

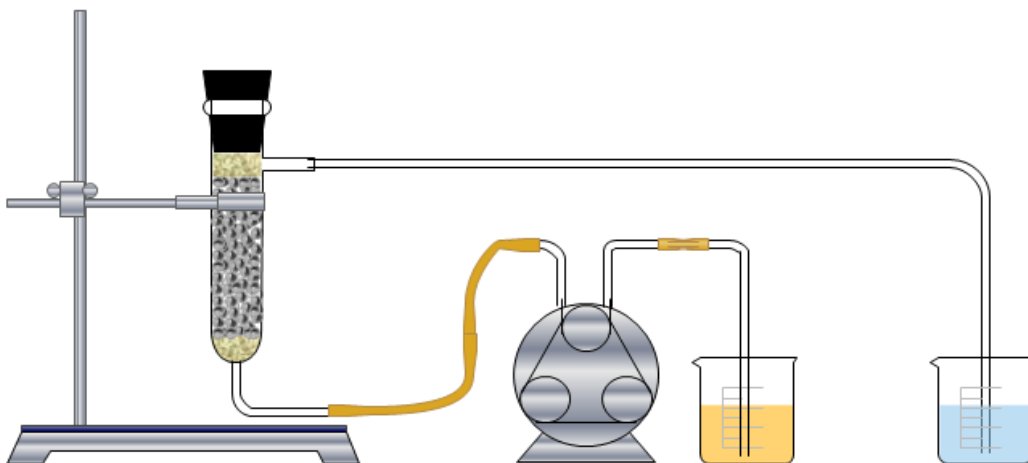


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΛΕΞΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ

**Υβριδικό Σύστημα Νανοσιδήρου - Ιοντοανταλλακτικής
Ρητίνης για την Απομάκρυνση Cr(VI) από Ρυπασμένα Νερά**



Επιβλέπουσα: Νυμφοδώρα Παπασιώπη,
Αναπληρώτρια καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα
Ιούλιος, 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΛΕΞΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ

**Υβριδικό Σύστημα Νανοσιδήρου Ιοντοανταλλακτικής
Ρητίνης για την Απομάκρυνση Cr(VI) από Ρυπασμένα Νερά**

Επιβλέπουσα: Νυμφοδώρα Παπασιώπη,
Αναπληρώτρια καθηγήτρια ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις:

Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Αν. Καθηγήτρια:.....(Υπογραφή)
Άνθιμος Ξενίδης, Αν. Καθηγητής:(Υπογραφή)
Ιωάννης Πασπαλιάρης, Καθηγητής:(Υπογραφή)

Αθήνα
Ιούλιος, 2016

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα «Υβριδικό Σύστημα Νανοσιδήρου Ιοντοανταλλακτικής Ρητίνης για την Απομάκρυνση Cr(VI) από Ρυπασμένα Νερά » πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια Νυμφοδώρα Παπασιώπη που επέβλεπε καθόλη τη διάρκεια την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας, αλλά και τον καθηγητή Ανθιμο Ξενίδη για την πολύτιμη συμβολή τους στην επιλογή του καινοτόμου αυτού θέματος. Τόσο οι συμβουλές που μου προσέφεραν το χρονικό διάστημα που συνεργαζόμουν μαζί τους, όσο και ο χρόνος που τελικά αφιέρωσαν στην επεξεργασία και την ανάλυση των αποτελεσμάτων της εργασίας μου, ήταν για μένα πολύτιμες.

Θα ήθελα επίσης μέσα από την καρδιά μου, να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Αικατερίνη Τόλη η οποία βρισκόταν συνεχώς κοντά μου, διότι χωρίς την καθοδήγησή και την εμπειρία της, η εκτέλεση των πειραμάτων και των υπόλοιπων εργασιών που εκτελέστηκαν στο εργαστήριο θα ήταν αδύνατη. Εξίσου σημαντική όμως ήταν και η συμβολή όλων των ερευνητών και υποψήφιων διδασκόντων του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας οι οποίοι ήταν πάντα διαθέσιμοι να με βοηθήσουν. Πιο συγκεκριμένα θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην διδάκτορα Χριστιάνα Μυστριώτη η οποία έπαιξε σημαντικό ρόλο στην διεκπεραίωση των πειραμάτων και την ανάλυση των αποτελεσμάτων τους.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς την οικογένειά μου για την υποστήριξη που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, μιας και ήταν αυτή που με βοήθησε να ολοκληρώσω το στόχο μου.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	3
Περίληψη	10
Abstract.....	12
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	14
Κεφ. 1: - Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) και οι επιπτώσεις του	14
1.1 Γενικά στοιχεία για το χρώμιο	14
1.2 Παραγωγή χρωμίου	14
1.3 Φυσικές και χημικές ιδιότητες χρωμίου.....	15
1.4 Χρήσεις του χρωμίου	19
1.5 Επιπτώσεις του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία.....	19
1.5.2 Ρύπανση εδαφών με εξασθενές χρώμιο.....	21
1.6 Παρουσία του Cr(VI) στο περιβάλλον.....	22
1.6.1 Χρώμιο στα φυσικά ορυκτά Cr(VI)	24
1.6.2 Χρώμιο στην ατμόσφαιρα	24
1.6.2 Χρώμιο στα νερά	25
1.6.3 Χρώμιο στα εδάφη.....	26
1.6.4 Χρώμιο στα τρόφιμα	27
Κεφ. 2. Στοιχειακός νανοσιδήρος.....	28
2.1 Γενικά για το στοιχειακό σίδηρο ZVI.....	28
2.2 Μέθοδοι σύνθεσης	29
2.2.1 Φυσικές μέθοδοι σύνθεσης.....	30
2.2.2 Χημικές μέθοδοι σύνθεσης.....	30
2.3 Ιδιότητες νανοσιδήρου	32
2.3.1 Αναγωγική ικανότητα στοιχειακού σιδήρου	32
2.3.2 Ικανότητα ρόφησης - συγκαταβύθισης ρύπων	35
2.4 Δομή νανοσιδήρου	36
2.5 Γήρανση	37
2.6 Συσσωμάτωση νανοσιδήρου	38
Κεφ. 3 Ιοντοανταλλαγή	39
3.1 Το φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής.....	39
3.2 Μέσα ιονανταλλαγής	40
3.2.1 Κατηγορίες συνθετικών ιονανταλλακτικών ρητινών	42

3.2.2 Αρχή της μεμβράνης Donnan	44
Κεφ. 4 Μεταφορά ρύπων	46
4.1 Γενικά για τη μεταφορά ρύπων	46
4.2 Φυσικοί μηχανισμοί μεταφοράς ρύπων	47
4.3 Προσομοίωση της μεταφοράς ρύπων	49
4.3.1 Μεταφορά ρύπων λόγω μεταγωγής.....	49
4.3.2 Μεταφορά ρύπων λόγω διάχυσης-διασποράς	50
4.4 Λογισμικό <i>STANMOD</i>	51
4.4.1 Ο κώδικας <i>CXTFIT</i>	52
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	54
Κεφ. 5 Υλικά και Μέθοδοι	54
5.1 Υλικά.....	54
5.2 Χαρακτηρισμός κατιονικής ρητίνης	54
5.3 Σύνθεση ρητίνης R-Fe (Στάδιο 1).....	54
5.4 Σύνθεση ρητίνης R-nFe (Στάδιο 2), χρησιμοποιώντας διαφορετικά αναγωγικά μέσα.....	55
5.5 Προκαταρκτικές δοκιμές αναγωγής Cr(VI)	55
5.5.1 Δοκιμές παρτίδας για την μελέτη της κινητικής αναγωγής του Cr(VI).....	56
5.6 Δοκιμές σε στήλες.....	57
5.7 Αναλυτικές Μέθοδοι.....	58
5.7.1 Μέθοδος μέτρησης ολικού σιδήρου και ολικού χρωμίου	58
5.7.2 Μέθοδος μέτρησης του εξασθενούς χρωμίου	59
5.7.3 Μέθοδος μέτρησης KBr	59
5.7.4 Μέθοδος μέτρησης pH/ORP	59
5.7.5 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	59
5.7.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)	59
Κεφ. 6 Αποτελέσματα – Αξιολόγηση	60
6.1 Χαρακτηρισμός ρητίνης.....	60
6.1.1 Σύνθεση R-nFe	62
6.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	64
6.1.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)	65
6.2 Δοκιμές κινητικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου	67

6.3 Δοκιμές σε στήλες.....	68
6.3.1 Μεταφορά ΚΒγ σε στήλες	68
6.3.2 Μεταφορά χρωμικών ανιόντων στις στήλες	70
6.5 Ανάλυση Fe και Cr στα στερεά των στηλών	73
Συμπεράσματα	76
Βιβλιογραφία	77
Ξενόγλωσσες αναφορές	77
Ελληνικές αναφορές.....	83
Παράρτημα.....	85

Λίστα Σχημάτων

Σχήμα 1.1 Διάγραμμα Frost (Shriver & Atkins, 1994).....	16
Σχήμα 1.2 Απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix του χρωμίου στους 150 °C και $[Cr(aq)]_{tot}=10^{-8}$. Οι δύο κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές επισημαίνουν την περιοχή pH των φυσικών νερών. (Ball and Nordstrom 1998, Richard and Bourg 1991, Nieboer and Jusys 1988).....	17
Σχήμα 1.3 Διάγραμμα σταθερότητας συμπλόκων εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του pH και της ολικής συγκέντρωσης χρωμίου	18
Σχήμα 1.4 Διάγραμμα σταθερότητας συμπλόκων εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του pH για συγκέντρωση χρωμίου $10^{-6}M$ (συνεχής γραμμή) και 0,1 M (διακεκομμένη γραμμή) (Υπολογισμοί με χρήση του λογισμικού VMINTEQ v3)	18
Σχήμα 1.5: Χρώμιο του εδάφους σε χώρο στάθμευσης ενός βιομηχανικού πάρκου του New Jersey που έχει διαλυθεί στα στάσιμα νερά. Το χρώμιο μπορεί να διαλυθεί και να διαχυθεί μέσω του εδάφους και αυξημένες συγκεντρώσεις (λόγω εξάτμισης του νερού) μπορεί να παρατηρηθούν μακριά από την αρχική περιοχή ρύπανσης (Environmental Health Perspectives (2000): "Focus: Reflections on Hexavalent Chromium").....	22
Σχήμα 2.1 Δομικό μοντέλο πυρήνα κελύφους του nZVI και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, (Μυστριώτη, 2014)	37
Σχήμα 3.1 Γενική σύνθεση ρητινών (Harland C.E., 1994).....	41
Σχήμα 3.2 Δομή εσωτερικού πορώδους ρητινών (α) ρητίνη σε μορφή γέλης (β) ρητίνη μακροπορώδους, (Hubicki and Kolodyoska, 2012).....	44
Σχήμα 3.3: Εικονογράφηση της ημιδιαπερατότητας στη διεπιφάνεια ενός εναλλάκτη κατιόντων (A) με μη διαχεόμενες ομάδες R- απορρίπτοντας ανιόντα υδατικής φάσεως (B-) ή ενός ανιονανταλλάκτη (B) με μη διαχεόμενες R+ ομάδες απορρίπτοντας κατιόντα υδατικής φάσεως (A+). Το πέρασμα του νερού επιτρέπεται και στις δύο περιπτώσεις, (Sarkar et, al 2010).	45
Σχήμα 3.4 (α) Εικονογράφηση της όσμωσης Donnan με διασταυρούμενη σύνδεση που απεικονίζεται ως ένα τεντωμένο ελατήριο. (β) Οσμωτικό σοκ που οδηγεί σε.....	46
Σχήμα 4.1 Κίνηση ρύπων εντός του εδάφους, (Καββαδάς, 1007).....	47
Σχήμα 4.2 Μηχανική διασπορά της ρύπανσης κατά την κίνηση του υπογείου νερού διαμέσου των εδαφικών πόρων, (Καββαδάς, 1007).	48
Σχήμα 5.1 Διάταξη της πειραματικής διαδικασίας, (Edraw Max-All-in-one Visualization Software).....	58
Σχήμα 6.1 Παρουσιάζονται (α) σχηματική αναπαράσταση των τριών σταδίων σύνθεσης της ρητίνης. Απεικόνιση του υλικού (β) ρητίνη RNa+, (γ) ρητίνη με προσροφημένα ιόντα Fe(III), R-Fe, (δ) ρητίνη με νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου, R-nFe-GT....	61
Σχήμα 6.2 Απεικόνιση της ρητίνης μετά την ανάδευση της με τα τρία διαφορετικά αναγωγικά μέσα. (α) R-nFe-GA, (β) R-nFe-NaBH4 και (γ) R-nFe-GT	61
Σχήμα 6.3 Απομάκρυνση Cr(VI) από το υδατικό διάλυμα με τη χρήση τριών ειδών ρητίνης με νανοσωματίδια παρασκευασμένα με εκχύλισμα πράσινου τσάι, R-nFe-GT, γαλλικό οξύ, R-nFe-GA και βοροουδρίδιο του νατρίου, R-nFe-NaBH4.....	63
Σχήμα 6.4 Απομάκρυνση του Cr(VI) από το υδατικό διάλυμα σε επαφή με τις ρητίνες R-Na, R-Fe και R-nFe σε αναλογία στερεού/υγρού 1 g(wR)/L.	64

Σχήμα 6.5 Ακτινογράφηματα XRD της ως έχει ρητίνης (pure resin R), της ρητίνης R-Fe και της ρητίνης R-nFe.	65
Σχήμα 6.6 Εικόνες από ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και αναλύσεις EDS στις τομές (α) της ως έχει ρητίνης (pure resin R), (β) της ρητίνης R-nFe, (γ) της ρητίνης R-nFe μετά την επεξεργασία με Cr(VI).	66
Σχήμα 6.7 (α) Συγκεντρώση Cr(VI) σε σχέση με τον χρόνο σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI). Οι καμπύλες έχουν υπολογιστεί με βάση το κινητικό μοντέλο της εξίσωσης (6.1) με $k=1.78 \times 10^{-3} \text{ (mM} \cdot \text{min)}^{-1}$. (β) Γραμμική παλινδρόμηση $\ln(C/C_0)$ συναρτήση του χρόνου, υποδηλώνοντας ότι η αναγωγή του Cr (VI) ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση του Cr(VI).	68
Σχήμα 6.8 Καμπύλες διέλευσης του χημικά αδρανούς KBr στη Στήλη I (α) , στη Στήλη II (β) στη Στήλη III (γ) και Στήλη IV (δ) . Οι καμπύλες έχουν υπολογιστεί με βάση το μοντέλο 1-D CDE. Η ποσότητα NPV του διαλύματος που διαρρέει τη στήλη έχει εκφραστεί ως αριθμός όγκων πορώδους.	69
Σχήμα 6.9 Καμπύλες διέλευσης του Cr(VI) στις Στήλες I (α) , II (β) και III (γ) . Οι συνεχόμενες γραμμές υπολογίζονται με χρήση του μοντέλου 1-D CDE. NPV: είναι η ποσότητα του διαλύματος που διέρχεται μέσω της κλίνης και εκφράζεται ως αριθμός όγκων πορώδους.	72
Σχήμα 6.10 Συγκέντρωση ολικού σιδήρου στα στερέα των Στηλών I, II και III.	73
Σχήμα 6.11 Κατανομή χρωμίου στα επιμέρους τμήματα των Στηλών I, II και III.	74
Σχήμα 6.12 Ισοζύγιο μάζας του χρωμίου στις Στήλες I, II και III.	74
Σχήμα 1 Κρυσταλλογραφικά επίπεδα και προσπίπτουσες ακτινοβολίες	86
Σχήμα 2 Σχηματική διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, (www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem)	87
Σχήμα 3 Κλίμακα Υπεριώδους και Ορατού Φώτος.	90
Σχήμα 4 Ένταση ακτινοβολίας.	91
Σχήμα 5 Προσομοίωση μονοχρωμάτων.	91
Σχήμα 6 Μονοχρωματική Ακτινοβολία.	91
Σχήμα 7 Περιγραφή λειτουργείας.	92
Σχήμα 8 Κίνηση ηλεκτρονίων σε συγκεκριμένα τροχιακά.	92

Λίστα Πινάκων

<i>Πίνακας 1.1</i> Επίπεδα χρωμίου στα περιβαλλοντικά μέσα και στα τρόφιμα.....	23
<i>Πίνακας 4.1</i> Σημασία των μηχανισμών μεταφοράς ρύπων.....	51
<i>Πίνακας 5.1</i> Παράμετροι των στηλών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα μεταφοράς βρωμιούχου καλίου και απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου.....	58
<i>Πίνακας 6.1:</i> Φυσικές και χημικές ιδιότητες της κατιονικής ρητίνης Amberlyst 15 H+ σύμφωνα με τον κατασκευαστή.....	60
<i>Πίνακας 6.2</i> Ο προσροφημένος σίδηρος που συγκρατήθηκε στη ρητίνη στο στάδιο 1 και στο στάδιο 2.....	62

Περίληψη

Τα νανοσωματίδια σιδήρου έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως από το 2000 για την επιτόπια επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων για ένα μεγάλο εύρος ρύπων τόσο οργανικών όσο και ανόργανων. Ο στοιχειακός σίδηρος σε νανοκλίμακα είναι πιο αποτελεσματικός σε σύγκριση με τον στοιχειακό σίδηρο σε μικροκλίμακα, λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της υψηλής δραστικότητας του. Ο νανοσίδηρος παράγεται συνήθως ως κolloειδές αιώρημα για την επί τόπου έγχυση σε ρυπασμένους υδροφόρους. Ωστόσο, λόγω της περιορισμένης κινητικότητας του νανοσιδήρου (nZVI) στο υπέδαφος και της πιθανής του τοξικότητας στο οικοσύστημα, αναζητούνται εναλλακτικοί τρόποι σύνθεσης και εφαρμογής του nZVI. Συγκεκριμένα ερευνώνονται διάφορες μέθοδοι ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων σιδήρου σε πορώδη υλικά και η χρήση αυτών ως πληρωτικό υλικό σε διάφορες διατάξεις επεξεργασίας νερών μέσω σταθερής κλίνης, π.χ. φίλτρα βιομηχανικής ή οικιακής χρήσης, περατά διαφράγματα επεξεργασίας ρυπασμένων υπόγειων ή επιφανειακών νερών, κ.ο.κ.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων σιδήρου σε υπόστρωμα κατιονικής ρητίνης δικτυωτού τύπου, με εμπορικό όνομα Amberlyst 15, και η αξιολόγηση των νανοσωματιδίων για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε δοκιμές παρτίδας (batch tests) και σε δοκιμές σε στήλες.

Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε η προσρόφηση τρισθενούς σιδήρου στη μήτρα της ρητίνης (R-Fe) και η αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου χρησιμοποιώντας τρία διαφορετικά αναγωγικά μέσα. Τα αναγωγικά μέσα που εξετάστηκαν είναι το πράσινο τσάι, το γαλλικό οξύ και το βοροϋδριδρίου του νατρίου.

Η αναγωγική ικανότητα των νανοσωματιδίων του σιδήρου, παρασκευασμένα με τα τρία αναγωγικά μέσα, αξιολογήθηκε με τη διεξαγωγή προκαταρκτικών δοκιμών αναγωγής εξασθενούς χρωμίου. Με βάση τα αποτελέσματα του πρώτου κύκλου δοκιμών, επιλέχθηκε για τις περαιτέρω δοκιμές το εκχύλισμα πράσινου τσάι για την σύνθεση των νανοσωματιδίων σιδήρου σε ρητίνη, καθώς παρουσιάζει όμοια απόδοση σε σύγκριση με τα άλλα χημικά αντιδραστήρια και είναι περιβαλλοντικά φιλικό αναγωγικό μέσο.

Η αποτελεσματικότητα του υβριδικού υλικού R-nFe-GT (κατιονική ρητίνη με στοιχειακό νανοσίδηρο παρασκευασμένου με πράσινο τσάι) για την αναγωγή του Cr(VI) αξιολογήθηκε με δύο ειδών δοκιμές: (α) δοκιμές υπό ανάδευση και (β) δοκιμές σε στήλες. Στις δοκιμές υπό ανάδευση διαπιστώθηκε ότι η αναγωγή του Cr(VI) ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση του Cr(VI) και προσδιορίστηκε η τιμή της κινητικής σταθεράς.

Οι δοκιμές σε στήλες πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας 3 στήλες με διαφορετικές διαστάσεις, έτσι ώστε να επιτευχθούν διαφορετικοί χρόνοι παραμονής του διαλύματος σε κάθε στήλη, συγκεκριμένα 2.9, 12.4 και 21.0 min. Στις τρεις

στήλες τοποθετήθηκε το υβριδικό υλικό R-nFe-GT, ενώ σε μία τέταρτη στήλη τοποθετήθηκε χαλαζιακή άμμος ως ένα τυπικό αδρανές υλικό. Αρχικά διοχετεύτηκε διάλυμα KBr, με αρχική συγκέντρωση 80 mg/L, για να μελετηθεί η μεταφορά ενός χημικά αδρανούς ανιόντος διαμέσου της κλίνης. Τέλος εισήχθη στις στήλες, διάλυμα εξασθενούς χρωμίου με αρχική συγκέντρωση 5 mg/L. Μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών το στερεό υλικό των 3 στηλών διαχωρίστηκε σε 3, 5 και 10 τμήματα αντίστοιχα, στα οποία έγινε ανάλυση σιδήρου και χρωμίου για τον έλεγχο των ισοζυγίων μάζας και την διερεύνηση της κατανομής του Cr κατά μήκος των στηλών.

Η αναγωγή του Cr(VI) κατά την διέλευση του διαλύματος από τις στήλες ήταν βραδύτερη σε σχέση με αυτή που αναμένονταν με βάση την κινητική που προσδιορίστηκε στις δοκιμές υπό ανάδευση. Συγκεκριμένα η κινητική σταθερά που περιγράφει την αναγωγή του Cr(VI) σε συνθήκες ανάδευσης αντιστοιχούσε σε $1.78 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ανά mM nFe, ενώ η σταθερά που υπολογίστηκε από τις δοκιμές στήλης σε $3.21-4.08 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ ανά mM nFe.

Η βραδύτερη κινητική στις δοκιμές στήλης μπορεί να οφείλεται στην παρεμβολή μιας επιπλέον αντίστασης, συγκεκριμένα της μεταφοράς μάζας του Cr(VI) από την υδατική φάση προς την εξωτερική επιφάνεια των κόκκων της ρητίνης. Ένα άλλο φαινόμενο το οποίο είναι πιθανόν να συμβάλλει στην χαμηλότερη απόδοση του σύνθετου υλικού στις συνθήκες ροής είναι το φαινόμενο «αποκλεισμού των ιόντων» κατά Donnan, σύμφωνα με το οποίο μια ρητίνη ή μεμβράνη, με σταθερές λειτουργικές μονάδες δεδομένου ηλεκτρικού φορτίου, τείνει να παρεμποδίσει την διείσδυση ιόντων ίδιου φορτίου διαμέσου των πόρων. Μια τέτοια περίπτωση είναι η Amberlyst με σταθερές σουλφονικές μονάδες αρνητικού φορτίου, οι οποίες πιθανόν παρεμποδίζουν την διείσδυση των χρωμικών ανιόντων.

Abstract

Iron nanoparticles have been extensively used since 2000 for the onsite treatment of contaminated soil and groundwater by a wide variety of contaminants both organic and inorganic. Nano ZVI is more efficient compared to micro or millimeter scale ZVI, due to the small particle size, large specific surface area and high reactivity. Nanoscale ZVI is usually produced as colloidal suspension appropriate for direct injection in the contaminated aquifers. However due to the limited mobility of nano zero valent iron (nZVI) via injection technologies and their potential toxicity in ecosystems an alternative mode of nZVI application is recently under investigation. In this category of technologies iron nanoparticles are fixed on a permeable matrix and this composite material is applied for the treatment of contaminated waters under flow conditions, such as an underground permeable reactive wall for in-situ treatment of groundwater or fixed bed reactors and filters for water treatment in above ground installations.

The objective of the present study was to obtain the fixation of nano zero valent iron (nZVI) on the porous matrix of a reticular cationic resin, Amberlyst 15, and the evaluation of the nZVI particles. This composite resin-nanoiron material (R-nFe) was used for the treatment of Cr(VI) contaminated waters by conducting a series of column tests, with variable column configuration.

Specifically, three reducing agents were examined for the reduction of adsorbed trivalent iron to the elemental state. Loaded R-Fe resin was treated with green tea extract, gallic acid and NaBH₄ solutions as reductants. In order to confirm whether the reductants were able to reduce adsorbed Fe(III) to the elemental state, Fe(0), a number of preliminary tests were performed. Based on the results of these tests, the green tea extract was chosen for the synthesis of resin-nanoiron composite material (denoted as R-nFe-GT), because it presents similar performance to the two other tested chemical reagents and is also an environmental friendly reducing medium.

The effectiveness of R-nFe-GT in reducing Cr(VI) was evaluated by conducting two categories of tests (a) batch tests under agitated conditions and (b) column tests under flow conditions. During the batch tests it was found that Cr(VI) follows a kinetic law of first order with respect to the concentration of Cr(VI).

Column tests were carried out using 3 columns of variable dimensions, so as to obtain a different contact time of the flowing solution with the composite reactive material. Namely the residence time was 2.9, 12.4 and 21.0 min in the three columns. These 3 columns were filled with R-nFe-GT, while a fourth one was filled with silica sand as a typical inert material. At a first stage, a KBr solution with an initial concentration of 80 mg/L was added, in order to evaluate the transport of a chemically inert solution. Afterwards, a Cr(VI) solution of 5 mg/L was introduced to the columns. After the completion of the tests, the solid material of the 3 columns was separated in 3, 5 and 10 slices respectively, and each slice was analysed for total Fe and Cr, to check the mass balance of the two elements and evaluate the distribution of Cr along the columns.

The reduction of Cr(VI) during the flow of the solution through the R-nFe-GT bed was slower compared to what was expected from the batch tests. Namely the kinetic constant describing Cr(VI) reduction under agitated conditions was equal to $1.78 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ per mM of nFe, while the same constant as derived from the column tests was equivalent to $3.21\text{-}4.08 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ per mM nFe.

The slower kinetics during the column tests could be attributed to the interference of an additional resistance, i.e. the mass transport of Cr(VI) from the bulk aqueous solution to the surface of the R-nFe-GT beads. Another effect which may contribute to the low performance of the composite material is the Donnan exclusion effect. According to this effect a resin or membrane with fixed functional groups of a certain charge inhibits the intrusion of co-ions through the pores. This may be the case with Amberlyst 15, which contains fixed sulfonic groups of negative charge and may inhibits the intrusion of chromate anions.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφ. 1: - Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) και οι επιπτώσεις του

1.1 Γενικά στοιχεία για το χρώμιο

Το χρώμιο έχει ατομικό αριθμό 24, μέσο ατομικό βάρος 51,99, θερμοκρασία τήξης 1857°C, βρασμού 2672°C και ειδικό βάρος 7,19kg/m³. Συμβολίζεται ως “Cr” και στον περιοδικό πίνακα ανήκει στην ομάδα VIB. Στη φύση απαντώνται τέσσερα μη ραδιενεργά ισότοπα 50Cr (4,35%), 52Cr (83%), 53Cr (9,5%) και το 54Cr (2,35%) (Weast et al., 1988). Το χρώμιο είναι ένα μέταλλο το οποίο βρίσκεται με μέση περιεκτικότητα τα 100 mg/kg.

Το στοιχείο χρώμιο ονομάστηκε έτσι από την ελληνική λέξη χρώμα καθώς τα αλατά του έχουν ποικίλα χρώματα από όλο το ορατό φάσμα. Συγκεκριμένα το διχρωμικό κάλιο έχει από κίτρινο έως πορτοκαλί χρώμα ανάλογα με την συγκέντρωση του διαλύματος ενώ ο χρωμικός άργυρος έχει βαθύ ερυθρό χρώμα (π.χ. Ag₂CrO₄).

Τα χρώματα των ενώσεων του χρωμίου και των διαλυμάτων τους καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα, εξού και το όνομα του, από το ιώδες χρώμα που έχουν τα άλατα του τρισθενούς χρωμίου, μέχρι το βαθύ κόκκινο χρώμα που έχουν ορισμένες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου. Πιο συγκεκριμένα με κίτρινο έως βαθύ κόκκινο χρώμα συναντώνται τα χρωμικά άλατα, ενώ με πορτοκαλί κυρίως, τα διχρωμικά άλατα όπως για παράδειγμα το K₂Cr₂O₇.

1.2 Παραγωγή χρωμίου

Το χρώμιο κυρίως εξάγεται από το ορυκτό χρωμίτη FeCr₂O₄, όπου το χρώμιο βρίσκεται στην τρισθενή μορφή του, Cr(III). Το μετάλλευμα αναμειγνύεται με ενώσεις Na₂CO₃/CaCO₃, σε αλκαλικό pH και υπό υψηλές θερμοκρασίες, το σταθερό τρισθενές χρώμιο οξειδώνεται σε διαλυτό εξασθενές χρώμιο. Σπάνια στα ορυκτά το χρώμιο βρίσκεται στην εξασθενή οξειδωτική του βαθμίδα. Μόνο στο ορυκτό κροκοϊτης, PbCrO₄, το χρώμιο βρίσκεται ως εξασθενές. Το ορυκτό αυτό ανακαλύφθηκε το 1797 στη Σιβηρία όπου και χρησιμοποιούνταν σαν χρωστική ουσία. Αιτία εξάπλωσης της βιομηχανίας του χρωμίου ήταν η ανακάλυψη μεταλλεύματος χρωμίτη στις αρχές του 17^{ου} αιώνα, σε περιοχή κοντά στην Βαλτιμόρη. Όταν το ορυκτό αυτό βρέθηκε και σε διάφορες άλλες χώρες ανα τον κόσμο, όπως είναι η Νότιος Αφρική, η Ρωσία και το Ιράν (Weast et al., 1988), η βιομηχανία του χρωμίου απέκτησε παγκόσμιο χαρακτήρα. Η μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίτη (περίπου το 1/2) στον κόσμο, εξορύσσεται από επτά μεταλλεία τα οποία βρίσκονται σε λειτουργία στη Νότιο Αφρική, ενώ ακολουθούν με σειρά το Καζακστάν, η Ινδία, η Ρωσία και η Τουρκία. Τέλος αξιόλογη είναι η παραγωγή του ορυκτού χρωμίτη που λαμβάνει χώρα στη Φινλανδία, το Ιράν και τη Βραζιλία. Μερικές από τις μεγαλύτερες εταιρείες παραγωγής του ορυκτού είναι η Anglo Platinum Ltd, η Aquarius Platinum Ltd, η Merafe Resources Ltd και η Outokompu

OYJ.20 (Kuyek, 2011). Σε ότι αφορά τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η Ελλάδα είναι η μόνη η οποία περιέχει στο υπέδαφός της κοιτάσματα χρωμίτη με σημαντική αξία εκμετάλλευσης. Πιο συγκεκριμένα, κοιτάσματα χρωμίτη βρίσκονταν στο παρελθόν κυρίως στο Βούρινο Κοζάνης αλλά κατά καιρούς υπήρξαν μικρές εκμεταλλεύσεις στα Φάρσαλα, στο Δομοκό, στο Σουφλί και στη Χαλκιδική. Έως και τις αρχές της δεκαετίας του 80, χρωμίτες προερχόμενοι από τις περιοχές που προαναφέρθηκαν, μεταφέρονταν σε εργοστάσια παραγωγής σιδηροχρωμίου, το οποίο αποτελεί πρώτη ύλη για την παραγωγή στη συνέχεια του ανοξειδωτού χάλυβα. Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί πως σε αντίθεση με τα υπόλοιπα μέταλλα, η τιμή του χρωμίτη δεν καθορίζεται από τα χρηματιστήρια μετάλλων όπως είναι το London Metals Exchange, αλλά μέσα από συνεννόηση μεταξύ αγοραστών και πωλητών (ATSDR, 2000).

1.3 Φυσικές και χημικές ιδιότητες χρωμίου

Το χρώμιο, μπορεί να έχει διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, ανάλογα με τον αριθμό οξειδωσής του, ο οποίος κυμαίνεται από -4 έως και 6. Στις περισσότερες ενώσεις το χρώμιο εμφανίζεται με τον μεγαλύτερο αριθμό οξειδωσης του, ενώ τον μικρότερο συναντάμε μόνο σε ορισμένες οργανομεταλλικές ενώσεις όπως είναι η $\text{Na}_4\text{Cr}(\text{CO})_4$ (Cotton et al., 1999).

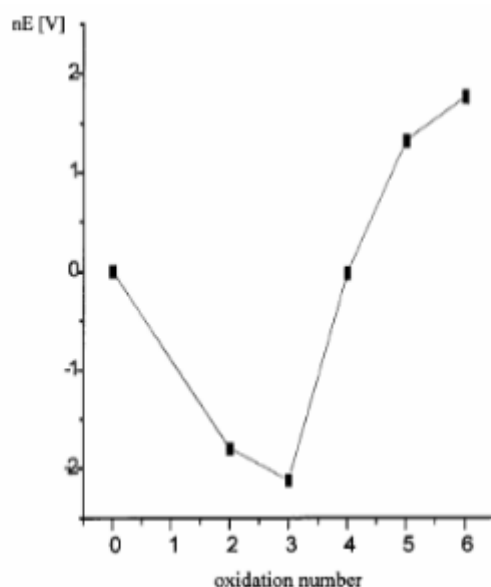
Οι καταστάσεις οξειδωσης του χρωμίου που συναντάμε στο περιβάλλον, βάσει των οποίων διαφοροποιείται η χημική του συμπεριφορά αλλά και η τοξικότητά του, είναι το τρισθενές Cr(III) και το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) (Fendorf 1995, Kimbrough et al. 1999). Σπανίως μπορεί να βρεθεί δισθενές ή στοιχειακό χρώμιο μιας και η κατάσταση τους δεν είναι σταθερή με αποτέλεσμα γρήγορα να μετατρέπονται σε ενώσεις τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου (Irwin et al., 1997). Σε οξειδωτικές συνθήκες επικρατούν ενώσεις του Cr(VI), ενώ το Cr(III) επικρατεί σε αναγωγικές (Fendorf et al 2000).

Πιο αναλυτικά, το Cr(0) αποτελεί την σταθερότερη μορφή χρωμίου, είναι μη πτητικό, χωρίς καμία οσμή και έχει υψηλό σημείο τήξης. Μπορεί κυρίως να βρεθεί σε κράματα όπως είναι το ανοξειδωτο ατσάλι και σε επιχρωμιωμένα αντικείμενα. Χρησιμοποιείται σαν υλικό με νέες ιδιότητες όπως η αντίσταση στη διάβρωση και τη θερμοκρασία, η αντοχή, η σκληρότητα και τέλος το χρώμα.

Όσο για το εξασθενές Cr(VI), είναι η αμέσως επόμενη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου, εύκολα διαλυτή στο νερό (κυρίως οι ενώσεις του όπως το χρωμικό οξύ και τα χρωμικά άλατα νατρίου και καλίου) και με πολύ μεγάλη κινητικότητα. Κυριαρχεί στα υγρά απόβλητα των μεταλλουργικών βιομηχανιών, στη βιομηχανία πυριμάχων αλλά και στην παραγωγή και εφαρμογή χρωστικών ουσιών (Nriagu 1988). Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πως το εξασθενές χρώμιο είναι πολύ τοξικό για τον ανθρώπινο οργανισμό, μιας και η συνεχής έκθεση του σε αυτό μπορεί να επιφέρει καρκίνο, δερματίτιδα και άλλα κλινικά προβλήματα και αλλεργίες (Gad 1989, Lee et al. 1989).

Το τρισθενές χρώμιο Cr(III) , το συναντάμε στη φύση ως ορυκτό, και συγκεκριμένα ως σιδηρούχο χρωμίτη (FeCr_2O_4), ή ως οξείδιο του χρωμίου (Cr_2O_3) (Kimbrough et al 1999). Στα φυσικά νερά, βρίσκεται είτε στην υδρολυμένη του μορφή ($\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}^{2+}$), είτε προσροφημένο σε κolloειδείς ουσίες. Το Cr(III) αποτελεί στοιχειώδες συστατικό του μεταβολισμού των θηλαστικών, και επιπλέον της ινσουλίνης, συμβάλει στη μείωση του επιπέδου γλυκόζης στο αίμα ενώ ταυτόχρονα, ελέγχει ορισμένες περιπτώσεις διαβήτη. Είναι επίσης υπεύθυνο για την μείωση των επιπέδων χοληστερόλης στο αίμα, ελατώνοντας την συγκέντρωση των χαμηλής πυκνότητας λιποπρωτεϊνών 'LDLs' (Anderson 1989, Mohan and Pittman 2006).

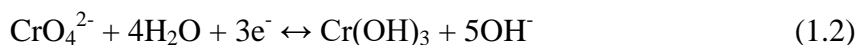
Το τρισθενές και εξασθενές χρώμιο, όπως προαναφέρθηκε είναι αρκετά σταθερά ώστε να μπορούν να υπάρξουν στο περιβάλλον. Μιας και η τρισθενής οξειδωτική βαθμίδα είναι και η σταθερότερη, απαιτείται μεγάλη κατανάλωση ενέργειας προκειμένου να μετατραπεί σε ανώτερες ή κατώτερες βαθμίδες, όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα του Frost (Σχήμα 1.1). Το αρνητικό δυναμικό αναφοράς (E_0) του ζεύγους Cr(III)/Cr(II) υποδηλώνει ότι το Cr(II) οξειδώνεται εύκολα προς Cr(III), και ότι το δισθενές χρώμιο, Cr(II), είναι σταθερό είδος μόνο σε απουσία οξειδωτικών μέσων (Kotas et al., 2000). Το αναγωγικό δυναμικό του Cr(II) είναι -0.91V ενώ του Cr(III) είναι -0.74V (De la Guardia and Morales-Rubio, 2003).



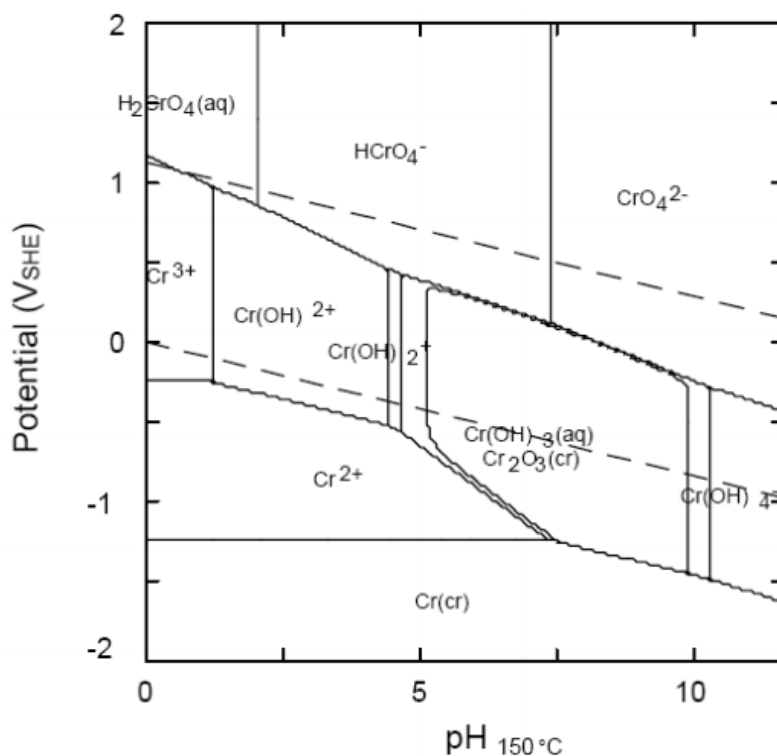
Σχήμα 1.1 Διάγραμμα Frost (Shriver & Atkins, 1994)

Σε όξινα διαλύματα, το Cr(VI) επιδεικνύει πολύ υψηλό θετικό δυναμικό αναγωγής (E_0 μεταξύ 1,33 και 1,38V, διάγραμμα 1.2) (Greenwood and Earnshaw 1984, Shriver et al. 3 1994, Ball and Nordstrom 1998), το οποίο υποδηλώνει πως είναι ισχυρά οξειδωτικό και ασταθές υπό την παρουσία δοτών ηλεκτρονίων. Καθώς η αναγωγή του HCrO_4^- συνοδεύεται από κατανάλωση του H^+ (αντίδραση 1.1) και μείωση της οξύτητας. Το δυναμικό αναγωγής του χρωμικού ιόντος σε Cr(III), είναι 1,35V. Σε πιο βασικά διαλύματα η αναγωγή του CrO_4^{2-} (αντίδραση 1.2), παράγει OH^- (Nieboer and

Jusys 1988). Τέλος, το δυναμικό αναγωγής του χρωμικού άλατος σε Cr(III), είναι -0,13V.



Τα στοιχεία ισορροπίας, οι διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις και τα χημικά είδη, απεικονίζονται σε διαγράμματα pH-Eh, τα οποία ονομάζονται διαγράμματα Pourbaix (Σχήμα 1.2). Τα στερεά και ρευστοποιημένα είδη συνδεούνται με την διάλυση του χρωμίου στο νερό. Όλα τα γνωστά είδη τα οποία περιέχουν Cr, O και H υπάρχουν σε ισορροπία με το νερό και την ατμοσφαιρική πίεση. Τα +2, +3, +4 και +6 σθένη του χρωμίου είναι γνωστά για την συνύπαρξή τους σε ισορροπία μέσα στο νερό με συγκέντρωση ολικού χρωμίου ίση με 10^{-8}M . (Kumbal E, 2007)

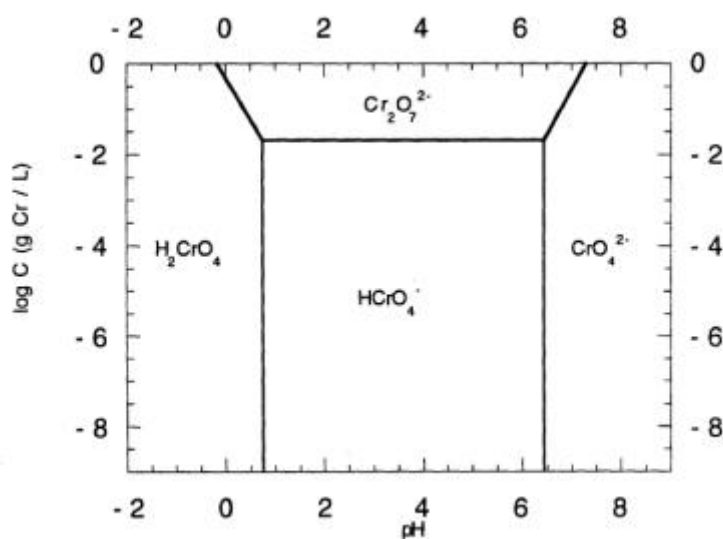


Σχήμα 1.2 Απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix του χρωμίου στους 150 °C και $[\text{Cr}(\text{aq})]_{\text{tot}}=10^{-8}$. Οι δύο κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές επισημαίνουν την περιοχή pH των φυσικών νερών. (Ball and Nordstrom 1998, Richard and Bourg 1991, Nieboer and Jusys 1988)

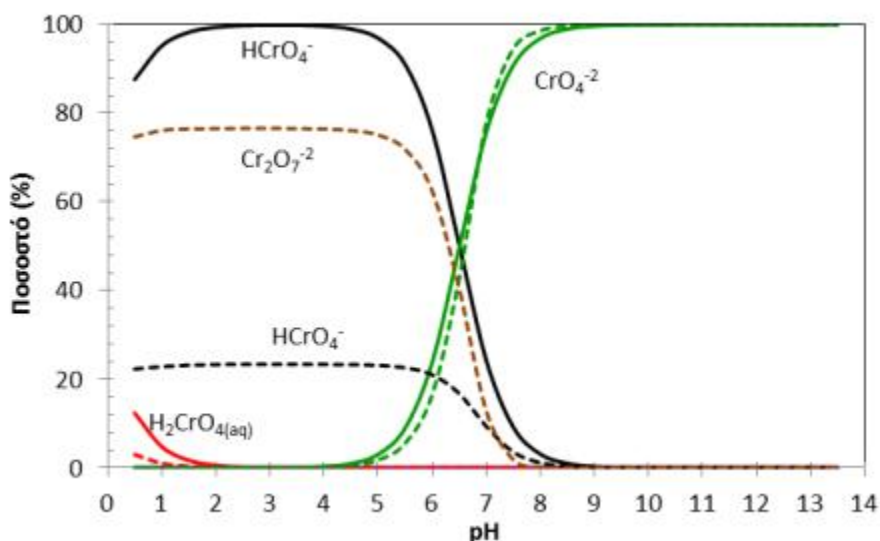
Οι κύριες υδατοδιαλυτές μορφές του Cr(VI) είναι H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} και το διμερές $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Σχήμα 1.3). Ωστόσο, η χημική μορφή του Cr που συναντάται στο φυσικό περιβάλλον διαφοροποιείται, καθώς παίζουν ρόλο διάφοροι άλλοι παράγοντες που υπάρχουν σε αυτό. Το HCrO_4^- μπορεί να διμεριστεί και να σχηματιστεί το διχρωμικό ανιόν $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σύμφωνα με την αντίδραση 1.3 (Cotton et al 1999.):



Όταν η συνολική συγκέντρωση του Cr(VI) είναι μεγαλύτερη από 52mg/L, τότε αυξάνεται και η παρουσία του διχρωμικού ανιόντος $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ το οποίο και κυριαρχεί για συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου μεγαλύτερες από 1,56 g/L. Παρόλα αυτά, τόσο υψηλές συγκεντρώσεις δεν ανιχνεύονται σε φυσικά νερά (Rai et al. 1989). Η κατανομή των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου τόσο για χαμηλές (10^{-6} M), όσο και για υψηλές (0,1M) συγκεντρώσεις, δίδονται στο Σχήμα 1.4, στο οποίο επίσης παρουσιάζεται η επικράτηση των ιόντων HCrO_4^- και CrO_4^{2-} σε χαμηλές και υψηλές τιμές pH αντίστοιχα, και η αύξηση της συγκέντρωσης των $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ για υψηλές ολικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου.



Σχήμα 1.3 Διάγραμμα σταθερότητας συμπλόκων εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του pH και της ολικής συγκέντρωσης χρωμίου



Σχήμα 1.4 Διάγραμμα σταθερότητας συμπλόκων εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του pH για συγκέντρωση χρωμίου 10^{-6} M (συνεχής γραμμή) και 0,1 M (διακεκομμένη γραμμή) (Υπολογισμοί με χρήση του λογισμικού VMINTEQ v3)

1.4 Χρήσεις του χρωμίου

Το εξασθενές χρώμιο είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο (Cotton et al, 1999) και για αυτό χρησιμοποιείται ευρέως στη χημική βιομηχανία, ως εργαστηριακό αντιδραστήριο αλλά και ως ενδιάμεσο προϊόν παραγωγής. Εκτός από την παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα, με προσθήκη ακόμα περισσότερου χρωμίου (της τάξεως του 10-30% κ.β.) είναι δυνατό να παραχθούν και χρωμιοχάλυβες, με ακόμα μεγαλύτερη ανθεκτικότητα από τους κοινούς χάλυβες στην διάβρωση και οξείδωση, τόσο σε φυσικό, όσο και σε αστικό περιβάλλον. Το χρώμιο βρίσκει επίσης εφαρμογή στον τομέα της μεταλλουργίας, καθώς έχει τη δυνατότητα να σχηματίζει μια πολύ λεπτή και αδρανή επικάλυψη Cr_2O_3 στα κράματα, προστατεύοντας τα από το νερό και τον αέρα με τα οποία έρχονται σε επαφή, έτσι ώστε να παραμένουν αναλοίωτα και λαμπερά μέσα στο χρόνο (Ashby, 1998). Τέλος, το χρώμιο χρησιμοποιείται ευρύτατα στην τσιμεντοβιομηχανία (Page, 2004, Molina, 2009), στην κλωστοϋφαντουργία, την κατασκευή υλικών ηλεκτροσυγκόλλησης, στην βυρσοδοξεία και στα φωσφορικά λιπάσματα και στις μαγνητοταινίες.

Σε μεταλλουργικές διεργασίες, εκτός από την παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα, με προσθήκη ακόμα περισσότερου χρωμίου (της τάξεως του 10-30% κ.β.) είναι δυνατό να παρασκευαστούν και χρωμιοχάλυβες, με ακόμα μεγαλύτερη ανθεκτικότητα από τους κοινούς χάλυβες στην διάβρωση και οξείδωση, τόσο σε φυσικό, όσο και σε αστικό περιβάλλον. Μεταλλεύματα με περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 60% κ.β. σε οξείδια του χρωμίου, χρησιμεύουν στην παραγωγή κραμάτων με νικέλιο και σίδηρο, τα οποία με τη σειρά τους χρησιμοποιούνται για την παραγωγή χαλύβων όπως είναι οι ωστενιτικοί, οι ανοξειδωτοί χάλυβες και χάλυβες με μεγάλη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά και για την παραγωγή άλλων μη σιδηρούχων κραμάτων.

Σε ότι αφορά άλατα του χρωμίου, πολλά από αυτά είτε χρωμικά είτε διχρωμικά, χρησιμοποιούνταν παλαιότερα για την προστασία των μετάλλων από τη διάβρωση, ωστόσο η τοξικότητά τους αποτέλεσε αιτία αντικατάστασης τους στις διάφορες βιομηχανίες. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω χρωμικά άλατα όπως είναι το ασβέστιο το χρωμικό στρόντιο, ο ψευδάργυρος και το τριοξείδιο του χρωμίου παθητικοποιούνται μέσω μιας διεργασίας γνωστής ως 'chromate conversion coating' (CCC) και προσδίδουν στα κράματα (όπως Al, Zn, Cu και Mg) μια επικάλυψη η οποία προστατεύει την επιφάνειά του από την διάβρωση. Άλλες χρήσεις των αλάτων είναι ο χρωματισμός του βινυλίου, των ελαστικών και του χαρτιού.

Όπως είναι προφανές, η ευρεία χρήση του χρωμίου στον τομέα της βιομηχανίας το καθιστά ως ένα πολύ σοβαρό και επικίνδυνο ρύπο για το οικοσύστημα και την υγεία του ανθρώπου, μιας και η συγκέντρωση του στα απόβλητα είναι πολύ μεγάλη (Mohan & Pittman, 2006).

1.5 Επιπτώσεις του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία

Ύστερα από πολυάριθμες μελέτες που έγιναν στο παρελθόν, λόγω της εμφάνισης ασθενειών σε περιοχές όπου το χρώμιο παρουσιάζόταν σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις, έχει πλέον γίνει γνωστή η αρνητική επίδραση του στον άνθρωπο.

Συγκεκριμένα το εξασθενές χρώμιο, περισσότερο από τις υπόλοιπες μορφές του χρωμίου, είναι αυτό που ευθύνεται για πολλά προβλήματα που δημιουργούνται εκτός από τον άνθρωπο, στο οικοσύστημα και στους ζωντανούς οργανισμούς.

Σε ότι αφορά την έκθεση των ανθρώπων στο χρώμιο, αυτή περιορίζεται μόνο στο τρισθενές όπου συναντάται στα διάφορα τρόφιμα και σε χαμηλότερο βαθμό στο πόσιμο νερό. Από τον αέρα είναι ακόμα πιο δύσκολο να μολυνθεί ο άνθρωπος, μιας και αυτός είναι ρυπασμένος μόνο σε περιοχές γύρω από εργοστάσια που χρησιμοποιούν το χρώμιο.

Τυπικά, το χρώμιο που πρέπει ένας ενήλικας να προσλαμβάνει καθημερινά κυμαίνεται από 0,03-0,1 χιλιοστόγραμμα, εκ των οποίων το 99% προέρχεται από τα τρόφιμα και το υπόλοιπο από το νερό. Αντιθέτως, δεν συμβαίνει το ίδιο με τα βρέφη που τρέφονται μόνο με γάλα αποτελούμενο από νερό και σκόνη, από το οποίο και λαμβάνουν όλα τα απαραίτητα συστατικά. Έτσι εξηγείται και η άποψη που έχει διατυπωθεί κατά καιρούς ότι ενώ το νερό θεωρείται ασφαλές για τους ενήλικες, κάτι τέτοιο δεν ισχύει και για τα βρέφη (EPA, 1986).

Επιπτώσεις του Cr(VI)

Καθώς λοιπόν το μέταλλο χρώμιο φαίνεται να είναι βιολογικά αδρανές, και οι τυπικές εκθέσεις του τρισθενούς χρωμίου θεωρούνται ασφαλείς για την υγεία των ανθρώπων, αξίζει να επικεντρωθούμε στις ενώσεις του χρωμίου Cr(VI) που είναι υπεύθυνες για την πλειονότητα των επιπτώσεων του χρωμίου.

Πιο αναλυτικά, το χρώμιο (VI) μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο ήπαρ και στους νεφρούς, εσωτερική αιμορραγία, δερματίτιδα, βλάβη του αναπνευστικού συστήματος αλλά και καρκίνο των πνευμόνων, αν και μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1990 είναι σπάνια τα περιστατικά δηλητηρίασης από χρώμιο, λόγω των βελτιώσεων που έχουν επιτευχθεί στη βιομηχανική ασφάλεια και υγιεινή. Μόλις έξι περιστατικά οξείας δηλητηρίασης έχουν αναφερθεί από το 1935 και τα περισσότερα απ' αυτά ήταν θανατηφόρα, παρά τη θεραπευτική αγωγή που ακολουθήθηκε. Οι μακροχρόνιες εκθέσεις του αναπνευστικού συστήματος και του δέρματος μπορεί να προκαλέσουν διάτρηση και έλκος του ρινικού διαφράγματος, φλεγμονή των ρινικών διόδων, συχνές αιμορραγίες της μύτης και δερματικά έλκη. Αυτές οι επιπτώσεις συνήθως εμφανίζονται μετά από βιομηχανικές εκθέσεις. Η πιο συνηθισμένη απόκριση είναι μια αλλεργική αντίδραση του δέρματος (αλλεργική δερματίτιδα λόγω επαφής) μετά από έκθεση στο χρώμιο σε διάφορα προϊόντα όπως το δέρμα, το τσιμέντο, η μαγιά μύρας, τα συντηρητικά ξύλου, το αστάρι, η κόλλα και οι χρωστικές ουσίες. Τέτοιες αντιδράσεις μπορούν συχνά να αντιμετωπιστούν επιτυχώς με κρέμες υδροκορτιζόνης ή με διαλύματα ασκορβικού οξέος (βιταμίνης C).

Ο καρκίνος του πνεύμονα είναι πλέον γνωστό ότι είναι μια πιθανή συνέπεια της εισπνοής ενώσεων του εξασθενούς χρωμίου. Η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA) των ΗΠΑ τοποθετεί το Cr(VI) στην πρώτη από τις τέσσερις κατηγορίες στη σειρά κατάταξης των ουσιών με βάση την καρκινογόνο τους ισχύ και

το ταξινομεί στην ομάδα A, το οποίο σημαίνει ότι υπάρχουν επαρκή στοιχεία που αποδεικνύουν ότι προκαλεί καρκίνο στους ανθρώπους.

Εκτός από τον καρκίνο των πνευμόνων, είναι δυνατό να εμφανιστεί και καρκίνος του γαστρεντερικού συστήματος του ανθρώπου με τη λήψη εξασθενούς χρωμίου μέσω του πόσιμου νερού. Ωστόσο, δεν έχει εξακριβωθεί ακόμα αν η συγκέντρωση του χρωμίου στο πόσιμο νερό, είναι ικανή να οδηγήσει σε κάτι τέτοιο. Επιπροσθέτως, με βάση την IARC (1990, 1992), μεγάλο μέρος του εξασθενούς χρωμίου που προσλαμβάνεται από το νερό μετατρέπεται σε τρισθενές (λόγω του όξινου περιβάλλοντος του στομάχου), το οποίο ως γωστόν είναι αδύνατο να εισχωρήσει στον οργανισμό διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης

Αξίζει να σημειωθεί ότι μερικές από τις ενώσεις του χρωμίου, κυρίως του εξασθενούς, θεωρούνται επιβλαβείς για τους υδρόβιους οργανισμούς. Σε ορισμένους από αυτούς μάλιστα, παρατηρείται βιο-συσσώρευση του χρωμίου, ενώ εξαίρεση αποτελούν τα ψάρια στα οποία το φαινόμενο δεν συναντάται.

Συνοπτικά, και σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν, οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου μπορούν να χαρακτηριστούν ως καρκινογόνες (Carc. Cat. 1), μεταλλαξιογόνες (Muta. Cat. 2), βλαπτικές ως προς το περιβάλλον και την αναπαραγωγή (Repr. Cat. 2), οξειδωτικές και τέλος ισχυρά τοξικές.

Επιπτώσεις και ωφέλη του Cr(III)

Σε ότι αφορά το Cr(III), δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία τα οποία να το καθιστούν επικίνδυνο για τον ανθρώπινο οργανισμό, ούτε έχει σημειωθεί κάποιο περιστατικό που να το συνδέει άμεσα με την πρόσληψη του από τα τρόφιμα ή τα συμπληρώματα διατροφής. Ωστόσο, ορισμένες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί πάνω στην καλλιέργεια κυττάρων, υποδεικνύουν ότι το τρισθενές χρώμιο μπορεί να προκαλέσει ανωμαλίες στο DNA των ζωντανών οργανισμών, χωρίς όμως αυτό να είναι εξακριβωμένο. Τέλος, το Cr(III), έχει τη δυνατότητα να συμπλοκοποιεί διάφορες ενώσεις όταν σχηματίζεται με την αναγωγή του Cr(VI) στα κύτταρα, γεγονός που οδηγεί στην προσωρινή διακοπή των λειτουργιών σε συστήματα μετάλλων και ενζύμων.

Ωστόσο, το Cr(III) μπορεί να χαρακτηριστεί και ως ωφέλιμο για τον οργανισμό καθώς αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο του, λόγω της συμμετοχής του στον παράγοντα ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF). Ο παράγοντας αυτός σε συνδυασμό με την ινσουλίνη είναι υπεύθυνοι για την ρύθμιση των επιπέδων γλυκόζης στο αίμα. Το χρώμιο τέλος, συντελεί στην υγιή ανάπτυξη και λειτουργία του οργανισμού, μέσω της επίδρασης που έχει στον μεταβολισμό λιπιδίων και υδατανθράκων, αλλά και μέσω της βοήθειας που παρέχει στη δράση ενζύμων που μεταβολίζουν τη γλυκόζη με σκοπό την παραγωγή ενέργειας.

1.5.2 Ρύπανση εδαφών με εξασθενές χρώμιο

Εκτός από τα προβλήματα που προκαλεί στην ανθρώπινη υγεία, το εξασθενές χρώμιο, ακόμα και όταν βρίσκεται σε μικρή συγκέντρωση θεωρείται επιβλαβές και για το περιβάλλον. Στον Ελλαδικό χώρο, οι περιοχές στις οποίες το έδαφος και τα

επιφανειακά και υπόγεια ύδατα εμφανίζονται μολυσμένα με εξασθενές χρώμιο, γίνονται ολοένα και περισσότερες.

Η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον οφείλεται σε δύο τεινά. Είτε αυτό προέρχεται από φυσικές πηγές όπως τα σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα και τα οφιολιθικά συμπλέγματα (Lilli et al., 2014, Panagiotakis et al, 2014), είτε είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Σε ότι αφορά το δεύτερο, αποτελεί τον κύριο λόγο ρύπανσης του περιβάλλοντος και για το λόγο αυτό, τίθεται υπό αμφιβολία η ορθή διαχείριση των βιομηχανικών αποβλήτων αλλά και η τήρηση αυστηρών κυρώσεων για τους ρυπαντές (Gheju, 2005).

Η περιεκτικότητα του εδάφους σε ότι αφορά το χρώμιο, κυμαίνεται μεταξύ 5-3000 mg/kg με μέσο όρο περίπου την τιμή των 40 mg/kg, ενώ εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τα πετρώματα που συναντώνται στην εκάστοτε περιοχή. Για παράδειγμα, στην περιοχή του Ασωπού ποταμού όπου παρατηρούνται οφιολιθικά συμπλέγματα, η συγκέντρωση του χρωμίου στο έδαφος ανέρχεται συνήθως στα 300-600 Mg/kg (Lilli et al., 2014, Panagiotakis et al, 2014, Dermatas et al., 2014, Panagopoulos et al., 2014). Ένα πολύ μικρό ποσοστό της συγκέντρωσης του χρωμίου που βρίσκεται στα εδάφη, διατίθεται και στα φυτά, ενώ υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορεί να βρεθούν σε στραγγίσματα ρυπασμένων περιοχών (ATSDR, 2008). Τέλος, τόσο η συγκέντρωση του χρωμίου όσο και η κινητικότητά του εξαρτώνται από την κατάσταση οξείδωσής του (Rai et al., 1989).



Σχήμα 1.5: Χρώμιο του εδάφους σε χώρο στάθμευσης ενός βιομηχανικού πάρκου του New Jersey που έχει διαλυθεί στα στάσιμα νερά. Το χρώμιο μπορεί να διαλυθεί και να διαχυθεί μέσω του εδάφους και αυξημένες συγκεντρώσεις (λόγω εξάτμισης του νερού) μπορεί να παρατηρηθούν μακριά από την αρχική περιοχή ρύπανσης (Environmental Health Perspectives (2000): "Focus: Reflections on Hexavalent Chromium")

1.6 Παρουσία του Cr(VI) στο περιβάλλον

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, η φυσική μορφή με την οποία συναντάται το χρώμιο στο περιβάλλον είναι το τρισθενές χρώμιο, ενώ το μεταλλικό ή το εξασθενές προέρχεται συνήθως από την βιομηχανική ρύπανση ή από ενέργειες των ίδιων των ανθρώπων. Διάφορες μελέτες που έχουν γίνει κατά καιρούς, με έμφαση στο ολικό χρώμιο, παρουσιάζουν με λεπτομέρειες τα επίπεδα του χρωμίου στα διάφορα

περιβαλλοντικά μέσα, όπως φαίνεται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα (J.Kotas & Stasicka, 2000; Rowbotham et al., 2000, Ellis et al., 2002, Paustenbach et al., 2003; Salminen, 2005, Krystek & Ritsema, 2007, IARC, 2012).

Πίνακας 1.1 Επίπεδα χρωμίου στα περιβαλλοντικά μέσα και στα τρόφιμα

Μέσο	Ολικό Cr	Cr(VI)	Σχόλιο	Αναφορά
<i>Αέρας (ng/m³)</i>				
Απομακρυσμένες περιοχές	0,005-1,1			[1]
Αστικές περιοχές	5,2-160			[1]
Αστικές περιοχές	<2,0-7,3	0,4-1,5	Cr(VI) ~ 10-20% ολ. Cr	[2]
Αστικές, περιαστικές και αγροτικές	5-525		Cr(VI) ~ 33% ολ. Cr	[3]
Κοντά σε πύργους ψύξης	50			[1]
Κοντά σε χυτήρια	32-312	0,5-20,3	Cr(VI) ~ 0,5-7% ολ. Cr	[2]
<i>Νερό (μg/l)</i>				
Απομακρυσμένο επιφανειακό νερό	<5			[1]
Επιφανειακό πόσιμο	<5-17			[1]
Νερό βρύσης	0,4-8			[1]
Γλυκό νερό	0,1-6,0			
Θαλασσινό νερό	0,2-50			
Ρυπασμένο υπόγειο νερό	220			[1]
Νερό σε πύργους ψύξης	2500-2750			[1]
Υπόγεια νερά σε βιομηχανική περιοχή	<5- 180	<10-156	Περιοχή Ασωπού, σε 122 θέσεις	[4]
Δίκτυα υδροδότησης κοντά σε βιομηχανικές δραστηριότητες	<1-79	<4-76	Περιοχές Ωρωπού, Οινοφύτων, Θήβας	[5]
<i>Έδαφος (mg/kg)</i>				
Φλοιός γης	90			[6]
Έδαφος (ΗΠΑ)	37		Μέση τιμή, 1319 δειγμ.	[3]
Έδαφος (Ευρώπη)	60		Διάμεση τιμή, 848 δειγμ.	[6]
Έδαφος (Ελλάδα)	222		Διάμεση τιμή, 41 δείγμα	[6]

Μέσο	Ολικό Cr	Cr(VI)	Σχόλιο	Αναφορά
Ιζήματα ποταμών (Ευρώπη)	63		Διάμεση τιμή, 852	[6]
Ιζήματα ποταμών (Ελλάδα)	271		δείγμα Διάμεση τιμή, 41 δείγμα	[6]
<i>Τρόφιμα (mg/kg), ποτά (μg/l)</i>				
Τα περισσότερα τρόφιμα	0,02-0,51		Υψηλότερο στα όξινα	[1]
Κρασί	0,45			[1]
Μπίρα	0,3			[1]
Αλκοολούχα ποτά	0,135			[1]

[1]: EPA,1985 [2]: Krystek & Ritsema, 2007, [3] IARC, 2012, [4]: Γιαννουλόπουλος & Γκιντώνη 2008, [5] Vassiliatos et al. 2008, [6] Salminen, 2005.

Στις παραγράφους που ακολουθούν, δίνονται αναλυτικά, στοιχεία της παρουσίας του εξασθενούς χρωμίου, όπου βέβαια υπάρχουν και σχετικές πληροφορίες/δεδομένα.

1.6.1 Χρώμιο στα φυσικά ορυκτά Cr(VI)

Τα μόνα γνωστά ορυκτά εξασθενούς χρωμίου στη φύση είναι ο κροκοϊτης ($PbCrO_4$) και ο λοπεζίτης ($K_2Cr_2O_7$) (IARC, 1990, 2012).

1.6.2 Χρώμιο στην ατμόσφαιρα

Η ύπαρξη του χρωμίου στην ατμόσφαιρα έχει εξετασθεί από τους Seigneur και Constantinou (1995), σύμφωνα με τους οποίους το περισσότερο από αυτό, και συγκεκριμένα το 60-70% του συνολικού προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές, ενώ το υπολειπόμενο (30-40%) προκύπτει από φυσικές πηγές. Οι κύριες δραστηριότητες των ανθρώπων που σχετίζονται με το χρώμιο, περιλαμβάνουν βιομηχανίες μεταλλουργίας, παραγωγή πυρίμαχων τούβλων, επιμεταλλώσεις, καύση καυσίμων και τέλος παραγωγή χημικών του χρωμίου κυρίως χρωμικά και διχρωμικά άλατα, χρωστικές ουσίες, τριοξείδιο του χρωμίου και άλατά του. Άλλες λιγότερο σημαντικές, πιθανές πηγές ατμοσφαιρικού χρωμίου είναι η τσιμεντοβιομηχανία, η παραγωγή φωσφορικού οξέως μέσω θερμικής κατεργασίας και η καύση απορριμάτων και ιλύος (Nriagu et al. 1988). Οι κύριες φυσικές πηγές είναι οι ηφαιστειακές εκρήξεις και η αποσάθρωση βράχων, ενώ μικρότερης σημασίας αποτελούν αερομεταφερόμενα σωματίδια της θάλασσας και καπνό προερχόμενο από πυρκαγιές δασών (Pacyna and Nriagu 1988).

Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου ($5-13 \text{ pg/m}^3$) έχουν παρατηρηθεί στον Νότιο Πόλο. Ωστόσο, ο μέσος όρος ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων αυτού του μετάλλου είναι υψηλότερος. Η συγκέντρωση του χρωμίου κυμαίνεται από 1 ng/m^3 στις αγροτικές, έως 10 ng/m^3 στις ρυπασμένες αστικές περιοχές (Nriagu et al. 1988). Η ποσότητα του χρωμίου εξαρτάται από την ένταση των βιομηχανικών διαδικασιών, το

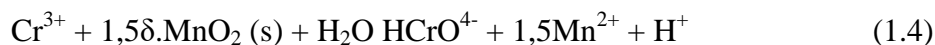
πόσο κοντά βρίσκεται η όποια πηγή, την ποσότητα του χρωμίου που απελευθερώνεται και τέλος από τους μετεωρολογικούς παράγοντες.

1.6.2 Χρώμιο στα νερά

Κατά το παρελθόν επικρατούσε η άποψη ότι το Cr(VI) στο υπόγειο νερό προέρχεται από ανθρώπινες δραστηριότητες. Σύγχρονες μελέτες όμως έχουν αποδείξει τη φυσική προέλευση του Cr(VI) στα υπόγεια νερά και πως αυτή σχετίζεται με την φιλοξενία τους σε οφιολιθικά πετρώματα. Λόγω της μικρής διαλυτότητας του Cr(III) στη συνηθισμένη περιοχή pH 6,5 – 8,5 για τα υπόγεια νερά (έως 5 μg/L), υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου σχετίζονται με τις ευδιάλυτες μορφές του Cr(VI) που προέρχονται από τη φυσική οξείδωση του Cr(III) σε υπερβασικό εδαφικό περιβάλλον πλούσιο σε διαλυμένο οξυγόνο παρουσία MnO₂. Το MnO₂, με ή χωρίς τη βοήθεια μικροοργανισμών, είναι πιθανώς το κύριο οξειδωτικό μέσο για την οξείδωση του Cr(III) προς Cr(VI) στα υδατικά συστήματα. Η αντίδραση οξείδωσης πραγματοποιείται συνήθως σε τρία στάδια:

1. Προσρόφηση του Cr(III) πάνω στην επιφάνεια του MnO₂.
2. Οξείδωση του Cr(III) προς Cr(VI) στην επιφάνεια του MnO₂, και
3. Εκρόφιση των προϊόντων της αντίδρασης, Cr(VI) [HCrO₄⁻] και Mn(II), στο νερό.

Η θεωρητική στοιχειομετρία μετατροπής του Cr(III) προς Cr(VI) περιγράφεται από τις παρακάτω χημικές αντιδράσεις (ή το συνδυασμό τους):



Το πρόβλημα της παρουσίας του Cr(VI) στα φυσικά νερά της Ελλάδας έγινε περισσότερο γνωστό το 2006 στο πλαίσιο μελέτης που αφορούσε στη ρύπανση του Ασωπού ποταμού. Δυο χρόνια μετά, βιβλιογραφικές αναφορές αποδείκνυαν τη ρύπανση με Cr(VI) και του υδροφορέα της λεκάνης Θήβας-Τανάγρας-Μαλακάσας καθώς ανιχνεύθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI), έως 80 μg/L, σε υπόγεια νερά που χρησιμοποιούνταν για δημόσια ύδρευση. Σύμφωνα με άλλες μελέτες ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων χρωμίου εντοπίστηκαν στα υπόγεια νερά της λεκάνης του Ασωπού, που κυμαίνονταν από <2 έως 180 μg/L. Αρχικά θεωρήθηκε ότι τα αυξημένα επίπεδα Cr(VI) σχετίζονταν με τη χρήση μεγάλων ποσοτήτων χρωμίου στις βιομηχανικές δραστηριότητες της περιοχής. Ωστόσο, σχετικά πρόσφατες μελέτες, που αποδεικνύουν το φυσικό σχηματισμό του Cr(VI) στα νερά, κυρίως λόγω της επαφής του νερού με πετρώματα όπως οι σερπεντινίτες, οι δουνίτες, οι οφιοίλιθοι κλπ., υποδεικνύουν ότι η παρουσία του Cr(VI) στα φυσικά νερά θα πρέπει να εξεταστεί από μια νέα οπτική. Η φυσική προέλευση του Cr(VI) στην περιοχή ενισχύεται περαιτέρω από πρόσφατες έρευνες, που επιβεβαιώνουν την παρουσία στη λεκάνη του Ασωπού ορυκτών, προερχόμενων από υπερβασικά πετρώματα που περιέχουν χρώμιο όπως είναι ο χρωμίτης, ο σιδηροχρωμίτης κ.ά. Λαμβάνοντας υπόψη ότι στην ελληνική επικράτεια υπάρχουν και άλλες περιοχές όπου εντοπίζονται τέτοια

πετρώματα, η καταγραφή των επιπέδων του Cr(VI) στο πόσιμο νερό καθίσταται ιδιαίτερα σημαντική. (Μήτρακας, 2013)

Στο παρελθόν, τα υγρά απόβλητα διοχετεύονταν άμεσα μέσω αντλιών στο έδαφος, στο οποίο και μετακινούνταν από αποθηκευτικές λίμνες (τέλματα) και μέσω επιφανειακών διαρροών, με πιθανότητα τα απόβλητα να παραμείνουν κάτω από την επιφάνεια για δεκαετίες, και ως αποτέλεσμα να ρυπάνουν τις πηγές του πόσιμου νερού. Τα υγρά απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση σε βαρέα μέταλλα, καθώς και τα μη υδατικής φάσης ρευστά (NAPLs), αποτελούν δύο χαρακτηριστικά ρευστά απόβλητα τα οποία συχνά συνδέονται με μία ακατάλληλη ακολουθία μιας ποικιλίας βιομηχανικών διαδικασιών. Τόσο τα βαρέα μέταλλα, όσο και οι χλωριομένοι διαλύτες, ένας ιδιαίτερα επιμένων NAPL ρύπος, μπορούν να ρυπάνουν τις πηγές του νερού για δεκαετίες και αποτελούν έναν από τους πιο κοινούς ρύπους εγκαταλειμμένων βιομηχανικών περιοχών και εκβιομηχανισμένων τόπων.

1.6.3 Χρώμιο στα εδάφη

Στα φυσικά εδάφη, το χρώμιο εμφανίζεται συχνότερα ως αδιάλυτο $\text{Cr}(\text{OH})_{3\text{aq}}$ ή αλλιώς με την τρισθενή μορφή του Cr(III). Η κυρίαρχη μορφή εξαρτάται από το pH της κάθε περιοχής, και συγκεκριμένα σε όξινα εδάφη ($\text{pH} < 4$) συναντάμε το $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, ενώ σε εδάφη με $\text{pH} < 5,5$ συναντάμε τα προϊόντα υδρόλυσης του χρωμίου και κυρίως το $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}_{\text{aq}}$ (Ritchie and Sposito 1995). Η μέση ποσότητα χρωμίου στα διάφορα είδη εδαφών, κυμαίνεται μεταξύ 0,02 και 58 $\mu\text{mol/g}$ (Coleman 1988, Richard and Bourg 1991). Μακρομοριακές ενώσεις αργίλου είναι δυνατό να προσροφήσουν εύκολα και τις δύο παραπάνω μορφές χρωμίου.

Σε ότι αφορά το εξασθενές χρώμιο Cr(VI), εμφανίζεται σε ουδέτερα ή και αλκαλικά εδάφη, κυρίως σε υδατοδιαλυτή μορφή όπως είναι το Na_2CrO_4 . Άλλα παραδείγματα είναι τα CaCrO_4 , BaCrO_4 and PbCrO_4 (James 1996). Μια κυρίαρχη μορφή του Cr(VI) σε περισσότερο όξινα εδάφη ($\text{pH} < 6$) θεωρείται το HCrO_4^- .

Οι περισσότερο δραστήριες υδατοδιαλυτές μορφές χρωμίου στα εδάφη είναι τα ιόντα των CrO_4^{2-} και HCrO_4^- . Μπορούν ξεκινώντας από τα φυτά να καταλήξουν σε βαθύτερα στρώματα του εδάφους, και με αυτό τον τρόπο να συντελέσουν σε ρύπανση τόσο του εδάφους, όσο και της επιφάνειας των υδάτων (Calder 1988 and Handa 1988).

Το Cr(VI) μεταπίπτει σε Cr(III) μέσα από αντιδράσεις αναγωγής, ενώ το Cr(III) οξειδώνεται σε Cr(VI) όταν λάβουν χώρα οξειδωτικές αντιδράσεις. Το pH, η συγκέντρωση οξυγόνου, η παρουσία και συγκέντρωση των αναγωγικών μέσων αποτελούν σημαντικούς παράγοντες σε τέτοιου είδους αντιδράσεις. Οι μορφές του χρωμίου HCrO_4^- και CrO_4^{2-} μπορούν να αναχθούν από αναγωγικά μέσα όπως είναι ο Fe(II) ή S^{2-} , μέσω μιας αρκετά σημαντικής διαδικασίας η οποία ονομάζεται 'dechromification'. Με την απουσία μιας τέτοιας διαδικασίας και μέσω της δράσης του οξυγόνου της ατμόσφαιρας θα μπορούσε να υπάρξει συνεχής αύξηση των συγκεντρώσεων του χρωμικού άλατος στα φυσικά νερά, με συνέπεια σοβαρούς κινδύνους για τη ζωή πάνω στη Γη (James and Bartlett 1988).

1.6.4 Χρώμιο στα τρόφιμα

Αν και το χρώμιο αναγνωρίζεται ως θρεπτικά απαραίτητο μεταλλικό στοιχείο, οι επιστήμονες δεν είναι ακόμα σίγουροι ακριβώς πώς λειτουργεί στο σώμα. Οι δύο πιο κοινές μορφές χρωμίου είναι το τρισθενές χρώμιο (III) και το εξασθενές χρώμιο (VI). Το χρώμιο (III) είναι η κύρια μορφή στα τρόφιμα, καθώς επίσης και η μορφή που χρησιμοποιείται από το σώμα. Η ακριβής δομή της βιολογικά ενεργού μορφής χρωμίου δεν είναι γνωστή. (Ursei, 2001)

Η ποσότητα του χρωμίου στα τρόφιμα ποικίλει, κυρίως λόγω των διαφορών της περιεκτικότητας του εδάφους σε μέταλλα και έχει μετρηθεί ακριβώς σε σχετικά λίγα τρόφιμα. Η περιεκτικότητα σε χρώμιο στις διαφορετικές παρτίδες ίδιων τροφίμων έχει βρεθεί ότι ποικίλλει σημαντικά. Προς το παρόν, δεν υπάρχει καμία μεγάλη βάση δεδομένων για την περιεκτικότητα των τροφίμων σε χρώμιο. Τα επεξεργασμένα κρέατα, οι ολόκληροι σπόροι σιταριού, τα έτοιμα για κατανάλωση δημητριακά πίτουρου, τα πράσινα φασόλια, το μπρόκολο και τα καρυκεύματα είναι σχετικά πλούσια σε χρώμιο. Τα τρόφιμα με πολλά απλά σάκχαρα, όπως η σακχαρόζη και η φρουκτόζη, είναι όχι μόνο χαμηλά σε χρώμιο αλλά έχει βρεθεί ότι προωθούν την απώλεια χρωμίου. Μια διακύμανση της περιεκτικότητας του χρωμίου είναι συνήθως μεταξύ 0,02 και 0,51 mg/kg στα τρόφιμα, ενώ στα ποτά η συνήθης κλίμακα τιμών αντιστοιχεί σε 0,1-0,4 μg/L. (Τόλη, 2012)

Ασφαλής Πρόσληψη

Η έρευνα σε σχέση με την αναγκαιότητα του ανθρώπινου οργανισμού σε χρώμιο είναι ακόμη ελλιπής. Ωστόσο, βάσει δεδομένων σε σχέση με την πρόσληψη χρωμίου από μία τυπική διαίτα, οι διατροφικές κοινότητες στη Γερμανία, στην Αυστρία και την Ελβετία, θεωρούν την καθημερινή πρόσληψη των 30-100 μg αρκετή για εφήβους και ενήλικες. Αυτό έρχεται σε συμφωνία και με τη Συνιστώμενη Διαιτητική Παροχή των 40 μg Cr³⁺ που προτείνει η Ευρωπαϊκή Ένωση. Έρευνες δείχνουν ότι η διατροφή του μέσου ενήλικα Ευρωπαίου περιέχει 60 μg (Γερμανία) με 160 μg (Σουηδία) χρώμιο/ημέρα (European Commission Health, 2003).

Κεφ. 2. Στοιχειακός νανοσίδηρος

2.1 Γενικά για το στοιχειακό σίδηρο ZVI

Ο μεταλλικός σίδηρος (Zero Valent Iron, ZVI) θεωρείται ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο και έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως, αντί των ρινισμάτων ή της σκόνης σιδήρου για την αποκατάσταση ρυπασμένων υπόγειων υδάτων.

Μέταλλα όπως ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος, το νικέλιο και το αλουμίνιο, σε μηδενική οξειδωτική βαθμίδα, μπορούν να δράσουν ως αναγωγικά μέσα με αποτέλεσμα την αποκατάσταση των υπόγειων ρυπασμένων υδάτων (Powell et al., 1995, Warren et al., 1995). Από τα μέταλλα που αναφέρθηκαν παραπάνω, αυτό που χρησιμοποιήθηκε σε μεγαλύτερο βαθμό είναι ο στοιχειακός σίδηρος, ο οποίος ως αναγωγικό μέσο μπορεί να δράσει σαν δότης ηλεκτρονίων και να μετατραπεί σε δισθενή και τρισθενή σίδηρο (Fe^{2+} και Fe^{3+} αντίστοιχα), με βασική προϋπόθεση την ύπαρξη οξειδωτικών παραγόντων.

Η χρήση των νανομετάλλων σε ότι αφορά την αποκατάσταση των υπόγειων υδροφόρων οριζόντων με χλωριομένους διαλύτες και με βαρέα μέταλλα, έχει λάβει σημαντικό επιστημονικό ενδιαφέρον, εν μέρει χάρη στην ικανότητα των νανομετάλλων να ανάγουν και να αποδομούν ταχύτατα τους ρύπους. Ο στοιχειακός σίδηρος σε νανοκλίμακα (nZVI), είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο μέταλλο για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων. Επιπλέον, άλλα μέταλλα όπως το παλλάδιο ή το νικέλιο έχουν προστεθεί στα νανοσωματίδια σιδήρου ως καταλύτες, καθώς αυξάνουν το ρυθμό της αντίδρασης αναγωγής. Η δραστηριότητα και η διαθεσιμότητα της ήδη υπάρχουσας τεχνολογίας σε ότι αφορά τον ακριβή σχεδιασμό και τη σύνθεση νανομετάλλων είναι ιδιαίτερα ελκυστικά για την αποκατάσταση των υπόγειων ρύπων. Αυτή η μέθοδος αποκατάστασης εμπεριέχει μια σειρά από στάδια έγχυσης του νανοσιδήρου στο υπέδαφος, τα οποία είναι αναλυτικά:

1. Μεταφορά από την υδάτινη φάση στην ρυπασμένη ζώνη
2. Προσκόλληση στο έδαφος στην ρυπασμένη ζώνη ή διαίρεση στην NAPL/υδάτινη φάση
3. Αντίδραση με τον ρύπο

Τα νανομέταλλα μπορούν να επεξεργαστούν ένα μεγάλο εύρος ρύπων, τόσο οργανικών όσο και ανόργανων. Ωστόσο, περαιτέρω μελέτη απαιτείται για να προσδιοριστούν οι παράμετροι που συνδεόνται με την εφαρμογή νανομετάλλων σε κλίμακα πεδίου. Για παράδειγμα, τα νανομέταλλα μπορεί να αντιδράσουν με φυσικά στοιχεία που συνυπάρχουν στον υπόγειο υδροφόρο και να καταναλωθούν πριν αντιδράσουν με τον κύριο ρύπο στόχο. Ένα επίσης πρόβλημα που παρεμποδίζει την εκτεταμένη εφαρμογή των νανομετάλλων, είναι η περιορισμένη υπόγεια κινητικότητα. Η ταχεία συσσωμάτωση και οξείδωση περιορίζει την κινητικότητα του νανοσιδήρου στα πορώδη μέσα. Προκειμένου να ξεπεραστεί το πρόβλημα αυτό, διάφορα πολυμερή και άλλα μέσα επικάλυψης, έχουν χρησιμοποιηθεί ώστε να σταθεροποιήσουν τα σωματίδια του nZVI. Ένας μεγάλος αριθμός δοκιμών πεδίου

έχουν διενεργηθεί, με σκοπό να εκτιμηθεί η κινητικότητα του nZVI. Ωστόσο, ορισμένες εφαρμογές σε κλίμακα πεδίου έχουν αναφέρει την ανεπαρκή κινητικότητα του nZVI (O'Carroll, 2013).

Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί πως η χρήση του nZVI θεωρείται πιο αποτελεσματική και οικονομικότερη ακόμα και από την μέθοδο άντλησης και επεξεργασίας (U.S. EPA 2009). Αυτό συμβαίνει καθώς γίνεται απευθείας έγχυση του αιωρήματος νανοσιδήρου στον ρυπασμένο υδροφόρο με αποτέλεσμα να αποφεύγεται το κόστος εγκατάστασης και παρακολούθησης ενός ενεργού διαπερατού φραγμού.

Μελέτες που έγιναν πρόσφατα, υποδεικνύουν πως ο νανοσίδηρος, μπορεί να δράσει και ως οξειδωτικό μέσο, εφόσον βέβαια υπάρχουν οι κατάλληλες συνθήκες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η οξείδωση του αρσενικού από As(III) σε As(V) (Leurip και Hug, 2005). Παρά το γεγονός ότι ο μηχανισμός δεν έχει κατανοηθεί πλήρως μέχρι στιγμής, πολλοί μελετητές εργάζονται χρησιμοποιώντας το nZVI υπό την παρουσία του O₂ ως οξειδωτικό μέσο. Στόχος τους είναι η απορρύπανση οργανικών ενώσεων (π.χ φυτοφάρμακα και ζιζανιοκτόνα), που βρίσκονται στα υπόγεια νερά λόγω των γεωργικών απορροών (Joo et al., 2004, Feitz et al., 2005).

2.2 Μέθοδοι σύνθεσης

Ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο παρασκευάζονται τα νανοσωματίδια, αποκτούν και διαφορετικές ιδιότητες. Για παράδειγμα νανοσωματίδια ίδιας χημικής σύστασης μπορεί να διαφέρουν στο χρόνο ζωής ή στην δραστηριότητά τους (US EPA 2008c). Αύξηση στην περιεκτικότητα σε μεταλλικό σίδηρο είναι δυνατό να επιφέρει και μεγαλύτερη δραστηριότητα στον νανοσίδηρο. Αντιθέτως, όταν μεγάλο ποσοστό ιόντων δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου βρίσκεται μέσα σε αυτόν, η δραστηριότητα μειώνεται λόγω του ότι δεν υπάρχουν πολλά διαθέσιμα ηλεκτρόνια (Macé et al., 2006).

Τα νανοσωματίδια του σιδήρου μπορούν να συντεθούν με διάφορες μεθόδους, όπως είναι η ηχοχημική μέθοδος, η ηλεκροχημική, η μέθοδος αναγωγής της αέριας φάσης και τέλος η μέθοδος αναγωγής της υγρής φάσης. Ανάμεσα σε αυτές, η μέθοδος αναγωγής υγρής και αέριας φάσης είναι οι πιο κοινές μέθοδοι σύνθεσης nZVI. Τα σωματίδια του nZVI τα οποία παρασκευάζονται με τις παραπάνω τεχνικές, ταχύτατα αναπτύσσουν μια δομή πυρήνα-κελύφους εξαιτίας της αντίδρασης με τον αέρα ή το νερό, αλλά μπορεί να διαφέρουν στο μέγεθος του σωματιδίου, στην επιφάνεια, στο βαθμό της κρυσταλλικότητας και στο πάχος και τη σύνθεση του κελύφους οξειδίου. Τα σωματίδια σιδήρου σε νανοκλίμακα (RNIP), τα οποία είναι εμπορικά διαθέσιμα από την επιχείρηση Toda Kogyo, παράγονται ανάγοντας σωματίδια αιματίτη και γκαιτίτη σε υψηλές θερμοκρασίες με αέριο υδρογόνου. Τα σωματίδια αυτά είναι κατασκευασμένα από συγγενές α-Fe πυρήνα και εξωτερικό κέλυφος μαγνητίτη (Fe₃O₄), με πυρήνες σωματιδίων διαμέτρου 40-70nm. Ο α-Fe μπορεί να οριστεί ως μία αλλοτροπική μορφή του καθαρού σιδήρου, έχοντας κυβική κρυσταλλική δομή

(bcc). Η σύνθεση του nZVI χρησιμοποιώντας βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH_4), έχει ως αποτέλεσμα την σύνθεση άμορφων σωματιδίων με $\alpha\text{-Fe}$ πυρήνα και εξωτερικό κέλυφος αποτελούμενο από υδροξειδία του σιδήρου. Τα σωματίδια αυτά έχουν τυπική διάμετρο 10–100 nm (O'Carroll, 2013).

Πιο αναλυτικά, οι τεχνικές παρασκευής των νανοσωματιδίων διακρίνονται στις φυσικές (από την κορυφή προς τα κάτω) και στις χημικές (από κάτω προς τα πάνω).

Στις πρώτες, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την οικονομική παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων νανοσωματιδίων, εντάσσονται οι μέθοδοι όπου ένα στερεό λειτουργεί σαν πρόδρομη ένωση και χωρίζεται σε πολλά μικρά τεμαχίδια. Τόσο η πίεση, όσο η θερμοκρασία αλλά και ο χρόνος που διαρκεί η διαδικασία αυτή, είναι δυνατό να επηρεάσουν το μέσο μέγεθος των σωματιδίων που θα παραχθούν. Τέλος, αν πρόκειται να παραχθούν πιο σύνθετες χημικές ενώσεις όπως είναι τα διμεταλλικά σωματίδια καθορισμένης στοιχειομετρίας, οι τεχνικές αυτές καθίστανται ακατάλληλες (Kerekes et al. 2002).

Σε ότι αφορά τις χημικές μεθόδους (δεύτερη κατηγορία), το διαλελυμένο μέταλλο μετατρέπεται σε νανοσίδηρο (nZVI) μέσω της χημικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα μεταξύ ενός διαλύματος σιδήρου με ένα αναγωγικό μέσο. Πολλές φορές η επίδραση της θερμότητας παίζει σημαντικό ρόλο προκειμένου να επιτευχθεί η μετατροπή αυτή. Με τη χρήση χημικών μεθόδων προσφέρεται η δυνατότητα σύνθεσης νανοσωματιδίων με ομοιόμορφο σχήμα, μέγεθος αλλά και σύσταση, ακόμα και στην περίπτωση διμεταλλικών νανοσωματιδίων, ενώ ταυτόχρονα αποφεύγεται η δημιουργία δομικών ατελειών, κάτι που με τις φυσικές μεθόδους δεν συμβαίνει.

2.2.1 Φυσικές μέθοδοι σύνθεσης

Παρακάτω αναφέρονται μερικές από τις πιο γνωστές φυσικές μεθόδους σύνθεσης.

Πιο αναλυτικά αυτές είναι:

- Συμπύκνωση αδρανούς αερίου
- Εκτεταμένη πλαστική παραμόρφωση
- Μηχανική άλεση σε σφαιρόμυλο
- Λουτρό υπερήχων

2.2.2 Χημικές μέθοδοι σύνθεσης

Οι χημικές μέθοδοι σύνθεσης περιλαμβάνουν τη θερμική διάσπαση πεντακαρβονιλικού σιδήρου $\text{Fe}(\text{CO})_5$ σε οργανικούς διαλύτες ή σε προστατευτική ατμόσφαιρα αερίου αργού, την ηλεκτροαπόθεση (electrodeposition) με παλμικό ρεύμα, την αναγωγή υγρής φάσης ή αναγωγή με βοροϋδρίδιο, την υδροθερμική σύνθεση και άλλες πολλές.

Αναγωγή υγρής φάσης - αναγωγή με βοροϋδρίδιο

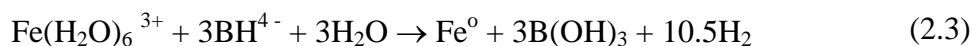
Στην περίπτωση αυτή, τα μεταλλικά νανοσωματίδια παρασκευάζονται με την προσθήκη ισχυρού αναγωγικού μέσου σε υδατικό διάλυμα μεταλλικών ιόντων, έτσι

ώστε αυτό να αναχθεί δίνοντας μεταλλικά νανοσωματίδια. Σύμφωνα με τους Hoch και Laura (2008) ο νανοσίδηρος που παράγεται είναι και ο πιο δραστικός.

Για το λόγο αυτό, αλλά και χάρη στην εύκολη εκτέλεσή της (χρήση δύο μόνο αντιδραστηρίων), η μέθοδος επιλέγεται και χρησιμοποιείται από τις περισσότερες ομάδες ερευνών. Τα αντιδραστήρια που βρίσκουν εφαρμογή είναι ο τριχλωριούχος σίδηρος ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ή το θειικό άλας του σιδήρου ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) και το βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH_4), το οποίο χρησιμεύει ως αναγωγικό μέσο. Παρά την ευρεία χρήση της, η μέθοδος εγκυμονεί υψηλό κίνδυνο λόγω του ότι υπάρχει πιθανότητα το NaBH_4 να εκραγεί καθώς συμβαίνει η αναγωγή, απελευθερώνοντας υδρογόνο (Li et al., 2006).

Δυσχέρειες όπως η ύπαρξη χλωριδίων στη μήτρα του nZVI και ο επικίνδυνος χειρισμός του όξινου και υγροσκοπικού άλατος του τριχλωριούχου σιδήρου, δυσκολεύουν τη χρήση του nZVI για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών με υδρογονάνθρακες (Elliott et al, 2007). Με στόχο την αντιμετώπιση των προβλημάτων αυτών που εμφανίζονται κατά τη σύνθεση νανοσωματιδίων από χλωριούχα διαλύματα, αναπτύχθηκε μία δεύτερη μέθοδος (Τύπος II) στο Πανεπιστήμιο Lehigh, η οποία βασίζεται στη χρήση θειικού άλατος.

Οι παρακάτω αντιδράσεις αναπαριστούν την συνολική αναγωγή του δισθενούς και του τρισθενούς σιδήρου αντίστοιχα, από τα ιόντα του υδροβορικού νατρίου. Έτσι έχουμε:



Τα νανοσωματίδια σιδήρου τα οποία προκύπτουν από τις δύο παραπάνω μεθόδους, έχουν μέσο μέγεθος 50 ± 15 nm και μέση ειδική επιφάνεια $30\text{-}40$ m²/g. Στην περίπτωση που πραγματοποιείται πρώτα η καταβύθιση και ύστερα η ανάπτυξη και ανακρυστάλλωση σε θερμό διάλυμα, το τελικό μέγεθος των νανοσωματιδίων κυμαίνεται από 3–20nm, και η μέθοδος ονομάζεται Massart. Παρ'όλα αυτά, στη μέθοδο του βοροϋδριδίου του νατρίου, οι παράγοντες που επηρεάζουν το μέγεθος, τη σύσταση, τις επιφανειακές ιδιότητες και τη χημική σταθερότητα των παραχθέντων νανοσωματιδίων του σιδήρου είναι το pH, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση των αντιδρώντων, ο ρυθμός ανάδευσης και τιτλοδότησης, η ύπαρξη αδρανούς (μη οξειδωτικής) ατμόσφαιρας και η χρήση τασιενεργών ουσιών ή μέσων διασποράς κλπ.

Αξίζει τέλος να σημειωθεί, πως η μέθοδος αναγωγής με βοροϋδρίδιο, παράγει εξαιρετικά δραστικά σωματίδια, τα οποία όμως είναι συχνά πολύ διασκορπισμένα, και το μέγεθός τους κυμαίνεται από δεκάδες έως εκατοντάδες νανόμετρα με αποτέλεσμα να είναι επιρρεπή σε συσσωμάτωση. Τα ακριβή αντιδραστήρια και η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αερίου υδρογόνου, καθιστούν δύσκολη τη βιομηχανική εφαρμογή αυτής της μεθόδου (Τουρναβίτου, Χανιά 2014).

2.3 Ιδιότητες νανοσιδήρου

Οι ιδιότητες του νανοσιδήρου που συμβάλλουν στην αντιμετώπιση του φαινομένου της εδαφικής ρύπανσης και έτσι θα μας απασχολήσουν στην εργασία αυτή είναι η ικανότητά του να λειτουργεί ως αναγωγικό μέσο, όπως επίσης να συγκαταβυθίζει τους ρύπους στα προϊόντα διάβρωσής του.

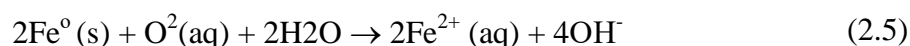
2.3.1 Αναγωγική ικανότητα στοιχειακού σιδήρου

Όπως φαίνεται και στην παρακάτω αντίδραση, ο μεταλλικός σίδηρος αποτελεί πολύ ισχυρό αναγωγικό μέσο, γεγονός που αποδεικνύεται και από την τιμή του αρνητικού πρότυπου δυναμικού του ζεύγους Fe^{2+}/Fe^0 :

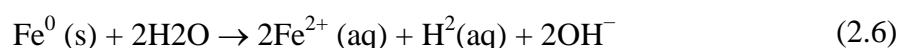


Στην περίπτωση που ο μεταλλικός σίδηρος βρεθεί σε υδάτινο περιβάλλον, τότε υποβάλλεται στις τυπικές αντιδράσεις διάβρωσης οι οποίες είναι αναλυτικά (Noubacter et al., 2010, Gheju et al., 2011):

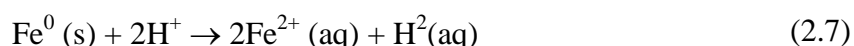
α) Οξείδωση μεταλλικού σιδήρου (Fe^0) σε αερόβιες υδατικές συνθήκες όπου δέκτης ηλεκτρονίων είναι το διαλελυμένο οξυγόνο (O_2). Η αντίδραση ευνοείται θερμοδυναμικά.



β) Οξείδωση Fe^0 σε αναερόβιες υδατικές συνθήκες όπου δέκτης ηλεκτρονίων είναι το νερό.



γ) Οξείδωση Fe^0 σε πολύ όξινα pH όπου δέκτης ηλεκτρονίων είναι τα κατιόντα υδρογόνου.

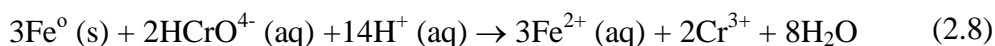


Είναι φανερό, πως στις αντιδράσεις 2.5 και 2.6 παράγονται υδροξύλια ενώ στην αντίδραση 2.7 καταναλώνονται υδρογονοκατιόντα. Και στις τρεις περιπτώσεις η τιμή του pH ανεβαίνει (πάνω από μία κρίσιμη τιμή για κάθε μέταλλο), γεγονός που συμβάλλει στην καταβύθιση διάφορων ενώσεων όπως είναι τα υδροξείδια των μετάλλων και των ανθρακικών ενώσεων. Μέσω της καταβύθισης αυτής αλλά και μέσω της αναγωγικής ικανότητας που έχει ο σίδηρος, είναι δυνατό να γίνει σε κάποιο βαθμό απορύπανση, ενώ όταν αυτή συμβεί στην διεπιφάνεια μεταλλικών σωματιδίων μπορεί να προκληθεί παθητικοποίηση, και ταυτόχρονη μείωση της αναγωγικής ικανότητας του μετάλλου.

Από τότε που αποδείχθηκε ότι ο στοιχειακός σίδηρος είναι ικανός να αντιμετωπίσει το πρόβλημα της ρύπανσης με εξασθενές χρώμιο (Blowes et. Ptacek, 1992), έχουν

γίνει πολλά πειράματα με στήλες και διατάξεις ασυνεχούς λειτουργίας (τα λεγόμενα batch tests) (Gheju, 2011) στα οποία εξετάζεται η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Παρακάτω παρατίθενται οι τρόποι μέσω των οποίων μπορεί ο στοιχειακός σίδηρος Fe^0 να ανάγει το Cr(VI) (Noubacter, 2010, Gheju, 2011):

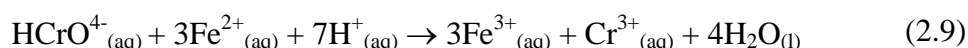
- Μέσω μιας τυπικής ετερογενούς αντίδρασης, όπου λαμβάνει χώρα άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων από τον μεταλλικό σίδηρο προς το Cr(VI).



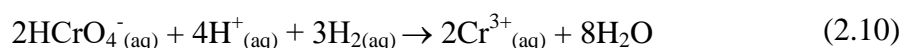
Πιο αναλυτικά τα βήματα που ακολουθούνται στην περίπτωση αυτή είναι:

1. Μεταφορά εξασθενούς χρωμίου στην επιφάνεια του σιδήρου, με διάχυση δια μέσου του πορώδους οξειδωμένου επιφανειακού στρώματος
 2. προσρόφηση στη επιφάνεια του μεταλλικού σιδήρου
 3. αναγωγή
 4. καταβύθιση στην επιφάνεια του σιδήρου στη μορφή απλών ή μεικτών υδροξειδίων Cr(III)-Fe(III) ή Cr(III)-Fe(II), είτε εκρόφηση και διάχυση των προϊόντων της αναγωγής πίσω στο διάλυμα (Noubacter, 2010, Gheju, 2011).
- Μέσω ομογενών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο διάλυμα μεταξύ των ανιόντων του Cr(VI) και των προϊόντων οξείδωσης (διάβρωσης) του μεταλλικού σιδήρου, τα οποία είναι ο δισθενής σίδηρος (Fe^{2+}), το διαλελυμένου μοριακού υδρογόνου($H_2(aq)$), ή και η ελεύθερη ρίζα ατομικού υδρογόνου (H^\bullet).

Όπως προαναφέρθηκε, η διάβρωση του $Fe(0)$ σε αερόβιες συνθήκες οδηγεί στην παραγωγή Fe^{2+} , ο οποίος μπορεί να ανάγει τα χρωμικά ανιόντα σύμφωνα με την αντίδραση:

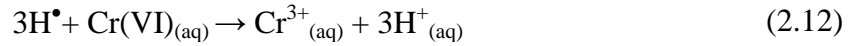


Αντιθέτως, στην περίπτωση που επικρατούν αναερόβιες συνθήκες ο δέκτης ηλεκτρονίων είναι τα H^+ και το κύριο προϊόν είναι το μοριακό υδρογόνο (H_2), το οποίο μπορεί να ανάγει το Cr(VI) σύμφωνα με την αντίδραση:



Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πως πολλοί ερευνητές υποστηρίζουν πως πιθανό προϊόν διάβρωσης του μεταλλικού σιδήρου μπορεί να αποτελέσει και η ελεύθερη ρίζα του ατομικού υδρογόνου (Gould, 1982, Noubacter, 2010). Σε μία τέτοια περίπτωση μηχανισμός οξείδωσης-αναγωγής που προτείνουν οι ερευνητές, φαίνεται μέσα από τα ακόλουθα στάδια:





Σε ότι αφορά του παράγοντες που επηρεάζουν το πόσο αποτελεσματική θα είναι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από τον στοιχειακό σίδηρο, αυτοί περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω:

1. *pH* – κατά την διαδικασία της διάβρωσης του μεταλλικού σιδήρου, το pH μπορεί να επιδράσει σε αυτή με δύο τρόπους. Αρχικά, είναι δυνατό να καθορίσει τον δέκτη ηλεκτρονίων. Πιο συγκεκριμένα, για $\text{pH} < 2,5$ ο δέκτης είναι τα κατιόντα υδρογόνου, ευνοείται δηλαδή η έμμεση αναγωγή του Cr(VI) από το μοριακό υδρογόνο ή το ενεργό ατομικό υδρογόνο, ενώ για $\text{pH} > 2,5$ ο δέκτης είναι το εξασθενές χρώμιο και ευνοείται έτσι η άμεση ετερογενής αντίδραση. Δεύτερον, το pH προσφέρει κατιόντα υδρογόνου τα οποία είναι απαραίτητα για τις αντιδράσεις αναγωγής (άμεσες και έμμεσες) του εξασθενούς χρωμίου. Όσο πιο χαμηλή είναι η τιμή του pH, τόσο ταχύτερη είναι και η αναγωγή.
2. *Αρχική συγκέντρωση* – όσο μεγαλύτερη είναι η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου, τόσο μικρότερο είναι το ποσοστό που ανάγεται μέχρι ενός σημείου, μετά από το οποίο η σχέση γίνεται αντίστροφη.
3. *Είδος του σιδήρου* – συγκεκριμένα για το εξασθενές χρώμιο ο νανοσίδηρος θεωρείται ότι έχει την ικανότητα να ανάγει 50-180mg Cr/g ZVI ενώ ο μικροσίδηρος 4mg Cr/g ZVI υπό τις ίδιες συνθήκες.
4. *Ποσότητα του σιδήρου* – αύξηση της ποσότητας του σιδήρου, αυξάνει την αναγωγή του χρωμίου μέχρι όμως ένα σημείο. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να είναι μία ώθηση για την προσθήκη περίσσειας σιδήρου σε ένα πραγματικό οικοσύστημα, παρόλα αυτά, είναι δυνατό να δημιουργηθεί πρόβλημα στους ζωντανούς οργανισμούς του.
5. *Θερμοκρασία* - αύξησή της θερμοκρασίας ευνοεί τις αντιδράσεις.
6. *Δημιουργία προστατευτικού στρώματος γύρω από τους κόκκους* – είναι δυνατό να διευκολύνουν ή να δυσκολεύουν τις επιθυμητές διεργασίες.
7. *Παρουσία οργανικών και ανόργανων ουσιών* – είναι δυνατό να διευκολύνουν ή να δυσκολεύουν τις επιθυμητές διεργασίες.

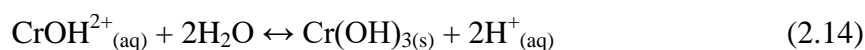
Μία από τις πρώτες εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει την κινητική της αντίδρασης του χρωμίου με το στοιχειακό σίδηρο είναι αυτή του Gould (1981):

$$\frac{d[\text{Cr(VI)}]}{dt} = -k[\text{Cr(VI)}]^{0,5}[\text{H}^+]^{0,5} \text{ (Area)} \quad (2.13)$$

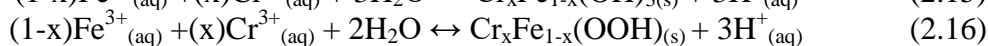
Σημείωση: Όπως φαίνεται η κινητική της αντίδρασης αναγωγής τόσο για το εξασθενές χρώμιο όσο και για τα κατιόντα υδρογόνου τίθεται ως μισού βαθμού (0,5), ενώ σε ότι αφορά την επιφάνεια του σιδήρου η κινητική είναι πρώτου βαθμού. Γενικά ισχύει πως, η κινητική αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου διαφέρει από είδος σε είδος νανοσιδήρου.

Η κινητική της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου έχει αποδειχθεί ότι είναι διαφορετική για τα διάφορα είδη νανοσιδήρου. Σύμφωνα με δοκιμές διαλείποντος έργου για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με CMC-nZVI, ο ρυθμός μείωσης του εξασθενούς χρωμίου ακολουθεί ψευδο-πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο. (Franco et al. 2009, Xu and Zhao, 2007). Επίσης οι κινητικές αναγωγής εξασθενούς χρωμίου με νανοσωματίδια σιδήρου επικαλυμμένα με άμυλο ή σταθεροποιημένα με μπεντονίτη ακολουθούν επίσης ψευδο-πρώτης τάξης κινητικά μοντέλα. Ο Hoch αναφέρει πρώτης τάξης κινητική για την αναγωγή του Cr(VI) με νανοσίδηρο σταθεροποιημένο με άνθρακα (Hoch et al., 2008). Η κινητική της αναγωγής του Cr(VI), η οποία περιγράφεται με ψευδο-πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο είναι πιο ταχεία σε οξικές συνθήκες σε σχέση με ανοξικές συνθήκες (Yoon et al., 2011).

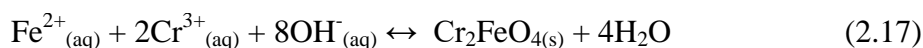
Όπως έχει ήδη αναφερθεί όταν το χρώμιο αναχθεί στην τρίτη οξειδωτική βαθμίδα με $\text{pH} > 5,5$, τότε καταβυθίζεται σαν απλό υδροξείδιο του $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση:



Όταν υπάρχει τρισθενής σίδηρος τότε συγκαταβυθίζεται με αυτόν σύμφωνα με τις αντιδράσεις 2.15 και 2.16 ενώ η απομάκρυνσή του από την υδατική φάση ξεκινάει από χαμηλότερα pH (π.χ. $\text{pH}=4$), αναλόγως και με τη διαθέσιμη περίσσεια του Fe(III):



Υπό την παρουσία παρουσία δισθενούς Fe(II) και όταν έχουμε αλκαλικά pH, παρατηρείται συγκαταβύθιση Cr(III)- Fe(II) ενώ το προϊόν έχει το μοριακό τύπο και την κρυσταλλική δομή του ορυκτού χρωμίτη (Gheju, 2011):



2.3.2 Ικανότητα ρόφησης - συγκαταβύθισης ρύπων

Ο Noubacter, σε πολλές από τις δημοσιεύσεις που έχει κάνει κατά καιρούς επισημαίνει πως η συγκαταβίθιση ρύπων με τα προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου αλλά και η ρόφηση πάνω σε αυτά, αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους μηχανισμούς για τον καθαρισμό των ρυπασμένων υδάτων (Noubacter, 2011, 2013).

Οι αντιδράσεις 2.6, 2.7 και 2.8, στις οποίες αρχικό προϊόν οξείδωσης του μεταλλικού σιδήρου είναι τα ιόντα του δισθενούς σιδήρου, αναπαριστούν την οξείδωση του δισθενή σε τρισθενή σίδηρο, παρουσία οξυγόνου (O_2). Ο τρισθενής σίδηρος που σχηματίζεται, στη συνέχεια καταβυθίζεται υπό την μορφή δυσδιάλυτων οξειδίων-υδροξειδίων. Η καταβύθιση πραγματοποιείται από όξινα pH ($\text{pH} < 3$), ενώ οι

χαμηλότερες συγκεντρώσεις Fe στο διάλυμα παρατηρούνται σε pH περίπου ίσο με 8,5.

Κατά την διάρκεια της καταβύθισής τους, ο τρισθενής και δισθενής σίδηρος συμπαρασύρουν ρύπους οι οποίοι βρίσκονται είτε στη μορφή κατιόντων (π.χ νικέλιο, τρισθενές χρώμιο), είτε στη μορφή ανιόντων (π.χ AsO_4^{3-}). Οι ρύποι αυτοί σταθεροποιούνται κατά τη διάρκεια παραμονής τους στη μήτρα των οξειδίων-υδροξειδίων του σιδήρου, ενώ υπάρχει πιθανότητα να απελευθερωθούν ξανά στην υδατική φάση, σε περίπτωση που το περιβάλλον γίνει ισχυρά όξινο ή δράσουν σιδηροαναγωγικοί μικροοργανισμοί.

Ως αποτέλεσμα της καταβύθισης, γύρω από την επιφάνεια των μεταλλικών σωματιδίων σχηματίζεται ένα οξειδωμένο στρώμα, το οποίο αποτρέπει την επαφή του εκάστοτε ρύπου με τον μεταλλικό σίδηρο. Ταυτόχρονα, στο οξειδωμένο στρώμα πραγματοποιείται ρόφηση των ρύπων, γεγονός το οποίο οδηγεί στην απομάκρυνσή τους από την υδατική φάση.

2.4 Δομή νανοσιδήρου

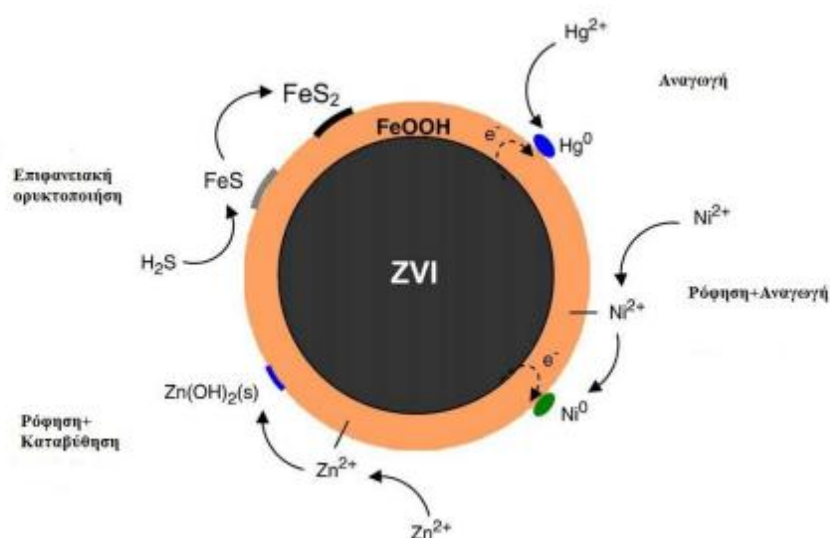
Τα σωματίδια του νανοσιδήρου (nZVI) είναι τυπικά μικρότερα από 100nm σε διάμετρο. Στα υδατικά διαλύματα, όλα τα σωματίδια του nZVI αντιδρούν με το νερό και το οξυγόνο και σχηματίζουν ένα εξωτερικό στρώμα (υδρο)οξειδίου του σιδήρου. Ως αποτέλεσμα, τα σωματίδια του nZVI έχουν τη δομή πυρήνα-κελύφους όπως φαίνεται και στο σχήμα. Το λεπτό και παραμορφωμένο στρώμα οξειδίου επιτρέπει την μεταφορά ηλεκτονίων είτε κατευθείαν από το μέταλλο μέσω ατέλειων (κοιλώματα και οπές), είτε έμμεσα μέσω της ζώνης αγωγιμότητας, μέσω προσμίξεων ή με την απορρόφηση δομικού ή προσροφημένου Fe^{2+} . Έτσι, διατηρείται η χωρητικότητα των σωματιδίων για την ελάττωση των ρύπων. Το στρώμα του εξωτερικού (υδρο)οξειδίου μπορεί επίσης να δράσει ως ένα αποτελεσματικό προσροφητικό για διάφορους ρύπους μέσω ηλεκτοστατικών αλληλεπιδράσεων, όπως επίσης να διευκολύνει την συμπλοκοποίηση διαφόρων μετάλλων στην επιφάνεια του.

Αναλύσεις που έγιναν σε δείγματα nZVI που είχαν παραχθεί σε εργαστηριακή και βιομηχανική κλίμακα (Liu et al., 2005b), έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια αποτελούνται από έναν πυρήνα μεταλλικού σιδήρου και κέλυφος από οξείδια και υδροξείδια (μαγνητίτη (Fe_3O_4), γκαιτίτη ($\alpha\text{-FeOOH}$) και βουσίτη (FeO). Η παρουσία του στρώματος οξειδίων ωστόσο, δεν εμποδίζει εντελώς την δραστηριότητα του στοιχειακού σιδήρου καθώς όπως αναφέρθηκε επιτρέπεται η μεταφορά ηλεκτρονίων από τον πυρήνα στην επιφάνεια του σωματιδίου, όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις με ρύπους που είναι προσροφημένοι ή στο διάλυμα (O'Carroll et al., 2013). Προκειμένου να αποτραπεί το φαινόμενο οξείδωσης του νανοσιδήρου, πολλοί ερευνητές στη θέση του κελύφους τοποθετούν ένα παθητικοποιημένο στρώμα αποτελούμενο από ένα οξείδιο ή ένα άλλο ευγενές μέταλλο.

Σε ότι αφορά τις ιδιότητες του νανοσιδήρου, αυτές συμβάλλουν στη δομή του καθώς καθορίζουν την κινητική, τους μηχανισμούς αντίδρασης, την μεταφορά και την

διασπορά του. Ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής τους, τα νανοσωματίδια είναι δυνατό να παρουσιάζουν και διαφορετικές ιδιότητες. Ακόμα και αυτά που έχουν την ίδια χημική σύνθεση εμφανίζουν διαφορετική δραστικότητα, κινητικότητα και χρόνο ζωής (US EPA 2008c). Ωστόσο τα νανοσωματίδια είναι ενεργά σωματίδια και οι επιφανειακές ιδιότητες μεταβάλλονται με το πέρασμα του χρόνου, με την χημεία του διαλύματος και με τις συνθήκες περιβάλλοντος.

Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί πως μία από τις ιδιότητες του νανοσιδήρου που προσφέρει πολλές και πυκνές θέσεις αντίδρασης των νανοσωματιδίων με του ρύπους, και ταυτόχρονα αυξάνει το ρυθμό αντίδρασης, είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια των σωματιδίων.



Σχήμα 2.1 Δομικό μοντέλο πυρήνα κελύφους του nZVI και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, (Μυστριώτη, 2014)

2.5 Γήρανση

Όταν τα nZVI σωματίδια εκτεθούν σε νερό, εκτός του ότι οξειδώνονται πάρα πολύ γρήγορα, αρκετές ακόμα διεργασίες είναι δυνατό να συμβούν. Πιο συγκεκριμένα, το αρχικό οξείδιο μπορεί να διασπαστεί και σε συνδυασμό με την μείωση των ηλεκτρονίων στο νερό, να οδηγήσει στην οξείδωση του Fe^0 . Έτσι, τα σωματίδια του nZVI είναι πιθανό να συσσωματωθούν, σχηματίζοντας έναν καινούριο οξείδιο, μεικτού σθένους (Fe^{2+} - Fe^{3+}). Η γήρανση ή αλλιώς οξείδωση των σωματιδίων nZVI έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια του Fe^0 , και άρα την μείωση των διαθέσιμων αναγωγικών ισοδύναμων σε ότι αφορά την αντίδραση με την ρυπασμένη περιοχή.

Προκειμένου να επιτευχθεί η αποκατάσταση μιας ρυπασμένης περιοχής, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν η απώλεια δραστικότητας λόγω της παρόδου του χρόνου, μεταξύ της σύνθεσης nZVI και της έγχυσης αυτών στη ρυπασμένη περιοχή (Χαλαστέρα, 2015).

2.6 Συσσωμάτωση νανοσιδήρου

Ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα του νανοσιδήρου, είναι η τάση που έχουν τα σωματίδιά του να συσσωματώνονται. Ως αποτέλεσμα, μειώνεται η ειδική τους επιφάνεια, η δραστηριότητα αλλά και η κινητικότητά τους, γεγονός το οποίο δυσχεραίνει τη χρήση τους στις διάφορες εφαρμογές και περιορίζει την ακτίνα επιρροής τους (He et al. 2007). Ο βαθμός στον οποίο συσσωματώνονται τα σωματίδια του nZVI, είναι δυνατό να επηρεαστεί ανάλογα με την συγκέντρωση, τον μαγνητισμό, την κατανομή μεγέθους και τέλος το ζ δυναμικό των σωματιδίων του νανοσιδήρου (Phenrat et al 2007, Phenrat et al 2009b).

Συγκέντρωση

Ανεξαρτήτως των μαγνητικών δυνάμεων και της κατανομής του μεγέθους, έρευνες που έγιναν πρόσφατα αποδεικνύουν πως τα σωματίδια εμφανίζουν καλύτερη κινητική σε χαμηλές συγκεντρώσεις (π.χ. 30 mg/L), καθώς σε υψηλές, οι πιθανότητες συσσωμάτωσης ανεβαίνουν σημαντικά (Saleh et al. 2007, Phenrat et al. 2009b). Κάτι τέτοιο συμβαίνει καθώς τα μεγάλα σωματίδια με υψηλή συγκέντρωση nZVI έλκονται περισσότερο τόσο μεταξύ τους, όσο και με τους κόκκους του εδάφους, γεγονός που αυξάνει την εναπόθεση του νανοσιδήρου. Αντιθέτως, τα σωματίδια μικρότερου μεγέθους με χαμηλή συγκέντρωση nZVI είναι δυσκολότερο να συσσωματωθούν (Phenrat et al. 2009b). Παρόλα αυτά, για να είναι αποτελεσματική η τεχνολογία καθαρισμού των ρυπασμένων υπόγειων υδάτων με την χρήση του nZVI, η συγκέντρωση του θα πρέπει να είναι ικανή ή αλλιώς να υπάρχει ισορροπία μεταξύ όλων των μεταβλητών.

ζ δυναμικό

Όπως προαναφέρθηκε, ένας άλλος παράγοντας ο οποίος είναι δυνατό να οδηγήσει σε συσσωμάτωση είναι το ζ δυναμικό των σωματιδίων, το οποίο καθορίζει το φορτίο στην διεπιφάνειά τους και συνεπώς το αν ένα σωματίδιο θα ελκύει άλλα ή όχι. Ένας ακόμη χαρακτηρισμός που θα μπορούσε να δοθεί στο ζ δυναμικό, είναι το ηλεκτρικό ή ηλεκτροκινητικό δυναμικό, που υφίσταται στις διεπιφάνειες τόσο των υγρών όσο και των στερεών. Στην περίπτωση αυτή, το ζ-δυναμικό ορίζεται ως η δυναμική ηλεκτρική διαφορά μεταξύ του nZVI (το μέσο διασποράς), και του σταθερού στρώματος ύδατος (ή άλλου υγρού) που συνδέονται με τα διεσπαρμένα σωματίδια (National Silicates 2010). Έτσι, όσο το ζ δυναμικό τείνει προς το μηδέν, τόσο τα σωματίδια συσσωματώνονται μειώνοντας κατά αυτό τον τρόπο την δραστηριότητά τους. Ως σταθερά, μπορούν να χαρακτηριστούν, όταν οι τιμές του ζ δυναμικού είναι μεγαλύτερες από +30 mV και μικρότερες από -30 mV, με μέγιστη αστάθεια όταν το ζ-δυναμικό είναι μηδέν (Zhang and Elliott 2006).

Τόσο οι παράγοντες, όσο και ο τρόπος με τον οποίο αυτοί επηρεάζουν το ζ δυναμικό, αναφέρονται παρακάτω:

- Προσθήκη πολυηλεκτρολυτών

Επιφανειακή προσθήκη φορτισμένων πολυμερών (πολυηλεκτρολύτες) ή και άλλων ουσιών (συνήθως επιφανειοδραστικών) στα νανοσωματίδια, επιφέρει αύξηση του επιφανειακού φορτίου και άπωση μεταξύ των σωματιδίων. Έτσι, η συσσωμάτωση είναι δυνατό να μειωθεί (Saleh et al. 2008).

- *pH διαλύματος*
Αύξηση του pH ενός διαλύματος οδηγεί σε αρνητική τιμή ζ-δυναμικού, καθώς τα σωματίδια τείνουν να αποκτήσουν αρνητικό φορτίο (Zhang και Elliott 2006). Είναι λοιπόν προφανές, πως σε μία περιοχή αποκατάστασης το pH των υπόγειων υδάτων θα έχει άμεση επιρροή στην κινητικότητα και άρα δραστηριότητα των σωματιδίων.
- *Ιοντική ισχύς υπόγειων υδάτων*
Το απιονισμένο νερό ή το νερό χαμηλής ιοντικής ισχύος που χρησιμοποιούν ευρέως πολλές μελέτες σε ότι αφορά τη διασπορά, έχει αποδειχθεί μη αντιπροσωπευτικό των συνθηκών που πραγματικά ισχύουν στα υπόγεια ύδατα. Για το λόγο αυτό, διεξάχθηκαν έρευνες σε νερό με παρόμοιες τιμές ιοντικής ισχύος με αυτές των υπόγειων νερών, οι οποίες έδειξαν πως η ιοντική ισχύς, εκτός από το ζ δυναμικό επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό και την κινητικότητα των σωματιδίων σε πορώδη μέσα (Saleh et al. 2008).

Κεφ. 3 Ιοντοανταλλαγή

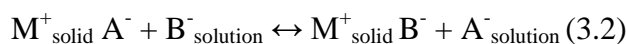
3.1 Το φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής

Ιοντοανταλλαγή μπορεί να οριστεί η ανταλλαγή ιόντων μεταξύ μιας στερεής και μιας υγρής φάσης. Η πιο χρήσιμη αντίδραση ανταλλαγής είναι η αντιστρεπτή, καθώς ο ιοντοανταλλάκτης μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί (Zbigniew Hubicki and Dorota Kołodyska). Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί πως η ιοντοανταλλαγή θεωρείται μία από τις πιο σημαντικές μεθόδους διαχωρισμού ιόντων από διαλύματα, κατά την οποία υγρή και στερεή φάση ανταλλάσσουν μεταξύ τους ιόντα μέχρι να γίνει αποκατάσταση της ισορροπίας. Η στερεά φάση καλείται ιοντοαντάλακτης (ion exchanger) ή μέσον ιοντοανταλλαγής, είναι συνήθως αδιάλυτη στους διάφορους διαλύτες συμπεριλαμβανομένου και του νερού, και μπορεί να αποτελείται είτε από ένα φυσικό είτε από ένα συνθετικό υλικό (ανόργανο ή οργανικό), ενώ η δομή του είναι κρυσταλλική ή άμορφη και ταυτόχρονα πολυμερής. Σε ότι αφορά την υγρή φάση, πρόκειται στην ουσία για ένα υδατικό συνήθως διάλυμα, μέσα στο οποίο βρίσκονται τα προς διαχωρισμό. Όλα τα μέσα ιοντοανταλλαγής, έχουν στη δομή τους χημικώς προσδεμένες χημικές ομάδες, θετικά ή αρνητικά φορτισμένες, οι οποίες ονομάζονται ιοντογόνες (ionogenic groups: ομάδες που γεννούν ιόντα). Προκειμένου ο ιοντοαντάλακτης να αποκτήσει ηλεκτρική ουδετερότητα πριν έλθει σε επαφή με το διάλυμα, ιόντα αντίθετου φορτίου υπάρχουν σε σύνδεση με τις ιοντογόνες ομάδες. Τα ιόντα αυτά καλούνται αντι-ιόντα (counter anions), καθώς κατά τη διάρκεια της ιοντοανταλλαγής, αντικαθίστανται από τα προς διαχωρισμό ιόντα του ίδιου φορτίου που περιέχονται στο διάλυμα.

Εάν ένας ιονανταλλάκτης τύπου $M^- A^+$ που μεταφέρει κατιόντα A^+ ως ανταλλακτικά ιόντα, τοποθετηθεί μέσα σε μία υδάτινη φάση (διάλυμα) η οποία περιέχει B^+ κατιόντα, τότε μια ιονανταλλακτική αντίδραση θα συμβεί, η οποία αναπαριστάται στην παρακάτω ισότητα:



Η ισοροπία που αναπαριστάται από την παραπάνω ισότητα αποτελεί παράδειγμα κατιονικής ανταλλαγής, όπου M^- είναι το αδιάλυτο σταθερό ανιονικό συμπλήρωμα (fixed anionic complement) του ιοντοανταλλάκτη $M^- A^+$, συχνά αποκαλούμενος και ως σταθερό ανιον (fixed anion). Τα κατιόντα A^+ και B^+ είναι τα αντι-ιόντα (counter-ions), ενώ ιόντα στο διάλυμα τα οποία φέρουν τα ίδια φορτία με τα σταθερά ανιόντα του ιοντοανταλλάκτη, ονομάζονται ιόντα συνεργασίας (co-anions). Με τον ίδιο τρόπο, τα ανιόντα μπορούν να ανταλλαχθούν, δεδομένου ότι ένα δεκτικό ανιόν εμπλέκεται στην αντίδραση. Η ανάλογη αναπαράσταση μιας ανιονικής ανταλλαγής μπορεί να γραφτεί ως:



Οι παραπάνω ισότητες αποτυπώνουν την ουσιώδη διαφορά μεταξύ της ιοντοανταλλαγής, και των άλλων sorption φαινομένων. Το βασικό γεγονός είναι ότι η ηλεκτροουδετερότητα διατηρείται καθ' όλη τη διάρκεια, και στη φάση του διαλύματος αλλά και στη φάση της ανταλλαγής, και αυτή η στροφή απαιτεί τα counter-ions να ανταλλαχθούν σε ισοδύναμες ποσότητες. Τα πιο σημαντικά γνωρίσματα τα οποία χαρακτηρίζουν μια ιδανική ανταλλαγή είναι:

1. Υδρόφιλη δομή τακτικών και αναπαραγωγικών μορφών.
2. Ελεγχόμενη και δραστική ιονανταλλακτική ικανότητα.
3. Γρήγορος ρυθμός ανταλλαγής.
4. Χημική σταθερότητα.
5. Φυσική σταθερότητα σε ότι αφορά την μηχανική δύναμη και αντίσταση στη φθορά.
6. Σταθερό σωματιδιακό μέγεθος και αποτελεσματική επιφανειακή περιοχή, συμβατή με τις απαιτήσεις του υδραυλικού σχεδίου για ένα μεγάλης κλίμακας εργοστάσιο.

3.2 Μέσα ιονανταλλαγής

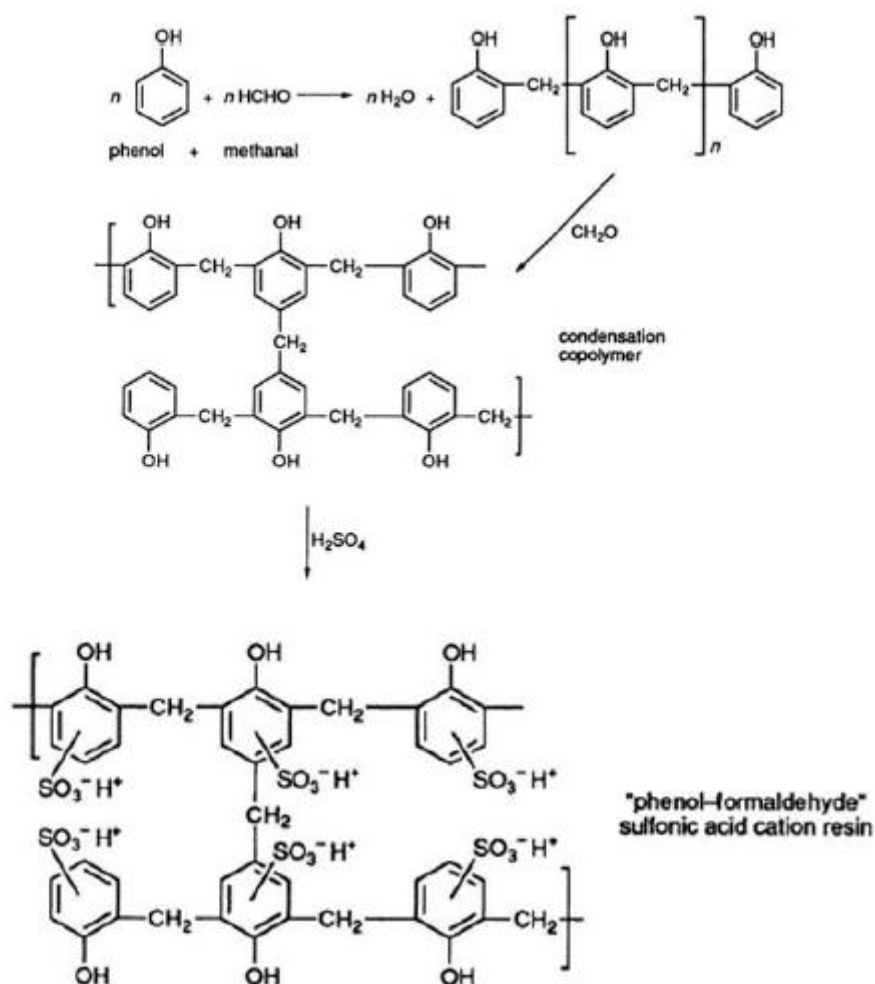
Η μέθοδος της ιοντοανταλλαγής χρησιμοποιείται ευρέως με στόχο την απαλλαγή βιομηχανικών και αστικών λυμάτων από τοξικές ουσίες όπως είναι τα βαρέα μέταλλα.

Από τα παλαιότερα χρόνια μέχρι και σήμερα, το βασικότερο μέσο ανταλλαγής ιόντων αποτέλεσαν οι φυσικοί αλλά και οι συνθετικοί ζεόλιθοι, οι οποίοι έχουν την δυνατότητα να ανταλλάσσουν κατιόντα μεταξύ της δομής τους και του διαλύματος. Πρόκειται για ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά που ανήκουν ομάδα των τεκτοπυριτικών ορυκτών. Σχηματίζονται από την αντίδραση ηφαιστειακών τόφφων

και ιζηματογενών πετρωμάτων με ποτάμια, λιμναία, θαλάσσια ή υπεδαφικά νερά σε ένα πλήθος από γεωλογικά περιβάλλοντα. (Χαλαστάρη, 2015)

Εκτός από τους ζεόλιθους, σημαντικό ρόλο στην ιοντοανταλλαγή παίζουν και οι ιοντοανταλλακτικές ρητίνες, που χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα την σημερινή εποχή, όπως επίσης χρησιμοποιήθηκαν και στην παρούσα διπλωματική εργασία. Πρώτοι οι B.A. Adams και E.L.Holmes (1953), δημιούργησαν συνθετικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες οι οποίες βασίζονταν στην συμπύκνωση πολυμερισμού μεθανάλης με φαινόλη ή πολυ-υποκατάστατων ενώσεων βενζολίου. Στόχος των Adams και Holmes ήταν η δημιουργία εύθραυστης ρητίνης με κοκκώδη μορφή, παρεμφερή με αυτή του βεκελίτη, ύστερα από σύνθλιψη και ταξινόμηση.

Στο σχήμα που ακολουθεί, αναπαριστάται μία γενική σύνθεση της ρητίνης σύμφωνα με τον Harland C.E.(1994).



Σχήμα 3.1 Γενική σύνθεση ρητινών (Harland C.E., 1994)

Ειδικότερα, οι ρητίνες που χρησιμοποιούνται κατά βάση στην ιονανταλλαγή είναι οι οργανικές, οι οποίες παράγονται από συμπολιμερίσματα οργανικών ενώσεων και είναι στην ουσία σύνθετα πολυμερή υλικά. Άλλο χαρακτηριστικό τους γνώρισμα

είναι πως δεν διαλύονται στους διάφορους διαλύτες, συμπεριλαμβανομένου και του νερού. Η μήτρα (matrix) των ρητινών περιλαμβάνει μακρομοριακές πολυμερείς γραμμικές αλυσίδες υδρογονανθράκων που διασταυρώνονται μεταξύ τους συνθέτοντας έτσι ένα ακανόνιστης μορφής, τρισδιάστατο πλέγμα. Στο κάθε πλέγμα, δεσμεύονται μέσω κατάλληλων χημικών αντιδράσεων χαρακτηριστικές για κάθε ρητίνη ιοντογόνες ομάδες που ονομάζονται επίσης δραστικές ομάδες (functional groups). Τόσο η ζελατινώδης τους μορφή, όσο και το μεγάλο πορώδες που παρουσιάζουν, οφείλονται για τις πολυάριθμες θέσεις ανταλλαγής ιόντων που διαθέτουν.

Σε ότι αφορά το πεδίο εφαρμογών των ιοντανταλλακτικών ρητινών, χρησιμοποιούνται στον καθαρισμό και την αποσκλήρυνση του νερού, στις βιομηχανίες τροφίμων, φαρμάκων, χημικών, πετρελαίου και ορυκτελαίων. Προκειμένου οι ρητίνες να μπορούν να ανταπεξέλθουν στις συνεχώς αυξανόμενες απαιτήσεις των παραπάνω εφαρμογών, η τεχνολογία τους βελτιώνεται ολοένα και περισσότερο.

Ένα από τα σημαντικότερα πρωτερήματα των ρητινών, το οποίο οφείλουν στην ιδιαίτερη σύνθεσή τους, είναι η δυνατότητα αναγέννησης. Πιο συγκεκριμένα, με την προσθήκη κατάλληλων χημικών αντιδραστηρίων και χωρίς να υποστούν καμία μεταβολή η χημική αλλοίωση, είναι δυνατόν να αναγεννηθούν και συνεπώς να μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν. Έτσι, επιλέγεται η χρήση τους από τις διάφορες βιομηχανίες, δεδομένου ότι αποτελούν μια πλέον οικονομική για αυτές λύση. (Γιαννοπούλου)

3.2.1 Κατηγορίες συνθετικών ιοντανταλλακτικών ρητινών

Οι ιοντανταλλακτικές ρητίνες, ανάλογα με το φορτίο που ανταλλάσσουν, θετικό ή αρνητικό, μπορούν να διαχωριστούν αρχικά σε κατιονικές ή ανιονικές αντίστοιχα. Οι πρώτες, αποτελούνται συνήθως από σουλφονικές ($-\text{SO}_3^-$), και δυσκολότερα από καρβοξυλικές και φωσφονικές ομάδες ($-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$) ενώ οι δεύτερες περιλαμβάνουν τεταρτοταγείς βάσεις του αμμωνίου ή άλλες αμινο-ομάδες όπως $=\text{NH}_2^+$, $=\text{N}^+$ και $\equiv\text{S}^+$.

Επόμενη κατηγοριοποίηση των ρητινών μπορεί να γίνει βάσει της δραστικής τους ομάδας, και έτσι να χαρακτηριστούν ανάλογες ενός οξέως ή μιας βάσης. Η δράση των ρητινών στις τέσσερις κατηγορίες που προκύπτουν, είναι δυνατό να περιγραφεί από απλές χημικές αντιδράσεις. Παρακάτω, περιγράφονται αναλυτικά οι τέσσερις βασικές κατηγορίες των ρητινών (ο συμβολισμός R_z αναφέρεται στη μήτρα της ρητίνης, η οποία παραμένει αμετάβλητη κατά την αντίδραση της ιοντανταλλαγής), (Γιαννοπούλου, 2014).

1. Ισχυρά κατιονικές ιοντανταλλακτικές ρητίνες (strongly acidic cation exchange resins)

Δραστική ομάδα στην κατηγορία αυτή, είναι η ισχυρά αρνητική σουλφονική ομάδα $-\text{SO}_3^-$, πάνω στην οποία δεσμεύονται ασθενών κατιόντα. Ανάλογα με την εφαρμογή στην οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθεί η ρητίνη, τα κατιόντα είναι κατιόντα υδρογόνου (H^+) ή νατρίου (Na^+). Ρητίνες της κατηγορίας αυτής θεωρούνται ανάλογες του θεικού οξέος, ενώ η ιονανταλλακτική τους δράση σε κατάσταση χημικής ισορροπίας περιγράφεται από τις εξής χημικές αντιδράσεις:

- $\text{R}_z\text{SO}_3\text{H}^+ + \text{NaOH} \rightarrow \text{R}_z\text{SO}_3\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{R}_z\text{SO}_3\text{H}^+ + \text{NaCl} \rightarrow \text{R}_z\text{SO}_3\text{Na}^+ + \text{HCl}$
- $2\text{R}_z\text{SO}_3\text{Na}^+ + \text{CaCl}_2 \rightarrow (\text{R}_z\text{SO}_3)_2\text{Ca}^{2+} + 2\text{NaCl}$

2. Ασθενώς κατιονικές ιονανταλλακτικές ρητίνες (weakly acidic cation exchange resins)

Έχουν ως δραστική ομάδα την καρβοξυλική ομάδα $-\text{COO}^-$. Θεωρούνται ανάλογες του οξικού οξέος, ενώ η ιονανταλλακτική δράση τους σε κατάσταση χημικής ισορροπίας περιγράφεται από τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:

- $\text{R}_z\text{CO}_2\text{H}^+ + \text{NaOH} \rightarrow \text{R}_z\text{CO}_2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{R}_z\text{CO}_2\text{H}^+ + \text{CaCl}_2 \rightarrow (\text{R}_z\text{CO}_2)_2\text{Ca}^{2+} + 2\text{NaCl}$

3. Ισχυρά ανιονικές ιονανταλλακτικές ρητίνες (strongly basic anion exchange resins)

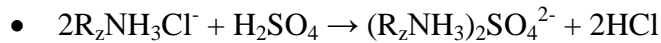
Εδώ η δραστική ομάδα βασίζεται στο τεταρτοταγές άζωτο και μπορεί να είναι είτε η ομάδα $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ (ρητίνες Τύπου I) που είναι και χημικά σταθερότερη, είτε η ομάδα $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ρητίνες Τύπου II). Και οι δύο ομάδες οποίες βρίσκονται σε ισορροπία με ιόντα Cl^- ή OH^- . Οι ρητίνες της κατηγορίας αυτής είναι ανάλογες του υδροξειδίου του νατρίου, και η ιονανταλλακτική δράση τους σε κατάσταση χημικής ισορροπίας περιγράφεται από τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:

- $\text{R}_z\text{NR}_3\text{OH}^- + \text{HCl} \rightarrow \text{R}_z\text{NR}_3\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{R}_z\text{NR}_3\text{OH}^- + \text{NaCl} \rightarrow \text{R}_z\text{NR}_3\text{Cl}^- + \text{NaOH}$
- $2\text{R}_z\text{NR}_3\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{R}_z\text{NR}_3)_2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{HCl}$

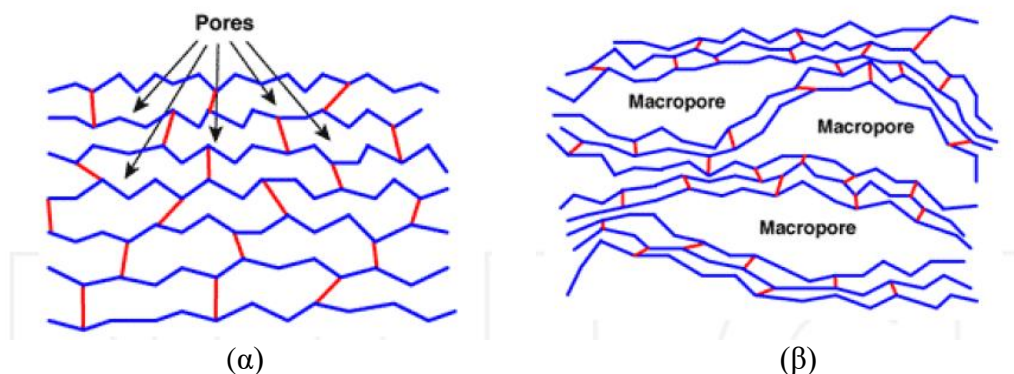
4. Ασθενώς ανιονικές ιονανταλλακτικές ρητίνες (weakly basic anion exchange resins)

Έχουν ως δραστική ομάδα τεταρτοταγείς αμίνες ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)$) και θεωρούνται ανάλογες του υδροξειδίου του αμμωνίου. Η ιονανταλλακτική δράση τους σε κατάσταση χημικής ισορροπίας, περιγράφεται από τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:

- $\text{R}_z\text{NH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{R}_z\text{NH}_3\text{Cl}^-$
- $\text{R}_z\text{NH}_3\text{OH}^- + \text{HCl} \rightarrow \text{R}_z\text{NH}_3\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$



Οι ρητίνες με μακροπορώδες έχουν δύο είδη πορώδους: α) μικρούς πόρους της ίδιας της μήτρας και β) μεγάλους πόρους που δημιουργούνται από την φάση επέκτασης. Οι ρητίνες τέτοιου τύπου έχουν αδιαφανές χρώμα. Είναι πολύ σταθερές, καθώς η μήτρα τους έχει υψηλό ποσοτό διασταυρούμενων δεσμών διβινυλοβενζολίου (% cross linked DVB). Επειδή η μήτρα τους έχει μεγάλο πορώδες μπορούν να ανταλλάσσουν μεγάλα ιόντα.

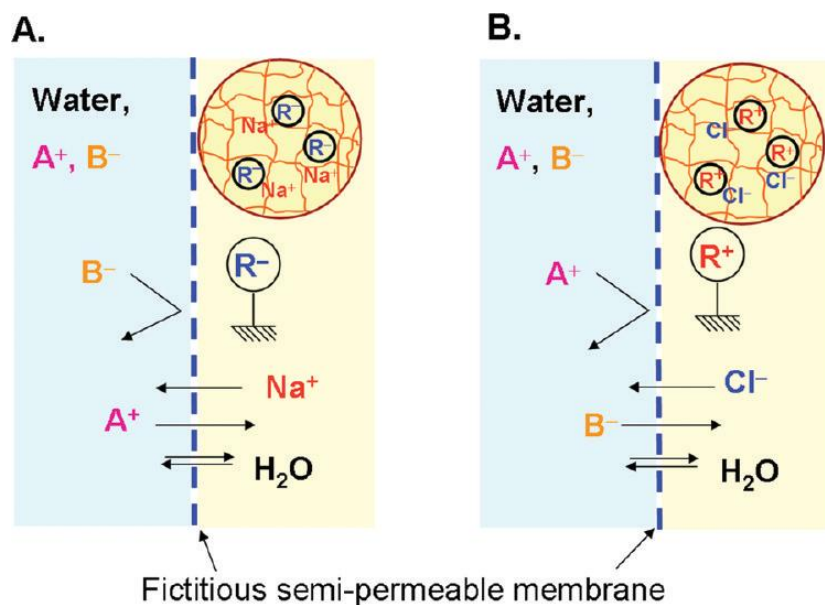


Σχήμα 3.2 Δομή εσωτερικού πορώδους ρητινών (α) ρητίνη σε μορφή γέλης (β) ρητίνη μακροπορώδους, (Hubicki and Kolodyoska, 2012)

3.2.2 Αρχή της μεμβράνης Donnan

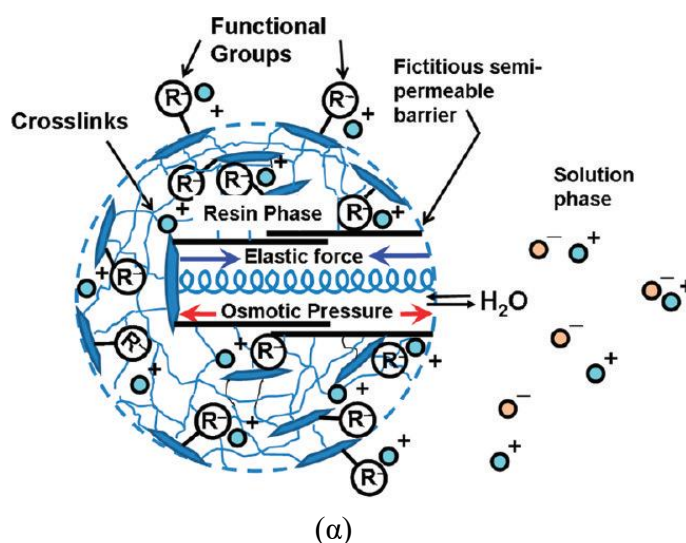
Η Αρχή της μεμβράνης Donnan είναι ουσιαστικά ένα ειδικό πεδίο του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής που ασχολείται αποκλειστικά με τους πλήρους ιονισμένους ηλεκτρολύτες. Οι συνθήκες που οδηγούν στην ισορροπία της μεμβράνης Donnan προκύπτει από την αδυναμία ορισμένων ιόντων να διαχέονται έξω από τη μία φάση (ή περιοχή) στην άλλη σε συστήματα που περιλαμβάνουν νερό ή πολικούς διαλύτες. Σύμφωνα με την Αρχή της μεμβράνης Donnan, μη διαχεόμενα σταθερά φορτία σε μία φάση σε επαφή με το νερό μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να διαμορφώσουν την κατανομή των ιόντων και στις δύο φάσεις. Αυτό οδηγεί σε αποτελεσματικό διαχωρισμό, ανάκτηση του προϊόντος ή σύνθεση έξυπνων υλικών και άλλες καινοτόμες εφαρμογές (Sarkar et al., 2010).

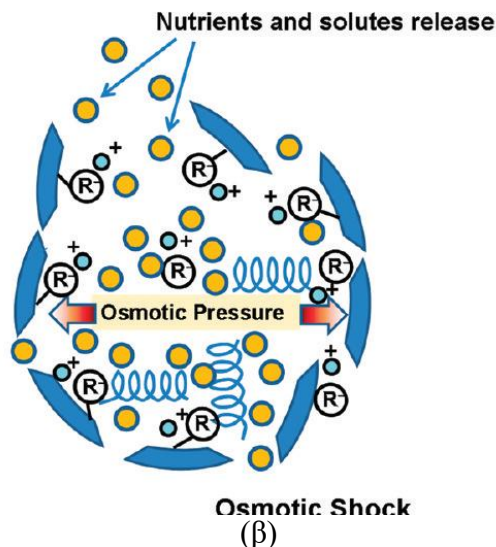
Επιστημονικά, το φαινόμενο της μεμβράνης Donnan, ή του δυναμικού Donnan, είναι σαφώς διαφορετικό από την επίδραση των επιφανειακών φορτίων και συνήθως εμφανίζεται στις επιφάνειες στερεού/υγρού. Σχεδόν πριν από 90 χρόνια, μια λεπτομερής θερμοδυναμική εξήγηση της βασικής αρχής εισήχθη από τον Frederick G. Donnan (Donnan 1995).



Σχήμα 3.3: Εικονογράφηση της ημιδιαπερατότητας στη διεπιφάνεια ενός εναλλάκτη κατιόντων (A) με μη διαχεόμενες ομάδες R^- απορρίπτοντας ανιόντα υδατικής φάσεως (B^-) ή ενός ανιοναντάλακτη (B) με μη διαχεόμενες R^+ ομάδες απορρίπτοντας κατιόντα υδατικής φάσεως (A^+). Το πέρασμα του νερού επιτρέπεται και στις δύο περιπτώσεις, (Sarkar et, al 2010).

Ένα μοναδικό και κάπως αντιφατικό χαρακτηριστικό των μεθόδων και υλικών που χρησιμοποιούν την Αρχή της μεμβράνης Donnan είναι ότι η φυσική ύπαρξη μιας ημιπερατής μεμβράνης δεν είναι απαραίτητη. Η ακινησία των ιόντων (κατιόν ή ανιόν) να διαχέονται από τη μία φάση στην άλλη οδηγεί στο φαινόμενο της ημιδιαπερατότητας, συνεπώς μπορεί να υπάρχει μια "πλασματική" μεμβράνη. Έτσι, μια ρητίνη ανταλλαγής κατιόντων με ομοιοπολικά συνδεδεμένα σταθερά αρνητικά φορτία (R^-) ή μία ρητίνη ανταλλαγής ανιόντων με σταθερά θετικά φορτία (R^+) εμφανίζουν ημιπερατή συμπεριφορά που συνήθως παρουσιάζεται όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.3.





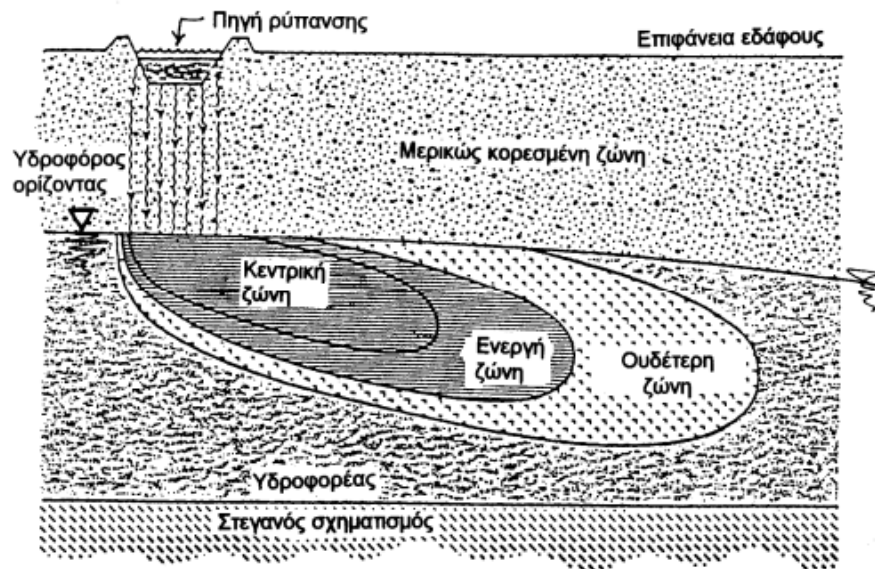
Σχήμα 3.4 (α) Εικονογράφηση της όσμωσης Donnan με διασταυρούμενη σύνδεση που απεικονίζεται ως ένα τεντωμένο ελατήριο. **(β)** Οσμωτικό σοκ που οδηγεί σε κατακερματισμό του ιοντοανταλλάκτη με εξασθενημένους διασταυρούμενους δεσμούς, (Donnan, F. G., 1995).

Το Σχήμα 3.4 (α) δείχνει ένα ελατήριο σαν απεικόνιση ενός ιονανταλλάκτη που αναπαριστά το φαινόμενο διόγκωση/συρρίκνωση. Ένας κατάλληλα σχεδιασμένος ιοντοανταλλάκτης ασθενούς οξέος (ή ασθενούς βάσης) με χαμηλή διασταυρούμενη σύνδεση μπορεί να διογκωθεί βαθμιαία και τελικά να εκτονωθεί σε επαφή με ένα διάλυμα όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.3 (β).

Κεφ. 4 Μεταφορά ρύπων

4.1 Γενικά για τη μεταφορά ρύπων

Όταν οι ρύποι διαφύγουν από ένα χώρο διάθεσης αποβλήτων, μια δεξαμενή αποθήκευσης ή άλλο χώρο εγκιβωτισμού (Σχήμα 4.1) κινούνται διαμέσου της μερικώς κορεσμένης ζώνης (vadose zone). Ένα μέρος των ρύπων συγκρατείται στην επιφάνεια των εδαφικών κόκκων είτε λόγω γεωχημικής εισρόφησης (δέσμευσης) είτε λόγω μηχανικής συγκράτησης μέσω τριχοειδών δυνάμεων, και το υπόλοιπο τελικώς φθάνει στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα. Οι διαλυμένοι στο νερό ρύποι που φθάνουν στον υδροφόρο ορίζοντα παρασύρονται από το υπόγειο νερό κατά την κίνησή του (που καθορίζεται από την υδραυλική κλίση) και μεταφέρονται (μετάγονται) προς τα κατάντη παρακολουθώντας ουσιαστικά την κίνηση του υπόγειου νερού. Κατά την κίνησή τους οι ρύποι υπόκεινται σε ποικίλες μηχανικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες που έχουν ως αποτέλεσμα την επέκταση της ρύπανσης, την αραίωση των ρύπων και την βαθμιαία υποβάθμιση (εξασθένηση) του ρυπαντικού φορτίου.



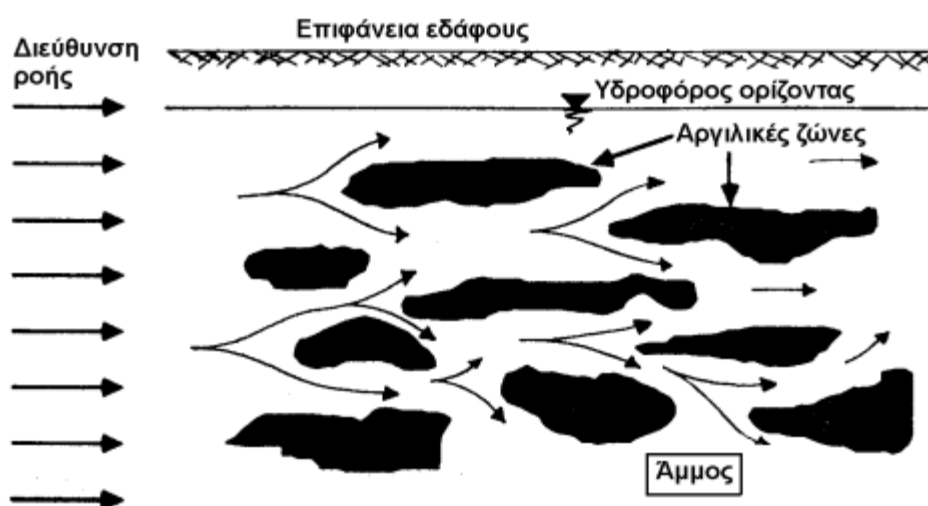
Σχήμα 4.1 Κίνηση ρύπων εντός του εδάφους, (Καββαδάς, 1007).

4.2 Φυσικοί μηχανισμοί μεταφοράς ρύπων

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζονται οι μηχανισμοί μεταφοράς των ρύπων σε κορεσμένα και μερικώς κορεσμένα εδαφικά υλικά. Οι ρύποι μεταφέρονται είτε σε διάλυση είτε σε αιώρηση εντός του ύδατος των εδαφικών πόρων μέσω των ακόλουθων τριών μηχανισμών:

- *Μεταγωγή* (advection) ή υδραυλική μεταφορά, κατά την οποία ο ρύπος παρασύρεται από το υπόγειο νερό κατά την κίνησή του διαμέσου των πόρων λόγω υδραυλικής κλίσης (δηλαδή από περιοχές υψηλής ενέργειας προς περιοχές χαμηλής ενέργειας). Κατά τη μεταγωγή η συγκέντρωση του ρύπου σε μια συγκεκριμένη θέση γενικώς μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου, καθώς από τη θέση αυτή διέρχονται συνεχώς νέα μόρια νερού στα οποία η συγκέντρωση του ρύπου γενικώς διαφέρει. Αντίθετα, κατά τη μεταγωγή η συγκέντρωση του ρύπου σε κάποιον συγκεκριμένο όγκο νερού δεν μεταβάλλεται καθώς ο όγκος αυτός μετακινείται παρακολουθώντας τη ροή, λόγω της αρχής διατηρήσεως της μάζας του ρύπου εντός του όγκου. Τέλος, αν δεν υπάρχει ροή του υπογείου νερού (δηλαδή αν η υδραυλική κλίση είναι μηδενική), η μεταγωγή δεν προκαλεί μεταφορά του ρύπου από θέση σε θέση.
- *Διάχυση* ή μοριακή διάχυση (molecular diffusion), κατά την οποία ο ρύπος διαχέεται εντός του υπογείου νερού λόγω διαφοράς συγκέντρωσης από θέση σε θέση. Συγκεκριμένα, η κίνηση του ρύπου γίνεται από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης προς περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης, έως ότου τελικώς οι συγκεντρώσεις εξισωθούν παντού (κατά το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα). Σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό, η διάχυση του ρύπου δεν εξαρτάται από την κίνηση του νερού, και συνεπώς διάχυση συμβαίνει ακόμη και στην περίπτωση που το νερό των πόρων ηρεμεί.
- *Διασπορά* ή μηχανική διασπορά (mechanical dispersion), κατά την οποία η κίνηση του ρύπου οφείλεται στην παρουσία αλληλοσυνδεδεμένων πόρων του

εδαφικού σκελετού με τυχαίες διευθύνσεις και σχήματα. Έτσι στη μικροκλίμακα των εδαφικών πόρων, η ταχύτητα κίνησης του νερού εντός των πόρων μεταβάλλεται ακανόνιστα με αποτέλεσμα να αποκλίνει σημαντικά από τη μέση (μακροσκοπική) ταχύτητα της υπόγειας ροής (Σχήμα 4.2). Τούτο έχει ως συνέπεια ο ρύπος που παρασύρεται από το νερό να διασπείρεται τόσο κατά μήκος όσο και εγκάρσια προς τη μέση διεύθυνση της κίνησης του υπογείου νερού. Επειδή το αποτέλεσμα της διάχυσης και της διασποράς είναι το ίδιο μακροσκοπικά (δηλαδή στην κλίμακα του πεδίου ροής), στη μαθηματική ανάλυση της μεταφοράς των ρύπων τα δύο αυτά φαινόμενα αντιμετωπίζονται από κοινού. Για το συνδυασμένο μηχανισμό της διάχυσης και της διασποράς χρησιμοποιείται ο όρος υδροδυναμική διασπορά (hydrodynamic dispersion). Πρέπει όμως να τονιστεί ότι ενώ η διάχυση είναι μοριακό φαινόμενο, η διασπορά πρόκειται ουσιαστικά για μεταγωγή σε μικροσκοπική κλίμακα (δηλαδή στην κλίμακα των εδαφικών πόρων).



Σχήμα 4.2 Μηχανική διασπορά της ρύπανσης κατά την κίνηση του υπογείου νερού διαμέσου των εδαφικών πόρων, (Καββαδάς, 1907).

Εκτός από τους ανωτέρω φυσικούς μηχανισμούς που διέπουν τη μεταφορά των ρύπων σε πορώδη υλικά, η μεταφερόμενη μάζα των ρύπων επηρεάζεται και από άλλες μή-μηχανικές διεργασίες, που έχουν ως αποτέλεσμα τη βαθμιαία μείωση (υποβάθμιση) του ρυπαντικού φορτίου. Οι διεργασίες αυτές συνοπτικά είναι οι εξής:

- Βιολογικές και βιοχημικές διεργασίες, όπως η αποσύνθεση των οργανικών ρύπων και η αποδόμηση ποικίλων ρύπων μέσω μικρο-οργανισμών (αερόβιων αλλά και αναερόβιων).
- Χημικές διεργασίες, όπως η εισρόφηση ρύπων στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών που αποτελούν τους εδαφικούς κόκκους, η ανταλλαγή ιόντων μεταξύ ρύπων και εδαφικών κόκκων και η καθίζηση, οξείδωση και αναγωγή ρύπων ανάλογα με τις υδρογεωχημικές συνθήκες του υπογείου νερού και των εδαφικών σχηματισμών.

- Πυρηνικές διεργασίες, όπως η βαθμιαία διάσπαση των ραδιενεργών ισοτόπων με την πάροδο του χρόνου (Καββαδάς, 2007).

4.3 Προσομοίωση της μεταφοράς ρύπων

4.3.1 Μεταφορά ρύπων λόγω μεταγωγής

Κατά τη μεταγωγή ο ρύπος ακολουθεί την κίνηση του υπογείου νερού, η οποία διέπεται από την υδραυλική κλίση μέσω του νόμου του Darcy:

$$v = k \cdot (-\nabla h) \quad (4.1\alpha)$$

όπου v είναι η φαινόμενη ταχύτητα του υπογείου νερού (δηλαδή η παροχή ανά μονάδα εδαφικής επιφάνειας) η οποία συχνά αναφέρεται και ως ταχύτητα Darcy, k είναι η υδραυλική αγωγιμότητα (διαστάσεις: m/sec), και ∇h είναι η κλίση της συνάρτησης του υδραυλικού φορτίου (h). Στην περίπτωση της υπόγειας ροής το υδραυλικό φορτίο ορίζεται από τη σχέση:

$$h \equiv z + \frac{p}{\gamma} \quad (4.1\beta)$$

όπου (z) είναι το υψόμετρο της θέσης στην οποία υπολογίζεται το υδραυλικό φορτίο, (p) είναι η πίεση και (γ) είναι το ειδικό βάρος του υπογείου νερού. Η υδραυλική αγωγιμότητα εξαρτάται τόσο από τα χαρακτηριστικά του εδαφικού σχηματισμού όσο και από τις ιδιότητες του ρευστού. Συχνά οι δύο αυτές επιρροές διαχωρίζονται ως εξής:

$$k \equiv \frac{\gamma}{\mu} \cdot K \quad (4.2)$$

όπου, πλέον, η πραγματική διαπερατότητα K (διαστάσεις m^2) εξαρτάται μόνον από τα χαρακτηριστικά του εδαφικού σχηματισμού, και οι ιδιότητες του ρευστού των πόρων υπεισέρχονται μέσω του ειδικού βάρους (γ) (διαστάσεις kN/m^3) και του ιξώδους (μ) (διαστάσεις $kN \cdot sec/m^2$).

Ο προσδιορισμός της κίνησης του υπογείου νερού, δηλαδή της φαινόμενης ταχύτητας (v) που είναι συνάρτηση της θέσης και του χρόνου, συνήθως γίνεται με αναλυτικά προσομοιώματα, τα οποία διέπονται από την αρχή διατηρήσεως της μάζας του υπογείου νερού κατά την κίνησή του διαμέσου του πορώδους εδαφικού υλικού. Η εφαρμογή της αρχής διατηρήσεως της μάζας του υπόγειου νερού καταλήγει στην εξίσωση:

$$\nabla \cdot (T \cdot \nabla h) = S \frac{\partial h}{\partial t} - w \quad (4.3)$$

όπου $T \equiv k \cdot H$ είναι η διαβιβαστικότητα του υδροφορέα, (H) είναι το πάχος του υδροφορέα στην κατακόρυφη διεύθυνση σε κάθε θέση, (S) είναι ο συντελεστής εναποθήκευσης (που εκφράζει τη δυνατότητα του υδροφορέα να αποδίδει νερό όταν μεταβάλλεται η πίεσή του) και (w) είναι μια (γνωστή) συνάρτηση τροφοδοσίας του υπό μελέτη υδροφορέα (π.χ. η κατεισδύουσα βροχόπτωση, κάποιες απώλειες του υπό

μελέτη υδροφορέα λόγω αντλήσεων ή λόγω διαφυγών προς βαθύτερες στάθμες, κλπ). Η διαφορική εξίσωση (4.3) μπορεί να επιλυθεί ως προς το υδραυλικό φορτίο (h) και, στη συνέχεια, η φαινόμενη ταχύτητα κίνησης του υπογείου νερού μπορεί να προσδιορισθεί μέσω της εξίσωσης (4.1α). Σημειώνεται ότι η επίλυση της εξίσωσης (4.3), που καταλήγει στον προσδιορισμό της ταχύτητας (v), γίνεται ανεξαρτήτως της παρουσίας ή μη ρύπων στο υπόγειο νερό. Η προσομοίωση της μεταφοράς των ρύπων στο υπόγειο νερό (η οποία προφανώς επηρεάζεται και από την κίνηση του υπογείου νερού) γίνεται μέσω της αρχής διατηρήσεως της μάζας των ρύπων που παρουσιάζεται παρακάτω.

Η μάζα του ρύπου που παρακολουθεί την κίνηση του υπογείου νερού λόγω μεταγωγής υπολογίζεται από τη σχέση:

$$dm' = c \cdot v \cdot n \cdot dS \quad (4.4)$$

όπου dm' είναι η μάζα του ρύπου που διέρχεται ανά μονάδα χρόνου διαμέσου μιας στοιχειώδους επιφάνειας dS (με κάθετο διάνυσμα κατεύθυνσης n) και c είναι η συγκέντρωση του ρύπου σε κάθε θέση (που εκφράζεται ως η μάζα του ρύπου ανά μονάδα όγκου του νερού των πόρων). Σημειώνεται ότι, στην ανωτέρω σχέση (4.4), η ποσότητα ($v \cdot n \cdot dS$) εκφράζει τον όγκο του νερού των πόρων που διέρχεται διαμέσου της στοιχειώδους επιφάνειας (dS) ανά μονάδα χρόνου.

4.3.2 Μεταφορά ρύπων λόγω διάχυσης-διασποράς

Η μεταφορά ρύπων λόγω διάχυσης και διασποράς συνήθως περιγράφεται με ενιαίο τρόπο, μέσω του νόμου του Fick, ο οποίος εκφράζει ότι η μάζα dm' του ρύπου που διέρχεται (λόγω διάχυσης και διασποράς) ανά μονάδα χρόνου διαμέσου μιας στοιχειώδους επιφάνειας dS (με διάνυσμα κατεύθυνσης n) είναι ανάλογη της κλίσης της συγκέντρωσης του ρύπου (∇_C), δηλαδή:

$$dm = (-\nabla_C) \cdot n(D_2+D_3) \cdot n \cdot ds \quad (4.5)$$

όπου n είναι το ενεργό πορώδες του εδάφους, D_2 είναι ο συντελεστής διάχυσης και D_3 ο συντελεστής διασποράς (διαστάσεις m^2/sec). Επειδή όπως προαναφέρθηκε οι μηχανισμοί της διάχυσης και της διασποράς μοιάζουν ως προς το πώς επηρεάζουν την μεταφορά των ρύπων, συχνά στην ανωτέρω σχέση χρησιμοποιείται ένας ενιαίος συντελεστής, ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς $D \equiv D_2+D_3$. Η τιμή του συντελεστή διάχυσης εξαρτάται από το είδος και την κατάσταση των ρύπων (π.χ. αν αιωρούνται ή αν είναι διαλυμένοι στο υπόγειο νερό). Η τιμή του συντελεστή διασποράς εξαρτάται από την τάξη μεγέθους της ταχύτητας κίνησης του υπογείου νερού.

Η σχετική σημασία των ανωτέρω τριών μηχανισμών στη μεταφορά ρύπων μέσω του υπογείου νερού εξαρτάται από την ταχύτητα μεταγωγής (v) δηλαδή ουσιαστικά από την υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους και το μέγεθος της υδραυλικής κλίσης εντός του υδροφορέα. Σύμφωνα με αναλυτικές διερευνήσεις της υπόγειας ροής

διαμέσου αργιλικών σχηματισμών προέκυψαν τα συμπεράσματα του ακόλουθου Πίνακα 4.1:

Πίνακας 4.1 Σημασία των μηχανισμών μεταφοράς ρύπων

Σχετική σημασία των μηχανισμών μεταφοράς ρύπων (σχετικές τιμές)	
Ταχύτητα μεταγωγής (m/έτος)	Σχετική σημασία μηχανισμών μεταφοράς ρύπων στο υπόγειο νερό (m/έτος)
$v < 0.0001$	Μόνον διάχυση
$0.0001 < v < 0.02$	Διάχυση και μεταγωγή
$0.02 < v < 0.1$	Μόνον μεταγωγή
$v > 0.1$	Μεταγωγή και διασπορά

Ο πίνακας αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απλοποίηση της ανάλυσης προβλημάτων μεταφοράς ρύπων με απαλοιφή των όρων που έχουν μικρή επιρροή στο αποτέλεσμα (δηλαδή των όρων μεταγωγής v , διάχυσης D_2 ή διασποράς D_3 κατά περίπτωση) (Καββαδας, 2007).

4.4 Λογισμικό STANMOD

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, για την περιγραφή της μεταφοράς των ρύπων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό *STANMOD* καθώς χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της μεταφοράς μιας διαλυμένης ουσίας στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα, με τη βοήθεια και τη χρήση αναλυτικών λύσεων της εξίσωσης της διασποράς. Το λογισμικό περιλαμβάνει επτά ξεχωριστούς κώδικες οι οποίοι έχουν χρησιμοποιηθεί εδώ και χρόνια για ένα ευρύ φάσμα μονοδιάστατων και πολυδιάστατων εφαρμογών μεταφοράς ουσιών: τα μοντέλα *CFITM*, *CFITIM*, *CXTFIT*, *CHAIN* και *SCREEN* για τις μονοδιάστατες μεταφορές, και τα *3DADE* και *N3DADE* μοντέλα για τις πολυδιάστατες. Όλα τα μοντέλα μπορούν να λειτουργήσουν για άμεσα προβλήματα, ενώ κάποια από αυτά (*CFITM*, *CFITIM*, *CXTFIT* και *3DADE*) μπορούν επίσης να λειτουργήσουν για αντίστροφα προβλήματα. Το μοντέλο *CXTFIT*, περιλαμβάνει περαιτέρω και ένα στοχαστικό μοντέλο υπόγειας ροής, το οποίο υποθέτει ισορροπία τοπικής κλίμακας ή μη-ισορροπία συνθήκης μεταφοράς. Τα μοντέλα *3DADE* και *N3DADE* εφαρμόζονται σε δισδιάστατες ή τρισδιάστατες μεταφορές, κατά τη διάρκεια σταθερής και μονής κατεύθυνσης ροής νερού, υποθέτοντας ισορροπημένη ή μη-ισορροπημένη μεταφορά. Η μη-ισορροπημένη μεταφορά, μπορεί να προσομοιωθεί χρησιμοποιώντας την υπόθεση είτε της φυσικής μη-ισορροπίας (κινητός-ακίνητος τύπος μεταφοράς), είτε της χημικής μη-ισορροπίας (μερική ισορροπία, μερική κινητική). Το λογισμικό *STANMOD* φέρει ένα μεγάλο αριθμό παραδειγμάτων, οι οποίες επεξηγούν την χρησιμότητα των διαφορετικών κωδικών σε ότι αφορά τα διάφορα προβλήματα μεταφοράς ουσιών, τόσο σε εγαστηριακή κλίμακα όσο και στο πεδίο.

Η επίλυση προβλημάτων μεταφοράς υπόγειων ρύπων, απαιτεί την χρήση κατάλληλων εργαλείων (modeling tools) ανάλογα με την εφαρμογή. Ενώ πολλά προβλήματα πεδίου απαιτούν κατανοητά αριθμητικά μοντέλα τα οποία

προσομοιάζουν προσωρινές συνθήκες (νερού, θερμότητας και/ή μεταφορά διαλυμένων ουσιών), κάποια προβλήματα μεταφοράς ουσιών μπορούν επίσης να αντιμετωπιστούν με τη χρήση απλοποιημένων μονοδιάστατων ή πολυδιάστατων αναλυτικών μοντέλων. Όπως σημειώθηκε από τον Javandel et al. (1984), Leij et al. (1991), Bauer et al. (2001), Vanderborght et al. (2005), Perez-Guerrero et al. (2009), και πολλούς άλλους, τα αναλυτικά μοντέλα είναι χρήσιμα για μία ποικιλία εφαρμογών. Ωστόσο οι αρχικές εργαστηριακές αναλύσεις για την εκτίμηση των μεταφορικών παραμέτρων δίνουν τα δεδομένα για την επίλυση των μοντέλων. Στη συνέχεια με τη χρήση των μοντέλων λαμβάνονται συμπεράσματα για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας και χρόνου όπου οι αριθμητικές λύσεις καθίστανται μη πρακτικές. Παράλληλα, είναι επίσης σημαντικό να αναγνωριστούν οι περιορισμοί των αναλυτικών μοντέλων μεταφοράς ρύπων. Για παράδειγμα, τα αναλυτικά μοντέλα είναι περιορισμένα σε γραμμικά ή γραμμικοποιημένα προβλήματα τα οποία περιλαμβάνουν ομογενή προφίλ υποβεβλημένα σε μία ομοιόμορφη και ίδιας κατεύθυνσης ροής του πεδίου, η οποία παραμένει σταθερή στο χώρο και το χρόνο. Επιπροσθέτως, οι παράμετροι των μοντέλων πρέπει να είναι γενικά σταθεροί, όταν μόνο συγγενικές αρχικές και οριακές συνθήκες επιτρέπονται.

Για να υπάρχει ευελιξία στην καλύτερη δυνατή αντιμετώπιση διαφορετικών προβλημάτων μεταφοράς, μπορεί να χρειαστεί μια εργαλειοθήκη η οποία να περιέχει ένα εύρος υπολογιστικών προγραμμάτων διαφόρων βαθμών πολυπλοκότητας και διάστασης. Εδώ περιγράφεται το υπολογιστικό λογισμικό πακέτο *STANMOD*, το οποίο βασίζεται στα windows, και συνδυάζει ένα μεγάλο αριθμό μοντέλων μεταφοράς, τα οποία έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία 30 χρόνια. Τα περισσότερα από τα μοντέλα, συμπεριλαμβανομένου και του *STANMOD* αναπτύχθηκαν από το Salinity Laboratory των Η.Π.Α σε συνεργασία με τον Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνια.

4.4.1 Ο κώδικας *CXTFIT*

Από όσο γνωρίζουμε, οι κώδικες *CFITM* και *CFITIM* ήταν οι πρώτοι που έλαβαν υπόψη τους την αντίστροφη ανάλυση του εργαστηριακού εδάφους σε ότι αφορά την ισορροπημένα και μη-ισορροπημένα μοντέλα μεταφοράς. Το μοντέλα ενημερώθηκαν αργότερα με πολύ αξιόλογους τρόπους, πρώτα από τον Parker και van Genuchten (1984) και ακολούθως από τον Toride et al. (1999), ώστε να παραχθεί ο ευρέως χρησιμοποιούμενος κώδικας *CXTFIT*. Ο *CXTFIT* δίνει τη δυνατότητα ανάλυσης της κατανομής της συγκέντρωσης, έναντι του χρόνου αλλά και του βάθους, επιτρέπει τη χρήση των στάνταρ ισορροπημένων και μη-ισορροπημένων μοντέλων μεταφοράς και περιέχει μία ποικιλία στοχαστικών μοντέλων τα οποία υπολογίζουν τις επιπτώσεις των αέριων παραλλαγών στην ταχύτητα του νερού, σε κλίμακα μεταφορών πεδίου. Ο κωδικός μπορεί να εφαρμοστεί σε μία ευρεία κλίμακα εργαστηριακών δεδομένων, αλλά και δεδομένων πεδίου χάρη στην εφαρμογή πολύ ευέλικτων πρωταρχικών και οριακών συνθηκών, στην ενσωμάτωση γενικής μηδενικής-τάξης παραγωγής και πρώτης-τάξης υποβαθμισμένων διαδικασιών, και τέλος λαμβάνοντας υπόψη τόσο της ισορροπημένης όσο και της μη-ισορροπημένης μεταφοράς σε στοχαστικά μοντέλα υπόγειας ροής.

Ο κώδικας *CXTFIT* τρεις διαφορετικές ομάδες προβλημάτων. Η πρώτη ομάδα (Direct) περιέχει άμεσα προβλήματα, η δεύτερη ομάδα (inverse) περιέχει αντίστροφα προβλήματα, και η τρίτη ομάδα (Stochast) περιέχει στοχαστικές εφαρμογές υπόγειας ροής. Τα περισσότερα παραδείγματα πάρθηκαν από τον πιο πρόσφατο *CXTFIT* οδηγό (Toride et al., 1999), και από κεφάλαια του βιβλίου των van Genuchten και Cleary (1979), και Leij και Toride (1998). Εκατοντάδες από τα παραδείγματα μπορούν να ανακτηθούν από την βιβλιογραφία, η οποία περιλαμβάνει εφαρμογές μεταφοράς μεγάλης κλίμακας χημικών, βαρέων μετάλλων, παρασιτοκτόνων, και άλλων ανόργανων και οργανικών χημικών ουσιών. Παρακάτω αναφέρονται μερικές δημοσιεύσεις στις οποίες ο κωδικός *CXTFIT* έχει επιτυχώς χρησιμοποιηθεί ώστε να υπολογίσει τις παραμέτρους μεταφοράς κατανομής συγκεντρώσεων σε σχέση με τον χρόνο ή/ και της απόστασης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφ. 5 Υλικά και Μέθοδοι

Σκοπός αυτής της διπλωματικής είναι η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων σιδήρου σε κατιονική ρητίνη και η αξιολόγηση των νανοσωματιδίων για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε δοκιμές παρτίδας (batch tests) και σε δοκιμές σε στήλες.

Η παραγωγή της φορτισμένης ρητίνης με νανοσωματίδια σιδήρου πραγματοποιήθηκε σε τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο της σύνθεσης η κατιονική ρητίνη, με εμπορικό όνομα Amberlyst 15 H^+ , μετατρέπεται σε νατρίου (R- Na^+). Στη συνέχεια γίνεται η προσρόφηση τρισθενούς σιδήρου στη μήτρα της ρητίνης (R-Fe) και τέλος η αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε νανοσωματίδια σιδήρου χρησιμοποιώντας τρία διαφορετικά αναγωγικά μέσα. Τα αναγωγικά μέσα που εξετάστηκαν είναι το πράσινο τσάι, το γαλλικό οξύ και το βοροϋδρίδιο του νατρίου. Για να εκτιμηθεί η αναγωγική ικανότητα των νανοσωματιδίων του σιδήρου, παρασκευασμένα με τα τρία αναγωγικά μέσα, πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικές δοκιμές αναγωγής εξασθενούς χρωμίου. Δοκιμές αναγωγής για να αξιολογηθεί η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου έλαβαν χώρα με ρητίνη φορτισμένη με νανοσωματίδια σιδήρου παρασκευασμένα με εκχύλισμα πράσινου τσάι (R-nFe-GT). Στη συνέχεια εκτελέστηκαν δοκιμές σε στήλες με R-nFe-GT για να αξιολογηθεί η απομάκρυνση Cr(VI) σε συνθήκες συνεχούς ροής

5.1 Υλικά

Για την εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν η ρητίνη Amberlyst 15, τύπου H^+ (Sigma Aldrich, China), γαλλικό οξύ (GA 97,5-102,5%, Sigma life science, made in china), βοροϋδρίδιο του νατρίου, ($NaBH_4$, >98.0%, Alfa Aesar, Germany), εμπορικά φύλλα Pure Green Tea (Twinings), 1,5-diphenylcarbazide (Alfa Aesar), $NaCl$ (Merck, Germany), τριχλωριούχος σίδηρος ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ >99.0%, Merck, Germany), διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$), (>99.0%, Mallinckrodt Chemical Works, USA), βρωμιούχο κάλιο (KBr, Merck, Germany).

5.2 Χαρακτηρισμός κατιονικής ρητίνης

Η κατιονική ρητίνη Amberlyst 15, H^+ η οποία χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων X και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Πραγματοποιήθηκε μέτρηση υγρασίας και μέτρηση θείου με τη συσκευή LECO.

5.3 Σύνθεση ρητίνης R-Fe (Στάδιο 1)

Αρχικά, η ρητίνη R^{H^+} μετατρέπεται σε R^{Na^+} με την αναμιξή της με διάλυμα $NaCl$ (1N) για 2 ώρες προκειμένου να απομακρυνθούν τα κατιόντα υδρογόνου και οι κενές θέσεις τους να καταληφθούν από τα κατιόντα του νατρίου ώστε να απομακρυνθεί η οξύτητα, R^{Na^+} . Η ανάδευση έγινε στον επωαστήρα (incubator) με αναλογία στερεού προς υγρού (S/L) ίση με 1/10 στα 200rpm. Μετά το πέρας των δύο ωρών, η ρητίνη διηθείται και ξεπλένεται με 200 mL απιονισμένου νερού (DW) ώστε να

απομακρυνθεί το διάλυμα NaCl από την επιφάνεια της ρητίνης. Στο πρώτο στάδιο σύνθεσης, η ρητίνη (Na⁺ form) αναμιγνύεται με διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου με σκοπό την προσρόφιση των ιόντων του τρισθενούς σιδήρου στη μήτρα της ρητίνης. Συγκεκριμένα, 20 g ρητίνης αναδεύτηκαν με 200 mL FeCl₃·6H₂O (0,05M) για 4 ώρες στον επωαστήρα στα 200 rpm. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διήθηση της ρητίνης σε διαδοχικούς ηθμούς, σε πτυχωτό ηθμό (4-12 μm) και σε ηθμό 2-4 μm και έκπλυση με 300mL απιονισμένο νερό ώστε να απομακρυνθεί ο τριχλωριούχος σίδηρος από την επιφάνεια της ρητίνης. Για να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα της προσρόφισης των ιόντων του τρισθενούς σιδήρου από τη μήτρα της ρητίνης, αναλύθηκε το διάλυμα για σίδηρο. Μετά από τα παραπάνω στάδια επεξεργασίας η ρητίνη που έχει προσροφήσει τον Fe (III) ονομάζεται ως R-Fe. Για να εκτιμηθεί το ποσοστό του σιδήρου που προσροφήθηκε στη ρητίνη, δείγμα ρητίνης R-Fe αναμείχθηκε σε αναλογία S/L 1:100 με HCl 4 N για 24 ώρες και το διάλυμα αναλύθηκε για σίδηρο με AAS.

5.4 Σύνθεση ρητίνης R-nFe (Στάδιο 2), χρησιμοποιώντας διαφορετικά αναγωγικά μέσα

Στο δεύτερο στάδιο σύνθεσης η φορτισμένη με σίδηρο ρητίνη, R-Fe, αναμείχθηκε με ένα φυτικό διάλυμα πολυφαινόλης (GT), ένα συνθετικό διάλυμα πολυφαινόλης (GA) και ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο, βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH₄), με σκοπό την αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε μεταλλικό. Το γαλλικό οξύ (GA) χρησιμοποιήθηκε σε συγκέντρωση 2 g γαλλικού οξέος σε ένα λίτρο διαλύματος. Το εκχύλισμα πράσινου τσαγιού παρασκευάστηκε με την εμβάπτυση των φύλλων πράσινου τσαγιού, σε συγκέντρωση 20 g/L, σε απιονισμένο νερό στους 80°C για 5 min. Στη συνέχεια το διάλυμα αφήνεται να επιστρέψει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και διηθείται με χρήση ηθμών με μέγεθος πόρων 0.45 μm. Στη διαδικασία σύνθεσης με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού και διάλυμα γαλλικού οξέος, είκοσι γραμμάρια R-Fe αναμείχθηκαν με 150 mL διαλύματος πολυφαινόλης και 100 mL DW για 20 ώρες στον επωαστήρα στα 200 rpm. Μετά το πέρας των 20 ωρών η ρητίνη διηθείται σε πτυχωτούς ηθμούς, 4-12 μm και ηθμούς 2-4 μm. Η φορτισμένη με νανοσωματίδια σιδήρου ρητίνη ονομάζεται ως R-nFe. Στο δείγμα πραγματοποιείται μέτρηση pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής και ανάλυση της συγκέντρωσης σε ολικό σίδηρο στην ατομική απορρόφηση (AAS).

Όσον αφορά τη σύνθεση της R-nFe με βοροϋδρίδιο του νατρίου, τα 20 g R-Fe αναδεύονται με 200 mL NaBH₄ 0.8M και 200 mL NaOH 0.1M για 30 λεπτά, με συνεχή διοχέτευση αζώτου ώστε να αποφευχθεί η οξείδωση του νανοσιδήρου. Τα ενσωματωμένα νανοσωματίδια σιδήρου στη ρητίνη ονομάζονται με βάση το αναγωγικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε, α) πράσινο τσάι, R-nFe-GT, β) γαλλικό οξύ R-nFe-GA και γ) βοροϋδρίδιο του νατρίου, R-nFe- NaBH₄.

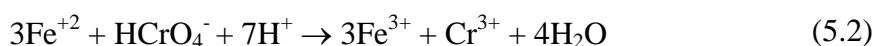
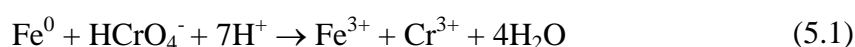
5.5 Προκαταρκτικές δοκιμές αναγωγής Cr(VI)

Μία σειρά δοκιμών παρτίδας (batch tests) έλαβε χώρα για την αξιολόγηση της αναγωγικής ικανότητας των νανοσωματιδίων σιδήρου σε κατιονική ρητίνη

παρασκευασμένα με α) πράσινο τσάι, R-nFe-GT, β) γαλλικό οξύ R-nFe-GA και γ) βοροϋδρίδιο του νατρίου, R-nFe-NaBH₄. Η αρχική συγκεντρώση του εξασθενούς χρωμίου ήταν 80 mg/L, συγκέντρωσης ρητίνης με νανοσωματίδια σιδήρου ίση με 1 g/L και θερμοκρασία 25°C. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε χρόνους 60, 120, 240 και 1440 min και εις διπλούν. Τα δείγματα αναλύθηκαν για εξασθενές χρώμιο.

5.5.1 Δοκιμές παρτίδας για την μελέτη της κινητικής αναγωγής του Cr(VI)

Οι παρακάτω δοκιμές στην παρούσα διπλωματική πραγματοποιήθηκαν με τη ρητίνη R-nFe-GT. Για να εκτιμηθεί η ικανότητα του εκχυλίσματος πράσινου τσάι στην αναγωγή του προσροφημένου τρισθενούς σιδήρου, Fe(III), σε στοιχειακό σίδηρο, Fe(0), μία ακόμα σειρά δοκιμών πραγματοποιήθηκε. Αναμίχθηκαν 0.1 γραμμάρια ρητίνης R-nFe resin (wet form) με 100 mL διαλύματος Cr(VI) 80 mg/L. Η μοριακή αναλογία Cr(VI)/nFe είναι ίση με 2.2 mol/mol. Τα δείγματα λήφθηκαν σε χρόνους 5, 30, 60, 90 λεπτά και 24 ώρες και αναλύθηκαν για Cr(VI). Αντίστοιχα πειράματα έγιναν ως δοκιμές ελέγχου αναμιγνύοντας ρητίνη R-Fe (πριν το στάδιο επεξεργασίας με GT) και ρητίνη R-Na με διάλυμα Cr(VI). Ο στοιχειακός σίδηρος στην ρητίνη R-nFe αναμένεται να αντιδράσει με το Cr(VI) σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης 5.1, ενώ οι αλλοί δύο τύποι ρητίνης με προσροφημένο Fe(III) ή Na δεν αναμένεται να έχουν καμία αντίδραση με το Cr(VI). Εάν η επεξεργασία με το GT οδήγησε στη μερική αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή, Fe(II), η αναγωγή του Cr(VI) ακολουθεί τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (5.2):



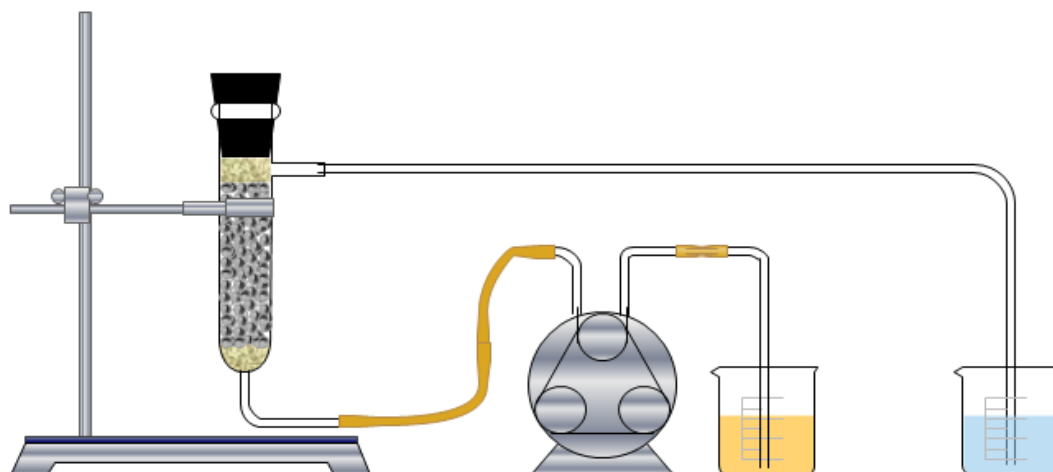
Η επίδραση της διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε σχέση με το χρόνο αξιολογήθηκε σε δοκιμές παρτίδας. Οι συγκεντρώσεις Cr(VI) που εξετάστηκαν ήταν ίσες με 5, 10 και 20 mg/L, και η συγκέντρωση της φορτισμένης ρητίνης ήταν σταθερά ίση με 20 g/L. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με την φορτισμένη ρητίνη με νανοσωματίδια σιδήρου παρασκευασμένα με εκχύλισμα πράσινου τσάι σύμφωνα με τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών δοκιμών (Ενότητα 6.1.1.). Τα πειράματα διεξάχθηκαν σε υάλινες κωνικές φιάλες των 250 mL, στις οποίες αναμείχθηκαν 100 mL διαλύματος Cr(VI) μαζί με την κατάλληλη ποσότητα της R-nFe-GT ρητίνης. Στη συνέχεια οι κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν στον επωαστήρα όπου παρέμειναν υπό ανάδευση σε 200rpm σε σταθερή θερμοκρασία 25°C. Δείγματα όγκου 1 mL λήφθηκαν σε χρόνους 10, 20, 40 και 60 λεπτά, στα οποία προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκε εις διπλούν, κάτω από ίδιες συνθήκες. Το pH μετρήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις και ήταν ίσο με 4. Πριν από την έναρξη των δοκιμών με τα διαλύματα Cr(VI), η R-nFe-GT ρητίνη είχε αναμιχθεί, σε αναλογία S/L 1,6:10, με διάλυμα KBr συγκέντρωσης 80 mg/L για 24 h για να προσομοιωθούν οι συνθήκες των δοκιμών στις στήλες.

5.6 Δοκιμές σε στήλες

Η αναγωγική ικανότητα της φορτισμένης ρητίνης με νανοσωματίδια σιδήρου παρασκευασμένα με εκχύλισμα πράσινου τσαί, R-nFe-GT, εκτιμήθηκε σε δοκιμές στήλης. Οι στήλες είχαν διαφορετικές διαστάσεις ώστε να εκτιμηθεί η επίδραση του χρόνου παραμονής του ρυπασμένου με Cr(VI) νερού, σε κλίνη πληρωμένη με νανοσωματίδια σιδήρου ενσωματωμένα σε ρητίνη.

Στις τρεις στήλες τοποθετήθηκε φορτισμένη ρητίνη με νανοσωματίδια σιδήρου ενώ στη Στήλη VI τοποθετήθηκε χαλαζιακή άμμος με μέγεθος 0,1 - 0,4 mm (ως ένα τυπικό αδρανές υλικό). Τα υλικά τοποθετήθηκαν σε στρώσεις και απαλά δονήθηκαν σε διάφορα στάδια για να εξασφαλιστεί η ομοιόμορφη κατανομή τους στις στήλες. Ως φίλτρο για την ομοιόμορφη κατανομή των διαλυμάτων στη σταθερής κλίνη τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας τόσο στην είσοδο, όσο και στην έξοδο της κάθε στήλης. Η είσοδος της στήλης συνδέθηκε με την περισταλτική αντλία (Alitea, Σουηδία) και το διάλυμα τροφοδοσίας.

Τα διαλύματα διοχετεύονταν στις στήλες με σταθερό ρυθμό ροής ίσο με 1,2 mL/min σε ανοδική ροή για να αποφευχθεί η δημιουργία προνομιακών ροών. Οι ιδιότητες των στηλών παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 5.1. Αρχικά οι στήλες κορέσθηκαν με απιονισμένο νερό για να επιτευχθεί ομοιόμορφη ροή. Στη συνέχεια διοχετεύθηκε διάλυμα KBr, με αρχική συγκέντρωση 80mg/L, για να εκτιμηθεί η μεταφορά ενός χημικά αδρανούς διαλύματος μέσα στο πορώδες της R-nFe-GT. Έπειτα διάλυμα εξασθενούς χρωμίου με συγκέντρωση 5 mg/L, εισήχθη στις στήλες. Η συγκέντρωση αυτή επιλέχθηκε καθώς έχει εντοπιστεί σε ρυπασμένα υπόγεια νερά στην βιομηχανική περιοχή του Ασωπού ποταμού (Dermatas et al. 2014). Τα δείγματα που συλλέχθηκαν στην εκροή των στηλών αναλύθηκαν για pH, ORP και για συγκεντρώσεις ολικού Fe ($Fe_{ολ}$), ολικού Cr ($Cr_{ολ}$), και Cr (VI). Η ανάλυση του ολικού Fe και Cr πραγματοποιήθηκε με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης – AAS. Το εξασθενές χρώμιο αναλύθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο 1,5 diphenylcarbazide. Μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών στις στήλες, κάθε στήλη διαιρέθηκε σε 3, 5 και 10 κάθετες τομές στη στήλη I, II και III αντίστοιχα. Κάθε τομή αναμείχθηκε σε αναλογία στερεού προς υγρού 1:100 με HCl (4N) για 24 ώρες και τα διαλύματα αναλύθηκαν για ολικό σίδηρο και χρώμιο με AAS.



Σχήμα 5.1 Διάταξη της πειραματικής διαδικασίας, (Edraw Max-All-in-one Visualization Software)

Πίνακας 5.1 Παράμετροι των στηλών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα μεταφοράς βρωμιούχου καλίου και απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου

Παράμετροι	Στήλες			
	I	II	III	VI
Μάζα υλικού, M (g)	9	37,92	81,57	79,50
Διάμετρος στήλης, D (cm)	1,60	2,63	2,63	2,63
Ύψος κλίνης, L (cm)	5,20	8,20	16,4	8,60
Όγκος κλίνης, BV (cm ³)	10,5	44,5	89	46,7
Πυκνότητα ρ_p , (g/cm ³)	1,278	1,278	1,278	2,503
Φαινόμενη πυκνότητα ρ_b , (g/cm ³) ^(α)	0,861	0,851	0,916	1,702
Πορώδες, θ ^(β)	0,326	0,334	0,283	0,319
Μέγεθος όγκου πόρων, V_{PV} (cm ³)	3,41	14,88	25,27	14,92
Παροχή διαλύματος Cr(VI), Q (mL/min)	1,2	1,2	1,2	1,2
Χρόνος παραμονής διαλύματος Cr(VI), $\tau^{(\gamma)}$ (min)	2,85	12,38	20,98	12,41

(α) Φαινόμενη πυκνότητα: $\rho_b = M/BV$

(β) Πορώδες: $\theta = 1 - \rho_b/\rho_p$

(γ) Χρόνος παραμονής, $\tau = (BV \times \theta)/Q$

5.7 Αναλυτικές Μέθοδοι

5.7.1 Μέθοδος μέτρησης ολικού σιδήρου και ολικού χρωμίου

Οι αναλύσεις των δειγμάτων για ολικό χρώμο και σίδηρο πραγματοποιήθηκαν με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης – AAS (AAS, Perkin Elmer 2100).

5.7.2 Μέθοδος μέτρησης του εξασθενούς χρωμίου

Η μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου έγινε με την μέθοδο USEPA 7196a που περιλαμβάνει την προσθήκη στο προς μέτρηση διάλυμα, διαλύματος diphenylcarbazide και μέτρηση του χρώματος με το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου-ορατού Hitachi U-1100. Η μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου:

- Προσθήκη δείγματος 7,5ml σε ογκομετρική φιάλη των 10ml
- Προσθήκη 1ml H₂SO₄ 1M και 1ml NaH₂PO₄ 4M για τη ρύθμιση του pH σε τιμή μικρότερη από 2.
- Προσθήκη 0,2ml 1,5-diphenylcarbazide
- Πλήρωση με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή της ογκομετρικής φιάλης
- Αναμονή 15 λεπτών μέχρι να σταθεροποιηθεί το χρώμα
- Μεταφορά σε κυψελίδες και μέτρηση στο UV-Vis σε μήκος κύματος 540nm

5.7.3 Μέθοδος μέτρησης KBr

Οι μετρήσεις ιόντων βρωμίου πραγματοποιήθηκαν με εκλεκτικό ηλεκτρόδιο.

5.7.4 Μέθοδος μέτρησης pH/ORP

Το pH-μετρο Metrohm 827 χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις pH και το φορητό πολύμετρο Hach Lange HQ40d για τις μετρήσεις ORP.

5.7.5 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X-ray Diffraction, XRD) χρησιμοποιείται προκειμένου να γίνει ανίχνευση και ταυτοποίηση κρυσταλλικών φάσεων στο εξεταζόμενο στερεό δείγμα. Η ανάλυση πραγματοποιείται σε υπερλειοτριβημένο δείγμα ($d < 63\mu\text{m}$). Ποσότητα δείγματος, περίπου 0,5g, πακτώνεται σε κατάλληλο δειγματοφορέα και η επιφάνεια του επιπεδοποιείται με ύαλο για τη σάρωση. Στη συνέχεια τοποθετείται στο περιθλασίμετρο. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε περιθλασίμετρο Bruker D8 Focus με λογισμικό EVA 100. Χρησιμοποιήθηκε λυχνία Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) και η σάρωση έγινε σε γωνίες 2θ από 5ο μέχρι 80°.

5.7.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Δείγματα ρητίνης μελετήθηκαν με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), JEOL6380LV για να επιτευχθεί ποιοτική χημική ανάλυση της ρητίνης στα διάφορα στάδια παραγωγής της (R-ως έχει, R-Fe, R-nFe-GT) καθώς επίσης και ανάλυση με ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς (EDS) για την στοιχειακή μικροανάλυση των παρατηρούμενων επιφανειών. Οι κόκκοι της ρητίνης εγκιβωτίστηκαν σε εποξική ρητίνη, ώστε να ληφθεί μια απεικόνιση της εσωτερικής δομής της ρητίνης φορτισμένης με Fe(III) και nFe. Τα δείγματα λειάνθηκαν και παρατηρήθηκαν σε χαμηλό κενό στο SEM-EDS.

Κεφ. 6 Αποτελέσματα – Αξιολόγηση

6.1 Χαρακτηρισμός ρητίνης

Η κατιονική ρητίνη Amberlyst 15 που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα διπλωματική εργασία είναι ένα εμπορικό προϊόν με συγκεκριμένες ιδιότητες, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1. Η Amberlyst 15 τύπου H⁺ είναι μία ρητίνη ανταλλαγής ιόντων με μήτρα πολυστυρενίου με μακρύ δίκτυο πόρων (macro reticular) και με ισχυρά όξινες σουλφονικές ομάδες ως λειτουργικές ομάδες.

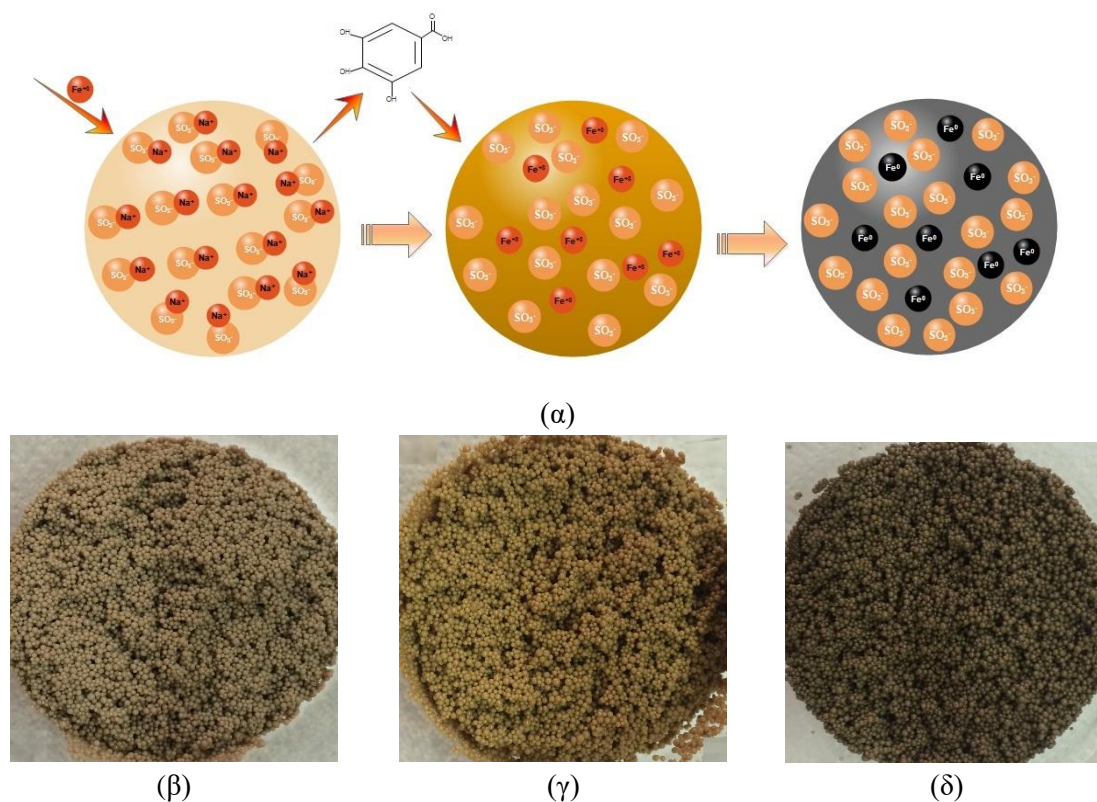
Η συγκεκριμένη ρητίνη αγοράστηκε από την Sigma Aldrich, Κίνα. Η ρητίνη μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και το μέγεθος των κόκκων είναι μεταξύ 100 και 900 μm. Η υγρασία της ρητίνης υπολογίστηκε σε δείγμα που ξηράνθηκε στους 40°C για 24 ώρες και βρέθηκε ίση με 41,5% (0,415 g νερού ανά γραμμάριο υγρής ρητίνης). Το θείο της ρητίνης προσδιορίστηκε σε συσκευή LECO και βρέθηκε ίση με 13,39% άνα ξηρό βάρος. Βάσει του ποσοστού θείου που αντιστοιχεί σε σουλφονικές ομάδες υπολογίζεται ότι η συγκεκριμένη ρητίνη έχει ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ίση με 4,18 meq ανά g ξηρής ρητίνης (dR) ή 2,45 meq ανά g υγρής ρητίνης (wR). Οι ιδιότητες όπως προσδιορίστηκαν είναι λίγο διαφορετικές σε σύγκριση με τις αναφερόμενες από τον κατασκευαστή.

Πίνακας 6.1: Φυσικές και χημικές ιδιότητες της κατιονικής ρητίνης Amberlyst 15 H⁺ σύμφωνα με τον κατασκευαστή.

Φυσικές Ιδιότητες	
Αντοχή σε μέγιστη θερμοκρασία	120°C μέγιστη θερμοκρασία
Υγρασία	≤ 1,6%
Απώλεια υγρασίας	~65% απώλειες κατά την ξήρανση, 110°C
Μέγεθος σωματιδίων	≤ 300 μm
Χημικές Ιδιότητες	
Μήτρα Λειτουργική ομάδα	Στυρενίου-διβινυλοβενζολίου Σουλφονικού οξέος
Πυκνότητα	1,08 g/cm ³
pH	1-14
Ιοντοανταλλακτική ικανότητα	1,7 meq/mL υγρού όγκου κλίνης / 4,7 meq/g ξηρού βάρους

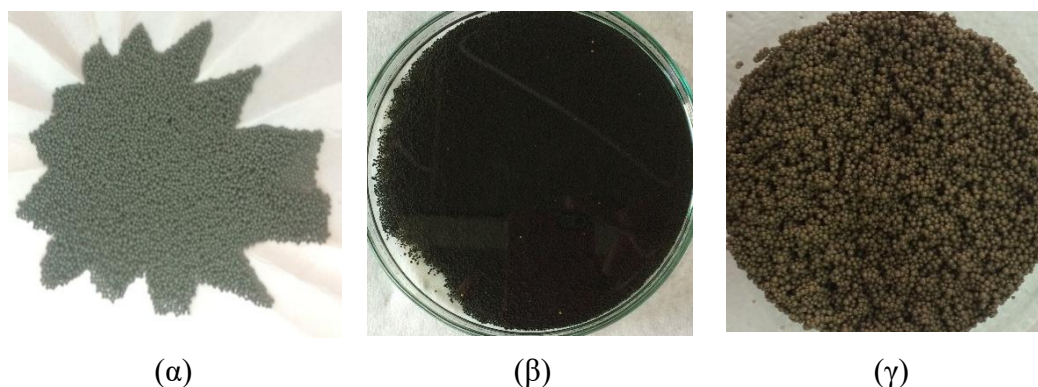
Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζεται η διαδικασία σύνθεσης του υλικού και το διαφορετικό χρώμα της ρητίνης (Amberlyst 15) στα διάφορα στάδια επεξεργασίας της. Το σχήμα 6.1.α είναι μια σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας σύνθεσης του υλικού με την μετατροπή της ρητίνης (Amberlyst 15) από υδρογόνου σε νατρίου, στο πρώτο

στάδιο την προσρόφηση του τρισθενούς σιδήρου στο πορώδες της ρητίνης και στο δεύτερο στάδιο την αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε μεταλλικό χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό μέσο εκχύλισμα πράσινου τσαγιού, γαλλικό οξύ και βοροϋδρίδιο του νατρίου. Το σχήμα 6.1(β), (γ), (δ) αποτελεί μια φωτογραφική απεικόνιση του υλικού για τα τρία στάδια αντίστοιχα.



Σχήμα 6.1 Παρουσιάζονται (α) σχηματική αναπαράσταση των τριών σταδίων σύνθεσης της ρητίνης. Απεικόνιση του υλικού (β) ρητίνη RNa^+ , (γ) ρητίνη με προσροφημένα ιόντα $Fe(III)$, $R-Fe$, (δ) ρητίνη με νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου, $R-nFe-GT$

Το χρώμα των σφαιριδίων της κατιονικής ρητίνης διαφέρει ανάλογα με το αναγωγικό διάλυμα με το οποίο αναμείχθηκε. Το διάλυμα του βορουδριδίου του νατρίου έδωσε στα σφαιρίδια μαύρο χρώμα (Σχήμα 6.2β.), ενώ τα διαλύματα πράσινου τσαί και γαλλικού οξέως έδωσαν γκρί και καφέ χρώμα αντίστοιχα (Σχήμα 6.2α και 6.2γ).



Σχήμα 6.2 Απεικόνιση της ρητίνης μετά την ανάδευση της με τα τρία διαφορετικά αναγωγικά μέσα. (α) $R-nFe-GA$, (β) $R-nFe-NaBH_4$ και (γ) $R-nFe-GT$

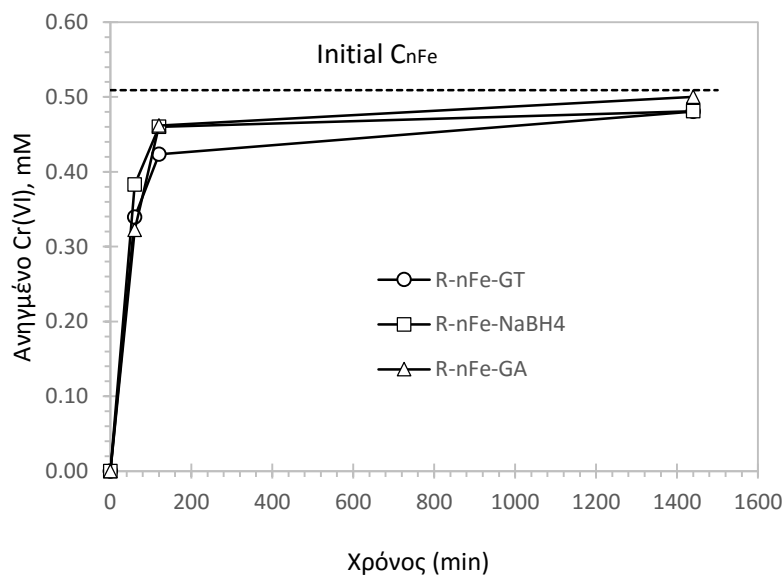
6.1.1 Σύνθεση R-nFe

Στο πρώτο στάδιο σύνθεσης της ρητίνης που περιλαμβάνει την προσρόφηση του Fe(III) στην ρητίνη, χρησιμοποιήθηκε ποσότητα σιδήρου ίση με το 60% της μέγιστης ιοντοανταλλακτικής ικανότητας της ρητίνης. Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.2. Η ποσότητα του Fe(III) που παρέμεινε στη ρητίνη ήταν ίσο με 28.5 mg/g(wR) ή 0.509 mmol/g(wR), ή 1.52 meq/g(wR). Η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί στο 62% της μέγιστης ονομαστικής ικανότητας της ρητίνης (2.45 meq). Στο δεύτερο στάδιο που περιλαμβάνεται η επεξεργασία με εκχύλισμα πράσινου τσάι σχεδόν όλος ο σίδηρος παραμένει στους κόκκους της ρητίνης όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2 Ο προσροφημένος σίδηρος που συγκρατήθηκε στη ρητίνη στο στάδιο 1 και στο στάδιο 2.

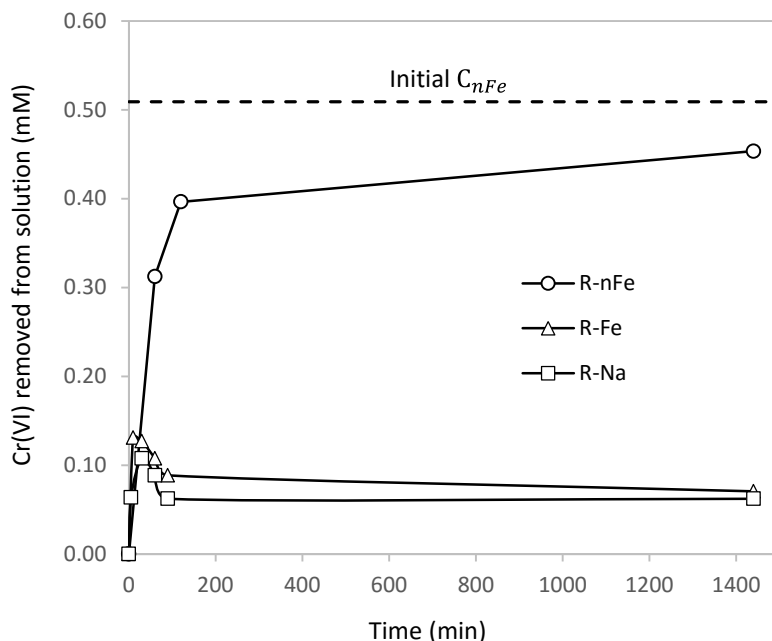
	mg Fe/g (wR)	mmol Fe/g (wR)
Στάδιο 1, R-Fe	28.5	0.509
Στάδιο 2, R-nFe	28.4	0.507

Η συγκριτική αξιολόγηση της αναγωγικής ικανότητας των νανοσωματιδίων στη ρητίνη παρασκευασμένων με εκχύλισμα τσαγιού, διάλυμα γαλλικού οξέος και βοροϋδρίδιο του νατρίου πραγματοποιήθηκε με την ανάμιξη α) R-nFe-GT β) R-nFe-GA και γ) R-nFe-NaBH₄ με ένα διάλυμα Cr(VI) συγκέντρωσης 1,53 mM. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.3. Τα φορτισμένα σωματίδια ρητίνης με στοιχειακό σίδηρο παρασκευασμένα με τα τρία είδη αναγωγικών διαλυμάτων παρουσιάζουν παρόμοια αναγωγική ικανότητα καθώς απομάκρυναν περίπου 0,53 mM Cr(VI) μετά από 24 ώρες επεξεργασίας. Για τα παρακάτω πειράματα επιλέχθηκε η σύνθεση των νανοσωματιδίων με το εκχύλισμα πράσινου τσάι καθώς είναι ένα οικονομικό, φιλικό προς το περιβάλλον και ταυτόχρονα αποδοτικό αναγωγικό μέσο.



Σχήμα 6.3 Απομάκρυνση Cr(VI) από το υδατικό διάλυμα με τη χρήση τριών ειδών ρητίνης με νανοσωματίδια παρασκευασμένα με εκχύλισμα πράσινου τσάι, R-nFe-GT, γαλλικό οξύ, R-nFe-GA και βορουδρίδιο του νατρίου, R-nFe-NaBH4.

Για την εκτίμηση της αναγωγής του προσροφημένου Fe(III) σε στοιχειακό Fe(0), η ρητίνη R-nFe αναμείχθηκε με διάλυμα Cr(VI). Η αναλογία στερεού/ υγρού ήταν ίση με 1 g (wR)/L, που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση nFe $C_{nFe}=0.51$ mM, και αρχική συγκέντρωση Cr(VI) ίση με 1.51 mM. Αντίστοιχες δοκιμές εκτελέστηκαν αναμιγνύοντας ρητίνη R-Fe (πριν την επεξεργασία με GT) και με ρητίνη R-Na με το ίδιο διάλυμα Cr(VI). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.4. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.4 η ποσότητα του Cr(VI) που απομακρύνθηκε από το διάλυμα μετά από 24 ώρες είναι ίση με 0,45 mM με R-nFe και κυμαίνεται σε ένα εύρος 0,06 και 0,07 mM με R-Fe και R-Na αντίστοιχα. Οι ρητίνες R-Fe και R-Na δεν μπορούν ούτε να προσροφήσουν ούτε να ανάγουν το εξασθενές χρώμιο. Ο πιθανός μηχανισμός που εξηγεί αυτό το φαινόμενο είναι η απλή διάχυση των ανιόντων μέσα στο πορώδες της ρητίνης λόγω της διαφορετικής συγκέντρωσης μεταξύ της εσωτερικής και εξωτερικής υδατικής φάσης.

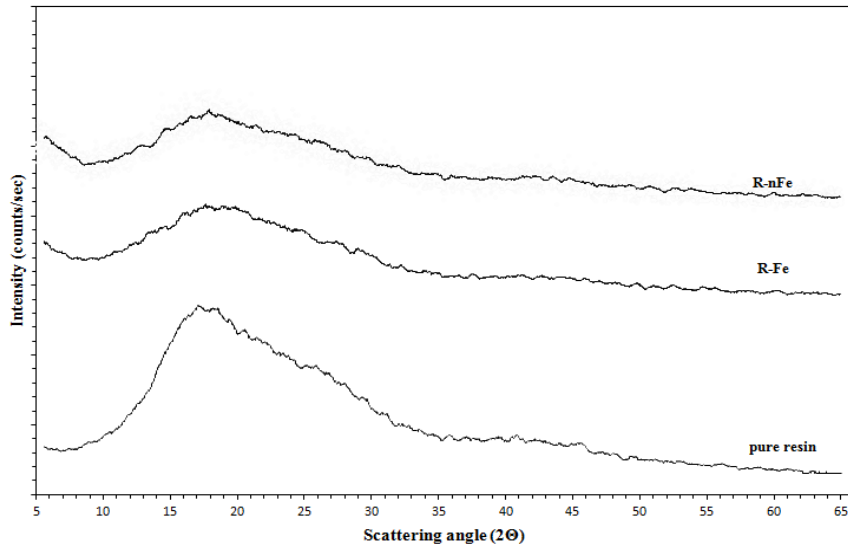


Σχήμα 6.4 Απομάκρυνση του Cr(VI) από το υδατικό διάλυμα σε επαφή με τις ρητίνες R-Na, R-Fe και R-nFe σε αναλογία στερεού/υγρού 1 g(wR)/L.

Η υψηλότερη απομάκρυνση του Cr(VI) που παρατηρείται στην περίπτωση της ρητίνης R-nFe δηλώνει την συμμετοχή ενός άλλου μηχανισμού. Ένας πιθανός μηχανισμός είναι η μείωση του Cr(VI) από μία ανηγμένη μορφή σιδήρου, Fe(II) ή Fe(0). Η συνολική αναγωγή του Cr(VI) είναι 0,45 mM. Με βάση τα παραπάνω, από τα 0,45 mM Cr(VI) τουλάχιστον τα 0,38 mM Cr(VI) ανάγονται από το σίδηρο ενώ μόλις τα 0,07 mM Cr(VI) συγκρατούνται στη ρητίνη λόγω διάχυσης. Η στοιχειομετρία των αντιδράσεων 1 και 2 υποδηλώνει ότι η πιθανότερη μορφή του σιδήρου είναι Fe(0). Αυτή είναι μια ένδειξη ότι οι πολυφαινολες του πράσινου τσάι είναι σε θέση να προκαλέσουν την αναγωγή του προσροφημένου Fe(III) στη στοιχειακή του μορφή σε ποσοστό τουλάχιστον 74,5%.

6.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

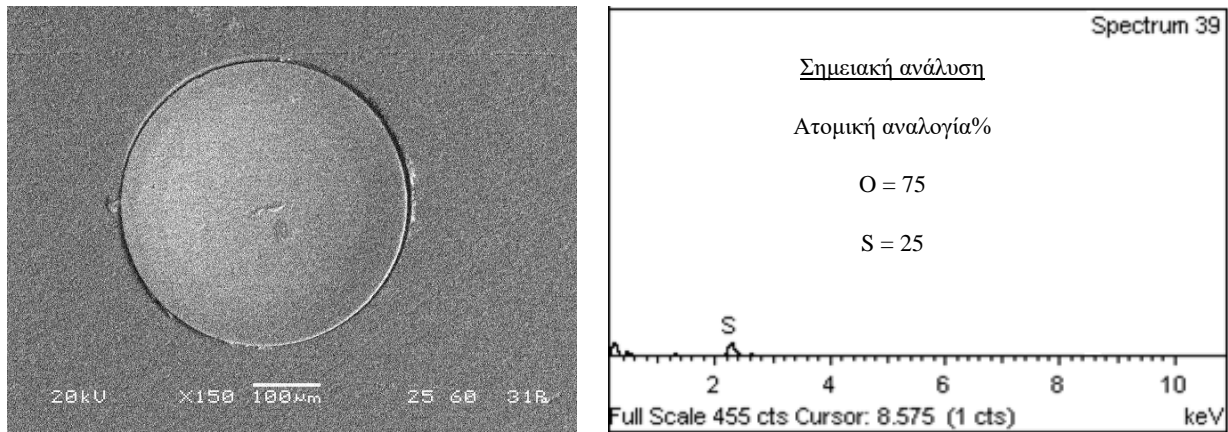
Στο Σχήμα 6.5 παρουσιάζεται το ακτινογράφημα με περιθλασιμετρία ακτίνων X της ρητίνης στα διάφορα στάδια σύνθεσης της, ως έχει ρητίνη (pure R), της R-Fe και R-nFe. Σύμφωνα με το Σχήμα 6.5 στο δείγμα ρητίνης που έχει φορτιστεί με nFe δεν μπορεί να ανιχνευθεί η χαρακτηριστική κορυφή του στοιχειακού σιδήρου, Fe(0), σε $2\theta = 44.9^\circ$. Γενικά δεν παρατηρείται καμία αισθητή μεταβολή του ακτινοδιαγράμματος κατά την προσρόφηση του Fe(III) και τη σύνθεση του νανοσιδήρου στη μήτρα της ρητίνης. Η διευρυμένη κορυφή περίθλασης ($2\theta=15-30^\circ$) αποδίδεται στη δομή του άμορφου άνθρακα.



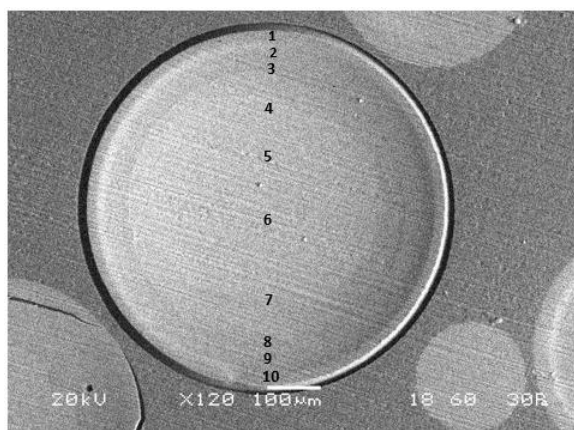
Σχήμα 6.5 Ακτινογράφηματα XRD της ως έχει ρητίνης (pure resin R), της ρητίνης R-Fe και της ρητίνης R-nFe.

6.1.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Στο σχήμα 6.6 παρουσιάζονται οι τομές των κόκκων της ρητίνης και οι αναλύσεις από την ποιοτική χημική ανάλυση (EDS). Στο σχήμα 6.6 α παρουσιάζεται η ρητίνη ως έχει και σύμφωνα με την χημική ανάλυση ανιχνεύονται οι σουλφονικές λειτουργικές ομάδες της μήτρας της ρητίνης ($\equiv\text{SO}_3^-$).

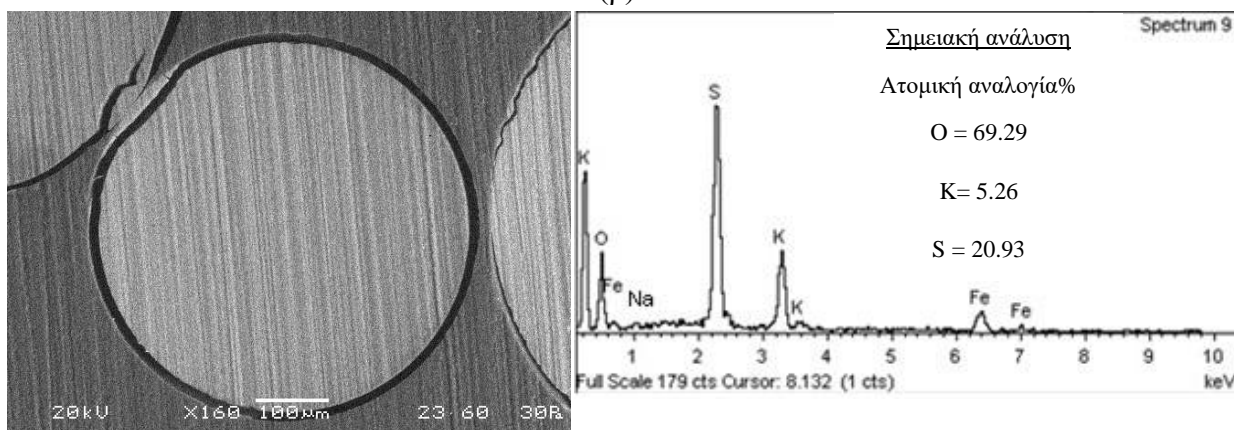


(α)



Στοιχείο	Ατομική Αναλογία %									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na K			0.5	0.4	0.5	0.6	0.9	0.3	0.1	0.4
S K	23.4	23.1	22.7	23.0	22.8	23.1	23.0	22.9	22.8	22.8
Fe K	3.3	3.9	4.2	3.7	4.0	3.4	3.3	4.1	4.3	4.1
O	73.4	73.0	72.6	72.9	72.7	72.9	72.8	72.8	72.8	72.7

(β)



(γ)

Σχήμα 6.6 Εικόνες από ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και αναλύσεις EDS στις τομές (α) της ως έχει ρητίνης (pure resin R), (β) της ρητίνης R-nFe, (γ) της ρητίνης R-nFe μετά την επεξεργασία με Cr(VI).

Στην τομή της ρητίνης R-nFe πραγματοποιήθηκε σημειακή ανάλυση EDS σε δέκα σημεία κατά μήκος της διαμέτρου του κόκκου και τα αποτελέσματα παρατίθενται στο Σχήμα 6.6β. Τα στοιχεία που ανιχνεύθηκαν ήταν Na, S, O και Fe. Το ατομικό ποσοστό S, O και Fe είναι σχεδόν σταθερό σε όλα τα σημεία με μέση τιμή και τυπική απόκλιση ίση με $S=23.0\pm 0.2\%$, $O=72.9\pm 0.2\%$ and $Fe=3.8\pm 0.4\%$. Η αναλογία μεταξύ S και O είναι σχεδόν 1/3, όπως ήταν αναμενόμενο λόγω της στοιχειομετρικής αναλογίας των σουλφονικών λειτουργικών ομάδων ($\equiv\text{SO}_3^-$). Σημειώνεται ότι παρατηρείται σχεδόν ενιαία κατανομή του Fe κατά μήκος της διαμέτρου του κόκκου. Αυτό σημαίνει ότι ο ανηγμένος σίδηρος, Fe(0), παραμένει ομοιόμορφα κατανεμημένος στο εσωτερικό του κόκκου της ρητίνης μετά την επεξεργασία με το εκχύλισμα πράσινου τσαί. Το συμπέρασμα αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με την μελέτη του Fu et al. (2013), που περιγράφει ότι τα σωματίδια nZVI σχηματίζονται μόνο στην επιφάνεια των κόκκων. Στο σχήμα 6.6γ απεικονίζεται η ανάλυση SEM και EDS σε τομή κόκκου ρητίνης R-nFe μετά την επεξεργασία εξασθενούς χρωμίου σε δοκιμή στήλης. Στη χημική ποιοτική ανάλυση του δείγματος ανιχνεύεται K ίσο με 5,26%, αυτό οφείλεται τόσο στη διέλυση διαλύματος KBr όσο και στη διέλυση διαλύματος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ από την στήλη.

6.2 Δοκιμές κινητικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου

Οι δοκιμές αναγωγής πραγματοποιήθηκαν με υψηλή στοιχειομετρική περίσσεια σιδήρου ως προς τη συγκέντρωση Cr(VI). Η αναλογία στερεού/υγρού ήταν ίση με 20 g (wR)/L, που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση nFe ίση με $C_{nFe}=11.4$ mM, (η επιφάνεια των κόκκων της ρητίνης είναι ίση $156,4$ m²/m³ διαλύματος για d=600 μm) και η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) ήταν ίση με 0,10, 0,19 και 0,38 mM. Το pH των υδατικών διαλυμάτων παρέμεινε σχεδόν σταθερό κατά τη διάρκεια των δοκιμών με τιμή ίση με 4,5. Η εξέλιξη της συγκέντρωσης του Cr(VI) στο υδατικό διάλυμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.6α. Η κινητική που περιγράφει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση του Cr(VI) και τη συγκέντρωση του μεταλικού σιδήρου στη ρητίνη C_{nFe} σύμφωνα με μία προηγούμενη μελέτη στην οποία χρησιμοποιήθηκε παρόμοιο σύνθετο υλικό (Toli et al., 2016) και περιγράφεται από την εξίσωση (6.1):

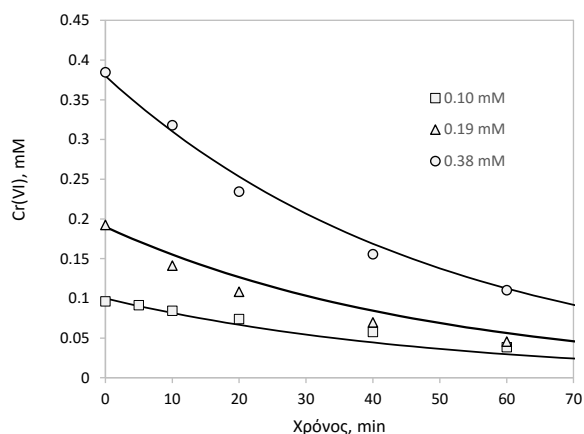
$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C_{nFe} \cdot C \quad (6.1)$$

Εξαιτίας της υψηλής στοιχειομετρικής περισσειας του σιδήρου η σταθερά $k' = k \cdot C_{nFe}$ παραμένει σχεδόν σταθερή και η διαφορική εξίσωση μπορεί να εκφραστεί στην ολοκληρωμένη μορφή όπως φαίνεται στην εξίσωση (6.2):

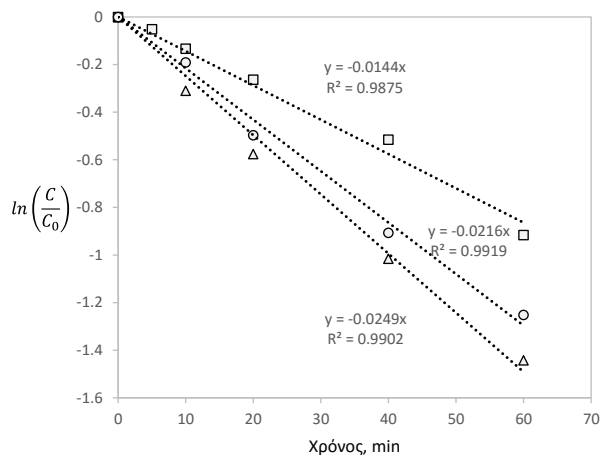
$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k' \cdot t \quad (6.2)$$

Όπου C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI), C είναι η συγκέντρωση σε χρόνο t και k είναι η χημική σταθερά.

Στο σχήμα 6.7 β παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα με τις τιμές $\ln(C/C_0)$ ως προς τον χρόνο t . Όπως φαίνεται στο Σχήμα τα δεδομένα περιγράφονται με ικανοποιητική ακρίβεια από τις ευθείες γραμμές να διέρχονται από το σημείο μηδέν σύμφωνα με την εξίσωση (6.1). Ο συντελεστής συσχέτισης R^2 που προκύπτει με γραμμική παλινδρόμηση των ελαχίστων τετραγώνων κυμαίνεται από 0.988 έως 0.992, τιμή κόντα στην μονάδα. Η σταθερά k' , υπολογίζεται από τη κλίση των ευθειών στο Σχήμα 6.7β, και κυμαίνεται από 0.0144 έως 0.0249 min⁻¹. Η μέση τιμή είναι ίση με 0.0203 min⁻¹ και με τυπική απόκλιση ± 0.0044 min⁻¹. Λαμβάνοντας υπόψιν τη συγκέντρωση του nFe, η τιμή της σταθεράς k στην εξίσωση (6.1) υπολογίζεται ίση με 1.78×10^{-3} (mM·min)⁻¹.



(α)



(β)

Σχήμα 6.7 (α) Συγκέντρωση Cr(VI) σε σχέση με τον χρόνο σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI). Οι καμπύλες έχουν υπολογιστεί με βάση το κινητικό μοντέλο της εξίσωσης (6.1) με $k=1.78 \times 10^{-3} \text{ (mM} \cdot \text{min)}^{-1}$. **(β)** Γραμμική παλινδρόμηση $\ln(C/C_0)$ συναρτήσης του χρόνου, υποδηλώνοντας ότι η αναγωγή του Cr (VI) ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση του Cr(VI).

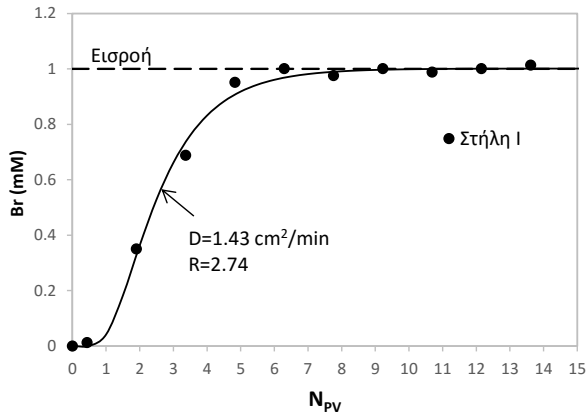
6.3 Δοκιμές σε στήλες

6.3.1 Μεταφορά KBr σε στήλες

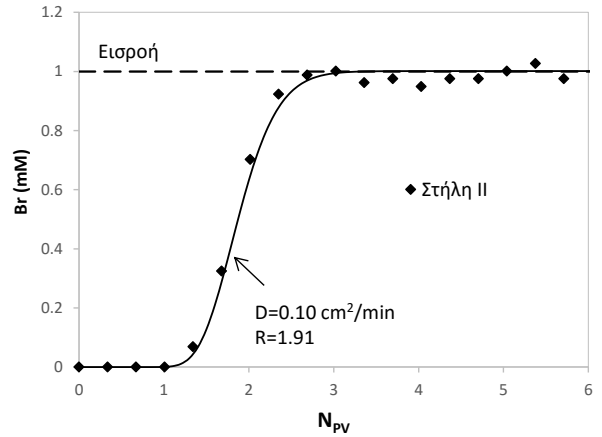
Η μεταφορά διαλύματος βρωμιούχου καλίου μελέτηθηκε σε δοκιμές στήλης. Το συγκεκριμένο διάλυμα επιλέχθηκε καθώς αναμένεται να μην αντιδρά χημικά με τον μεταλλικό σίδηρο που βρίσκεται μέσα στους κόκκους της ρητίνης R-nFe. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.8. Ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί στην αθροιστική ποσότητα του διαλύματος που διέρχεται από την κλίνη και εκφράζεται ως αριθμός όγκων πορώδους, N_{PV} . Αυτή η παράμετρος σχετίζεται με το χρόνο ροής, t , σύμφωνα με την εξίσωση 6.3:

$$N_{PV} = \frac{Q}{V_{PV}} \cdot t \quad (6.3)$$

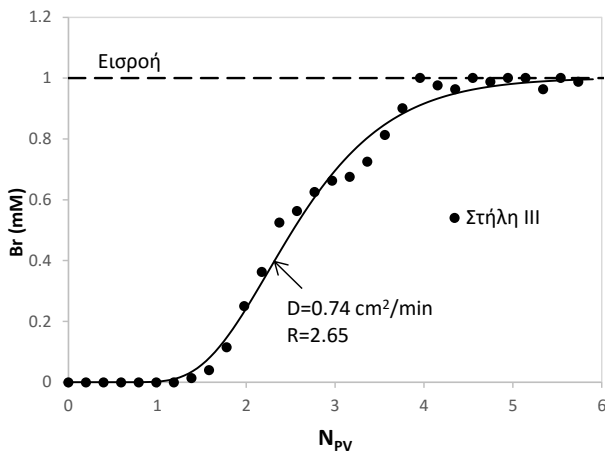
Όπου Q είναι η ογκομετρική ροή και V_{PV} είναι το μέγεθος του όγκου των πόρων.



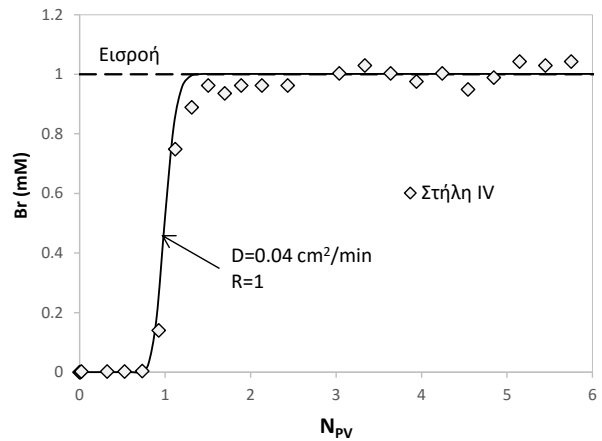
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 6.8 Καμπύλες διέλευσης του χημικά αδρανούς KBr στη Στήλη I (α), στη Στήλη II (β) στη Στήλη III (γ) και Στήλη IV (δ). Οι καμπύλες έχουν υπολογιστεί με βάση το μοντέλο 1-D CDE. Η ποσότητα NPV του διαλύματος που διαρρέει τη στήλη έχει εκφραστεί ως αριθμός όγκων πορώδους.

Η μεταφορά περιγράφεται εφαρμόζοντας την εξίσωση Συναγωγής- Διασποράς (εξίσωση 6.4) (1-D Convection Dispersion Equation, CDE):

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} - k' C \quad (6.4)$$

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \quad (6.5)$$

$$K_d = \frac{C_s}{C} \quad (6.6)$$

Όπου C (mM/cm^3) είναι η συγκέντρωση του Br^- που αναλύθηκε στην υδατική φάση, v (cm/min) είναι η γραμμική ταχύτητα του διαλύματος, D (cm^2/min) είναι ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς, R είναι ο συντελεστής υστέρησης, K_d (cm^3/g) είναι ο συντελεστής κατανομής του Br^- μεταξύ της υδατικής και της στερεής φάσης, C_s (mM/g) είναι η συγκέντρωση του Br^- στο στερεό. Ο όρος $-k' C$ στην εξίσωση (6.4) περιγράφει την ελάττωση του μεταφερόμενου συστατικού σύμφωνα με

μια χημική ή βιολογική αντίδραση, υποθέτωντας ότι ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Στην περίπτωση των ιόντων Br^- , αυτός ο όρος είναι μηδενικός.

Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τον κώδικα CXTFIT του λογισμικού STANMOD (Simunek et al., 2003). Όταν δεν υπάρχει ένας μηχανισμός ικανός να διατηρήσει ένα διαλυτό συστατικό στην κλίνη των στερεών, ο συντελεστής κατανομής K_d είναι ίσος με μηδέν και ο συντελεστής υστέρησης R είναι ίσος με 1. Σε αυτή την περίπτωση, η καμπύλη διέλευσης περιγράφεται χρησιμοποιώντας ως υπολογιζόμενη παράμετρο μόνο την διασπορά D . Αυτό συναντάται στην περίπτωση της στήλης IV, όπου η κλίνη αποτελείται από σωματίδια χαλαζιακής άμμου (εξ. 6.8 δ). Όσον αφορά τις τρεις προηγούμενες στήλες που αποτελούνται από κόκκους ρητίνης, RnFe , οι καμπύλες του Br δεν μπορούν να περιγραφούν χωρίς την εισαγωγή του συντελεστή υστέρησης να είναι μεγαλύτερος από τη μονάδα, $R > 1$. Η καλύτερη προσαρμογή παρατηρήθηκε με $R = 2.74$, 1.91 και 2.65 για τις στήλες I, II και III αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες τιμές του K_d ήταν 0,66, 0,37 και 0,51 cm^3/g . Η Amberlyst 15 είναι μία κατιονική ρητίνη η οποία δεν αναμένεται να συγκρατεί ανιόντα. Ο στοιχειακός σίδηρος $\text{Fe}(0)$, δεν αντιδρά με το Br^- . Συνεπώς ένας πιθανός μηχανισμός που μπορεί να ερμηνεύσει τη μερική συγκράτηση του Br είναι ότι τα ανιόντα του Br διαχέονται μέσα στο εσωτερικό πορώδες των κόκκων της ρητίνης. Αν η συγκέντρωση του Br στην εσωτερική υδατική φάση είναι ίση με την συγκέντρωση C της εξωτερικής υδατικής φάσης, τότε η συγκέντρωση στην ρητίνη C_s μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση 6.7:

$$C_s = \frac{C \cdot V_{\text{εσωτερικό πορώδες}}}{M_{\text{υγρή ρητίνη}}} \quad (6.7)$$

Συγκρίνοντας τις εξισώσεις (6.6) και (6.7) προκύπτει ότι :

$$K_d = \frac{V_{\text{εσωτερικό πορώδες}}}{M_{\text{υγρή ρητίνη}}} \quad (6.8)$$

Η υγρασία της ρητίνης μπορεί να εκφραστεί ως $V_{\text{εσωτερικό πορώδες}}/M_{\text{υγρή ρητίνη}}$ και είναι ίση με 0.415 g (ή cm^3) νερού ανά γραμμάριο υγρής ρητίνης Η τιμή $K_d = 0.415 \text{ cm}^3/\text{g}$ είναι ίδια τάξη μεγέθους με τις τιμές 0.37-0.66 cm^3/g οι οποίες προσδιορίστηκαν με την προσαρμογή της εξίσωσης CDE των πειραματικών δεδομένων.

6.3.2 Μεταφορά χρωμικών ανιόντων στις στήλες

Οι καμπύλες διέλευσης του $\text{Cr}(\text{VI})$ στις Στήλες I, II and III παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.9. Όπως φαίνεται στο σχήμα, μετά από την αρχική μεταβάτικη περίοδο παρατηρείται μία σταθερή συγκέντρωση των τιμών του $\text{Cr}(\text{VI})$ στην εκροή η οποία είναι ίση με 0.083 mM στη Στήλη I, 0.050 mM Στήλη II και 0.036 mM Στήλη III. Η τιμή αυτή είναι κατά 0.013 mM, 0.046 mM και 0.060 mM χαμηλότερη σε σύγκριση με την αρχική συγκέντρωση του $\text{Cr}(\text{VI})$ στο διάλυμα εισροής (0.096 mM). Η εμφάνιση του πλατώ υποδηλώνει ένα κινητικό περιορισμό ως προς την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές κατά την διάρκεια της διέλευσης του διαλύματος

διαμέσω των 3 στηλών. Η συγκέντρωση στην εκροή, C_{ef} , σχετίζεται με την συγκέντρωση στην εισροή, C_{in} , σύμφωνα με την εξίσωση (6.9):

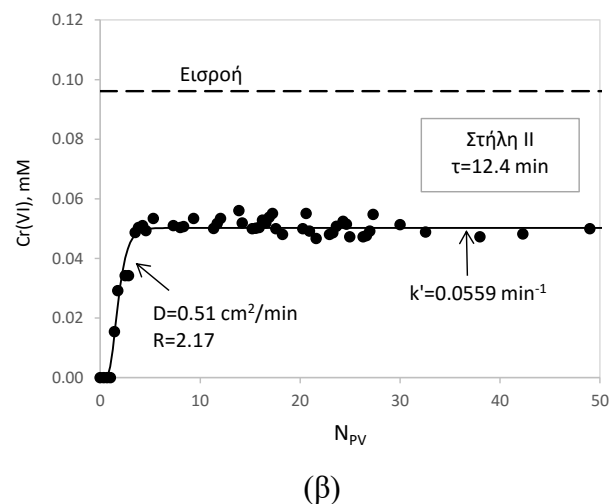
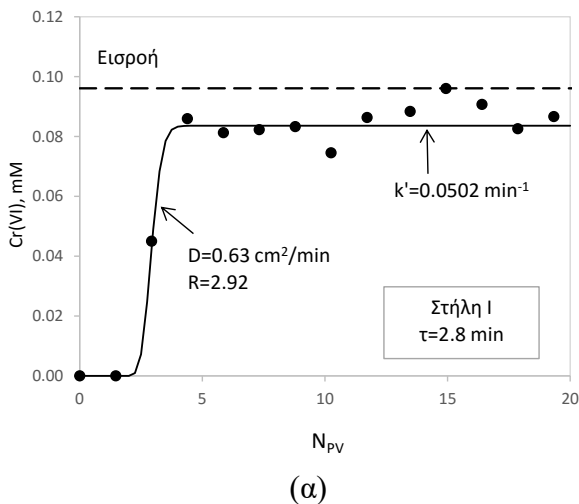
$$\ln\left(\frac{C_{ef}}{C_{in}}\right) = -k'\tau \quad (6.9)$$

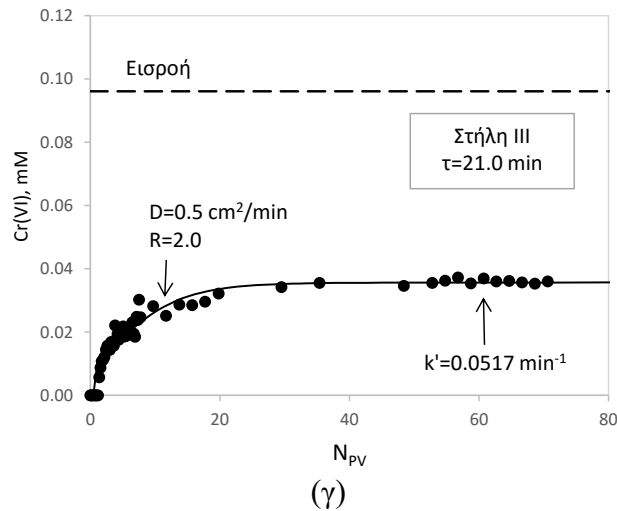
$$\tau = \frac{L}{v} \quad (6.10)$$

Όπου k' είναι η κινητική σταθερά της ψευδο πρώτης τάξεως κινητικής (Εξ. 6.4), τ είναι ο χρόνος παραμονής του διαλύματος σε επαφή με τους κόκκους της R-nFe στο εσωτερικό των Στηλών, L το μήκος της κλίνης R-nFe και v η γραμμική ταχύτητα. Ο χρόνος παραμονής τ υπολογίζεται σύμφωνα με την Εξίσωση 6.10, λαμβάνοντας υπόψιν τα χαρακτηριστικά των τριών στηλών (Πίνακας 5.1), και είναι ίσος με 2.8, 12.4 και 21.0 λεπτά για τις Στήλες I, II και III αντίστοιχα.

Η τιμή της κινητικής σταθεράς, k' , υπολογίζεται με βάση την εξίσωση 6.9 και βρέθηκε ίση με 0.0502 min^{-1} στη Στήλη I, 0.0559 min^{-1} στη Στήλη II και 0.0517 min^{-1} στη Στήλη III. Οι τρεις τιμές k' είναι πολύ κοντινές γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι ακολουθείται κινητική πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση του Cr(VI). Με βάση τα πειράματα η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση της κινητικής σταθεράς είναι ίση με $k' = 0.0526 \pm 0.0023 \text{ min}^{-1}$.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η ποσότητα Fe(0) στις τρεις στήλες βρίσκεται σε υψηλή στοιχειομετρική περίσσεια σε σχέση με το διάλυμα χρωμίου που παροχετεύεται στην εισροή. Συγκεκριμένα η ολική συγκέντρωση Fe(0) αντιστοιχεί σε 4,56, 19,23 και 41,37 mmoles, ενώ το ολικό Cr(VI) που εισήχθη είναι λιγότερο από 0,01, 0,17 και 0,29 mmoles. Με συνέπεια η εξάντληση του στοιχειακού σιδήρου να μην επηρεάζει τις παρατηρούμενες κινητικές.





Σχήμα 6.9 Καμπύλες διέλευσης του Cr(VI) στις Στήλες I (α), II (β) και III (γ). Οι συνεχόμενες γραμμές υπολογίζονται με χρήση του μοντέλου 1-D CDE. NPV: είναι η ποσότητα του διαλύματος που διέρχεται μέσω της κλίνης και εκφράζεται ως αριθμός όγκων πορώδους.

Ωστόσο, η απόδοση της διεργασίας υπό συνθήκες συνεχούς ροής μέσω των στηλών είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρτίδας. Η συγκέντρωση των C_{nFe} στις στήλες, δηλαδή η ποσότητα του σιδήρου ανά μονάδα όγκου της υδατικής φάσης, μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση 6.11:

$$C_{nFe} = \frac{M_{wR} \cdot C_{nFe,s}}{V_{PV}/1000} \quad (6.11)$$

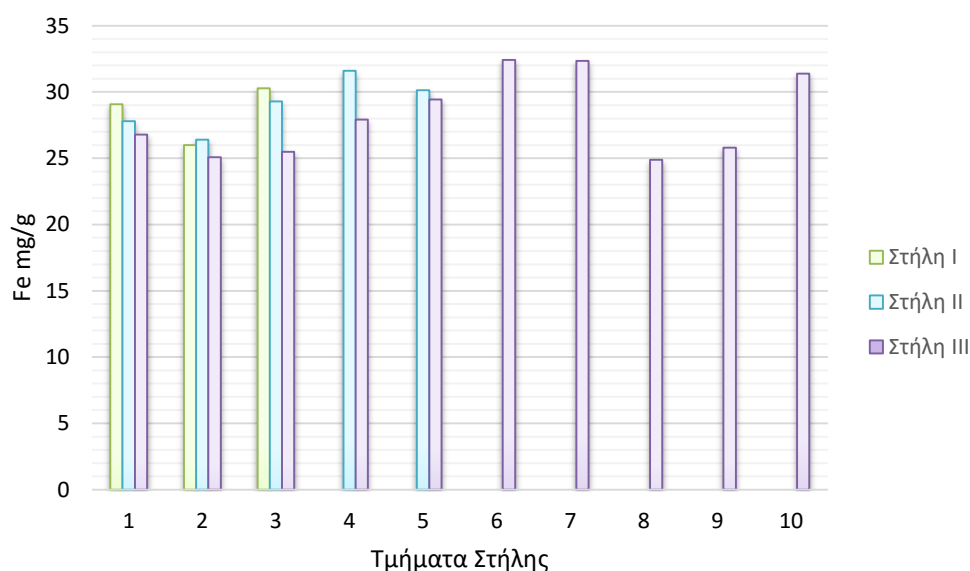
όπου M_{wR} είναι η μάζα της R_{nFe} (g), $C_{nFe,s}=0.507$ mmol/g, είναι η συγκέντρωση του nFe ανά γραμμάριο υγρής ρητίνης και V_{PV} είναι το μέγεθος του όγκου των πόρων (cm^3). Λόγω της διαφορετικής πάκτωσης των κόκκων της R_{nFe} στις τρεις στήλες, η τιμή του C_{nFe} ποικίλει, παίρνει τιμές ίσες με 1340, 1290 και 1640 mM για τις Στήλες I, II και III αντίστοιχα. Για αυτές τις συγκεντρώσεις και για τιμή k ίση με 1.78×10^{-3} ($mM \cdot min$)⁻¹, η σταθερά ψευδο πρώτης τάξεως $k' = k \cdot C_{nFe}$ κυμαίνεται μεταξύ 2.30 και 2.91 min^{-1} . Αυτές οι τιμές είναι περίπου 50 φορές υψηλότερες σε σύγκριση με την πειραματική σταθερά $k'=0.0526$ min^{-1} .

Η βραδύτερη κινητική στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου που παρατηρείται στις δοκιμές σε στήλες, υποδηλώνει ότι υπάρχει μία επιπλέον αντίσταση η οποία δεν παρεμβάλεται κατά την διάρκεια της αντίδρασης υπό συνθήκες ανάδευσης. Μέρος αυτής της αντίστασης μπορεί να σχετίζεται με τη μεταφορά μάζας του Cr(VI) από την υδατική φάση στην εξωτερική επιφάνεια των κόκκων, μία διεργασία η οποία είναι συνήθως αμελητέα υπό συνθήκες ανάδευσης, όπως στις δοκιμές παρτίδας. Ωστόσο φαίνεται να είναι σημαντικές υπό συνθήκες συνεχούς ροής διαμέσου κλίνης. Το φαινόμενο Donnan co-ion exclusion μπορεί να ερμηνεύσει την χαμηλή απόδοση της διεργασίας του σύνθετου υλικού (Sarkar et al., 2010, Padungthon et al., 2015). Σύμφωνα με την αρχή Donnan ένας κατιονικός ανταλλάκτης απωθεί τα ανιόντα της

υδατικής φάσης λόγω της φορτισής του με μεγάλο αριθμό σταθερών αρνητικών φορτίων. Η ρητίνη Amberlyst 15 αποτελείται από σταθερές λειτουργικές ομάδες SO_3^- , με συνέπεια τα χρωμικά ανιόντα, CrO_4^- , πρέπει να ξεπεράσουν την επίδραση του Donnan αποκλεισμού των ιόντων ίδιου φορτίου, ώστε να φθάσουν τα νανοσωματίδια σιδήρου.

6.5 Ανάλυση Fe και Cr στα στερεά των στηλών

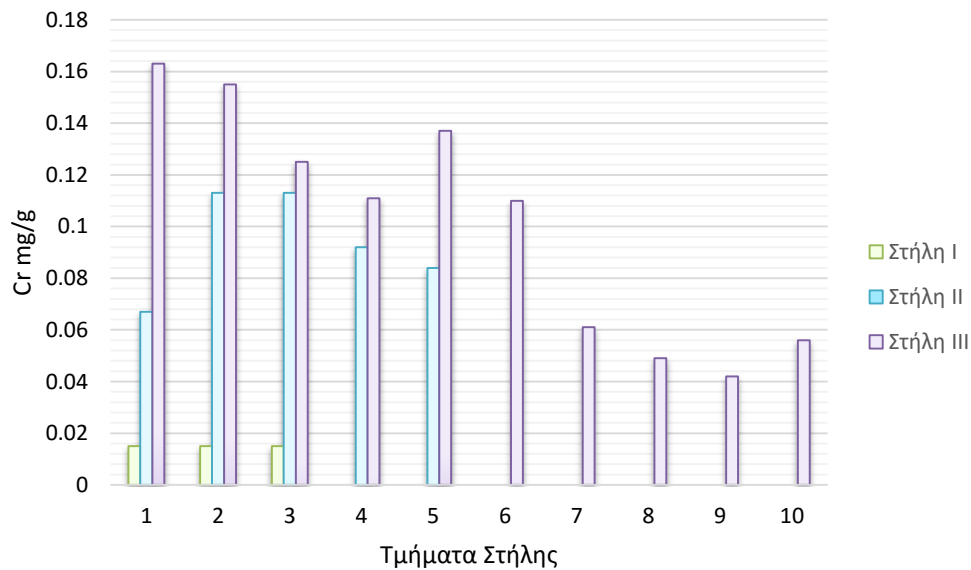
Ο προσδιορισμός Fe και Cr στα στερεά των στηλών πραγματοποιήθηκε αναμιγνύοντας 0.5 g στερεού με 50 mL διαλύματος HCl 4N. Μετά από 24 ώρες, τα εκχυλίσματα αναλύθηκαν για ολικό χρώμιο και σίδηρο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.10 έως 6.12. Όπως φαίνεται στο σχήμα 6.10, η συγκέντρωση του Fe στα επιμέρους τμήματα των τριών στηλών κυμαίνεται από 25.1 μέχρι 32.4 mg/g wR. Οι τιμές αυτές βρίσκονται κοντά στην αρχική τιμή φόρτισης της ρητίνης, 28.5 mgFe/g, όπως είχε προσδιοριστεί στα αρχικά πειράματα σύνθεσης της ρητίνης. Σημειώνεται ότι στην διάρκεια των δοκιμών στήλης δεν ανιχνεύονταν Fe στα διαλύματα της εκροής.



Σχήμα 6.10 Συγκέντρωση ολικού σιδήρου στα στερεά των Στηλών I, II και III.

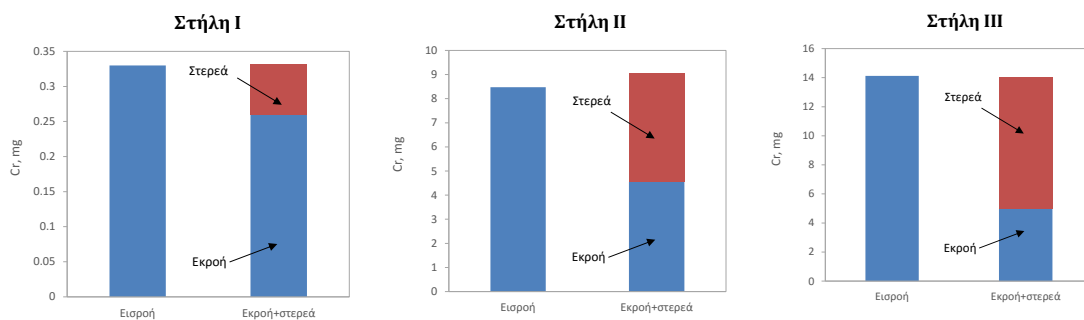
Στο σχήμα 6.11 παρουσιάζεται η κατανομή του Cr στα επιμέρους τμήματα στα οποία χωρίστηκε το υλικό της κάθε στήλης. Η αρίθμηση των τμημάτων αυξάνει από το σημείο της εισροής προς το σημείο της εκροής. Στην μικρή στήλη I (L=5,2 cm και A=1,6 cm²) οι συγκεντρώσεις του Cr είναι πολύ χαμηλές και δεν διακρίνονται διαφοροποιήσεις μεταξύ των τριών τμημάτων. Στην μεσαία στήλη II (L=8,2 cm, A=2,63 cm²), η φόρτιση του αρχικού τμήματος σε Cr ανέρχεται σε 0,067 mg/g, στα επόμενα δύο γίνεται 0,113 mg/g και στα δύο τελευταία μειώνεται ελαφρώς σε 0.092 και 0,084 mg/g αντίστοιχα. Στην μεγαλύτερη στήλη III (L=16,4 cm, A=2,63 cm²), εμφανίζεται μια γενική τάση μείωσης της φόρτισης σε Cr από το αρχικό τμήμα 1,

όπου μετρήθηκε Cr 0,163 mg/g, προς τα τελευταία τμήματα, όπου μετρήθηκαν συγκεντρώσεις μεταξύ 0,042 και 0,056 mg/g.



Σχήμα 6.11 Κατανομή χρωμίου στα επιμέρους τμήματα των Στηλών I, II και III.

Τα αποτελέσματα που αφορούν το ισοζύγιο μάζας του Cr παρουσιάζονται στο σχήμα 6.12. Στην Στήλη I εισήχθησαν 0,33 mg Cr(VI), και μετρήθηκαν στην εκροή της 0,26 mg Cr(VI), ενώ στο στερεό παρέμειναν σχεδόν 0,07 mg Cr. Η κατανομή του Cr μεταξύ εκροής και στερεών είναι 78,3 και 21,7%. Στην Στήλη II εισήχθησαν 8,47 mg Cr(VI), μετρήθηκαν στην εκροή της 4,55 mg Cr(VI), 50,3%, και στο στερεό παρέμειναν σχεδόν 4,49 mg Cr(VI), 49,7%. Τέλος στη Στήλη III εισήχθησαν 14,12 mg Cr(VI), μετρήθηκαν στην εκροή της 5 mg Cr(VI), 35,6%, και στο στερεό παρέμειναν σχεδόν 9 mg Cr(VI), 64,4%. Το σχετικά μικρό ποσοστό συγκράτησης του χρωμίου στις στήλες οφείλεται στον περιορισμένο χρόνο παραμονής του διαλύματος Cr(VI) μέσα στη κλίνη του πορώδους υλικού. Υπενθυμίζεται ότι ο χρόνος αυτός ήταν 2,85 min στην Στήλη I, 12,4 min στην Στήλη II και 21,0 min στην στήλη II.



Σχήμα 6.12 Ισοζύγιο μάζας του χρωμίου στις Στήλες I, II και III.

Το συνολικό ισοζύγιο μάζας του Cr είναι πολύ ικανοποιητικό και στις τρεις στήλες. Συγκεκριμένα το άθροισμα του Cr σε εκροή και στερεά αντιστοιχεί στο 100,6% της ποσότητας που εισήχθη στην εκροή στην Στήλη I. Τα ανάλογα ποσοστά στις στήλες II και III είναι 106,8% και 99,4% αντίστοιχα.

Τέλος πρέπει να αναφερθεί ότι η ποσότητα του Cr που έχει συγκρατηθεί στις τρεις στήλες είναι πολύ μικρή σε σχέση με την συνολικά διαθέσιμη ποσότητα νανοσιδήρου. Συγκεκριμένα, η Στήλη I περιέχει 4,58 mmol Fe και συγκρατήθηκαν 0,00134 mmol Cr. Η Στήλη II περιέχει 19,29 mmol Fe και συγκρατήθηκαν 0,075 mmol Cr. Η κλίνη της Στήλης III έχει φορτιστεί με 41,5 mmol Fe και συγκρατήθηκαν μόλις 0,175 mmol Cr.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε ένα σύνθετο υλικό. Το υλικό αυτό αποτελείται από στοιχειακό σίδηρο, Fe(0), ενσωματωμένο στο πορώδες της κατιονικής ρητίνης Amberlyst 15, R-nFe.

Η σύνθεση της R-nFe πραγματοποιήθηκε με την χρήση εκυλίσματος πράσινου τσαγιού για το στάδιο της αναγωγής του προσροφημένου τρισθενούς σιδήρου Fe(III). Διαπιστώθηκε ότι, οι πολυφαινόλες που περιέχονται στο εκχύλισμα πράσινου τσαγιού, παρά το μεγάλο μέγεθός τους, είναι σε θέση να διεισδύσουν εντός της μακροπορώδους μήτρας της ρητίνης και να επιτευχθεί η αναγωγή του προσροφημένου Fe(III) στην στοιχειακή του κατάσταση.

Η αποτελεσματικότητα του σύνθετου αυτού υλικού για την απομάκρυνση του Cr(VI) από ρυπασμένα νερά αξιολογήθηκε με δύο ειδών δοκιμές (α) δοκιμές υπό ανάδευση και (β) δοκιμές σε στήλες:

Τα πειράματα σε συνθήκες ανάδευσης έδειξαν ότι η αναγωγή του Cr(VI) ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως ως προς τη συγκέντρωση του Cr(VI). Η κινητική σταθερά προσδιορίστηκε ότι αντιστοιχεί σε $1.78 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ανά mM nFe.

Οι δοκιμές σε στήλες επιβεβαίωσαν τον κινητικό νόμο πρώτης τάξης. Συγκεκριμένα το ποσοστό της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου αυξάνονταν εκθετικά ως προς τον χρόνο παραμονής του διαλύματος μέσα στις στήλες. Ωστόσο, η απόδοση της διεργασίας υπό συνθήκες ροής ήταν σαφώς χαμηλότερη σε σύγκριση με ότι αναμενόταν από τις δοκιμές παρτίδας. Λαμβάνοντας υπόψη την συγκέντρωση του νανοσιδήρου στην κάθε στήλη, υπολογίζεται ότι η κινητική σταθερά κυμαίνεται στο εύρος τιμών $3.21-4.08 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ ανά mM nFe.

Η βραδύτερη κινητική στις δοκιμές στήλης μπορεί να οφείλεται στην παρεμβολή μιας επιπλέον αντίστασης, συγκεκριμένα της μεταφοράς μάζας του Cr(VI) από την υδατική φάση προς την εξωτερική επιφάνεια των κόκκων της ρητίνης. Ένα άλλο φαινόμενο το οποίο είναι πιθανόν να συμβάλλει στην χαμηλότερη απόδοση του σύνθετου υλικού στις συνθήκες ροής είναι το φαινόμενο «αποκλεισμού των ιόντων όμοιου φορτίου» κατά Donnan.

Βιβλιογραφία

Ξενόγλωσσες αναφορές

Anderson, R. A., 1989. "Essentiality of chromium in humans", *Sci. Tot. Environ.* Vol. 86, pp. 75-81.

Ashby M, Jones D., 1998, *Engineering Materials 2, An Introduction to Microstructures, Processing and Design*, Second edition, Pergamon Press.

ATSDR, 2000, Toxicological profile for chromium, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

ATSDR, 2008, Draft toxicological profile for chromium, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA.

Ball, J. W. and Nordstrom, D. K., 1998. "Critical evaluation and selection of standard state thermodynamic properties for chromium metal and its aqueous ions, hydrolysis species, oxides, and hydroxides", *J.Chem. Engng. Dat.* Vol. 43, pp 895-918.

Bauer P., S. Attinger, and W. Kinzelbach. 2001. Transport of a decay chain in homogenous porous media: Analytical solutions. *J. Contam. Hydrol.* 49(3-4): 217-239.

Calder, L. M., 1988. "Chromium contamination of groundwater", In: Nriagu, J.O., Nieboer, E. (Eds.), *Chromium in Natural and Human Environments*, (Wiley Interscience, New York), pp. 215-231.

Coleman, R. N., 1988. "Chromium toxicity: effects on microorganisms with special reference to the soil matrix", In: Nriagu, J. O., Nieboer, E. (Eds.), *Chromium in Natural and Human Environments*, (Wiley Interscience, New York), pp. 335- 350.

Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., & Bochmann, M., 1999, *Advanced inorganic chemistry*. New York: Wiley

De la Guardia, M. and Morales-Rubio, A., 2003, *Sample Preparation of Trace Element Analysis*, Elsevier. Chapter 35, p. 1115

Dermatas, D., Mpouras, A., Chrysochoou, M., Panagiotakis, I., Vatseris, C., Linardos, N., Theologou, E., Boboti, N., Xenidis, A., Papassiopi, N., Sakellariou, L., 2014, Origin and concentration profile of chromium in a Greek aquifer, *Journal of Hazardous Materials*, In Press.

Donnan, F. G. Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to Physical-Chemical physiology *J. Membr. Sci.* 1995, 100, 45–55.

Elliott, D.W. and Zhang, W-X., 2001, 'Field assessment of nanoscale biometallic particles for groundwater treatment', *Environmental Science and Technology*, 35, 24, 4922-4926.

Ellis AS, Johnson TM, Bullen TD, "Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment", *Science*, 295: 2060–2062, 2002

Environmental Health Perspectives (2000): "Focus: Reflections on Hexavalent Chromium"

EPA (1986). Air quality criteria document for lead. Environmental Criteria and Assessment Office, US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina.

European Commission. Health & Consumer Protection, 2003. Opinion of the Scientific Committee on Food on the tolerable upper intake level of trivalent chromium

Expert Group on Vitamins and Minerals, 2002, REVIEW OF CHROMIUM, EVM/99/26.

Feitz, A.J.; Joo, S.H.; Guan, J; Sun, Q.; Sedlak, D.L.; Waite, T.D., 2005, Oxidative transformation of contaminants using colloidal zero-valent iron. *Coll. & Surfaces A*, 265, pp. 88-94.

Fendorf, S. E., 1995, Surface reactions of chromium in soil and waters. *Geoderma*, 67, 55–71.

Gheju M., 2011, Hexavalent chromium reduction with Zero-Valent Iron (ZVI) in aquatic systems, *Water Air Soil Poll.* 222, 103–148.

Gheju, M., 2005, Chromium and the environment. Timisoara: Politehnica Publishing House.

Gregor, H.P., (1951), Gibbs-Donnan equilibria in ion-exchange systems, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 642-650.

Handa, B. K., 1988. "Occurrence and distribution of chromium in natural waters of India". In: Nriagu, J.O., Nieboer, E. (Eds.), *Chromium in Natural and Human Environments*, (Wiley Interscience, New York), pp. 189-215.

Hoch, Laura B., 2008, Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of hexavalent chromium." *Environmental science & technology* 42, 2600-2605.

Hodgman CD, Weast RC, Shankland RS, Selby SM, 1961, *Handbook of Chemistry and Physics*, 43rd Ed. Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland.

Hubicki, Z., Jakowicz, A., Łodyga, A. (1999) Application of the ions from waters and sewages, In: Adsorption and its applications in industry and environmental protection. *Studies in surface science and catalysis*, ed. A. Dąbrowski, Elsevier, Amsterdam, New York.

IARC, Chromium (VI) compounds, "IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans", vol.100C, Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, Vol 100C, pp. 148-167,2012

IARC. 1990. Chromium and chromium compounds. In Chromium, Nickel and Welding. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, vol. 49. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer. pp. 49-256.

Irwin, R. J., Van Mouwerik, M., Stevens, L., Seese, M. D., & Basham, W., 1997, Environmental contaminants encyclopedia, Chromium VI (hexavalent chromium) entry. Fort Collins, Colorado: National Park Service, Water Resources Divisions, Water Operations Branch.

James, B. R. and 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.

Javandel, I., C. Doughty, and Chin-Fu Tsang. 1984. Groundwater Transport: Handbook of Mathematical Models. Water Resources Monograph No. 10. Washington, D.C.: American Geophysical Union.

Joo, S.H. Feitz, A.J and Waite, T. D, 2004, Oxidative Degradation of the Carbothioate Herbicide, Molinate, Using Nanoscale Zero-Valent Iron, Environmental Science and Technology, 38 (7), pp.2242-2247.

Kerekes, L., Hakl, J., Meszaros, S., Vad, K., Gurin, P., Kis-Varga, I., Uzonyi, I., Szabo, S., and Beke D., 2002, Study of magnetic relaxation in partially oxidized nanocrystalline iron, Czechoslovak journal of physics 52, pp. A89-A92.

Kimbrough, D. E., Cohen, Y., & Winer, A. M., 1999, A critical assessment of chromium in the environment. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 29, 1-46.

Kotas J. Â, Z. Stasicka "Chromium occurrence in the environment and methods, 2000, 263-83.

Kotas J., Stasicka Z., 2000, Chromium occurrence in the Environment and Methods of its Speciation, Environmental Pollution, 107, p. 263-283

Krystek P & Ritsema R, 2007. Monitoring of chromium species and 11 selected metals in emission and immission of airborne environment. Int J Mass Spectrom, 265:23-29.

Kuyek J., D.S.W., 2011, Economic analysis of the Ring of Fire chromite mining play, For MiningWatch Canada.

Leij, F. J., and N. Toride. 1998. Chapter 5: Analytical solutions for nonequilibrium transport models. In *Physical Nonequilibrium in Soils: Modeling and Application*, 117-156. H. M. Selim and L. Ma, eds. Chelsea, Mich.: Ann Arbor Press.

Leij, F. J., T. H. Skaggs, and M. Th. van Genuchten. 1991. Analytical solutions for solute transport in three-dimensional semi-infinite porous media. *Water Resour. Res.* 27(10): 2719-2733.

Leupin, O.X., Hug, S.J., 2005, Oxidation and removal of arsenic (III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron. *Water Research*, 39(9), pp. 1729-1740.

Li L., Fan M., Brown R.C., Van Leeuwen H.J., Wang J., Wang, W., Song Y. and Zhang P., 2006, Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 5, 405-431.

Li XQ, Elliot DW, Zhang Wx. 2006. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Crit Rev Solid State*, 31:111–22.

Lilli, M., Moraetis, D., Nikolaidis, N., Karatzas, G., Kalogerakis, N., 2014, Characterization and mobility of geogenic chromium in soils and river bed sediments of Asopos basin, *Journal of Hazardous Materials*, in press

M. Th. van Genuchten, J. Šimůnek, F. J. Leij, N. Toride, M. Šejna. “Stanmod: Model Use, Calibration and Validation”.

Mace C, Desrocher S, Gheorghiu F, Kane A, Pupeza M, Cernik M, Kvapil P, Venkatakrishnan R and Zhang W-X., 2006, Nanotechnology and groundwater remediation: a step forward in technology understanding. *Remediation J.* 6(2):23-33.

Manning, B. A.; Fendorf, S. E.; Goldberg, S., 1998, Surface Structures and Stability of Arsenic(III) on Goethite: Spectroscopic Evidence for Inner-Sphere Complexes, *Environ. Sci. Technol*, 32, 2383.

Mohan D., Pittman J.C.U., 2006. “Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water” *Journal of Hazardous Materials*, 762-811

Mohan, D. and Pittman Jr. Charles U., 2006. “Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water”, *Journal of Hazardous Materials*. Vol. B137, pp. 762–811.

Molina M., Aburto F., Calderon R., Cazanga M., Escudey M., 2009, Soil and Sediment Contamination, 18:497.

Nieboer, E. and Jusys, A. A., 1988. "Biologic chemistry of chromium", In: Nriagu, J.O., Nieboer, E. (Eds.), Chromium in Natural and Human Environments, (Wiley Interscience, New York), pp. 21-81.

Noubactep, C., 2010, The fundamental mechanism of aqueous contaminant removal by metallic iron." *Water Sa* 36.5, 663-670.

Nriagu, J. O., 1988. "Production and uses of chromium", In: Nriagu, J. O., Nieboer, E. (Eds.), Chromium in Natural and Human Environments, (Wiley Interscience, New York), pp. 81-104.

O'Carroll Denis, Brent Sleep, Magdalena Krol, Hardiljeet Boparai, Christopher Kocur. "Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation", *AdvWaterResour*, 2012

Opinion of the Scientific Committee on Food on the tolerable upper intake level of trivalent chromium, April 2003

Pacyna, J. M. and Nriagu, J. O., 1988. "Atmospheric emissions of chromium from natural and anthropogenic sources", In: Nriagu, J. O., Nieboer, E. (Eds.), Chromium in Natural and Human Environments, (Wiley Interscience, New York), pp. 105-125.

Padungthon, S., German, M., Wiriyathamcharoen, S., SenGupta, A., 2015. Polymeric anion exchanger supported hydrated Zr(IV) oxide nanoparticles: A reusable hybrid sorbent for selective trace arsenic removal. *Reactive and Functional Polymers* 93, 84-94.

Page B. J., Loar G. W, 2004, Chromium Compounds, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.

Panagiotakis, I., Dermatas, D., Vatseris, C., Chrysochoou, M., Papassiopi, N., Xenidis, A., Vaxevanidou, K., 2014, Forensic Investigation of a Chromium(VI) Groundwater Plume in Thiva, *Journal of Hazardous Materials*, In press.

Panagopoulos, I., Karayannis, A., Kollias, K., Xenidis, A., Papassiopi, N., 2014, Investigation of potential soil contamination with Cr and Ni in four metal finishing facilities at Asopos industrial area, *Journal of Hazardous Materials*, In press.

Pérez Guerrero, J. S., L. C. G. Pimentel, T. H. Skaggs, and M. Th. van Genuchten. 2009. Analytical solution of the advection-diffusion transport equation using a change-of-variable and integral transform technique. *Intl. J. Heat and Mass Transfer* 52(13-14): 3297-3304.

Powell, R., Puls, R. Hightower, S., and Sabatini, D., 1995, Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Remediation. *Environmental Science and Technology* 29, 1913-1922.

Rai D., Eary L. E. and Zacara L.M., 1989, Environmental chemistry of chromium, *The science of the Total Environment*, 86, 15-23.

Ramos M., Yan W., Li X., Koel B.E. and Zhang W., 2009, Simultaneous Oxidation and Reduction of Arsenic by Zero-Valent Iron Nanoparticles: Understanding the Significance of the Core-Shell Structure, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 14591–14594.

Richard, F.C. and Bourg, A. C. M., 1991. “Aqueous geochemistry of chromium: a review”, *Water Res.* Vol. 25, pp. 807-816.

Ritchie, G. S. P. and 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.

Rowbotham AL, Levy LS, Shuker LK, 2000. Chromium in the environment: an evaluation of exposure of the UK general population and possible adverse health effects. *J Toxicol Environ Health B Crit Rev*, 3: 145–178.

Salminen, R. (Ed.), 2005. *Geochemical Atlas of Europe*. Forum of European Geological Surveys (FOREGS), ISBN 951-690-913-2.

Sarkar, S, Sengupta, A, Prakash, P., 2010. The Donnan membrane principle: Opportunities for sustainable engineered processes and materials. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1161–1166.

Seigneur, Ch. and Constantinou, E., 1995. “Chemical kinetics mechanism for atmospheric chromium”, *Environ. Sci. Technol.* Vol. 29, pp. 222-231.

Shriver & Atkins, 1994, *Inorganic Chemistry*, 5th edition Chapter 9.

Simunek J., Genuchten Th.M., Sejna M., Toride N., Leij F.J., 2003, STANMOD, (STu-dio of ANalytical MODels). version 2.08.1130, public domain software package

Toli Aikaterini, Chalastara K., Mystrioti Ch., Xenidis A., Papassiopi N., 2016. Incorporation of zero valent iron nanoparticles in the matrix of cationic resin beads for the remediation of Cr(VI) contaminated waters. *Environmental Pollution* 214: 419–429.

Toride, N., F. J. Leij, and M. Th. van Genuchten. 1999. The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. Version 2.1. Research Report No. 137. Riverside, Cal.: USDA-ARS U.S. Salinity Laboratory.

U.S. EPA 2008c; CLU-IN, 2009, Reduction of hexavalent chromium mediated by micro-and nanosized mixed metallic particles, Rivero.

U.S. EPA. 2008c., 2009, Office of Solid Waste and Emergency Response. Nanotechnology for Site Remediation Fact Sheet. Report number: EPA 542-F-08-009. Available at: <http://www.epa.gov/tio/download/remed/542-f-08-009.pdf>.

Ursel A. *Natural care - Vitamins & Minerals Handbook*. Dorling Kindersley, London, 2001.

US EPA, 2009, Nanoparticle Field Studies Supplemental Material: DOI (<http://dx.doi.org/>), record: 10.1289/ehp.0900793.S1

van Genuchten, M. Th., and J. C. Parker. 1984. Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. *SSSA J.* 48(4): 703-708.

van Genuchten, M. Th., and R. W. Cleary. 1979. Movement of solutes in soils: Computer-simulated and laboratory results. In *Soil Chemistry: B. Physico-Chemical Models*, 349-386. G. H. Bolt, ed. *Developments in Soil Science 5B*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Scientific.

Vanderborght, J., R. Kasteel, M. Herbst, M. Javaux, D. Thiéry, M. Vanclooster, C. Mouvet, and H. Vereecken. 2005. A set of analytical benchmarks to test numerical models of flow and transport in soils. *Vadose Zone J.* 4(1): 206-221.

Vasilatos, C., Megremi, I., Economou-Eliopoulos, M., Mitsis, I. 2008. Hexavalent chromium and toxic elements in natural waters in the Thiva - Tanagra - Malakasa Basin, Greece. *Hellenic Journal of Geosciences*, 43, 57-66, 2008.

Warren, K.D., Arnold, R.G., Bishop, T.L., Lindholm, L.G., Betterton, E.A., 1995, Kinetics and mechanism of reductive dehalogenation of carbon tetrachloride using zero-valent metals. *Journal of Hazardous Materials*, 41, pp. 217-227.

Weast RC, Astle MJ, Beyer WH, eds., 1988, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 69th Ed. (1988-1989). Chemical Rubber Company, Boca Raton, Florida.

Wielinga B., Mizuba M., Hansel C., Fendorf S., 2001, Iron Promoted Reduction of Chromate by Dissimilatory Iron-Reducing Bacteria, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (3), pp 522–527.

Kumbal E Speciation of chromium in waters in waters via sol-gel preconcentration prior to atomic spectrometric determination. Izmir Institute of Technology, 2007

Ελληνικές αναφορές

Γιαννοπούλου Ιωάννα, Διδακτορική Διατριβή, “Ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων”, 2014

Γιαννουλόπουλος, Π., Γκιντώνη, Ε., 2008. Αναγνωριστική Υδρογεωλογική – Υδροχημική Έρευνα ποιοτικής επιβάρυνσης των υπόγειων νερών της ευρύτερης περιοχής της λεκάνης του Ασωπού Ν. Βοιωτίας. ΙΓΜΕ, Αθήνα, Φεβρουάριος 2008.

Καββαδάς Μ. Στοιχεία περιβαλλοντικής γεωτεχνικής Έκδοση Ε.Μ. Πολυτεχνείου, Σεπτέμβριος 2007, κεφ. 5

Μ. Μήτρακας, Ε. Καπράρα, Κ. Συμεωνίδης Ν. Καζάκης Α. Ζουμπούλης Π. Σαμαράς Παρουσία εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) στο πόσιμο νερό της Ελλάδας- Εκτίμηση της προέλευσης του. 9ο ΠΕΣΧΜ. Αθήνα, 2013

Μυστριώτη Χριστιάνα, Διδακτορική Διατριβή, “Σύνθεση και χρήση νανουλικών για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων”, 2014

Νυμφοδώρα Παπασιώπη επικ. καθηγήτρια, Ιωάννης Πασπαλιάρης καθηγητής, Αθήνα Μάιος 2008 , Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών

Τόλη Αικατερίνη, Απομάκρυνση χρωμίου από ρυπασμένα εδάφη με εφαρμογή ηλεκτροκινητικών μεθόδων. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2012

Τουρναβίτου Αφροδίτη, Διπλωματική Εργασία, “Η Ερυθρά ιλύς ως πρώτη ύλη σύνθεσης προσροφητικού υλικού σε νανο-κλίμακα, για την απομάκρυνση καδμίου από υδατικά διαλύματα”, 2014

Χαλαστάρα Κωνσταντίνα, Διπλωματική Εργασία, “Σταθεροποίηση νανοσιδήρου σε κατιονικές ρητίνες για περιβαλλοντικές εφαρμογες”, 2015

Παράρτημα

Περιθλασιμετρία ακτίνων X – XRD

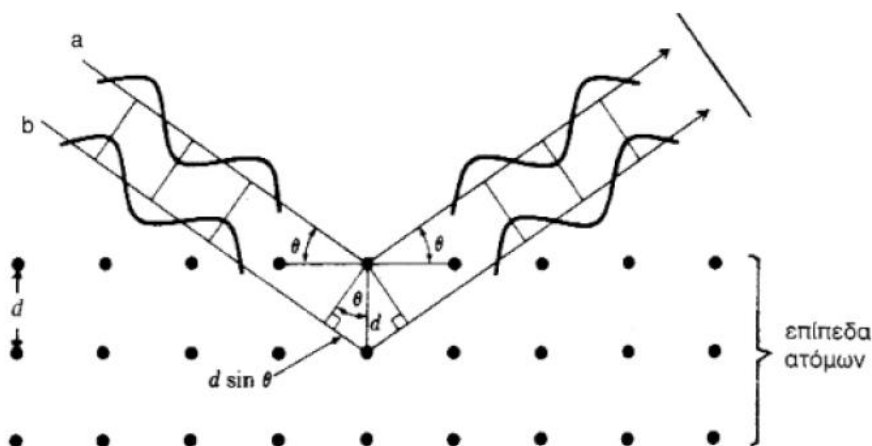
Ο αρχικός προσδιορισμός των χαρακτηριστικών της ρητίνης, έγινε με περίθλαση ακτίνων X κόνεως, χρησιμοποιώντας το περιθλασίμετρο D5005 της εταιρείας Bruker AXS. Αφού πρώτα η ρητίνη μας λειοτριβήθηκε, απλώθηκε πάνω σε μία γυάλινη πλάκα δημιουργώντας ένα λεπτό και λείο στρώμα και τοποθετήθηκε στο μηχάνημα.

Σε ότι αφορά την αρχή λειτουργίας του μηχανήματος XRD (X-ray diffraction), όταν ακτίνες X περνάνε μέσα από τον κρύσταλλο ενός δείγματος, ανακλώνται πολλαπλές φορές μέσα στον κρύσταλλο προτού ανακλαστούν προς το εξωτερικό του κρυστάλλου, δηλαδή υφίστανται περίθλαση. Λόγω της περιοδικότητας του κρυσταλλικού πλέγματος υπάρχει συμβολή μεταξύ των ανακλώμενων ακτίνων, με αποτέλεσμα την εμφάνιση σκοτεινών περιοχών στα σημεία που γίνεται καταστροφική συμβολή και εμφάνιση φωτεινών σημείων σε σημεία όπου γίνεται αθροιστική. Καταστρεπτική, ονομάζεται η συμβολή μεταξύ δύο κυμάτων τα οποία έχουν διαφορά φάσης τέτοια ώστε κάθε στιγμή, να έχουν ίσο μέτρο αλλά αντίθετη κατεύθυνση. Αντίθετα, αθροιστική είναι η συμβολή δύο κυμάτων τα οποία έχουν τέτοια διαφορά φάσης, ώστε κάθε στιγμή να έχουν ίσο μέτρο και κατεύθυνση.

Το 1913, οι William Lawrence Bragg και William Henry Bragg παρατήρησαν ότι ένα κρυσταλλικό στερεό, για συγκεκριμένο μήκος κύματος και γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X, ανακλά πολύ μεγαλύτερο ποσοστό των ακτίνων X που προσπίπτουν σε αυτό. Θεωρώντας τον κρύσταλλο ως ένα σύνολο από παράλληλα επίπεδα κατέληξαν στον τύπο του Bragg:

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

όπου n είναι ακέραιος αριθμός μεγαλύτερος ή ίσος του μηδέν, λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, d η απόσταση μεταξύ των παράλληλων επιπέδων και θ η γωνία μεταξύ προσπίπτουσας ακτίνας και κρυσταλλικού επιπέδου.



Σχήμα 1 Κρυσταλλογραφικά επίπεδα και προσπίπτουσες ακτινοβολίες

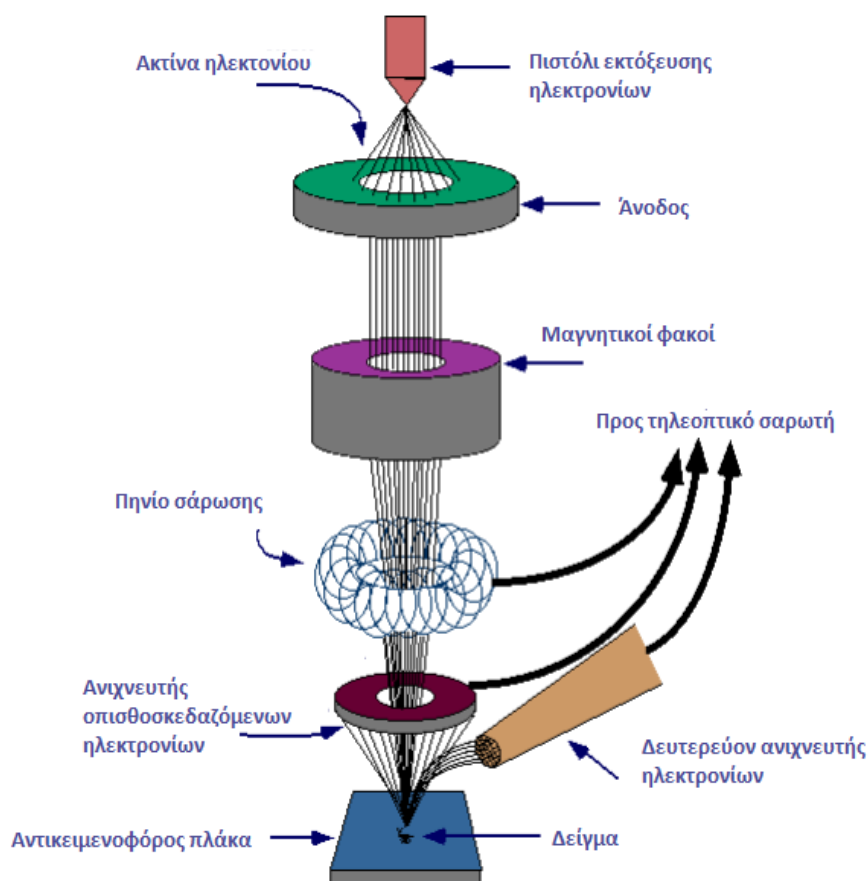
Στο XRD, το δείγμα τοποθετείται σε αρπάγη και βομβαρδίζεται από ακτίνες X υπό σταθερή πηγή. Από την άλλη μεριά του δείγματος, και σε γωνία σε σχέση με το δείγμα ίση με την γωνία δείγματος – πηγής, βρίσκεται ένας ανιχνευτής ακτίνων X. Καθώς γίνεται ο βομβαρδισμός, το δείγμα περιστρέφεται γύρω από άξονα κάθετο σε αυτό, ενώ ο αισθητήρας περιστρέφεται γύρω από το δείγμα με διπλάσια γωνιακή ταχύτητα σε σχέση με το δείγμα.

Η πηγή αποτελείται από μία πηγή ηλεκτρονίων (σύρμα βολφραμίου), η οποία διαρρέεται από ρεύμα και πυρακτώνεται εκπέμποντας ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται με τη χρήση ηλεκτρικού πεδίου και προσπίπτουν πάνω σε υπερκαθαρό κομμάτι μετάλλου. Τα ηλεκτρόνια εσωτερικών στιβάδων των ατόμων του υλικού, απορροφούν την ενέργεια με την οποία προσπίπτουν τα ηλεκτρόνια της πηγής και μεταφέρονται σε υψηλότερες στοιβάδες. Μετά από ελάχιστο χρονικό διάστημα, επιστρέφουν στις προηγούμενες θέσεις τους και εκπέμπουν την περίσσεια ενέργειας ως ακτίνες X, με χαρακτηριστικό για το κάθε μέταλλο μήκος κύματος. Οι ακτίνες αυτές περνάνε μέσα από φίλτρο κατασκευασμένο από συγκεκριμένο υλικό, προκειμένου να ελεγχθούν τα μήκη κύματος που καταλήγουν στο δείγμα. Οι ακτίνες X προσπίπτουν στο δείγμα και ανάλογα με το μήκος κύματος τους, την γωνία πρόσπτωσης και το υλικό του δείγματος αλλάζει η ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας. Σε συγκεκριμένες γωνίες η ένταση αυξάνεται σημαντικά, με αποτέλεσμα την δημιουργία κορυφών σε διάγραμμα γωνίας – έντασης ανακλώμενων ακτίνων X. Χρησιμοποιώντας τον τύπο του Bragg αλλά και με την βοήθεια πινάκων, μπορεί κανείς να βρει τις αποστάσεις των κρυσταλλικών επιπέδων και άρα τις φάσεις στο δείγμα. Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί ότι το XRD δεν κάνει χημική ανάλυση, δηλαδή δεν προσδιορίζει το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένο το δείγμα, αλλά τα κρυσταλλογραφικά συστήματα που υπάρχουν σε αυτό.

Σαρωτική Ηλεκτρονική Μικροσκοπία - Μικροανάλυση (SEM-EDS)

Προκειμένου να γίνει παρατήρηση, τρισδιάστατη και μορφολογική μελέτη αλλά και σημειακή ανάλυση των ρητινών πριν και μετά τη σύνθεση του νανοσιδήρου, όπως επίσης και μετά την αναγωγή του χρωμίου, χρησιμοποιήθηκαν παρασκευάσματα κρυστάλλων και σκόνης τα οποία στη συνέχεια εξετάστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (scanning electron microscope - SEM), JEOL JSM-5600.

Το μικροσκόπιο αυτό διαθέτει σύστημα μικροανάλυσης και χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια για την απεικόνιση του δείγματος. Πιο συγκεκριμένα δημιουργεί εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων, με την οποία σαρώνεται το δείγμα, ενώ ταυτόχρονα παράγεται εικόνα βάσει της αλληλεπίδρασης της με αυτό. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από μία πηγή ηλεκτρονίων, πηνία για τον έλεγχο της δέσμης, και ειδικούς ανιχνευτές. Η όλη διάταξη βρίσκεται υπό υψηλό κενό, έτσι ώστε να μην επηρεάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης από συγκρούσεις των ηλεκτρονίων της ηλεκτρονιακής δέσμης, με τα μόρια του αέρα. Λόγω της αρχής λειτουργίας του SEM, απαιτείται το δείγμα να είναι αγωγίμο και καλά γειωμένο. Σε αντίθετη περίπτωση αναπτύσσονται ηλεκτρικά φορτία τα οποία μεταβάλλουν το αποτέλεσμα. Για δείγματα που δεν είναι αγωγίμο, απαιτείται ειδική προετοιμασία προκειμένου να αποφευχθεί η ανάπτυξη φορτίων.



Σχήμα 2 Σχηματική διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, (www.purdue.edu/epps/rem/rs/sem)

Η πηγή ηλεκτρονίων του SEM αποτελείται από λεπτό σύρμα βολφραμίου, το οποίο διαρρέεται από ρεύμα υψηλής έντασης. Ως αποτέλεσμα, το σύρμα πυρακτώνεται και εκπέμπει ηλεκτρόνια στο περιβάλλον του. Με την πάροδο του χρόνου η εκπομπή ηλεκτρονίων φθείρει και τελικά καταστρέφει το σύρμα, το οποίο πρέπει να αντικατασταθεί.

Το σύρμα βρίσκεται μεταξύ δύο πλακών στις οποίες εφαρμόζεται μεγάλη διαφορά δυναμικού. Δημιουργείται έτσι μεταξύ τους ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο επιταχύνει και κατευθύνει τα ηλεκτρόνια που παράγονται από το σύρμα, προς τη μία από τις δύο πλάκες. Χάρη σε ειδική σχισμή που έχει η πλάκα αυτή, δημιουργείται μια στενή δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ταχύτητας, η οποία κατευθύνεται προς το στόχο. Επειδή τα ηλεκτρόνια είναι φορτισμένα σωματίδια, η κίνηση τους επηρεάζεται κατά την αλληλεπίδραση τους με ηλεκτρομαγνητικά πεδία. Χρησιμοποιώντας πηνία με διαφορετικούς προσανατολισμούς στα οποία ελέγχουμε το ρεύμα που τα διαρρέει και άρα το παραγόμενο ηλεκτρικό πεδίο, ελέγχουμε την κατεύθυνση τους και γίνεται δυνατή η εστίαση της ηλεκτρονιακής δέσμης σε ένα σημείο πάνω στο δείγμα. Η περιοχή του δείγματος που επηρεάζεται, έχει σε κατακόρυφη τομή σχήμα σταγόνας. Το βάθος στο οποίο φτάνουν τα ηλεκτρόνια εξαρτάται από την ενέργεια με την οποία προσπίπτει η δέσμη στο δείγμα, την πυκνότητα και την σύσταση αυτού.

Η εστιασμένη πλέον δέσμη πέφτει πάνω στο δείγμα και παράγονται διάφορα «είδη» ηλεκτρονίων και ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, τα οποία αντιστοιχούν σε διαφορετικές παραμέτρους του δείγματος. Ανάλογα με τους ανιχνευτές που είναι εγκατεστημένοι στο SEM, μπορεί να μετρηθεί ένα μέρος αυτών, ή σε λίγα SEM όλα. Στο SEM που χρησιμοποιήσαμε στη άσκηση αυτή, υπήρχε δυνατότητα μέτρησης των παρακάτω:

- Δευτερευόντα ηλεκτρόνια: Πρόκειται για ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το δείγμα αφού αυτό απορροφήσει ηλεκτρόνια από την δέσμη. Η ταχύτητα τους είναι ιδιαίτερα χαμηλή οπότε απαιτούνται ειδικές διατάξεις επιτάχυνσης για να μετρηθούν.
- Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια: Πρόκειται για ηλεκτρόνια τα οποία ανακλώνται από την επιφάνεια του δείγματος. Η ένταση της ανάκλασης εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του δείγματος με ατομικά βαρύτερα στοιχεία να ανακλούν μεγαλύτερο αριθμό ηλεκτρονίων. Κατά αυτό τον τρόπο παρέχονται πληροφορίες για την κατανομή των στοιχείων που αποτελούν το δείγμα.
- Χαρακτηριστικές ακτίνες X που παράγει το δείγμα: Όταν η ηλεκτρονιακή δέσμη προσπίπτει στο δείγμα μερικά από τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων του δείγματος απομακρύνονται από τις θέσεις τους. Τα κενά αναπληρώνουν ηλεκτρόνια από ανώτερες ενεργειακά στοιβάδες που αποβάλλουν την πλεονάζουσα ενέργεια τους σε μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Το μήκος κύματος αυτής είναι χαρακτηριστικό για κάθε στοιχείο οπότε γίνεται εφικτός ο προσδιορισμός των στοιχείων που αποτελούν το δείγμα.

Προκειμένου να παραχθεί εικόνα της περιοχής του δείγματος που μελετάμε, η ηλεκτρονιακή δέσμη ξεκινάει από την πάνω αριστερή άκρη του δείγματος και κινείται προς τα δεξιά, σε σταθερού μήκους βήματα. Μόλις φτάσει στην άκρη του, επιστρέφει στην ακριανή αριστερή θέση και μετακινείται ένα βήμα προς τα κάτω. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για όλη την προς ανάλυση, επιφάνεια του δείγματος. Σε κάθε βήμα οι αισθητήρες καταγράφουν μια τιμή, η οποία μετατρέπεται σε ψηφιακό σήμα και αντιστοιχίζεται σε ένα εικονοστοιχείο στην εικόνα του Η/Υ.

Στο SEM, η μεγεθυντική ικανότητα κυμαίνεται σε ένα πολύ μεγάλο εύρος τιμών, με κατώτερη τιμή περίπου 10 φορές μεγέθυνση και ανώτερη, τιμή που φτάνει και 500,000 φορές μεγέθυνση. Στο SEM τα πηνία που λειτουργούν εστιαστικά δεν επηρεάζουν την διακριτική ικανότητα θεωρητικά, καθώς σκοπός τους είναι να εστιάσουν την δέσμη, και όχι να απεικονίσουν το δείγμα. Αν η πηγή ηλεκτρονίων, ήταν ικανή να παράγει ικανοποιητικά λεπτή δέσμη, θεωρητικά δεν θα χρειαζόντουσαν. Ουσιαστικά, η μεγέθυνση εξαρτάται από το λόγο μεγέθους της οθόνης, προς μέγεθος της επιφάνειας που διατρέχει η ακτίνα σε κάθε κύκλο. Αν διατηρήσουμε σταθερή την ανάλυση της οθόνης και μικρύνουμε την επιφάνεια που διατρέχει η ακτίνα, με τον ίδιο αριθμό βημάτων, θα μεγεθυνθεί η εικόνα. Δηλαδή η μεγέθυνση, εξαρτάται από το ρεύμα που παρέχεται στα κατευθυντικά πηνία.

Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης – AAS

Με τον όρο απορρόφηση εννοούμε την αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης που έχει ως αποτέλεσμα την μεταφορά ενεργείας απ' τη δέσμη της ακτινοβολίας στην υλη. Με τον όρο εκπομπή εννοούμε τη διαδικασία κατά την οποία μέρος της εσωτερικής ενεργείας της ύλης μετατρέπεται σε ακτινοβολία. Σε ποσοτικές μελέτες απορρόφησης, μια δέσμη ακτινοβολίας κατευθύνεται σε δείγμα και συγκρίνεται η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας απ' ενός, όταν το δείγμα περιέχει χημικά είδη που απορροφούν και αφετέρου, όταν δεν περιέχει. Η επιλογή του καταλληλότερου μήκους κύματος απορρόφησης γίνεται αφού ληφθέν το φάσμα της προς προσδιορισμό ένωσης και όπου αυτό παρουσιάζει την μέγιστη απορρόφηση και ταυτόχρονα η μοριακή απορροφητικότητα είναι σχεδόν σταθερή. (Τζαμτζής Ν., Πιλάλης, 2005)

Ο ποσοτικός νόμος που ισχύει στις περιπτώσεις αυτές είναι «Ο Νόμος του Lambert - Beer»:

$$-\frac{\log I}{I} = A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

Όπου:

A: απορρόφηση ή οπτική πυκνότητα

T: διαπερατότητα επί τοις εκατό

b: μήκος κυψελίδας

ε: μοριακή απορροφητικότητα

c: η συγκέντρωση

Ο «Νόμος του Lambert - Beer» ισχύει υπό προϋποθέσεις και ανταποκρίνεται ικανοποιητικά για αραιά διαλύματα (πρακτικά για συγκεντρώσεις μικρότερες από 10-2 M), ενώ παρουσιάζει αποκλίσεις σε πολλές περιπτώσεις. Η προετοιμασία των δειγμάτων εξαρτάται από τη φύση τους αλλά και από τη μέθοδο ατιμοποίησης όπου το δείγμα πρέπει πρώτα να διαλυθεί στον κατάλληλο διαλύτη. Η ποσοτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με τη βοήθεια καμπύλης αναφοράς. Με την AAS μπορούμε να προσδιορίσουμε 70 περίπου στοιχεία με όριο ανίχνευσης ~0,01 ppm. Σε περίπτωση μικρότερης συγκέντρωσης ενδείκνυται η συμπύκνωση του δείγματος ή ακόμη η εκχύλιση κ ή παραλαβή των στοιχείων προς μέτρηση με οργανικό διαλύτη. Η μέθοδος της προσθήκης επιτρέπει την ανάλυση δειγμάτων τα οποία παρουσιάζουν παρεμβολές μητρών επηρεάζοντας την κλίση στην καμπύλη αναφοράς. Προστίθεται λοιπόν γνωστή ποσότητα του στοιχείου που πρόκειται να μετρηθεί τόσο στα πρότυπα διαλύματα όσο κ στο άγνωστο δείγμα. Στο σημείο αυτό οφείλουμε να τονίσουμε πως πρέπει να τηρούνται τα παρακάτω:

- Θα πρέπει να ισχύει η γραμμική περιοχή για τη συνολική συγκέντρωση του στοιχείου και μετά την προσθήκη.
- Δε θα πρέπει να υπάρχει αντίδραση.

Φασματοφωτομετρία UV - VIS

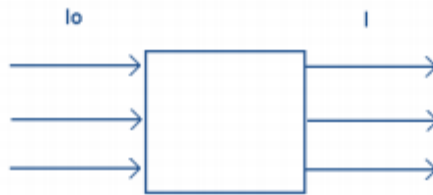
Η φασματοφωτομετρία υπέρυθρου-ορατού φωτός στηρίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από τα μόρια μιας διαλυμένης ουσίας, τα οποία υφίστανται ηλεκτρονικές μεταπτώσεις. Σε ένα φασματοφωτόμετρο UV-VIS το μετρούμενο μέγεθος είναι η διαπερατότητα T η οποία ορίζεται από την σχέση: $T=I/I_0$ όπου I_0 η αρχική ένταση τις ακτινοβολίας και I η ένταση της ακτινοβολίας μετά τη μερική απορρόφηση της από το δείγμα. Η συσχέτιση μεταξύ απορροφητικότητας A και διαπερατότητας T δίνεται από την σχέση $A=-\log T$.

Η συγκέντρωση ενός στοιχείου σε διάλυμα του μπορεί να προσδιοριστεί με την μέτρηση τις απορροφητικότητας του σε συγκεκριμένο μήκος κύματος και με την εφαρμογή του νομού Lambert-Beer. Στο εργαστήριο μετράται με την χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή η απορρόφηση προτύπων διαλυμάτων και ακολούθως συσχετίζεται με μαθηματική επεξεργασία η συγκέντρωση με την απορρόφηση και σχεδιάζεται η καμπύλη αναφοράς. Και από την καμπύλη αναφοράς με την μέτρηση της απορρόφησης του αγνώστου διαλύματος προκύπτει η αντίστοιχη συγκέντρωση.



Σχήμα 3 Κλίμακα Υπεριώδους και Ορατού Φώτος

Όταν ακτινοβολήσουμε ένα σώμα με ακτινοβολία : $\Delta E=h*\nu$



Σχήμα 4 Ένταση ακτινοβολίας

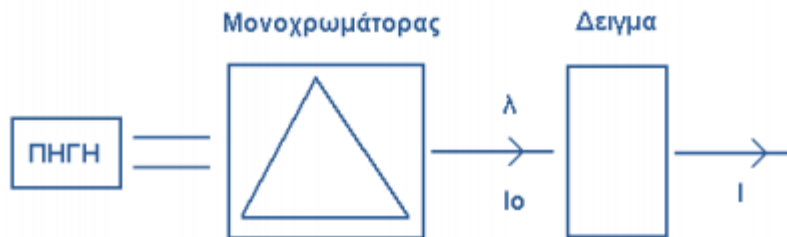
Απορρόφηση καλείτε $A = -\log T = -\log I_0/I$ (όπου I_0 η αρχική ένταση τις ακτινοβολίας και I η ένταση της ακτινοβολίας μετά τη μερική απορρόφηση της από το δείγμα.) Παρατηρείτε ότι όταν οι ακτίνες εξέρχονται υπάρχει έλλειψη φωτονίων.

Τύπος Lambert-Beer $A = \epsilon \cdot b \cdot c$

c : συγκέντρωση

ϵ : Σταθερά που εξαρτάται από τις συνθήκες, την φύση της ουσίας και την διαδρομή του φωτός στο δείγμα

b : μήκος κυψελίδας

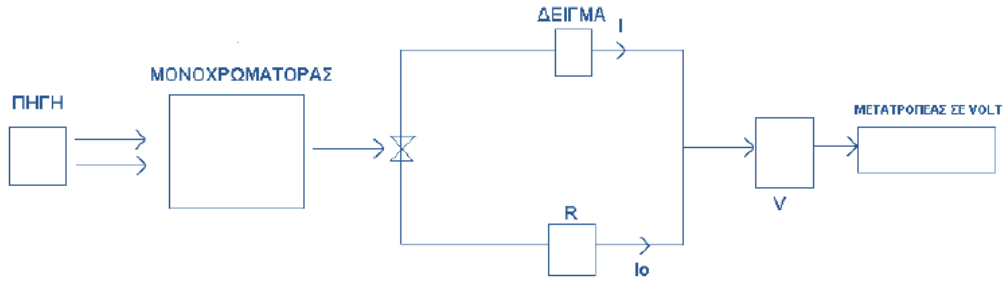


Σχήμα 5 Προσομοίωση μονοχρωμάτορα

Ο μονοχρωμάτορας αφήνει μόνο ένα μήκος κύματος. Έχουν αντικατασταθεί από τα φράγματα τα οποία βασίζονται στο φαινόμενο περίθλασης. Το πρίσμα που βρίσκεται μέσα στο μονοχρωμάτορα περιστρέφεται με αποτέλεσμα η δέσμη λευκού φωτός να αναλύεται και κάθε φορά να περνάει μόνο ένα μήκος κύματος.

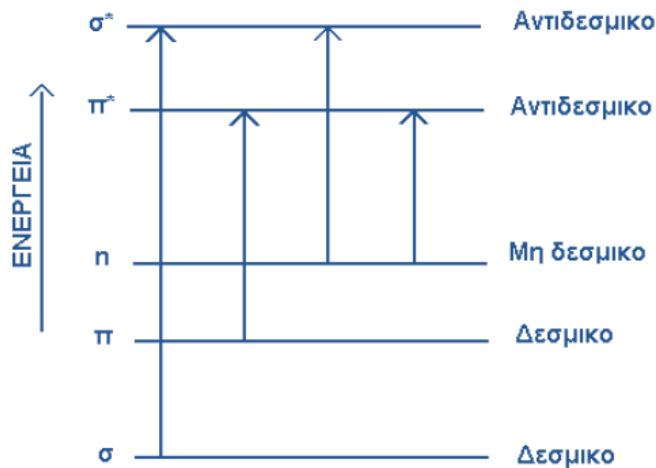


Σχήμα 6 Μονοχρωματική Ακτινοβολία



Σχήμα 7 Περιγραφή λειτουργίας

Από την πηγή παράγεται μια δέσμη φωτός η οποία εισέρχεται μέσα στο μονοχρωμάτορα, αναλύεται, εξέρχεται ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος το οποίο διαχωρίζεται σε I_0 και I και μέσω ενός λαμπτήρα, που είναι ο μετατροπέας σε Volt, λαμβάνεται το σήμα. Τα ηλεκτρόνια κινούνται σε συγκεκριμένα τροχιακά έτσι ώστε να έχουν τη λιγότερη δυνατή ενέργεια. Με την επίδραση της ακτινοβολίας τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδούν σε τροχιακά μεγαλύτερης ενέργειας. Οι επιτρεπτές αυτές μεταπηδήσεις παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 8 Κίνηση ηλεκτρονίων σε συγκεκριμένα τροχιακά