Τομέα Ι της Σχολής των Χημικών Μηχανικών κατά τα έτη 2008-2009, 2009-2010 και 2010-2011.

viii. ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ – ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ

- **Συμμετοχή με αμοιβή** στο ερευνητικό πρόγραμμα «Αρχιμήδης» με τίτλο: «Οικονομοτεχνική ανάλυση προσδιορισμού των παραγόντων οικολογικής συμπεριφοράς του κτιρίου σε φυσικό και αστικό περιβάλλον». Το εγκριθέν ανταγωνιστικό πρόγραμμα με τη συνεργασία Τμημάτων Ανώτατων Εκπαιδευτικών Ιδρυμάτων εντάσσεται στην κατηγορία πράξεων 2.6.1. ίδ. «Ενίσχυση Ερευνητικών ομάδων σε θέματα περιβάλλοντος και οικολογίας» στα πλαίσια του ΕΠΕΑΕΚ ΙΙ. **Η διάρκεια του έργου και η συμμετοχή μου σε αυτό ήταν από 1.9.2003 έως 31.8.2006.**

(Σύμβαση έργου υπ' αριθ. πρωτ. 708/21.4.05)

- **Συμμετοχή με αμοιβή** στο ερευνητικό έργο «Αρχιμήδης» με τίτλο: «Μοντελοποίηση ηλιακής καμινάδας». Το εγκριθέν ανταγωνιστικό πρόγραμμα με τη συνεργασία Τμημάτων Ανώτατων Εκπαιδευτικών Ιδρυμάτων εντάσσεται στην κατηγορία πράξεων: «Ενίσχυσης ερευνητικών Ομάδων σε θέματα ενέργειας και περιβάλλοντος» στο πλαίσιο του ΕΠΕΑΕΚ ΙΙ. **Η διάρκεια του έργου και η συμμετοχή μου σε αυτό ήταν από 1.9.2003 έως 31.8.2006.**

(Σύμβαση έργου υπ' αριθ. πρωτ. 789/12.5.05)

- **Συμμετοχή με αμοιβή** στην ομάδα μελέτης του προγράμματος ενεργειακής αποτύπωσης και προμελέτης περιβαλλοντικών επιπτώσεων στην περιοχή Μούδρου – Γεροσκήπου – Πάφου. Η συμμετοχή μου στο έργο συμφωνήθηκε μεταξύ εμού και της εταιρείας Μιχάλης Βραχόπουλος λιμιτεδ που εδρεύει στην Πάφο, οδός Αλεξάνδρου Παπάγου αρ.99. **Η διάρκεια του έργου σύμφωνα με την υπογραφείσα σύμβαση παροχής έργου ήταν από 1.1.2009 έως 31.12.2009.**

ix. ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ – ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

1. Thanos, G., Vrachopoulos, M.Gr., Kakouris, A.P., Koukou, M.K., Thanos, A., A Decision support system for the Ecological selection of a Facility location: A multi-Criteria Approach, 18th International Conference organized by Information Resources Management Association (IRMA), Vancouver, Canada, 19-23 May, 2007, pp. 655.
2. Thanos, G.A., Vrachopoulos, M.Gr., Koukou, M.K., Kakouris, A.P., Koulis, A., Thanos, A., Residence site selection in urban and rural areas in Greece: A multiple-criteria decision analysis approach, IJAMS 4(1) (2012) 36-51.
3. Thanos, A.G., Katsou, E., Malamis, S., Psarras, K., Pavlatou, E.A., Haralambous, K.J., Hexavalent chromium removal from aqueous solutions using organically modified natural minerals, IWA Regional Conference on Wastewater Purification & Reuse, Crete, Greece, 28-30 March, 2012, pp. 86.

4. Thanos, A.G., Katsou, E., Malamis, S., Psarras, K., Pavlatou, E.A., Haralambous, K.J., Evaluation of modified mineral performance for chromate sorption from aqueous solutions, Chem. Eng. J. 211 (2012) 77-78.
5. Thanos, A.G., Paschalakis, P., Hatziantoniou, K., Pavlatou E.A., K.J. Haralambous, Chromium (VI) removal from aqueous solutions by Pb-exchanged forms of natural aluminosilicate minerals, 8th International Conference on Instrumental Methods of Analysis (IMA) Modern Trends and Applications, Thessaloniki, Greece, 15-19 September, 2013, poster, *accepted*.

x. ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΚΑΙ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΑ

Η περιοχή των ερευνητικών, επιστημονικών και τεχνικών μου ενδιαφερόντων αναφέρεται στη διερεύνηση, ανάπτυξη και εφαρμογή μεθόδων, τεχνικών και τεχνολογιών σχετικά με τη διαχείριση αποβλήτων, με κύριο σκοπό τη συμβολή στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και καταστροφών της αλόγιστης παραγωγής και διάθεσης αυτών στο πλαίσιο των κοινοτικών εγκυκλίων και οδηγιών.

Αθήνα, 26.06.2013

Αθανάσιος Γ. Θάνος

Βιβλιογραφία

1. Jacobs, J.A., Testa, S.M, Overview of Chromium (VI) in the Environment. Background and History, In: Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian, C.P., Chromium (VI) Handbook, CRC Press, Ch. 1, 2005.
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&snid=5B524%5D=806&language=el-GR>
3. Δρακόπουλος, Β., Διερεύνηση των τεχνικών απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από τα υδατικά διαλύματα, Διπλωματική Εργασία Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2012.
4. Motzer, W.E., Chemistry, Geochemistry, and Geology of Chromium and Chromium Compounds, In Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian, C.P., Chromium(VI) Handbook, CRC Press. Ch. 2, 2005.
5. Θωμαΐδης, Ν., Βαλαβανίδης, Θ., Ευσταθίου Κ., 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., Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, Environ. Pollut. 107(3) (2000) 263-283.
7. Χατζηγιάννου, Θ.Π., Ποιοτική ανάλυση και Χημική Ισορροπία, Αθήνα, 1972.
8. Richard, F.C., Bourg, A.C.M., Aqueous geochemistry of chromium: A review, Water Res. 25(7) (1991) 807-816.
9. Brandhuber, P., Frey, M., McGuire, M., Chao, P., Seidel, C., Amy, G., Yoon, J., McNeill, L., Banerjee, K., in: A.R. Foundation (Ed.), Low-Level Hexavalent Chromium Treatment Options: Bench-Scale Evaluation, Awwa Research Foundation, London, UK, 2004.
10. Saleh, F.Y., Parkerton, T.F., Lewis, R.V., Huang, J.H., Dickson, K.L., Kinetics of chromium transformations in the environment, Sci. Total Environ. 86(1-2) (1989) 25-41.
11. Sass, B.M., Rai, D., Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solutions, Inorg. Chem. 26(14) (1987) 2228-2232.
12. Edmond Eary, L., Rai, D., Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide, Environ. Sci. Technol. 21(12) (1987) 1187-1193.
13. Johnson, C.A., Xyla, A.G., The oxidation of chromium(III) to chromium(VI) on the surface of manganite (γ -MnOOH), Geochim. Cosmochim. Acta 55(10) (1991) 2861-2866.
14. Dionex, Determination of Cr(VI) in water, wastewater and solid waste extracts, Technical Note 26 LPN 34398-011M7/96, Dionex Corporation, 1996. Retrieved from http://www.dionex.com/en-us/webdocs/4428-TN26_LPN034398-02.pdf
15. Mohan, D., Pittman Jr., C.U., Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, J. Hazard. Mater. 137(2) (2006) 762-811.
16. Oze, C., Bird, D.K., Fendorf, S., Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater, Proc. Natl. Acad. Sci. USA (PNAS) 104(16) (2007) 6544-6549.
17. Stanin, F.T., The transport and Fate of Chromium (VI) in the Environment, In Guerin, J., Jacobs, J.A., Avakian, C.P., Chromium (VI) Handbook CRC Press. Ch. 5, 2005.
18. Gonzalez, A.R., Ndung'u, K., Flegal, A.R., Natural occurrence of hexavalent chromium in the Aromas Red Sands aquifer, California, Environ. Sci. Technol. 39(15) (2005) 5505-5511.
19. Nriagu, J.O., Nieboer, E., Chromium in Natural and Human Environments. Wiley Interscience, New York, 1988.

20. Kieber, R.J., Helz, G.R., Indirect photoreduction of aqueous chromium(VI), *Environ. Sci. Technol.* 26(2) (1992) 307-312.
21. Kaczynski, S.E., Kieber, R.J., Hydrophobic C18 bound organic complexes of chromium and their potential impact on the geochemistry of chromium in natural waters, *Environ. Sci. Technol.* 28(5) (1994) 799-804.
22. Bartlett, R.J., Chromium cycling in soils and water: Links, gaps, and methods, *Environ. Health Perspect.* 92 (1991) 17-24.
23. Stein, K., Schwedt, G., Speciation of chromium in the waste water from a tannery, *Fresenius J. Anal. Chem.* 350(1-2) (1994) 38-43.
24. Ritchie, G.S.P., Sposito, G., 1995. Speciation in soil. In: Ure, A.M., Davidson, C.M., (Eds.), *Chemical Speciation in the Environment*. Blackie Academic and Professional, Glasgow, pp. 201-233.
25. James, B.R., The challenge of remediating chromium-contaminated soil: The complex chemistry of chromium compounds presents unique measurement and regulatory challenges, *Environ. Sci. Technol.* 30(6) (1996) 248A-251A.
26. Makino, T., Kamewada, K., Hatta, T., Takahashi, Y., Sakurai, Y., Determination of optimal chromium oxidation conditions and evaluation of soil oxidative activity in soils, *J. Geochem. Explor.* 64 (1-3 -3 pt 1) (1998) 435-441.
27. James, B.R., Bartlett, R.J., 1988. Mobility and bioavailability of chromium in soil. In: Nriagu, J.O., Nieboer, E. (Eds.), *Chromium in Natural and Human Environments*. Wiley Interscience, New York, pp. 265-305.
28. Seigneur, C., Constantinou, E., Chemical kinetic mechanism for atmospheric chromium, *Environ. Sci. Technol.* 29(1) (1995) 222-231.
29. Friess, S.L., Carcinogenic risk assessment criteria associated with inhalation of airborne particulates containing chromium (VI/III), *Sci. Total Environ.* 86(1-2) (1989) 109-112.
30. Förstner, U., Land contamination by metals: global scope and magnitude of problem. In: Allen, H.E., Huang, C.P., Bailey, G.W., Bowers, A.R. (Eds.), *Metal Speciation and Contamination of Soil*, Lewis Publishers, Ann Arbor, pp. 1-24, 1995.
31. Spokes, L.J., Jickells, T.D., Speciation of metals in the atmosphere. In: Ure, A.M., Davidson, C.M. (Eds.), *Chemical Speciation in the Environment*. Blackie Academic and Professional, Glasgow, pp. 137-168, 1995.
32. Achterberg, E.P., Van Den Berg, C.M.G., Boussemart, M., Davison, W., Speciation and cycling of trace metals in Esthwaite Water: A productive English lake with seasonal deep-water anoxia, *Geochim. Cosmochim. Acta* 61(24) (1997) 5233-5253.
33. Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V., Sources, transport and transportation of metals in the environment. In: *Handbook on the Toxicology of Metals*. Elsevier Science, New York, pp. 68-84, 1986.
34. Τμήμα Γεωλογίας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Σχολή Θετικών Επιστημών. Retrieved from http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf_theory/chrom.pdf
35. Papp, J.F., USGS Minerals Yearbook: Chromium, U.S. Department of Interior. Retrieved from <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/chromium/myb1-2009-chrom.pdf>
36. Xia, L., McCreery, R.L., Chemistry of a chromate conversion coating on aluminum alloy AA2024-T3 probed by vibrational spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 145(9) (1998) 3083-3089.
37. Xia, L., Akiyama, E., Frankel, G., McCreery, R., Storage and release of soluble hexavalent chromium from chromate conversion coatings. Equilibrium aspects of CrVI concentration, *J. Electrochem. Soc.* 147 (7) (2000) 2556-2562.

38. Costa, M., Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans, *Crit. Rev. Toxicol.* 27(5) (1997) 431-442.
39. ATSDR, Toxicological Profile for Chromium (Final Report). Atlanta, GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2000.
40. HSDB, Hazardous Substances Data Bank. National Library of Medicine, 2009. Retrieved from <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>
41. National Toxicology Program / Chromium Hexavalent Compounds, Report on Carcinogens, Twelveth Edition, 2011.
42. Ένωση Ελλήνων Χημικών, Επιστημονικό Τμήμα Περιβάλλοντος, Υγείας και Ασφαλείας της Εργασίας, Θέσεις για την επικινδυνότητα παρουσίας Cr (VI) στα υπόγεια νερά, 2007. Ανακτώμενο από <http://asopossos.files.wordpress.com/2007/12/enosiellinonximikon-chromiuminfo27112007.pdf>
43. Brand, R., Pulles, T., Gijlswijk R., Fribourg-Blanc, B., Courbet, C., EPER Review Report, 2004. Retrieved from <http://www.env-edu.gr/Documents/EPER.pdf>
44. Γιδάρκος, Ε., Επικίνδυνα Απόβλητα, Θεσσαλονίκη, Εκδ. Ζυγός, 2006.
45. Misaelides, P., Zamboulis, D., Sarridis, Pr., Warchoł, J., Godelitsas, A., Chromium (VI) uptake by polyhexamethylene-guanidine-modified natural zeolitic materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 108 (2008) 162-167.
46. Namasivayam, C., Sureshkumar, M.V., Removal of chromium(VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent, *Bioresour. Technol.* 99(7) (2008) 2218-2225.
47. Toxicological Review of Hexavalent Chromium, U.S. Environmental Protection Agency, National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC, 1998.
48. Guertin, J., Toxicity and Health Effects of Chromium (All oxidation States), In Guertin, J, Jacobs J.A., Avakian, C.P., Chromium (VI) Handbook, CRC, Press. Ch.6, 2005.
49. Sarkar, B., Xi, Y., Megharaj, M., Krishnamurti, G.S.R., Rajarathnam, D., Naidu, R., Remediation of hexavalent chromium through adsorption by bentonite based Arquad® 2HT-75 organoclays, *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 87-97.
50. Ghiaci, M., Kia, R., Abbaspur, A., Seyedeyn-Azad, F., Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve, *Sep. Purif. Technol.* 40 (2004) 285-295.
51. Sumathi, K.M.S., Mahimairaja, S., Naidu, R., Use of low-cost biological wastes and vermiculite for removal of chromium from tannery effluent, *Bioresour. Technol.* 96(3) (2005) 309-316.
52. Gheju, M., Hexavalent chromium reduction with zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems, *Water Air Soil Pollut.* 222(1-4) (2011) 103-148.
53. Stearns, D.M., Kennedy, L.J., Courtney, K.D., Giangrande, P.H., Phieffer, L.S., Wetterhahn, K.E., Reduction of chromium (VI) by ascorbate leads to chromium-DNA binding and DNA strand breaks in vitro, *Biochemistry* 34 (1995) 910-919.
54. Borthiry, G.R., Antholine, W.E., Kalyanaraman, B., Myers, J.M., Myers, C.R., Reduction of hexavalent chromium by human cytochrome b5: Generation of hydroxyl radical and superoxide, *Free Radical Biol. Med.* 42(6) (2007) 738-755.
55. Cheung, K.H., Gu, J.-D., Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: A review, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 59(1) (2007) 8-15.
56. Costa, M., Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 188(1) (2003) 1-5.
57. Noroozifar, M., Khorasani-Motlagh, M., Gorgij, M.N., Naderpour, H.R., 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.

58. Aceves, M.B., Velásquez, R.O., Vázquez, R.R., Effects of Cr 3+, Cr 6+ and tannery sludge on C and N mineralization and microbial activity in semi-arid soils, *J. Hazard. Mater.* 143 (1-2) (2007) 522-531.
59. Ganesh, K.S., Baskaran, L., Rajasekaran, S., Sumathi, K., Chidambaram, A.L.A., Sundaramoorthy, P., Chromium stress induced alterations in biochemical and enzyme metabolism in aquatic and terrestrial plants, *Colloids Surf., B* 63 (2) (2008) 159-163.
60. Mishra, A.K., Mohanty, B., Acute toxicity impacts of hexavalent chromium on behavior and histopathology of gill, kidney and liver of the freshwater fish, *Channa punctatus* (Bloch), *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 26(2) (2008) 136-141.
61. Nudler, S.I., Quinteros, F.A., Miler, E.A., Cabilla, J.P., Ronchetti, S.A., Duvilanski, B.H., Chromium VI administration induces oxidative stress in hypothalamus and anterior pituitary gland from male rats, *Toxicol. Lett.* 185(3) (2009) 187-192.
62. Velma, V., Tchounwou, P.B., Chromium-induced biochemical, genotoxic and histopathologic effects in liver and kidney of goldfish, *carassius auratus*, *Mutat. Res.-Genet. Tox.* 698 (1-2) (2010) 43-51.
63. Wise, S.S., Shaffiey, F., LaCerte, C., Goertz, C.E.C., Dunn, J.L., Gulland, F.M.D., Aboueissa, A.-M., Zheng, T., Wise, Sr.J.P., Particulate and soluble hexavalent chromium are cytotoxic and genotoxic to Steller sea lion lung cells, *Aquat. Toxicol.* 91(4) (2009) 329-335.
64. Yao, J., Tian, L., Wang, Y., Djah, A., Wang, F., Chen, H., Su, C., Zhuang, R., Zhou, Y., Choi, M.M.F., Bramanti, E., Microcalorimetric study the toxic effect of hexavalent chromium on microbial activity of Wuhan brown sandy soil: An in vitro approach, *Ecotox. Environ. Safe* 69(2) (2008) 289-295.
65. Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., Adsorption of chromium(VI) from water by clays, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 7232-7240.
66. Bagchi, D., Stohs, S.J., Downs, B.W., Bagchi, M., Preuss, H.G., Cytotoxicity and oxidative mechanisms of different forms of chromium, *Toxicology* 180(1) (2002) 5-22.
67. Anderson, R.A., Essentiality of chromium in humans, *Sci. Total Environ.* 86(1-2) (1989) 75-81.
68. Anderson, E.A., Chromium as an essential nutrient for humans, *Regul. Toxicol. Pharm.* 26(1 II) (1997) S35-S41.
69. Anderson, R.A., Chromium, glucose intolerance and diabetes, *J. Am. Coll. Nutr.* 17(6) (1998) 548-555.
70. Pechova, A., Pavlata, L., Chromium as an essential nutrient: A review, *Vet. Med.* 52(1) (2007) 1-18.
71. Jana, M., Rajaram, A., Rajaram, R., Chromium picolinate induced apoptosis of lymphocytes and the signaling mechanisms thereof, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 237(3) (2009) 331-344.
72. NRC, Recommended dietary allowances, National Research Council (10th ed.). Washington: National Academy of Sciences, 1989.
73. Lushchak, O.V., Kubrak, O.I., Torous, I.M., Nazarchuk, T.Yu., Storey, K.B., Lushchak, V.I., Trivalent chromium induces oxidative stress in goldfish brain, *Chemosphere* 75(1) (2009) 56-62.
74. Vignati, D.A., Dominik, J., Beye, M.L., Pettine, M., Ferrari, B.J., Chromium(VI) is more toxic than chromium(III) to freshwater algae: a paradigm to revise?, *Ecotox. Environ. Safety* 73(5) (2010) 743-749.
75. Majdan, M., Maryuk, O., Pikus, S., Olszewska, E., Kwiatkowski, R., Skrzypek, H., 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.
76. WHO, Guidelines for drinking water quality, 3rd ed., vol 1. Recommendations. Geneva: World Health Organisation, 2004.

77. USDHHS, Notice of the first priority list of hazardous substances that will be the subject of toxicological profiles, in: USDHHS-USEPA, vol. 52, Federal Register, 1987, pp. 12866-12874.
78. Turyan, I., Mandler, D., Selective Determination of Cr(VI) by a Self-Assembled Monolayer-Based Electrode, *Anal. Chem.* 69(5) (1997) 894-897.
79. Επίσημη ιστοσελίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης <http://europa.eu>
80. Hayes, R.B., Review of occupational epidemiology of chromium chemicals and respiratory cancer, *Sci. Total Environ.* 71(3) (1988) 331-339.
81. Hawley, E.L., Deed, R.A., Kavanaugh, C., Jacobs, A., Treatment Technologies for Chromium (VI), In Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian, C.P., *Chromium(VI) Handbook*, CRC Press. Ch. 8, 2005.
82. Mohan, D., Pittman Jr., C.U., Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *J. Hazard. Mater.* 137(2) (2006) 762-811.
83. Roundhill, D.M., Koch, H.F., Methods and techniques for the selective extraction and recovery of oxoanions, *Chem. Soc. Rev.* 31(1) (2002) 60-67.
84. Barrera-Díaz, C.E., Lugo-Lugo, V., Bilyeu, B., A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction, *J. Hazard. Mater.* 223-224 (2012) 1-12.
85. Owlad, M., Aroua, M.K., Daud, W.A.W., Baroutian, S., Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: A review, *Water Air Soil Pollut.* 200(1-4) (2009) 59-77.
86. Monroe, J.S., Wicander, R., Hazlett, R., *Physical Geology: Exploring the Earth*, 6th Edition, Thomson Brooks/Cole, Belmont CA, USA, 2007.
87. Αλεξούδη-Λειβαδίτη, Α., *Στοιχεία Δυναμικής και Τεκτονικής Γεωλογίας*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα, 2008.
88. Κατερινόπουλος, Α., Μαγκανάς, Α., *Συστηματική Ορυκτολογία*, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα, Ελλάδα, 2003.
89. Στυλιανού, Μ., *Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών*, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2012.
90. Sopher, C.D., Baird, J.V., *Soils and Soil Management*, Reston, Prentice Hall, 1978.
91. Sharma, Y.C., Uma, Srivastava, V., Srivastava, J., Mahto, M., Reclamation of Cr(VI) rich water and wastewater by wollastonite, *Chem. Eng. J.* 127 (2007) 151-156.
92. Λοΐσου-Περράκη, Θ., *Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα, 2007.
93. Auerbach, S.M., Carrado, K.A., Dutta, P.K., *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, USA, 2003.
94. Κατερινόπουλος, Α., Σταματάκη, Μ., *Εφαρμοσμένη Πετρολογία: Βιομηχανικά Ορυκτά*, Εκδόσεις Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα, Ελλάδα, 2005.
95. Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N., Filizova, L.D., *Natural zeolites*, Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 1992.
96. Senderov, E.E., Kitharov, N.I., *Zeolites: their Synthesis and Conditions of Formation in Nature*, Nauka, Moskow, 1970.
97. Breck, D.W., *Zeolite molecular sieves: Structure, chemistry and use*, Wiley and Sons, London, 1974.
98. Smith, J.V., Definition of a zeolite, *Zeolites* 4(4) (1984) 309-310.
99. Flanigen E.M., *Molecular sieves zeolite technology - the first twenty-five years*, *Pure Appl.Chem.* 52 (1980) 2191-2211.
100. Virta, R.L., *Zeolites*, U.S. Geological Survey-Minerals Information, 1997.
101. Φιλίππιδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεόλιθων στην ανάπλαση λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου

- Πολεμαΐδας-Αμυνταίου, 1^ο Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλογίας και Γεωχημείας, Ε.Γ.Ε., 12-13 Φεβρουαρίου 2000, Κοζάνη, σελ. 506-515.
102. Galarneau, A., Di Renzo, F., Fajula, F., Vedrine, J., Zeolites and mesoporous materials at the dawn of the 21st century: Preface, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135 (2001).
 103. Merkle, A.B., Slaughter, M., Determination and refinement of the structure of heulandite, *Am. Mineral.* 53 (1968) 1120-1138.
 104. Ιγγλεζάκης, Ι.Β., Σχεδιασμός κλινών ιοντοεναλλαγής με φυσικά ορυκτά ως πληρωτικό υλικό, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2002.
 105. 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.
 106. Weaver, C.E., *Developments in Sedimentology, Clays, Muds and Shales*, Elsevier, Atlanta, 1989.
 107. Argüelles, A., Leoni, M., Blanco, J.A., Marcos, C., Structure and microstructure of Mg-vermiculite, *Z. Kristallogr. Suppl.* 30 (2009) 429-434.
 108. Ayala, J., Vega, J.L., Alvarez, R., Loredó, J., Retention of heavy metal ions in bentonites from Grau Region (Northern Peru), *Environ. Geol.* 53 (2008) 1323-1330.
 109. Cornelius, S., Hurlbut, J.R., *Mineral*, 7th ed., John Wiley & Sons, Inc, London, 1963.
 110. Zhang, J.P., Chen, H., Wang, A.Q., Study on superabsorbent composite - VII. Effects of organification of attapulgite on swelling behaviors of poly(acrylic acid-co-acrylamide)/ sodium humate/organo-attapulgite composite, *Polym. Adv. Technol.* 17(5) (2006) 379-385.
 111. Galan, E., Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays, *Clay Miner.* 31(4) (1996) 443-453.
 112. Zotiadis, V., Argyraki, A., Theologou, E., Pilot-Scale Application of Attapulgitic Clay for Stabilization of Toxic Elements in Contaminated Soil, *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 138(5) (2012) 633-637.
 113. Τσιραμπίδης, Α., «Πετρολογία Ιζηματογενών Πετρωμάτων», Υπέρ Δημοσιευμάτων Α.Π.Θ, 2006.
 114. Diaz, M., Cambier, P., Brendlé, J., Prost, R., Functionalized clay heterostructures for reducing cadmium and lead uptake by plants in contaminated soils, *Appl. Clay Sci.* 37(1-2) (2007) 12-22.
 115. Álvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils, *Environ. Pollut.* 125(3) (2003) 337-344.
 116. El-mofty, S.E., Ashour, F.H., El-Shall, H., Adsorption Mechanism of Toxic Metal Ions by Clay (Attapulgite), 12th International Water Technology Conference, IWTC12 2008, Alexandria, Egypt, 2008, pp. 403-414.
 117. Veli, S., Alyüz, B., Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay, *J. Hazard. Mater.* 149(1) (2007) 226-233.
 118. Ye, H., Chen, F., Sheng, Y., Sheng, G., Fu, J., Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites, *Sep. Purif. Technol.* 50(3) (2006) 283-290.
 119. Potgieter, J.H., Potgieter-Vermaak, S.S., Kalibantonga, P.D., *Miner. Eng.* 19(5) (2006) 463-470.
 120. Shirvani, M., Kalbasi, M., Shariatmadari, H., Nourbakhsh, F., Najafi, B., Sorption-desorption of cadmium in aqueous palygorskite,

- sepiolite, and calcite suspensions: Isotherm hysteresis, *Chemosphere* 65(11) (2006) 2178-2184.
121. Λαμπροπούλου Δ., Λασπάκη Σ., Αργιλικά ορυκτά και πετρώματα, Διπλωματική Εργασία ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας, 2008.
 122. Φιλλιπίδης Α., Μέλφος Β., Γεωχημεία, Εκδόσεις Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, 2012.
 123. Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *J. Colloid Interface Sci.* 280 (2004) 309-314.
 124. Campos, V., Morais, L.C., Buchler, P.M., Removal of chromate from aqueous solution using treated natural zeolite, *Environ. Geol.* 52 (2007) 1521-1525.
 125. Yusof, A.M., Malek, N.A., Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMAmodified zeolite Y, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1019-1024.
 126. Katsou, E., Malamis, S., Haralambous, K., Pre-treatment of industrial wastewater polluted with lead using adsorbents and ultrafiltration or microfiltration membranes, *Water Environ. Res.* 83 (2011b) 298-312.
 127. Malamis, S., Katsou, E., Chazilias, D., Loizidou, M., Investigation of Cr(III) removal from wastewater with the use of MBR combined with low-cost additives, *J. Membr. Sci.* 333 (2009a) 12-19.
 128. Faghihian, H., Bowman, R.S., Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations, *Water Res.* 39 (2005) 1099-1104.
 129. Leyva-Ramos, R., Jacobo-Azuara, A., Diaz-Flores, P.E., Guerrero-Coronado, R.M., Mendoza-Barron, J., Berber-Mendoza, M.S., Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite, *Colloids Surf. A* 330(1) (2008) 35-41.
 130. Haggerty, G.M., Bowman, R.S., Sorption of Chromate and Other Inorganic Anions by Organo-Zeolite, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 452-458.
 131. Majdan, M., Pikus, S., Rzaczyńska, Z., Iwan, M., Maryuk, O., Kwiatkowski, R., Skrzypek, H., Characteristics of chabazite modified by hexadecyltrimethylammonium bromide and of its affinity toward chromates, *J. Mol. Struct.* 791 (2006) 53-60.
 132. Warchoł, J., Misaelides, P., Petrus, R., Zamboulis, D., Preparation and application of organomodified zeolitic material in the removal of chromates and iodides, *J. Hazard. Mater.* B137 (2006) 1410-1416.
 133. Wingenfelder, U., Furrer, G., Schulin, R., Sorption of antimonate by HDTMA-modified zeolite, *Microporous Mesoporous Mater.* 95 (2006) 265-271.
 134. Chutia, P., Kato, S., Kojima, T., Satokawa, S., Adsorption of As(V) on surfactant-modified natural zeolites, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 204-211.
 135. Mendoza-Barrón, J., Jacobo-Azuara, A., Leyva-Ramos, R., Berber-Mendoza, M.S., Guerrero-Coronado, R.M., Fuentes-Rubio, L., Martínez-Rosales, J.M., Adsorption of arsenic (V) from a water solution onto a surfactant-modified zeolite, *Adsorption* 17 (3) (2011) 489-496.
 136. Chmielewská, E., Jesenák, K., Gáplovská, K., Arsenate and chromate removal with cationic surfactant-loaded and cation-exchanged clinoptilolite-rich tuff vs montmorillonite, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 68(4) (2003) 823-836.
 137. Campos, V., Buchler, P.M., Anionic sorption onto modified natural zeolites using chemical activation, *Environ. Geol.* 52(6) (2007) 1187-1192.
 138. Misaelides, P., Nikashina, V.A., Godelitsas, A., Gembitskii, P.A., Kats, E.M., Sorption of As(V)-anions from aqueous solutions by organo-modified natural zeolitic materials, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 227(1-2) (1998) 183-186.

139. Bowman, R.S., Haggerty, G.M., Huddleston, R.G., Neel, D., Flynn, M.M., Surfactant-enhanced subsurface remediation, American Chemical Society, ACS Symposium Series 594 (1995) 54-64, Washington, DC.
140. Li, Z., Anghel, I., Bowman, R.S., Sorption of oxyanions by surfactant-modified zeolite, *J. Dispersion Sci. Technol.* 19 (1998a) 843-857.
141. Li, Z., Willms, C.A., Kniola, K., Removal of anionic contaminants using surfactant-modified palygorskite and sepiotite, *Clay Clay Miner.* 51(4) (2003) 445-451.
142. Lin, J., Zhan, Y., Xing, Y., Liu, Y., 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.
143. Schick, J., Caullet, P., Paillaud, J.-L., Patarin, J., Freitag, S., Mangold-Callarec, C., Phosphate uptake from water on a surfactant-modified zeolite and Ca-zeolites, *J. Porous Mater.* 19(4) (2012) 405-414.
144. Bowman, R.S., Sullivan, E.J., Li, Z., 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.
145. Plachá, D., Martynková, G.S., Rummeli, M.H., Preparation of organovermiculites using HDTMA: Structure and sorptive properties using naphthalene, *J. Colloid Interface Sci.* 327(2) (2008) 341-347.
146. Huang, Y., Ma, X., Liang, G., Yan, H., Adsorption of phenol with modified rectorite from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 141 (2008) 1-8.
147. Xu, S., Boyd, S.A., Cationic surfactant sorption to a vermiculitic subsoil via hydrophobic bonding, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995a) 312-320.
148. Sabah, E., Turan, M., Çelik, M.S., Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites, *Water Res.* 36 (2002) 3957-3964.
149. 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.
150. Xu, S., Boyd, S.A., Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicates, *Langmuir* 11(7) (1995) 2508-2514.
151. Li, Z., Bowman, R.S., Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite, *Wat. Res.* 35 (2001) 3771-3776.
152. Maryuk, O., Gladysz-Plaska, A., Rudaś, M., Majdan, M., Adsorption of chromium(VI) ions on a surfactant-modified clinoptilolite, *Przemysl Chemiczny* 84 (5) (2005) 360-363.
153. Krishna, B.S., Murty, D.S.R., Prakash, B.S.J., Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate, *Appl. Clay Sci.* 20 (2001) 65-71.
154. Krishna, B.S., Murty, D.S.R., Prakash, B.S.J., Thermodynamics of Chromium(VI) Anionic Species Sorption onto Surfactant-Modified Montmorillonite Clay, *J. Colloid Interface Sci.* 229 (2000) 230-236.
155. Pérez Cordoves, A.I., Granda Valdés, M., Torres Fernández, J.C., Pina Luis, G., García-Calzón, J.A., Díaz García, M.E., Characterization of the binding site affinity distribution of a surfactant-modified clinoptilolite, *Microporous Mesoporous Mater.* 109 (2008) 38-48.
156. Li, Z., Roy, S.J., Zou, Y., Bowman, R.S., Long-term chemical and biological stability of surfactant-modified zeolite. *Environ Sci Technol* 17(32) (1998) 2628-2632 b
157. Kumar, P., Jadhav, P.D., Rayalu, S.S., Devotta, S., Surface-modified zeolite-A for sequestration of arsenic and chromium anions, *Curr. Sci.* 92 (2007) 512-517.
158. Li, Z., Hong, H., Retardation of chromate through packed columns of surfactant-modified zeolite, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1487-1493.

159. Li, Z., Bowman, R.S., Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2407-2412.
160. Akar, S.T., Yetimoglu, Y., Gedikbey, T., Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: effect of activation and modification, *Desalination* 244 (2009) 97-108.
161. Tashauoei, H.R., Movahedian Attar, H., Kamali, M., Amin, M.M., Nikaeen, M., Removal of Hexavalent Chromium (VI) from Aqueous Solutions using Surface Modified Nanozeolite A, *Int. J. Environ. Res.* 4 (3) (2010) 491-500.
162. Atkin, R., Craig, V.S.J., Biggs, S., Adsorption kinetics and structural arrangements of cationic surfactants on silica surfaces, *Langmuir* 16 (2000) 9374-9380.
163. Goloub, T.P., Koopal, L.K., Bijsterbosch, B.H., Adsorption of cationic surfactants on silica. Surface charge effects, *Langmuir* 12 (1996) 3188-3194.
164. Yapar, S., Özbudak, V., Dias, A., Lopes, A., Effect of adsorbent concentration to the adsorption of phenol on hexadecyl trimethyl ammonium-bentonite, *J. Hazard. Mater.* B121 (2005) 135-139.
165. Bolortamir, T., Habaki, H., Egashira, R., Effect of modification of Mongolian natural zeolites on adsorption of chromium from aqueous solution, *Mongolian Academy of Sciences (MAS)* 4 (2009) 71-77.
166. Boyd, S.A., Crocker, F.H., Mueller, S.A., Xu, S., Nye, J.V., Guerin, W.F., Attenuating organic contaminant mobility by soil modification: Towards a biologically integrated technology, Michigan State University, 1995.
167. Bijsterbosch, B.H., 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.
168. Zeng, Z., Jiang, J.-Q., Effects of the type and structure of modified clays on adsorption performance, *Int. J. Environ. Stud.*, 62 (4) (2005) 403-414.
169. Gładysz-Płaska, A., Majdan, M., Sternik, D., Pikus, S., Zięba, E., Sorptive and thermal properties of red clay in relation to Cr(VI), *J. Therm. Anal. Calorim.* 101 (2010) 775-778.
170. Alkaram, U.F., Mukhlis, A.A., Al-Dujaili, A.H., The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 324-332.
171. Erdem, B., Ozcan, A.S., Ozcan, A., Preparation of HDTMA-bentonite: Characterization studies and its adsorption behavior toward dibenzofuran, *Surf. Interface Anal.* 42 (2010) 1351-1356.
172. Choi, H.-D., Jung, W.-S., Cho, J.-M., Ryu, B.-G., Yang, J.-S., Baek, K., Adsorption of Cr(VI) onto cationic surfactant-modified activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 642-646.
173. Rožić, M., Ivanec Šipušić, D., Sekovanić, L., Miljanić, S., Čurković, L., Hrenović, J., Sorption phenomena of modification of clinoptilolite tuffs by surfactant cations, *J. Colloid Interface Sci.* 331 (2009) 295-301.
174. Wang, L., Chen, Z., Wang, X., Yan, S., Wang, J., Fan, Y., 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.
175. Zhu, L., Ren, X., Yu, S., Use of Cetyltrimethylammonium Bromide-Bentonite to Remove Organic Contaminants of Varying Polar Character from Water, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 3374-3378.
176. Masukume, M., Onyango, M.S., Aoyi, O., Otieno, F., Nitrate removal from groundwater using modified natural zeolite, available at:

- http://www.ewisa.co.za/literature/files/144_97%20Masukume.pdf (accessed on 26/08/2010).
177. Zeng, Y., Woo, H., Lee, G., Park, J., Removal of chromate from water using surfactant modified Pohang clinoptilolite and Haruna chabazite, *Desalination* 257 (2010) 102-109.
 178. Li, Z., Bowman, R.S., Sorption of chromate and PCE by surfactant-modified clay minerals, *Environ. Eng. Sci.* 15(3) (1998) 237-244.
 179. Zhang, P., Avudzeza, D.M., Bowman, R.S., Removal of perchlorate from contaminated waters using surfactant-modified zeolite, *J. Environ. Qual.* 36 (2007) 1069-1075.
 180. Li, Z., Chromate extraction from surfactant-modified zeolite surfaces, *J. Environ. Qual.* 27 (1998) 240-242.
 181. Benhammou, A., Yaacoubi, A., Nibou, L., Tanouti, B., Chromium(VI) adsorption from aqueous solution onto Moroccan Al-pillared and cationic surfactant stevensite, *J. Hazard. Mater.* 140 (2007) 104-109.
 182. Hu, B., Luo, H., Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxylaluminum and cetyltrimethylammonium bromide, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 769-775.
 183. Sullivan, E.J., Hunter, D.B., Bowman, R.S., Fourier transform Raman spectroscopy of sorbed HDTMA and the mechanism of chromate sorption to surfactant-modified clinoptilolite, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1948-1955.
 184. Merckel, R.D., Focke, W.W., Sibanda, M.M., Massinga Jr., P., Crowther, N.A.S., Co-intercalation of insecticides with hexadecyltrimethylammonium chloride in mozambican bentonite, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 555 (2012) 76-84.
 185. Wang, H.-Y., Huang, H.-F., Jiang, J.-Q., 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.
 186. Froehner, S., Scurupa MacHado, K., Falcão, F., 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.
 187. Menger, F.M., Wrenn, S., Interfacial and micellar properties of bolaform electrolytes, *J. Phys. Chem.* 78(14) (1974) 1387-1390.
 188. Li, Z., Gallus, L., Adsorption of dodecyl trimethylammonium and hexadecyl trimethylammonium onto kaolinite - Competitive adsorption and chain length effect, *Appl. Clay Sci.* 35 (2007) 250-257.
 189. Díaz-Nava, M.C., Olguín, M.T., Solache-Ríos, M., Adsorption of phenol onto surfactants modified bentonite, *J. Incl. Phenom. Macro.* 74 (2012) 67-75.
 190. Ceyhan, Ö., Baybaş, D., Adsorption of some textile dyes by hexadecyltrimethylammonium bentonite, *Turk. J. Chem.* 25(2) (2001) 193-200.
 191. Mirmohamadsadeghi, S., Kaghazchi, T., Soleimani, M., Asasian, N., An efficient method for clay modification and its application for phenol removal from wastewater, *Appl. Clay Sci.* 59-60 (2012) 8-12.
 192. Qiu, Z.-C., Zhang, J.-J., Zhou, Y., Song, B.-Y., Chang, J.-J., Yang, K.-K., Wang, Y.-Z., Biodegradable poly(p-dioxanone) reinforced and toughened by organo-modified vermiculite, *Polym. Advan. Technol.* 22(6) (2011) 993-1000.
 193. Jaynes, W.F., Vance, G.F., BTEX sorption by organo-clays: Cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60(6) (1996) 1742-1749.
 194. Hong, H., Jiang, W.-T., Zhang, X., Tie, L., Li, Z., Adsorption of Cr(VI) on STAC-modified rectorite, *Appl. Clay Sci.* 42 (2008) 292-299.
 195. Tabak, A., Baltas, N., Afsin, B., Emirik, M., Caglar, B., Eren, E., Adsorption of Reactive Red 120 from aqueous solutions by

- cetylpyridinium-bentonite, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 1199-1207.
196. Covarrubias, C., García, R., Yáñez, J., Arriagada, R., Preparation of CPB-modified FAU zeolite for the removal of tannery wastewater contaminants, *J. Porous Mater.* 15 (2008) 491-498.
197. Atia, A.A., Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite, *Appl. Clay Sci.* 41 (2008) 73-84.
198. Krajišnik, D., Daković, A., Milojević, M., Malenović, A., Kragović, M., Bogdanović, D.B., Dondur, V., Milić, J., Properties of diclofenac sodium sorption onto natural zeolite modified with cetylpyridinium chloride, *Colloids Surfaces B: Biointerfaces* 83(1) (2011) 165-172.
199. Sheng, G., Boyd, S.A., Relation of water and neutral organic compounds in the interlayers of mixed Ca/trimethylphenylammonium-smectites, *Clay Clay Miner.* 46(1) (1998) 10-17.
200. Bajda, T., Kłapyta, Z., Sorption of chromate by clinoptilolite modified with alkylammonium surfactants, *Mineralogia Polonica* 37 (2) (2006) 109-114.
201. Vianna, M.M.G.R., Dweck, J., Quina, F.H., Carvalho, F.M.S., Nascimento, C.A.O., Toluene and naphthalene sorption by iron oxide/clay composites: Part I. Materials characterization, *J. Therm. Anal. Calorim.* 100(3) (2010) 889-896.
202. Vianna, M.M.G.R., Dweck, J., Quina, F.H., Carvalho, F.M.S., Nascimento, C.A.O., Toluene and naphthalene sorption by iron oxide/clay composites: Part II. Materials characterization, *J. Therm. Anal. Calorim.* 101(3) (2010) 887-892.
203. Majdan, M., Maryuk, O., Gładysz-Płaska, A., Pikus, S., Kwiatkowski, R., Spectral characteristics of the bentonite loaded with benzyltrimethylammonium chloride, hexadecyltrimethylammonium bromide and dimethyldioctadecylammonium bromide, *J. Mol. Struct.* 874 (2008) 101-107.
204. Golub, T.P., Koopal, L.K., Bijsterbosch, B.H., Adsorption of Cationic Surfactants on Silica. surface charge effects, *Langmuir* 12 (1996) 3188-3194.
205. Golub, T.P., Koopal, L.K., Sidorova, M.P., Adsorption of Cationic Surfactants on Silica Surface: 1. Adsorption isotherms and surface charge, *Kolloidn. Zh.* 66(1) (2004) 43-48.
206. Golub, T.P., Koopal, L.K., Adsorption of Cationic Surfactants on Silica Surface: 2. Comparison of Theory with Experiment, *Kolloidn. Zh.* 66(1) (2004) 49-53.
207. Pálková, H., Madejová, J., Komadel, P., The effect of layer charge and exchangeable cations on sorption of biphenyl on montmorillonites, *Central Eur. J. Chem.* 7(3) (2009) 494-504.
208. Luo, P., Zhang, J.-S., Zhang, B., Wang, J.-H., Zhao, Y.-F., Liu, J.-D., Preparation and characterization of silane coupling agent modified halloysite for Cr(VI) removal, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50(17) (2011) 10246-10252.
209. Lee, J.-F., Crum, J.R., Boyd, S.A., Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations, *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989) 1365-1372.
210. Koyuncu, H., Yildiz, N., Salgin, U., Koroğlu, F., Çalimli, A., Adsorption of o-, m- and p-nitrophenols onto organically modified bentonites, *J. Harard. Mater.* 185(2-3) (2011) 1332-1339.
211. Cruz-Guzmán, M., Celis, R., Hermosín, M.C., Koskinen, W.C., Cornejo, J., Adsorption of pesticides from water by functionalized organobentonites, *J. Agr. Food Chem.* 53(19) (2005) 7502-7511.
212. Mohammed-Azizi, F., Dib, S., Boufatit, M., Algerian montmorillonite clay as adsorbent for the removal of aniline from the aqueous system, *Desalin. Water Treat.* 30 (2011) 74-79.

213. Cruz-Guzman, M., Celis, R., Hermosin, M.C., Cornejo, J., Adsorption of the Herbicide Simazine by Montmorillonite Modified with Natural Organic Cations, *Environ. Sci. Technol.* 38(1) (2004) 180-186.
214. Διονυσίου, Ο.-Ν., Μελέτη της ικανότητας του τροποποιημένου ζεόλιθου ως μέσο απορρύπανσης υδάτων άρδευσης, Διδακτορική Διατριβή, Γεωπονική Σχολή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, 2010.
215. Li, Z., Willms, C., Roy, S., Bowman, R.S., Desorption of hexadecyltrimethylammonium from charged mineral surfaces, *Environ. Geosci.* 10(1) (2003) 37-45.
216. Boyd, S.A., Lee, J.-F., Mortland, M.M., Attenuating organic contaminant mobility by soil modification, *Nature* 333(6171) (1988) 345-347.
217. Burris, D.R., Antworth, C.P., 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.
218. Mortland, M.M., Shaobai, S., Boyd, S.A., Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols, *Clay Clay Miner.* 34(5) (1986) 581-585.
219. Zhu, J., He, H., Guo, J., Yang, D., Xie, X., Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTMA⁺ pillared montmorillonites, *Chin. Sci. Bull.* 48(4) (2003) 368-372.
220. Lien, H., Nanoscale bimetallic particles for dehalogenation of halogenated aliphatic compounds, Unpublished Dissertation, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, 2000.
221. Lien, H., Zhang, W., Transformation of Chlorinated Methanes by Nanoscale Iron Particles, *J. Environ. Eng.* 125(11) (1999) 1042-1047.
222. Lien, H., Zhang, W., Complete dechlorination of chlorinated ethenes with nanoparticles, *Colloids Surfaces A* 191 (2001) 97-105.
223. Zhang, W.-X., Wang, C.-B., Lien, H.-L., Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles, *Catal. Today* 40(4) (1998) 387-395.
224. Song, H., Carraway, E.R., 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.
225. Song, H., Carraway, E.R., Reduction of chlorinated ethanes by nanosized zero-valent iron: Kinetics, pathways, and effects of reaction conditions, *Environ. Sci. Technol.* 39(16) (2005) 6237-6245.
226. Zhang, W.-X., Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview, *J. Nanopart. Res.* 5 (2003) 323-332.
227. Zhu, N.-M., Yi-Li, Zhang, F.-S., Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls in subcritical water by Ni/Fe nanoparticles, *Chem. Eng. J.* 171(3) (2011) 919-925.
228. Gu, C., Jia, H., Li, H., Teppen, B.J., Boyd, S.A., Synthesis of highly reactive subnano-sized zero-valent iron using smectite clay templates, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 4258-4263.
229. Dong, J., Zhao, Y., Zhao, R., Zhou, R., Effects of pH and particle size on kinetics of nitrobenzene reduction by zero-valent iron, *J. Environ. Sci.* 22(11) (2010) 1741-1747.
230. Mu, Y., Yu, H.-Q., Zheng, J.-C., Zhang, S.-J., Sheng, G.-P., Reductive degradation of nitrobenzene in aqueous solution by zero-valent iron, *Chemosphere* 54(7) (2004) 789-794.
231. Li, X.Q., Elliott, D.W., Zhang, W.X., Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 31 (2006) 111-122.
232. Jaklevic, R.C., Lambe, J., Mikkor, M., Vassell, W.C., Observation of electron standing waves in a crystalline box, *Phys. Rev. Lett.* 26(2) (1971) 88-92.

233. Masciangioli, T., Zhang, W.X., Peer Reviewed: Environmental technologies at the nanoscale, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2003) 102A-108A.
234. Xiu, Z.-m., Jin, Z.-h., Li, T.-l., Mahendra, S., Lowy, G.V., Alvarez, P.J.J., Effects of nano-scale zero-valent iron particles on a mixed culture dechlorinating trichloroethylene, *Bioresour. Technol.* 101(4) (2010) 1141-1146.
235. Cheng, R., Wang, J., Zhang, W., Degradation of chlorinated phenols by nanoscale zero-valent iron, *Front. Environ. Sci. Eng. Chin.* 2(1) (2008) 103-108.
236. Melitas, N., Chufe-Moscoso, O., Farrell, J., 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.
237. Yoon, I.-H., Bang, S., Chang, J.-S., Gyu Kim, M., Kim, K.-W., Effects of pH and dissolved oxygen on Cr(VI) removal in Fe(0)/H₂O systems, *J. Hazard. Mater.* 186(1) (2011) 855-862.
238. Scherer, M.M.S., Richter, S., Valentine, R.L., Alvarez, P.J.J., Chemistry and microbiology of reactive barriers for in situ groundwater cleanup. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 30 (2000) 363-411.
239. Ρακιντζής, Ν.Θ., Φυσικοχημεία. Γ' Έκδοση, Αθήνα, Παπασωτηρίου, 1994.
240. Noubactep, C., Processes of contaminant removal in "Fe⁰-H₂O" systems revisited: The importance of coprecipitation, *Open Environment Journal* 1 (2007) 9-13.
241. Noubactep, C., Schoner, A., Fe⁰-based alloys for environmental remediation: Thinking outside the box. *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 1210-1214.
242. Powell, R.M., Puls, R.W., 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.
243. Powell, R.M., Puls, R.W., Blowes, D.W., Gillham, R.W., Schultz, D., Sivavec, T., Vogan, J. L., Powell, P.D., Landis, R., Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation, (1998) U.S. EPA/600/R-98/125.
244. Liu, T., Lo, I.M.C., 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.
245. Cieslak-Golonka, M., Toxic and mutagenic effects of chromium(VI). A review, *Polyhedron* 15 (1995) 3667-3689.
246. Donghee, P., Yun, Y.-S., Lim, S.-R., & Park, J.M., Kinetic analysis and mathematical modeling of Cr(VI) removal in a differential reactor packed with *Ecklonia* biomass, *J. Microbiol. Biotechnol.* 16 (2006) 1720-1727.
247. Fendorf, S. E., Surface reactions of chromium in soil and waters, *Geoderma* 67 (1995) 55-71.
248. Fendorf, S.E., Wielinga, B., Hansel, C., Chromium transformations in natural environments: The role of biological and abiological processes in chromium(VI) reduction. *Int. Geol. Rev.* 42 (2000) 691-701.
249. Lin, C.-J., The chemical transformations of chromium in natural waters—A model study, *Water Air Soil Pollut.* 139 (2002) 137-158.
250. Tratnyek, P.G., Scherer, M.M., Johnson, T.L., Matheson, L.J., 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.
251. Qian, H., Wu, Y., Liu, Y., Xu, X., Kinetics of hexavalent chromium reduction by iron metal, *Front. Environ. Sci. Eng. Chin.* 2 (2008) 51-56.

252. Sun, Y.-P., Li, X.-Q., Cao, J., Zhang, W.-X., Wang, H.P., Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science* 120 (2006) 47-56.
253. Lee, S., Lee, K., Park J., Simultaneous removal of Cd and Cr(VI) using Fe-loaded zeolite, *J. Environ. Eng. (Reston, VA, U. S.)* 132 (2006) 445-450.
254. Karn, B., Kuiken, T., Otto, M., Nanotechnology and in situ remediation: A review of the benefits and potential risks, *Environ. Health Perspect.* 117 (2009) 1823-1831.
255. Hoch, L.B., Mack, E.J., Hydutsky, B.W., Hershman, J.M., Skluzacek, J.M., Mallouk, T.E., Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of hexavalent chromium, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 2600-2605.
256. Lee, S., Lee, K., Park J., Pb and Cr(VI) removal using Fe-loaded zeolite, *Environ. Eng. Res.* 9(6) (2004) 249-255.
257. Li, Z., Jones, H.K., Bowman, R.S., Helferich, R., Enhanced reduction of chromate and PCE by pelletized surfactant-modified zeolite/zerovalent iron, *Environ. Sci. Technol.* 33(23) (1999) 4326-4330.
258. Liu, T., Tsang, D.C. W., Lo, I.M.C., 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.
259. Fiuza, A., Silva, A., Carvalho, G., de la Fuente, A.V., Delerue-Matos, C., Heterogeneous kinetics of the reduction of chromium(VI) by elemental iron, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 1042-1047.
260. Lo, I.M.C., Lam, C.S.C., & Lai, K.C.K., Hardness and carbonate effects on the reactivity of zero-valent iron for Cr(VI) removal, *Water Res.* 40 (2006) 595-605.
261. Wilkin, R.T., Puls, R.W., Sewell, G.W., Long-term performance of permeable reactive barriers using zerovalent iron: geochemical and microbiological effects, *Ground Water* 22 (2005) 165-168.
262. Blowes, D.W., Ptacek, C.J., & Jambor, J.L., In-situ remediation of chromate contaminated groundwater using permeable reactive walls: Laboratory Studies, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 3348-3357.
263. Astrup, T., Stipp, S.L.S., & Christensen, T.H., Immobilization of chromate from coal fly ash leachate using an attenuating barrier containing zerovalent iron, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 163-168.
264. Li, Z., Jones, H.K., Zhang, P., Bowman, R.S., Chromate transport through columns packed with surfactant-modified zeolite/zero valent iron pellets, *Chemosphere* 68 (2007) 1861-1866.
265. Powell, R.M., Puls, R.W., Hightower, S.K., Sabatini, D.A., Coupled iron corrosion and chromate reduction: Mechanisms for subsurface remediation, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 1913-1922.
266. Ponder, S.M., Darab, J.G., & Mallouk, T.E., Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 2564-2569.
267. Zhou, H., He, Y., Lan, Y., Mao, J., & Chen, S., Influence of complex reagents on removal of chromium (VI) by zero-valent iron, *Chemosphere* 72 (2008) 870-887.
268. Zhang, Y., Li, Y., Li, J., Sheng, G., Zhang, Y., Zheng, X., Enhanced Cr(VI) removal by using the mixture of pillared bentonite and zero-valent iron, *Chem. Eng. J.* 185-186 (2012) 243-249.
269. Cissoko, N., Zhang, Z., Zhang, J., Xu, X., Removal of Cr(VI) from simulative contaminated groundwater by iron metal, *Process Saf. Environ. Prot.* 87(6) (2009) 395-400.
270. Djoudi, W., Aissani-Benissad, F., Bourouina-Bacha, S., Optimization of copper cementation process by iron using central composite design experiments, *Chem. Eng. J.* 133 (2007) 1-6.

271. Bowers, A.R., Ortiz, C.A., Cardozo, R.J., Iron process for treatment of Cr(VI) wastewaters. Proceedings of the 41st Industrial Waste Conference, Purdue University, West Lafayette, May 13-15, 1986, pp. 465-473.
272. El-Shazly, A.H., Mubarak, A.A., Konsowa, A.H., Hexavalent chromium reduction using a fixed bed of scrap bearing iron spheres, Desalination 185 (2005) 307-316.
273. Lee, J.W., Cha, D.K., Oh, Y.K., Ko, K.B., Jin, S.H, Wastewater screening method for evaluating applicability of zero-valent iron to industrial wastewater, J. Hazard. Mater. 180 (2010) 354-360.
274. Noubactep, C., & Care, C., Dimensioning metallic iron beds for efficient contaminant removal, Chem. Eng. J. 163 (2010a) 454-460.
275. Vega, A., Fiuza, A., Guimaraes, F., Insight into the phenomenology of the Cr(VI) reduction by metallic iron using an electron probe microanalyzer, Langmuir 26 (2010) 11980-11986.
276. Ai, Z., Cheng, Y., Zhang, L., Qiu, J., Efficient removal of Cr(VI) from aqueous solution with Fe and Fe₂O₃ core-shell nanowires, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 6955-6960.
277. Noubactep, C., Metallic iron for safe drinking water worldwide, Chem. Eng. J. 165 (2010b) 740-749.
278. Kiser, J.R. and Manning, B.A, Reduction and immobilization of chromium(VI) by iron(II)-treated faujasite, J. Hazard. Mater. 174 (2010) 167-174.
279. Dos Santos Coelho, F., Ardisson, J.D., Moura, F.C.C., Lago, R.M., Murad, E., Fabris, J.D., Potential application of highly reactive Fe(0)/Fe₃O₄ composites for the reduction of Cr(VI) environmental contaminants, Chemosphere 71 (2008) 90-96.
280. Marsh, T.L., McInerney, M.J., Relationship of hydrogen bioavailability to chromate reduction in aquifer sediments, Appl. Environ. Microbiol. 67 (2001) 1517-1521.
281. Gould, J.P., The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron, Water Res. 16 (1982) 871-877.
282. Choi, H., Al-Abed, S.R., Agarwal, S., Dionysiou, D.D., 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.
283. Frost, R.L., Xi, Y., He, H., Synthesis, characterization of palygorskite supported zero-valent iron and its application for methylene blue adsorption, J. Colloid Interface Sci. 341(1) (2010) 153-161.
284. Shi, L., Zhang, X., & Chen, Z., Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron, Water Res. 45 (2011) 886-892.
285. Wu, P., Li, S., Ju, L., Zhu, N., Wu, J., Li, P., Dang, Z., Mechanism of the reduction of hexavalent chromium by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles, J. Hazard. Mater. 219-220 (2012) 283-288.
286. Li, S., Wu, P., Li, H., Zhu, N., Li, P., Wu, J., Wang, X., Dang, Z., Synthesis and characterization of organo-montmorillonite supported iron nanoparticles, Appl. Clay Sci. 50(3) (2010) 330-336.
287. Mudhoo, A., Garg, V.K., Wang, S., Removal of heavy metals by biosorption, Environ. Chem. Lett. 10(2) (2012) 109-117.
288. Shi, L.-N., Lin, Y.-M., Zhang, X., Chen, Z.-L., 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.
289. Lee, S., Lee, K., Park J., Pb and Cr(VI) removal using Fe-loaded zeolite, Environ. Eng. Res. 9(6) (2004) 249-255.
290. Li, Y., Li, J., Zhang, Y., 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.
291. Reardon, E.J., Anaerobic corrosion of granular iron: Measurement and interpretation of hydrogen evolution rates, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2936-2945.
 292. Reardon, E. J. (2005). Zerovalent irons: Styles of corrosion and inorganic control on hydrogen pressure buildup, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 7311-7317.
 293. Flury, B., Frommer, J., Eggenberger, U., Mader, U., Nachttegaal, M., Kretzschmar, R., Assessment of long-term performance and chromate reduction mechanisms in a field scale permeable reactive barrier, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 6786-6792.
 294. Ozer, A., Altundogan, H.S., Erdem, M., Tumen, F, A study on the Cr(VI) removal from aqueous solutions by steel wool, *Environ. Pollut.* 97 (1997) 107-112.
 295. Xenidis, A., Moirou, A., Paspaliaris, I., Reactive materials and attenuation processes for permeable reactive barriers, *Ορυκτός Πλούτος* 123 (2002) 35-48.
 296. FRTR, Tri-Agency Permeable Reactive Barrier Initiative, Evaluation of permeable reactive barrier performance, Prepared for the Federal Remediation Technologies Roundtable, 2002.
 297. Bennett, T.A., Blowes, D.W., Puls, R.W., Gillham, R.W, Hanton-Fong, C.J., Ptacek, C.J., 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.
 298. Puls, R.W., Powell, R.M., Paul, C.J., 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.
 299. Puls, R.W., Paul, C.J., Powell, R.M., Remediation of chromate-contaminated groundwater using zero-valent iron: Field test at USCG Support Center, Elizabeth City, North Carolina. PB-97-122915/X, 1996.
 300. Puls, R.W., Paul, C.J., Powell, R.M., 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.
 301. Puls, R.W., Blowes, D.W., Gillham, R.W., 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.
 302. Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Bener, S.G., McRae, C.W.T., Puls, R.W., Treatment of dissolved metals using permeable reactive barriers, Proceedings of the Groundwater Quality: Remediation and Protection Conference, Tubingen, Germany, IAHS Publ. 250, 1998, pp. 483-490.
 303. Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Benner, S.G., McRae, C.W.T., Bennett, T.A., Puls, R.W., Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers, *J. Contam. Hydrol.* 45 (2000) 123-137.
 304. Sabatini, D.A., Knox, R.C., Tucker, E.E., Puls, R.W., Innovative measures for subsurface chromium remediation: Source zone, concentrated plume, and dilute plume, Environmental research brief (1997) EPA/600/S-97/005.
 305. Gradev, G.D., Sorption of iodide ions on cationic forms of clinoptilolite, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* 116(2) (1987) 341-346.
 306. Faghihian, H., Maragheh, M.G., Malekpour, A., Adsorption of radioactive iodide by natural zeolites, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 254(3) (2002) 545-550.
 307. Faghihian, H., Adsorption of arsenate ion by Fe, Pb and Ag-exchanged forms of clinoptilolite, *Iran. J. Sci. Technol., Transaction A* 29 (2005) No. A1.

308. Vaca Mier, M., Lopez Callejas, R., Gehr, R., Jimenez Cisneros, B.E., Alvarez, P.J.J., Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: Multi-component ionic exchange, *Water Res.* 35(2) (2001) 373-378.
309. McCabe W.L., Smith J.C., Harriot P., *Unit Operations Of Chemical Engineering*, 5th Ed., Mc Graw Hill, International Edition (1993).
310. Smith J.M., *Μηχανική Χημικών Διεργασιών*, 3η έκδοση, εκδόσεις Α. Τζιόλα, 1997.
311. Inglezakis V.J. and Pouloupoulos S.G., *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Design of Operations and Environmental Applications*, Elsevier, UK, 2006.
312. Ruthven D.M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley, New York, 1984.
313. Taylor H.S., The activation energy of adsorption processes, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 578-597.
314. Langmuir I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, *J. Am. Chem. Soc.* 38(2) (1916) 2221-2295.
315. McKay G., *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewater*, CRC Press, Tokyo, 1996.
316. Κάτσου, Ε., *Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων με τη Χρήση Μεμβρανών*, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2011.
317. Do, D.D., *Adsorption analysis, equilibria and kinetics*, Series on Chemical Engineering, Vol. 2, Imperial College Co, London, 1998.
318. Rodriguez-Reinoso, F., Linares-Solano, A., *Chemistry and Physics of Carbon: a Series of Advances*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1989.
319. Zagorodni, A.A., *Ion exchange materials: Properties and applications*, Elsevier, 2007.
320. Perry R.H., Green D.W., *Chemical Engineers' Handbook*, 7th Edit., Mc Graw Hill, USA, 1997.
321. Helfferich, F., *Ion Exchange*, Dover Publications, New York, 1995.
322. Noble, R.D., Terry, P.A., *Principles of Chemical Separations with Environmental Applications*, Cambridge University Press, UK, 2004.
323. Bradl, H.B., Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents, *J. Colloid Interface Sci.* 277 (2004) 1-18.
324. McCabe, W., Smith, J.C., Harriott, P., *Βασικές Φυσικές Διεργασίες Μηχανικής*, 6^η Έκδ., Εκδόσεις Τζιόλα, Αθήνα, 2003.
325. Ζουμπούλης, Α., Καραπάντσιος, Θ., Μάτης, Κ., Μαύρος, Π., *Στοιχεία Φυσικών Διεργασιών*, Εκδόσεις Τζιόλα, Αθήνα, 2009.
326. Park, D., Yun, Y.-S., Park, J.M., The past, present, and future trends of biosorption, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 15(1) (2010) 86-102.
327. Vijayaraghavan, K., Yun, Y.-S., *Bacterial biosorbents and biosorption*, *Biotechnol. Adv.* 26(3) (2008) 266-291.
328. Volesky, B., *Biosorption process simulation tools*, *Hydrometallurgy* 71(1-2) (2003) 179-190.
329. Davis, T.A., Volesky, B., Mucci, A., A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Res.* 37(18) (2003) 4311-4330.
330. Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N., Ismadji, S., Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 616-645.
331. Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A. and Vermeulen, T. (1966). Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5, 212-223.
332. Freundlich H.M.F., Über die Adsorption in Lösungen, *Z. Phys. Chem.* 57 (1906) 385-470.
333. Delle Site A., Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 30 (2001) 187-439.

334. Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V., Equation of the characteristic curve of activated charcoal, Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section, U.S.S.R. 55, 331-333, 1947.
335. Dubinin, M.M., The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface, Chem. Rev. 60 (1960) 235-266.
336. Hasany, S.M., Chaudhary, M.H., Sorption potential of Haro river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution, Appl. Rad. Isot. 47(4) (1996) 467-471.
337. Kiran, B., Kaushik, A., Chromium binding capacity of *Lyngbya putealis* exopolysaccharides, Biochem. Eng. J. 38 (2008) 47-54.
338. Apiratikul, R., Pavasant, P., Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa Lentillifera*, Bioresour. Technol. 99 (2008) 2766-2777.
339. Miretzky, P., Muñoz, C., Carrillo-Chavez, A., Cd (II) removal from aqueous solution by *Eleocharis acicularis* biomass, equilibrium and kinetic studies, Bioresour. Technol. 101(8) (2010) 2637-2642.
340. Ho, Y.S., Porter, J.F., McKay, G., Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems, Water Air Soil Pollut. 141(1-4) (2002) 1-33.
341. Lagergren, S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kungl. Sv. Vetenskapsakad. Handlingar. 24 (1898) 1-39.
342. Ho, Y.-S., Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reaction, Scientometrics 59 (2004) 171-177.
343. Katsou, E., Malamis, S., Haralambous, K., Examination of zinc uptake in a combined system using sludge, minerals and ultrafiltration membranes, J. Hazard. Mater. 182 (2010) 27-38.
344. Gerente, C., Lee, V.K.C., Cloirec, P.L., McKay, G., Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption - Mechanisms and models review, Critical Reviews Environ. Sci. Technol. 37 (2007) 41-127.
345. Goswami, S., Ghosh, U.C., Studies on adsorption behaviour of Cr(VI) onto synthetic hydrous stannic oxide, Water SA 31(4) (2005) 597-602.
346. Ho, Y.S., McKay, G., Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, J. Environ. Sci. Health B: Process Saf. Environ. Protect. 76 (B2) (1998) 183-191.
347. Liu, Y., Liu, Y.-J., Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, Sep. Purif. Technol. 61(3) (2008) 229-242.
348. Agarwal, G.S., Bhuptawat, H.K., Chaudhari, S., Biosorption of aqueous chromium(VI) by *Tamarindus indica* seeds, Bioresour. Technol. 97(7) (2006) 949-956.
349. Akhtar, N., Iqbal, M., Zafar, S.I., Iqbal, J., Biosorption characteristics of unicellular green alga *Chlorella sorokiniana* immobilized in loofa sponge for removal of Cr(III), J. Environ. Sci. 20(2) (2008) 231-239.
350. Schiewer, S., Patil, S.B., Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: Equilibrium and kinetics, Bioresour. Technol. 99(6) (2008) 1896-1903.
351. Cheung, C.W., Porter, J.F., McKay, G., Elovich equation and modified second-order equation for adsorption of cadmium ions onto bone char, J. Chem. Technol. Biotechnol. 75 (2000) 963-970.
352. Sparks, D.L., Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface. in: D.L. Sparks (Ed.), Soil Physical Chemistry, CRC Press, Boca Raton, FL, 1999, pp. 135-192.
353. Chien, S.H., Clayton, W.R., Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, Soil Sci. Soc. Am. J. 44 (1980) 265-268.

354. Aşçi, Y., Açıkel, U., Açıkel, Y.S., Equilibrium, hysteresis and kinetics of cadmium desorption from sodium-feldspar using rhamnolipid biosurfactant, *Environ. Technol.(US)* 33(16) (2012) 1857-1868.
355. Thanos, A.G., Katsou, E., Malamis, S., Psarras, K., Pavlatou, E.A., Haralambous, K.J., Evaluation of modified mineral performance for chromate sorption from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 211 (2012) 77-78.
356. Sen, T.K., Gomez, D., Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite, *Desalination* 267(2-3) (2011) 286-294.
357. Kalavathy, M.H., Karthikeyan, T., Rajgopal, S., Miranda, L.R., Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H 3PO 4-activated rubber wood sawdust, *J. Colloid Interface Sci.* 292(2) (2005) 354-362.
358. Katsou, E., Malamis, S., Tzanoudaki, M., Haralambous, K.J., Regeneration of natural zeolite polluted by lead and zinc in wastewater treatment systems, *J. Hazard. Mater.* 189 (2011) 773-786.
359. Shen, J., Duvnjak, Z., Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles, *Process Biochem.* 40(11) (2005) 3446-3454.
360. Walker, G.M., Hansen, L., Hanna, J.-A., Allen, S.J., Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents, *Water Res.* 37(9) (2003) 2081-2089.
361. Ponnusami, V., Rajan, K.S., Srivastava, S.N., Application of film-pore diffusion model for methylene blue adsorption onto plant leaf powders, *Chem. Eng. J.* 163(3) (2010) 236-242.
362. Garcia-Reyes, R.B., Rangel-Mendez, J.R., Adsorption kinetics of chromium(III) ions on agro-waste materials, *Bioresour. Technol.* 101(21) (2010) 8099-8108.
363. Ball, W.P., Roberts, P.V., Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 1. Equilibrium, *Environ. Sci. Technol.* 25(7) (1991) 1223-1237.
364. Ball, W.P., Roberts, P.V., Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion, *Environ. Sci. Technol.* 25(7) (1991) 1237-1249.
365. Wu, S.-C., Gschwend, P.M., Sorption Kinetics of Hydrophobic Organic Compounds to Natural Sediments and Soils, *Environ. Sci. Technol.* 20(7) (1986) 717-725.
366. Pignatello, J.J., Frink, C.R., Marin, P.A., Droste, E.X., Field-observed ethylene dibromide in an aquifer after two decades, *J. Contam. Hydrol.* 5(2) (1990) 195-214.
367. Weber Jr., W.J., Morris, J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 (1963) 31-60.
368. McKay, G., Otterburn, M.S., Aga, J.A., Intraparticle diffusion process occurring during adsorption of dyestuffs, *Water Air Soil Pollut.* 36 (1987) 381-390.
369. Guibal, E., Milot, C., Tobin, J.M., Metal-Anion Sorption by Chitosan Beads: Equilibrium and Kinetic Studies, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37(4) (1998) 1454-1463.
370. Sze, M.F.F., McKay, G., An adsorption diffusion model for removal of para-chlorophenol by activated carbon derived from bituminous coal, *Environ. Pollut.* 158(5) (2010) 1669-1674.
371. Srivastava, V.C., Mall, I.D., Mishra, I.M., Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA, *J. Hazard. Mater. B* 134 (2006) 257-267.
372. Reichenberg, D., Properties of ion-exchange resin in relation to their structure, III. Kinetics of exchange, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 589-597.
373. Lagoa, R., Rodrigues, J.R., Kinetic analysis of metal uptake by dry and gel alginate particles, *Biochem. Eng. J.* 46 (2009) 320-326.

374. Zeng, Y., Woo, H., Lee, G., Park, J., Adsorption of Cr(VI) on hexadecylpyridinium bromide (HDPB) modified natural zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.* 130 (2010) 83-91.
375. Wang, J., Chen, C., Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review, *Biotechnol. Adv.* 24(5) (2006) 427-451.
376. Dultz, S., An, J.-H., Riebe, B., Organic cation exchanged montmorillonite and vermiculite as adsorbents for Cr(VI): Effect of layer charge on adsorption properties, *Appl. Clay Sci.* 67-68 (2012) 125-133.
377. Ophardt, C.E., *Virtual Chembook*, 2003. Retrieved from <http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/571cofactor.html>
378. Campbell, N.A., Reece, J.B., Molles M., Urry, L.A., Heyden, R., *Biology*, 7th ed., San Francisco, California: Benjamin Cummings, pp. 65, 2005.
379. Florida Industrial and Phosphate Research Institute (FIPR), Retrieved from <http://fipr1.state.fl.us/PhosphatePrimer>
380. Dogan, Ö., *The Role of Ecological Chemistry in Pollution Research and Sustainable Development NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security: Recovery and Disposal of Phosphate Sludge From Automotive Industry*, Springer Link, pp. 187-195, 2009.
381. Ρήγας, Φ., *Επιστήμη και Τεχνολογία Περιβάλλοντος*, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2004.
382. Verstraete, W., Van de Caveye, P., Diamantis, V., Maximum use of resources present in domestic "used water", *Bioresour. Technol.* 100(23) (2009) 5537-5545.
383. Molinos-Senante, M., Hernández-Sancho, F., Sala-Garrido, R., Garrido-Baserba, M., Economic feasibility study for phosphorus recovery processes, *Ambio* 40(4) (2011) 408-416.
384. Stendahl, K., Järfverström, S., Phosphate recovery from sewage sludge in combination with supercritical water oxidation, *Water Sci. Technol.* 48(1) (2003) 185-190.
385. Lide, D.R., Haynes W.M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2010.
386. Μπακρυνιώτη, Ζ., *Μελέτη της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα και λύματα, με χρήση οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων*, Διπλωματική Εργασία Ε.Μ.Π., 2012.
387. Kemper, F., Molster, F.J., Jäger, C., Waters, L.B.F.M., The mineral composition and spatial distribution of the dust ejecta of NGC 6302, *A & A* 394(2) (2002) 679-690.
388. Gold, V., Loening, K.L., McNaught, A.D., Shemi, P., *Compendium of chemical terminology: IUPAC recommendations*, Blackwell Scientific Publications (Oxford Oxfordshire and Boston), 1987.
389. Andrussow, L., Über die katalytische Oxydation von Ammoniak-Methan-Gemischen zu Blausäure, *Angew. Chem.* 48(37) (1935) 593-595.
390. Biller, J., *The Interface of Neurology & Internal Medicine*, Lippincott Williams & Wilkins, Philadelphia, USA, 2009.
391. Romano, N., Zeng, C., Effects of potassium on nitrate mediated alterations of osmoregulation in marine crabs, *Aquat. Toxicol.* 85(3) (2007) 202-208.
392. Green, J., Sadru, D., *Chemistry for the International Baccalaureate*, IBID Press, Australia, 2008.
393. Λοϊζίδου, Μ., *Διενέργεια δειγματοληψιών, μετρήσεων και αναλύσεων σε ύδατα και υγρά απόβλητα*, Ε.Μ.Π., 2006.
394. Λιοδάκης, Σ., *Αναλυτική Χημεία*, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα 2001.
395. Levenberg, K., A Method for the Solution of Certain Non-linear Problems in Least Squares, *Q. Appl. Math.* 2(2) (1944) 164-168.
396. Marquardt, D.W., An Algorithm for the Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, *SIAM J. Appl. Math.* 11(2) (1963) 431-441.

397. Ϊξενκιουν-Πετροπούλου Μ., Φασματομετρικές Μέθοδοι, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2006.
398. Sze A., Erickson D., Ren L., Li D., Zeta-potential measurement using the Smoluchowski equation and the slope of the current-time relationship in electroosmotic flow, *J. Colloid Interface Sci.* 261(2) (2003) 402-410.
399. Du, G., Li, Z., Liaoa, L., Hansonb, R., Leickb, S., Hoepfnerb, N., Jiangc, W.-T., Cr(VI) retention and transport through Fe(III)-coated natural zeolite, *J. Hazard. Mater.* 221-222 (2012) 118-123.
400. Nageswara Rao, R., Kumar Talluri, M.V.N., An overview of recent applications of inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) in determination of inorganic impurities in drugs and pharmaceuticals, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 43(1) (2007) 1-13.
401. Ruiz, J.A.C., Melo, D.M.A., Souza, J.R., Alcazar, L.O., Determination of Total Acid in Palygorskite Chemically Modified by N-Butylamine Thermodesorption, *Mater. Res.* 5(2) (2002) 173-178.
402. Chen, H., Zhao, J., Adsorption study for removal of Congo red anionic dye using organoattapulgite, *Adsorption* 15 (2009) 381-389.
403. Jing, Q., Fang, L., Liu, H., Liu, P., Preparation of surface-vitrified micron sphere using perlite from Xinyang, China, *Appl. Clay Sci.* 53(4) (2011) 745-748.
404. Bache, B.W., The Measurement of Cation Exchange Capacity of Soils, *J. Sci. Food Agric.* 27 (1976) 273-280.
405. Inglezakis, V.J., Zorpas, A.A., Loizidou, M.D., Grigoropoulou, H.P., The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals, *Sep. Purif. Technol.* 46(3) (2005) 202-207.
406. Grim, R.E., *Clay Mineralogy*, McGraw Hill, 1953.
407. Technical Services Branch for the USDA National Organic Program, Attapulgite, Technical Evaluation Report, 2010. Retrieved from <http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/getfile?dDocName=STELPRDC5088978>
408. Καντηράνης, Ν., Φιλιππίδης, Α., Δρακούλης, Α., Τσιραμπίδης, Α., Μελέτη δεσμευτικής ικανότητας του Μπεντονίτη της Μήλου και του Ατταπουλγίτη των Γρεβενών, 2^ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας (2005) 105-112.
409. de Paiva, L.B., Morales, A.R., Valenzuela Díaz, F.R., Organoclays: Properties, preparation and applications, *Appl. Clay Sci.* 42(1-2) (2008) 8-24.
410. Blanco-Varela, T., Martinez-Ramirez, S., Erena, I., Gener, M., Carmona, P., Characterisation and pozzolanicity of zeolitic rocks from two cuban deposits, *Appl. Clay Sci.* 33 (2006) 149-159.
411. Xi, Y., Synthesis, Characterisation and application of organoclays, Ph.D. Thesis, Nankai University, China, 2006.
412. He, H., Frost, R.L., Bostrom, T., Yuan, P., Duong, L., Yang, D., Xi, Y., Klopogge, J.T., Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading, *Appl. Clay Sci.* 31 (3-4) (2006) 262-271.
413. Altunlu, M., Yapar, S., Effect of OH⁻/Al³⁺ and Al³⁺/clay ratios on the adsorption properties of Al-pillared bentonites, *Colloids Surf., A* 306 (1-3 SPEC. ISS.) (2007) 88-94.
414. Fatimah, I., Huda, T., Preparation of cetyltrimethylammonium intercalated Indonesian montmorillonite for adsorption of toluene, *Appl. Clay Sci.* 74 (2013) 115-120.
415. Senturk, H.B., Ozdes, D., Gundogdu, A., Duran, C., Soylak, M., Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study, *J. Hazard. Mater.* 172(1) (2009) 353-362.
416. Yuan, X., Li, C., Guan, G., Liu, X., Xiao, Y., Zhang, D., Synthesis and characterization of poly(ethylene terephthalate)/attapulgite nanocomposites, *J. Appl. Polymer Sci.* 103(2) (2007) 1279-1286.
417. Xi, Y., Mallavarapu, M., Naidu, R., Adsorption of the herbicide 2,4-D on organo-palygorskite, *Appl. Clay Sci.* 49 (2010) 255-261.

418. Wang, C.-C., Juang, L.-C., Lee, C.-K., Hsu, T.-C., Lee, J.-F., Chao, H.-P., Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.* 280(1) (2004) 27-35.
419. Bingol, A., Uzun, H., Bayhan, Y.K., Karagunduz, A., Cakici, A., Keskinler, B., Removal of chromate anions from aqueous stream by a cationic surfactant-modified yeast, *Bioresour. Technol.* 94 (2004) 245-249.
420. Duman, O., Tunc, S., Electrokinetic properties of vermiculite and expanded vermiculite: effects of pH, clay concentration and mono- and multivalent electrolytes, *Sep. Sci. Technol.* 43 (2008) 3755-3776.
421. Ho, Y.S., McKay, G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
422. Doğan, M., Özdemir, Y., Alkan, M., Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite, *Dyes Pigm.* 75(3) (2007) 701-713.
423. Farías, T., de Ménorval, L.C., Zajac, J., Rivera, A., Benzalkonium chloride and sulfamethoxazole adsorption onto natural clinoptilolite: Effect of time, ionic strength, pH and temperature, *J. Colloid Interface Sci.* 363(2) (2011) 465-475.
424. Shukla, A., Zhang, Y.-H., Dubey, P., Margrave, J.L., Shukla, S.S., The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water, *J. Hazard. Mater.* 95 (2002) 137-152.
425. Ho, Y.S., McKay, G., A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Saf. Environ. Prot.* 76 (1998) 332-340.
426. Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I., Issa, A.A., Khraisheh, M.A., Walker, G.M., Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies, *Water Res.* 40(14) (2006) 2645-2658.
427. Naiya, T.K., Bhattacharya, A.K., Das, S.K., Clarified sludge (basic oxygen furnace sludge) - an adsorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions - kinetics, thermodynamics and desorption studies, *J. Hazard. Mater.* 170(1) (2009) 252-262.
428. Stylianou, M.A., Inglezakis, V.J., Moustakas, K.G., Malamis, S.Ph., Loizidou, M.D., Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents, *Desalination* 215(1-3) (2007) 133-142.
429. Apiratikul, R., Pavasant, P., Sorption of Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ using modified zeolite from coal fly ash, *Chem. Eng. J.* 144(2) (2008) 245-258.
430. Chen, H., Wang, A., Adsorption characteristics of Cu(II) from aqueous solution onto poly(acrylamide)/attapulgate composite, *J. Hazard. Mater.* 165(1-3) (2009) 223-231.
431. Cheung, W.H., Szeto, Y.S., McKay, G., Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 2897-2904.
432. Katsou, E., Malamis, S., Haralambous, K.J., Loizidou, M., Use of ultrafiltration membranes and aluminosilicate minerals for nickel removal from industrial wastewater, *J. Membr. Sci.* 360(1-2) (2010) 234-249.
433. Chiban, M., Soudani, A., Sinan, F., Persin, M., Single, binary and multi-component adsorption of some anions and heavy metals on environmentally friendly *Carpobrotus edulis* plant, *Colloids Surf., B* 82(2) (2011) 267-276.
434. Ratkowski, D.A., *Handbook of Nonlinear Regression Models*, Marcel Dekker, N.Y., 1990.
435. Myers, R.H., *Classical and Modern Regression with Applications*, PWS-KENT, 1990.

436. Seidel, A., Gelbin, D., On applying the ideal adsorbed solution theory to multicomponent adsorption equilibria of dissolved organic components on activated carbon, *Chem. Eng. Sci.* 43(1) (1988) 79-88.
437. Seidel-Morgenstern, A., Guiochon, G., Modelling of the competitive isotherms and the chromatographic separation of two enantiomers, *Chem. Eng. Sci.* 48(15) (1993) 2787-2797.
438. Malek, A., Farooq, S., Comparison of Isotherm Models for Hydrocarbon Adsorption on Activated Carbon, *AIChE J.* 42(11) (1996) 3191-3201.
439. Khan, A.R., Al-Bahri, T.A., Al-Haddad, A., Adsorption of phenol based organic pollutants on activated carbon from multi-component dilute aqueous solutions, *Water Res.* 31(8) (1997) 2102-2112.
440. Ho, Y.S., Porter, J.F., McKay, G., Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems, *Water Air Soil Pollut.* 141(1-4) (2001) 1-33.
441. Wang, X.S., He, L., Hu, H.Q., Wang, J., Effect of temperature on the Pb (II) removal from single aqueous solutions by a locally natural mordenite: Equilibrium and kinetic modeling, *Sep. Sci. Technol.* 43 (2008) 908-922.
442. Ismael, I.S., Melegy, A., Kratochvíl, T., Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated zeolites, *Geotech. Geol. Eng.* 30 (2012) 253-262.
443. El-Bishtawi, R.F., Ali, A. A.-H., Sorption kinetics of lead ions by zeolite tuff, *J. Environ. Sci. Health, A* 36(6) (2001) 1055-1072.
444. Pauling, L., *General Chemistry: An introduction to descriptive chemistry and modern chemical theory*, W.H. Freeman and Company, San Francisco, California, USA 1947.
445. Rasouli, M., Yaghobi, N., Hafezi, M., Rasouli, M., Adsorption of divalent lead ions from aqueous solution using low silica nano-zeolite X, *J. Ind. Eng. Chem.* 18(6) (2012) 1970-1976.
446. Gupta, S.S., Bhattacharyya, K.G., Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, *Advances in Colloid and Interface Sci.* 162 (2011) 39-58.
447. Zhang, S.Q., Hou, W.G., Adsorption behavior of Pb(II) on montmorillonite, *Colloids Surf.* A320 (2008) 92-97.
448. Erdem, B., Özcan, A., Gök, O., Özcan, A.S., Immobilization of 2,2'-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions, *J. Hazard. Mater.* 163(1) (2009) 418-426.
449. Wu, P., Wu, W., Li, S., Xing, N., Zhu, N., Li, P., Wu, J., Yang, C., Dang, Z., Removal of Cd²⁺ from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 824-830.
450. Haron, M.J., Ab Rahim, F., Abdullah, A.H., Hussein, M.Z., Kassim, A., Sorption removal of arsenic by cerium-exchanged zeolite P, *Mat. Sci. Eng. B - Solid* 149(2) (2008) 204-208.
451. Alidokht, L., Khataee, A.R., Reyhanitabar, A., Oustan, S., Reductive removal of Cr(VI) by starch-stabilized Fe⁰ nanoparticles in aqueous solution, *Desalination* 270(1-3) (2011) 105-110.
452. Chen, S.-S., Cheng, C.-Y., Li, C.-W., Chai, P.-H., Chang, Y.-M., Reduction of chromate from electroplating wastewater from pH 1 to 2 using fluidized zero valent iron process, *J. Hazard. Mater.* 142(1-2) (2007) 362-367.
453. Chen, S.-S., Hsu, B.-C., Hung, L.-W., Chromate reduction by waste iron from electroplating wastewater using plug flow reactor, *J. Hazard. Mater.* 152(3) (2008) 1092-1097.
454. Dutta, R., Mohammad, Sk.S., Chakrabarti, S., Chaudhuri, B., Bhattacharjee, S., Dutta, B.K., Reduction of hexavalent chromium in aqueous medium with zerovalent iron, *Water Environ. Res.* 82(2) (2010) 138-146.

455. Geng, B., Jin, Z., Li, T., Qi, X., Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-Fe₀ nanoparticles, *Chemosphere* 75(6) (2009) 825-830.
456. Weng, C.-H., Lin, Y.-T., Lin, T.Y., Kao, C.M., Enhancement of electrokinetic remediation of hyper-Cr(VI) contaminated clay by zero-valent iron, *J. Hazard. Mater.* 149(2) (2007) 292-302.
457. Li, X.-Q., Cao, J., Zhang, W.-X., Stoichiometry of Cr(VI) immobilization using nanoscale zero valent iron (nZVI): A study with high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS), *Ind. Eng. Chem. Res.* 47(7) (2008) 2131-2139.
458. Prabhakaran, S.K., Vijayaraghavan, K., Balasubramanian, R., Removal of Cr(VI) ions by spent tea and coffee dusts: Reduction to Cr(III) and biosorption, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48(4) (2009) 2113-2117.
459. Gheju, M., Iovi, A., Kinetics of hexavalent chromium reduction by scrap iron, *J. Hazard. Mater.* 135(1-3) (2006) 66-73.
460. Wang, Q., Qian, H., Yang, Y., Zhang, Z., Naman, C., Xu, X., Reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent iron nanoparticles, *J. Contam. Hydrol.* 114(1-4) (2010) 35-42.
461. Alowitz, M.J., Scherer, M.M., Kinetics of nitrate, nitrite and Cr(VI) reduction by iron metal, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 299-306.
462. Ponder, S.M., Darab, J.G., Mallouk, T.E., Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.* 34(12) (2000) 2564-2569.
463. Geng, B., Jin, Z., Li, T., Qi, X., Preparation of chitosan-stabilized Fe₀ nanoparticles for removal of hexavalent chromium in water, *Sci. Total Environ.* 407(18) (2009) 4994-5000.
464. Rivero-Huguet, M., Marshall, W.D., Reduction of hexavalent chromium mediated by micron- and nano-scale zero-valent metallic particles, *J. Environ. Monit.* 11(5) (2009) 1072-1079.
465. Moussavi, G., Talebi, S., Comparing the efficacy of a novel waste-based adsorbent with PAC for the simultaneous removal of chromium (VI) and cyanide from electroplating wastewater, *Chem. Eng. Res. Des.* 90(7) (2012) 960-966.
466. Λοϊζίδου, Μ., Υγρά Απόβλητα, Σημειώσεις για το μάθημα Περιβάλλον, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1995.
467. U.S. Office of Naval Research Ocean, Water: Temperature. Retrieved from <http://www.onr.navy.mil/Focus/ocean/water/temp3.htm>
468. Li, Z., Bowman, R.S., Regeneration of surfactant-modified zeolite after saturation with chromate and perchloroethylene, *Water Res.* 35(1) (2001) 322-326.
469. Shirvani, M., Shariatmadari, H., Kalbasi, M., Kinetics of cadmium desorption from fibrous silicate clay minerals: Influence of organic ligands and aging, *Appl. Clay Sci.* 37(1-2) (2007) 175-184.
470. Duarte Zaragoza, V.M., Carrillo, R., Gutierrez Castorena, C.M., Lead sorption-desorption from organic residues, *Environ. Technol.* 32(4) (2011) 353-361.