

«ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ»

«Σχολή Γεωπονικών Επιστημών»

«Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής & Αγροτικού Περιβάλλοντος»

«ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ»

«Αειφόρος Αγροτική Παραγωγή και Διαχείριση Περιβάλλοντος»

«ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΛΑΦΟΛΟΓΙΑΣ»

«ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ»

**«Κινητική και θερμοδυναμική μελέτη της προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου
Cr (VI) από οξείδια του σιδήρου, αργιλοπυριτικά ορυκτά και ανθρακούχα
υλικά»**

Χαράλαμπος Η. Καρασαββίδης

Βόλος 2015

«Κινητική και θερμοδυναμική μελέτη της προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) από
οξείδια του σιδήρου, αργιλοπυριτικά ορυκτά και ανθρακούχα υλικά»

Χαράλαμπος Η. Καρασαββίδης

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:

Ανθούλα Δημήρκου, Καθηγήτρια (Επιβλέπων), Γνωστικό Αντικείμενο: Εδαφολογία,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Νικόλαος Δαναλάτος, Καθηγητής, Γνωστικό Αντικείμενο: Γεωργία, Πανεπιστήμιο
Θεσσαλίας

Βασίλειος Αντωνιάδης, Επίκουρος Καθηγητής, Γνωστικό Αντικείμενο: Εδαφολογία,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Copyright © ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ ΚΑΡΑΣΑΒΒΙΔΗΣ, 2015.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας διατριβής, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης.

Η έγκριση της Μεταπτυχιακής Διατριβής Ειδίκευσης από το Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δε δηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα.

*Στους Γονείς μου Ηλία και Ράνια,
για την αμέριστη ηθική και οικονομική τους συμπαράσταση*

«Πρόλογος»

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης έγινε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Αειφόρος Αγροτική Παραγωγή και Διαχείριση Περιβάλλοντος» και συγκεκριμένα στην κατεύθυνση «Γεωργική Μηχανική και Διαχείριση Φυσικών Πόρων» του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Η πραγματοποίηση της έγινε στο Εργαστήριο Εδαφολογίας της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, με επιβλέπουσα καθηγήτρια την Καθηγήτρια Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και Διευθύντρια του Εργαστηρίου Εδαφολογίας κα Ανθή Δημήρκου.

Η εργασία αποτελείται από το θεωρητικό μέρος, που αναφέρεται στην διεργασία της προσρόφησης, της ιοντοεναλακτικής ικανότητας (χωρητικότητα) των προσροφητικών υλικών, στα προσροφητικά υλικά και στις εξισώσεις της κινητικής της προσρόφησης. Στο πειραματικό μέρος περιγράφεται η πειραματική μεθοδολογία και γίνεται η παρουσίαση, επεξεργασία και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

Θεωρώ υποχρέωση μου να ευχαριστήσω όλους εκείνους που με βοήθησαν στην ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια μου κα. Ανθή Δημήρκου, Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και διευθύντρια του Εργαστηρίου Εδαφολογίας που μου εμπιστεύτηκε την παρούσα έρευνα, για την χρήσιμη καθοδήγηση που μου πρόσφερε απλόχερα και φυσικά για τον πολύτιμο χρόνο που μου αφιέρωσε με ιδιαίτερη προθυμία.

Ιδιαίτερα σημαντική ήταν η βοήθεια που μου προσέφερε ο Χημικός Μηχανικός Δρ. Ζαχαρίας Ιωάννου καθ' όλη την διάρκεια διεκπεραίωσης της παρούσας έρευνας. Τον ευχαριστώ ιδιαίτερα για τις χρήσιμες συμβουλές και προτάσεις του, καθώς και για την υποστήριξη του ιδιαίτερα σε υπολογιστικά θέματα, αλλά και σε κάθε δύσκολη στιγμή της έρευνας.

Επιπλέον, θα ήταν σημαντική παράληψη να μην ευχαριστήσω τον κ. Βασίλειο Αντωνιάδη Επίκουρο Καθηγητή, καθώς και όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Εδαφολογίας για το φιλικό κλίμα που υπήρχε, το σεβασμό, την κατανόηση και την άψογη συνεργασία τους.

Τέλος, νοιώθω την ανάγκη να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου, για την αμέριστη ηθική συμπαράσταση που δέχτηκα καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, καθώς και για την οικονομική τους συμπαράσταση καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου. Η αγάπη και η ευγνωμοσύνη μου θα είναι παντοτινή.

«Περίληψη»

Σκοπός της παρούσας μελέτης, είναι να μελετηθεί η προσρόφηση και να γίνει κινητική και θερμοδυναμική ανάλυση της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) από μείγματα και συστήματα προσροφητικών υλικών, τα οποία δεν έχουν ξανά χρησιμοποιηθεί σύμφωνα με την βιβλιογραφία. Τα μητρικά υλικά των υλικών αυτών είναι ο γκαιτίτης, ο ζεόλιθος (κλινοπτιλόλιθος), ο τροποποιημένος ζεόλιθος με HDTMA – Br και ο εμπορικός ενεργός άνθρακας, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα σε βιομηχανικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές. Ο γκαιτίτης παρασκευάστηκε από $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και KOH. Στην συνέχεια το διάλυμα παρέμεινε για 60 ώρες στο 70°C . Τα προσροφητικά υλικά προστέθηκαν στον γκαιτίτη είτε κατά την έναρξη της διαδικασίας παρασκευής του, είτε κατά το τέλος της διαδικασίας παρασκευής, με αποτέλεσμα τα τελικά συστήματα και μείγματα που θα προκύψουν να έχουν διαφορετικές χημικές ομάδες, ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής που χρησιμοποιήθηκε, όπως προκύπτει και από την ανάλυση FTIR που έγινε στα προσροφητικά υλικά που προέκυψαν. Τα προσροφητικά υλικά που παρασκευάστηκαν ήταν γκαιτίτης – ζεόλιθος, μείγμα (I) και σύστημα (II) (G – Z I και G – Z II), γκαιτίτης – τροποποιημένος ζεόλιθος, μείγμα (I) και σύστημα (II) (G – MZ I και G – MZ II) και γκαιτίτης – τροποποιημένος ζεόλιθος – ενεργός άνθρακας, μείγμα (I) και σύστημα (II) (G – MZ – C I και G – MZ – C II). Το διάλυμα εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) παρασκευάστηκε από $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ σε συγκεντρώσεις των 5, 10, 20, 40, 50 και 100 ppm. Η αναλογία προσροφητή/προσροφητικού που χρησιμοποιήθηκε ήταν 1g προσροφητικού/100ml Cr (VI). Για την μελέτη των ισόθερων της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από τα υλικά που μελετήθηκαν, προστέθηκαν πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις (5ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm και 100ppm) σε κάθε υλικό. Στη συνέχεια τα δείγματα αφήνονταν σε συνεχή ανακίνηση για 24 ώρες σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες των 25°C , 40°C και 60°C , ενώ για την μελέτη της κινητικής της προσρόφησης λαμβάναμε μετρήσεις από τα δείγματα ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα που διέφεραν μεταξύ τους (10min, 20min, 30min, 40min, 60min, 75min, 120min, 180min και 240min). Στην συνέχεια κάθε δείγμα φυγοκεντρείται στις 12.000 στροφές για 5 λεπτά και ακολουθεί διήθηση του διαλύματος ώστε να αφαιρεθεί το προσροφητικό υλικό. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Cr (VI) γινόταν χρωματομετρικά με την μέθοδο του διφαινυλοκαρβαζιδίου χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο στα 540 nm. Η κινητική ανάλυση της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου έγινε για όλα τα υλικά, όπου εφαρμόστηκαν η Ψευδο – Πρώτης τάξης, Ψευδο – Δεύτερης τάξης, η εξίσωση Elovich και το Μοντέλο Ενδοσωματιδιακής Διάχυσης. Τέτοια προσροφητικά υλικά είναι ιδανικά για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα.

Λέξεις κλειδιά: HDTMA – Br, FTIR, μείγμα, σύστημα, κινητική προσρόφησης.

«Summary»

The aim of this study is to investigate the adsorption and to analyze kinetic and thermodynamic of adsorption of hexavalent chromium, from adsorbent mixtures and adsorbent systems, which have not been used according to the literature. The raw materials of these materials are goethite, zeolite (clinoptilolite), modified zeolite with hexadecyltrimethylammonium – bromide (HDTMA – Br) and commercial activated carbon, which have been used extensively in industrial and environmental applications. Goethite produced from $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and KOH which remained for 60 h to 70°C in order to create new adsorbent materials. Adsorbent materials were added either at the beginning of goethite production or at the end, in order that system and mixtures that will result to have different chemical groups, depending on the method of preparation used as evidenced by FTIR analysis. The produced materials were goethite – zeolite (G – Z I and II), goethite – modified zeolite with HDTMA – Br (G – MZ I and II) and goethite – modified zeolite with HDTMA – Br – commercial activated carbon (G – MZ – C I and II). Aqueous solutions of Cr (VI) were prepared from $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, in a concentration of 5, 10, 20, 40, 50 and 100 ppm. A batch operation was conducted with the proportion of adsorbent to adsorbate equal to 1/100 g adsorbent/mL Cr (VI). After for the study of adsorption isotherms, samples were left under agitation for 24 hours, at three different temperatures of 25°C , 40°C and 60°C , while for the adsorption kinetic study measurements are taken from the samples at regular time intervals differed from each other. Each sample was centrifuged at 12.000 rpm for 5 minutes and then filtration was followed. Cr (VI) was determined with diphenylcarvazide method using VIS spectrophotometer at 540 nm. Moreover, a kinetic analysis for all adsorbent materials was conducted using different models: Pseudo – First order, Pseudo – Second order, Elovich kinetic equations and Intraparticle Diffusion Model. Such adsorbents are ideal for heavy metal removal from wastewaters.

Keywords: HDTMA – Br, FTIR, mixtures, systems, adsorption kinetic equations.

«Εγώ, ο Χαράλαμπος Καρασαββίδης, είμαι ο συγγραφέας αυτής της Μ.Δ.Ε. Αυτή η Μ.Δ.Ε. αντικατοπτρίζει την έρευνα που έγινε από εμένα και δεν έχει υποβληθεί (εξ ολοκλήρου ή μέρος της) σαν προπτυχιακή διατριβή ή Μ.Δ.Ε. ή ως μέρος Διδακτορικής Διατριβής σε αυτό ή άλλο Προπτυχιακό ή Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών Ιδρυμάτων Τριτοβάθμιας Εκπαίδευσης του εσωτερικού ή εξωτερικού. Όποια συνεργασία καθώς και το μέγεθος αυτής δηλώνονται επακριβώς στο αντίστοιχο πεδίο αυτής της διατριβής. Επίσης έχω διαβάσει όλες τις βιβλιογραφικές αναφορές που παρατίθενται στο τέλος».

Υπογραφή

Χαράλαμπος Η. Καρασαββίδης

«Ως επιβλέπων της έρευνας που περιγράφεται σε αυτή τη διατριβή, δηλώνω ότι όλοι οι όροι του Εσωτερικού Κανονισμού του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος έχουν τηρηθεί από τον κ. Χαράλαμπο Καρασαββίδη».

Υπογραφή

Ανθή Δημήρκου

Καθηγήτρια Πανεπιστημίου Θεσσαλίας

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος	iv
Περίληψη	v
Summary	vii
Κατάλογος Πινάκων	xi
Κατάλογος Διαγραμμάτων	xii
Κατάλογος Σχημάτων	xv
Κατάλογος Συντομογραφιών	xv
 1. Εισαγωγή	 16
1.1. Αργιλοπυριτικά ορυκτά	16
1.1.1. Ζεόλιθος	17
1.1.2. Γενικά	17
1.1.3. Δομή	17
1.1.4. Ιδιότητες	18
1.1.5. Χρήσεις	19
1.1.6. Ιοντοεναλλακτική ικανότητα ζεολίθων	19
1.1.7. Κλινοπτιλόλιθος	20
1.1.8. Τροποποιημένος ζεόλιθος και αλλαγή του εξωτερικού του φορτίου	22
1.2. Οξείδια του σιδήρου	23
1.2.1. Γκαιτίτης	23
1.2.2. Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά	24
1.3. Ενεργοί Άνθρακες	24
1.4. Εξασθενές χρώμιο στο περιβάλλον	27
1.4.1. Επίπεδα	27
1.4.2. Νομοθετημένα όρια	28
1.4.3. Επιπτώσεις και η ‘‘μοίρα’’ του Cr (VI) στο περιβάλλον	29
1.4.4. Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία	30
1.4.4.1. Εργασιακό περιβάλλον – υψηλές εκθέσεις – πνεύμονες – εισπνοή – κατάποση	30
1.4.4.2. Χρώμιο στο πόσιμο νερό	30
 2. Υλικά και Μέθοδοι	 32
2.1. Προσρόφηση	32
2.1.1. Εισαγωγή	32
2.1.2. Βασικές αρχές προσρόφησης	33
2.1.2.1. Κινητική προσρόφησης	33
2.1.3. Μοντέλα κινητικής	35
2.1.3.1. Εξίσωση ψευδό – πρώτης τάξης (Pseudo – first order)	35
2.1.3.2. Εξίσωση ψευδό – δεύτερης τάξης (Pseudo – second order)	35
2.1.3.3. Εξίσωση Elovich	36
2.1.3.4. Μοντέλο ενδο – σωματιδιακής διάχυσης (Intraparticle diffusion)	36
2.1.3.5. Τυπική απόκλιση	37
2.1.4. Ιοντοεναλλαγή	37
2.1.4.1. Γενικά	37

2.1.4.2.	Η Θεωρία της ιοντοεναλλαγής	38
2.1.4.3.	Ιοντοεναλλακτική ικανότητα (χωρητικότητα)	41
2.2.	Εξασθενές χρώμιο Cr (VI)	43
2.3.	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία – Μετασχηματισμού Fourier FTIR	46
2.4.	Υλικά προσρόφησης	47
2.4.1.	Γκαιτίτη	47
2.4.2.	Σύστημα I (μείγμα γκαιτίτη – ζεόλιθου (G – Z I))	47
2.4.3.	Σύστημα I (μείγμα γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου (G – MZ I))	47
2.4.4.	Σύστημα I (μείγμα γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα (G – MZ – C I))	48
2.4.5.	Σύστημα II (εν τω γεννάσθε γκαιτίτη – ζεόλιθου (G – Z II))	48
2.4.6.	Σύστημα II (εν τω γεννάσθε γκαιτίτη – τροποποιημένου (G – MZ II))	48
2.4.7.	Σύστημα II (εν τω γεννάσθε γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα (G – MZ – C II))	49
2.4.8.	Τροποποιημένος ζεόλιθος HDTMA – Br	49
2.5.	Πειραματική διαδικασία	49
2.5.1.	Εισαγωγικά	49
2.5.2.	Πειραματική μεθοδολογία	50
2.5.2.1.	Χρωματομετρική μέθοδος προσδιορισμού Cr (VI)	50
2.5.2.2.	Προσρόφηση	50
2.5.2.3.	Κινητική μελέτη της προσρόφησης	51
2.5.2.4.	Θερμοδυναμική μελέτη της προσρόφησης	51
3.	Αποτελέσματα	52
3.1.	Μελέτη της προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) από τα υλικά προσρόφησης που μελετήθηκαν	52
3.2.	Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) από τα υλικά προσρόφησης που μελετήθηκαν	56
3.3.	Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση του Cr (VI) από τα υλικά προσρόφησης που μελετήθηκαν	71
3.4.	Μελέτη της δομής των προσροφητικών υλικών με υπέρυθρη φασματοσκοπία – μετασχηματισμού Fourier (FTIR)	76
4.	Συζήτηση	86
5.	Βιβλιογραφία	88
Κατάλογος Πινάκων		
Πίνακας 1.	Παράμετροι φυσικής και χημικής προσρόφησης	33
Πίνακας 2.	Αντιδράσεις χρωμίου	44
Πίνακας 3.	Πειραματικές και θεωρητικές τιμές ποσότητας εξασθενούς χρωμίου ανά g γκαιτίτη για κάθε κινητικό μοντέλο	59
Πίνακας 4.	Πειραματικές και θεωρητικές τιμές ποσότητας εξασθενούς χρωμίου ανά g κλινοπιτιλόλιθου για κάθε κινητικό μοντέλο	62
Πίνακας 5.	Πειραματικές και θεωρητικές τιμές ποσότητας εξασθενούς χρωμίου ανά g μείγματος γκαιτίτη – ζεόλιθου για κάθε κινητικό μοντέλο	65
Πίνακας 6.	Πειραματικές και θεωρητικές τιμές ποσότητας εξασθενούς χρωμίου ανά g συστήματος γκαιτίτη – ζεόλιθου για κάθε κινητικό μοντέλο	68

Πίνακας 7.	Οι τέσσερις περιοχές σύμφωνα με το διάγραμμα 7 για την προσρόφηση του Cr (VI) από διαφορετικά προσροφητικά υλικά	69
Πίνακας 8.	Ταυτοποίηση κορυφών φάσματος IR μείγματος γκαιτίτη – ζεόλιθου	77
Πίνακας 9.	Ταυτοποίηση κορυφών φάσματος IR συστήματος γκαιτίτη – ζεόλιθου	78
Πίνακας 10.	Ταυτοποίηση κορυφών φάσματος IR μείγματος γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου	79
Πίνακας 11.	Ταυτοποίηση κορυφών φάσματος IR συστήματος γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου	80
Πίνακας 12.	Ταυτοποίηση κορυφών φάσματος IR μείγματος γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα	81
Πίνακας 13.	Ταυτοποίηση κορυφών φάσματος IR συστήματος γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα	82
Πίνακας 14.	Συγκεντρωτικός πίνακας κορυφών φάσματος IR των προσροφητικών υλικών	83
Πίνακας 15.	Κινητικές σταθερές από τέσσερα μοντέλα για την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα σε κλινοπιτιλόλιθο, γκαιτίτη, μείγματα και συστήματα γκαιτίτη – ζεόλιθου	84
Πίνακας 16.	Κινητικές σταθερές των τεσσάρων κινητικών μοντέλων για την προσρόφηση του Cr (VI) από υδατικά διαλύματα των προσροφητικών υλικών	85

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 (α), 1 (β).	Επί τοις % προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα κλινοπιτιλόλιθου (Z), γκαιτίτη (G), και μείγματα (I) και σύστημα (II) γκαιτίτη – ζεόλιθου σε συνάρτηση με τον χρόνο, όπου q_t : προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου, q_0 : αρχική ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου	52
Διάγραμμα 2 (α), 2 (β).	Επί τοις % προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα μειγμάτων (I) και συστημάτων (II) γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου και γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα σε συνάρτηση με τον χρόνο, όπου q_t : προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου, q_0 : αρχική ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου	53
Διάγραμμα 1 (γ), 1 (δ).	Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα κλινοπιτιλόλιθου (Z), γκαιτίτη (G), και μείγματα (I) και σύστημα (II) γκαιτίτη – ζεόλιθου σε συνάρτηση με τον χρόνο, όπου q_t : προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου, q_0 : αρχική ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου	53
Διάγραμμα 2 (γ), 2 (δ).	Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα των μειγμάτων (I) και συστημάτων (II) γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου και γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα σε συνάρτηση με τον χρόνο, όπου q_t : προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου, q_0 : αρχική ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου	54

Διάγραμμα 2 (ε).	Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα σε μείγματα (I) και συστήματα (II) γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα, και των μητρικών τους υλικών γκαιτίτη και τροποποιημένου ζεόλιθου σε συνάρτηση με τον χρόνο, όπου q_t : προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου.	56
Διάγραμμα 3α.	Ο λογάριθμος της διαφοράς της προσρόφησης του Cr (VI) στην ισορροπία q_e και σε χρόνο t από τον γκαιτίτη (G) σε συνάρτηση με τον χρόνο	57
Διάγραμμα 3β.	Ο λόγος του χρόνου (t) και της προσροφημένης ποσότητας q_t Cr (VI) από τον γκαιτίτη (G) σε συνάρτηση με τον χρόνο.	58
Διάγραμμα 3γ.	Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Cr (VI) από τον γκαιτίτη (G) σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου	58
Διάγραμμα 3δ.	Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Cr (VI) από τον γκαιτίτη (G) σε συνάρτηση με το \ln του χρόνου προσρόφησης	59
Διάγραμμα 4α.	Ο λογάριθμος της διαφοράς της προσρόφησης του Cr (VI) στην ισορροπία q_e και σε χρόνο t από τον κλινοπιτιλόλιθο (Z) σε συνάρτηση με τον χρόνο	60
Διάγραμμα 4β.	Ο λόγος του χρόνου (t) και της προσροφημένης ποσότητας q_t Cr (VI) από τον κλινοπιτιλόλιθο (Z) σε συνάρτηση με τον χρόνο	60
Διάγραμμα 4γ.	Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Cr (VI) από τον κλινοπιτιλόλιθο (Z) σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου	61
Διάγραμμα 4δ.	Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Cr (VI) από τον κλινοπιτιλόλιθο (Z) σε συνάρτηση με το \ln του χρόνου προσρόφησης	61
Διάγραμμα 5α.	Ο λογάριθμος της διαφοράς της προσρόφησης του Cr (VI) στην ισορροπία q_e και σε χρόνο t από το μείγμα γκαιτίτη - ζεόλιθου (G – Z I) σε συνάρτηση με τον χρόνο	63
Διάγραμμα 5β.	Ο λόγος του χρόνου (t) και της προσροφημένης ποσότητας q_t Cr (VI) από το μείγμα γκαιτίτη – ζεόλιθου (G – Z I) σε συνάρτηση με τον χρόνο	63
Διάγραμμα 5γ.	Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Cr (VI) από το μείγμα γκαιτίτη – ζεόλιθου (G – Z I) σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου	64
Διάγραμμα 5δ.	Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Cr (VI) από το μείγμα γκαιτίτη - ζεόλιθου (G – Z I) σε συνάρτηση με το \ln του χρόνου προσρόφησης	64
Διάγραμμα 6α.	Ο λογάριθμος της διαφοράς της προσρόφησης του Cr (VI) στην ισορροπία q_e και σε χρόνο t από το σύστημα γκαιτίτη - ζεόλιθου (G – Z II) σε συνάρτηση με τον χρόνο	66
Διάγραμμα 6β.	Ο λόγος του χρόνου (t) και της προσροφημένης ποσότητας q_t Cr (VI) από το σύστημα γκαιτίτη – ζεόλιθου (G – Z II) σε συνάρτηση με τον χρόνο	66
Διάγραμμα 6γ.	Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Cr (VI) από το σύστημα γκαιτίτη – ζεόλιθου (G – Z II) σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου	67

Διάγραμμα 6δ.	Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Cr (VI) από το σύστημα γκαιτίτη - ζεόλιθου (G – Z II) σε συνάρτηση με το \ln του χρόνου προσρόφησης	67
Διάγραμμα 7.	Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Cr (VI) από τα G – MZ I, G – MZ II, G – MZ – C I και G – MZ – C II σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου	69
Διάγραμμα 8.	Ποσότητα Cr (VI) που έχει προσροφηθεί ανά g προσροφητικού υλικού (μείγμα γκαιτίτη – ζεόλιθου (G – Z I)) στην ισορροπία σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες των 25 °C, 40 °C και 60 °C, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης Cr (VI) στο διάλυμα, όπου Co: αρχική συγκέντρωση Cr (VI).	72
Διάγραμμα 9.	Ποσότητα Cr (VI) που έχει προσροφηθεί ανά g προσροφητικού υλικού (σύστημα γκαιτίτη – ζεόλιθου (G – Z II)) στην ισορροπία σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες των 25 °C, 40 °C και 60 °C, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης Cr (VI) στο διάλυμα, όπου Co: αρχική συγκέντρωση Cr (VI).	72
Διάγραμμα 10.	Ποσότητα Cr (VI) που έχει προσροφηθεί ανά g προσροφητικού υλικού (μείγμα γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου (G – MZ I)) στην ισορροπία σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες των 25 °C, 40 °C και 60 °C, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης Cr (VI) στο διάλυμα, όπου Co: αρχική συγκέντρωση Cr (VI).	73
Διάγραμμα 11.	Ποσότητα Cr (VI) που έχει προσροφηθεί ανά g προσροφητικού υλικού (σύστημα γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου (G – MZ II)) στην ισορροπία σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες των 25 °C, 40 °C και 60 °C, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης Cr (VI) στο διάλυμα, όπου Co: αρχική συγκέντρωση Cr (VI).	73
Διάγραμμα 12.	Ποσότητα Cr (VI) που έχει προσροφηθεί ανά g προσροφητικού υλικού (μείγμα γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα (G – MZ – C I)) στην ισορροπία σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες των 25 °C, 40 °C και 60 °C, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης Cr (VI) στο διάλυμα, όπου Co: αρχική συγκέντρωση Cr (VI).	74
Διάγραμμα 13.	Ποσότητα Cr (VI) που έχει προσροφηθεί ανά g προσροφητικού υλικού (σύστημα γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα (G – MZ – C II)) στην ισορροπία σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες των 25 °C, 40 °C και 60 °C, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης Cr (VI) στο διάλυμα, όπου Co: αρχική συγκέντρωση Cr (VI).	75
Διάγραμμα 14.	Φάσμα FTIR προσροφητικών υλικών	76
Διάγραμμα 15.	Φάσμα FTIR μείγματος γκαιτίτη – ζεόλιθου	77
Διάγραμμα 16.	Φάσμα FTIR συστήματος γκαιτίτη – ζεόλιθου	78
Διάγραμμα 17.	Φάσμα FTIR μείγματος γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου	79
Διάγραμμα 18.	Φάσμα FTIR συστήματος γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου	80
Διάγραμμα 19.	Φάσμα FTIR μείγματος γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα	81

Διάγραμμα 20.	Φάσμα FTIR συστήματος γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα	82
---------------	--	----

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.	(α) Φύλλο τετραέδρων πυριτίου και (β) μορφή του φύλλου εξαγωνικών δακτυλίων τετραέδρων πυριτίου: (Α) σε ιδανικό σχηματισμό και (Β) μετά από περιστροφή των τετραέδρων	16
Σχήμα 2.	Ενώσεις εξασθενούς χρωμίου Cr (VI)	43
Σχήμα 3.	Μεταλλικό χρώμιο	45

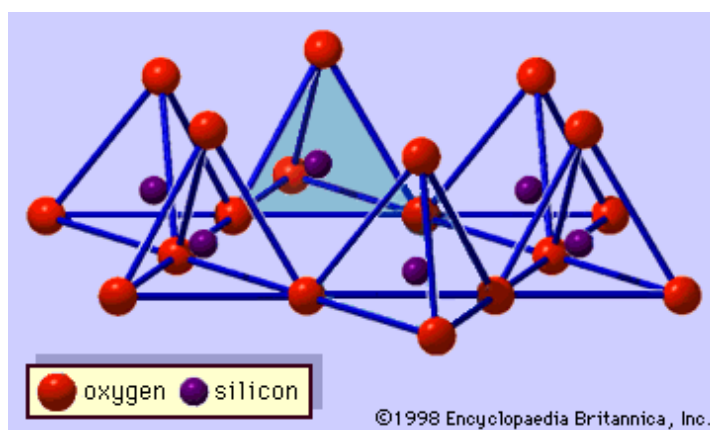
Κατάλογος Συντομογραφιών

G	Γκαιτίτης
Z	Ζεόλιθος
G – Z I	Μείγμα γκαιτίτη – ζεόλιθου
G – Z II	Σύστημα γκαιτίτη – ζεόλιθου
G – MZ I	Μείγμα γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου
G – MZ II	Σύστημα γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου
G – MZ – C I	Μείγμα γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα
G – MZ – C II	Σύστημα γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα
Cr (VI)	Εξασθενές χρώμιο
HDTMA – Br	Δεκαεξυλο – τριμεθυλ – αμίνη βρωμίδιο
FTIR	Υπέρυθρη φασματοσκοπία – Μετασχηματισμού Fourier
qt _{exp}	Πειραματική ποσότητα προσρόφησης
qt _{cal}	Θεωρητική ποσότητα προσρόφησης

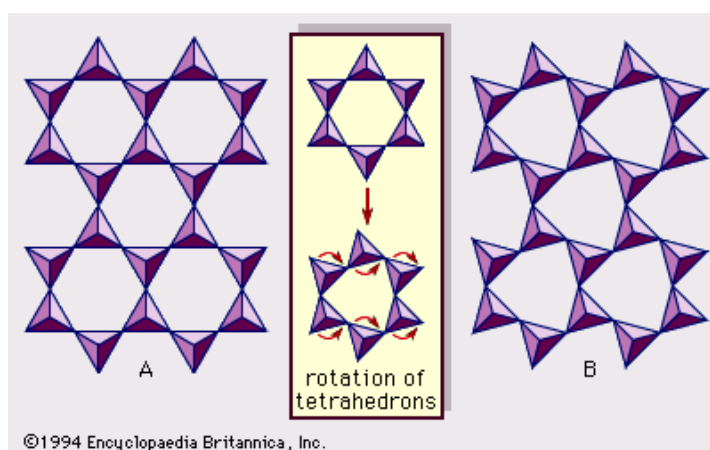
«1. Εισαγωγή»

1.1.Αργιλοπυριτικά ορυκτά

Φυλλόμορφες άργιλοι (clays) θεωρούνται τα κρυσταλλικά ορυκτά που περιέχουν ως κύρια συστατικά το αργίλιο και το πυρίτιο. Σε μερικά από τα σώματα αυτά, το αργίλιο υποκαθίσταται ολικά ή εν μέρει από μαγνήσιο ή σίδηρο και μερικά περιέχουν αλκάλια ή αλκαλικές γαίες ανάμεσα στα φύλλα τους. Αποτελούν συστατικά όλων των εδαφών και προέρχονται είτε από αποθέσεις ηφαιστειακής τέφρας, είτε αποτελούν το δευτερογενές προϊόν της αποσάρθρωσης πετρωμάτων αστρίων με την επίδραση διαλυμάτων πλούσιων σε μαγνήσιο και ασβέστιο. Με βάση τη δομή τους χωρίζονται στις ομάδες του τάλκη, του πυροφυλλίτη, των μαρμαρυγίων, του ιλλίτη, του χλωρίτη, του βερμικουλίτη, του σμεκτίτη, του κανδίτη, του σερπεντίτη και του παλυγορσκήτη (Καλαϊτζάκη, 2010).



(α)



(β)

Σχήμα 1: (α) Φύλλο τετραέδρων πυριτίου και (β) μορφή του φύλλου εξαγωνικών δακτυλίων τετραέδρων πυριτίου: (Α) σε ιδανικό σχηματισμό και (Β) μετά από περιστροφή των τετραέδρων.

(Πηγή: Καλαϊτζάκη, 2010)

1.1.1.Ζεόλιθος

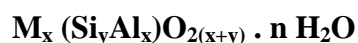
1.1.2.Γενικά

Οι ζεόλιθοι, είναι αργιλοπυριτικά υλικά με κρυσταλλική δομή που εμφανίζει κοιλότητες, οι οποίες καταλαμβάνονται από ιόντα και μόρια νερού. Αυτά παρουσιάζουν αξιόλογη ελευθερία κινήσεων, γεγονός που συντελεί στην εμφάνιση των φαινομένων της ιοντοεναλλαγής και της αφυδάτωσης στους ζεόλιθους. Ουσιαστικά, πρόκειται για ένυδρα κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά άλατα στοιχείων των ομάδων ΙΑ και ΙΙΑ του περιοδικού συστήματος, όπως το νάτριο, το κάλιο, το μαγνήσιο και το ασβέστιο. Ο όρος ζεόλιθος αποδίδεται στην ιδιότητα των συγκεκριμένων ορυκτών να αποβάλλουν το νερό που περιέχουν όταν θερμαίνονται, δίνοντας την εντύπωση ότι βράζουν. Η ποσότητα του προσροφημένου νερού στους διαύλους (ζεολιθικό νερό) κυμαίνεται από 10 – 25 % του αφυδατομένου μέλους. Το νερό αυτό αποβάλλεται συνεχώς με θέρμανση πάνω από 100 °C και μπορεί να επαναπροσροφηθεί με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας. Τα φαινόμενα της αφυδάτωσης και της ιοντοεναλλαγής στους ζεόλιθους είναι αντιστρεπτά. Στη φύση απαντώνται περισσότερα από 30 είδη ζεολιθών από τα οποία τα 20 βρίσκονται σε ιζηματογενή αποθέματα. Οι ζεόλιθοι που εμφανίζονται συχνότερα είναι οι: κλινοπτιλόλιθος, μορδενίτης, χαβαζίτης, αναλκιμίτης, φιλλιψίτης, εριονίτης και ευλανδίτης (Unit of environmental science and technology, 2015).

1.1.3.Δομή

Βασική δομική μονάδα είναι το τετράεδρο $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]^{-4}$. Τα τετράεδρα $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]^{-4}$ ενώνονται μεταξύ τους (με τα κοινά οξυγόνα των κορυφών τους) και σχηματίζουν πολύεδρα δημιουργώντας, ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης τους, τρισδιάστατα πλέγματα με διαύλους ή κοιλότητες γεμάτα αφενός μεν με νερό και αφετέρου με κατιόντα (Ca, Na, K) υπό ανταλλάξιμη μορφή (Καλαϊτζάκη, 2010).

Ο γενικός χημικό τύπος είναι:



Όπου,

M= αλκαλική γαία

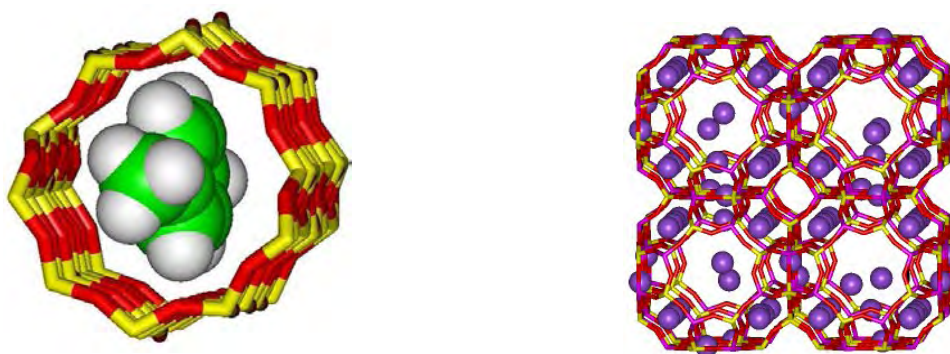
n= σθένος κατιόντος

x= αριθμός από 2 μέχρι 10

y= αριθμός από 2 μέχρι 7

Η αναλογία $(\text{Si}+\text{Al})/\text{O}$ πρέπει να είναι ίση με το $1/2$. Ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών ορυκτών μαζί με τον χαλαζία και τους αστρίους.

Σε αντίθεση με τα περισσότερα τεκτοπυριτικά ορυκτά η δομή των ζεολιθών είναι αξιοσημείωτα ανοικτή, με όγκους κενών που φθάνουν το 50% του αφυδατωμένου μέλους. Επιτρέπουν χώρο στα μεγάλα κατιόντα όπως το νάτριο, το κάλιο, το βάριο και το ασβέστιο, ακόμη και στα σχετικά μεγάλα μόρια και στις ομάδες κατιόντων όπως το ύδωρ, η αμμωνία, τα ιόντα ανθρακικού άλατος και τα ιόντα νιτρικών αλάτων.



Χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να αποβάλλουν και να προσλάβουν νερό αντίστροφα και να ανταλλάσσουν τα συστατικά κατιόντα τους. Το νερό αποβάλλεται συνεχώς με θέρμανση μέχρι περίπου 350°C και επαναπροσλαμβάνεται με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας σε θερμοκρασία δωματίου. Τα μεγάλα κενά στη δομή τους εξηγούν τη χαμηλή πυκνότητα αυτών των μεταλλευμάτων.

1.1.4.Ιδιότητες

Οι ζεολίθοι είναι λευκοί ή άχρωμοι όταν είναι καθαροί, ενώ η παρουσία προσμίξεων (π.χ. λεπτομερέστατων οξειδίων σιδήρου) καθιστά πολλούς από αυτούς έγχρωμους. Η πυκνότητα τους κυμαίνεται από $2 - 2,3 \text{ g/cm}^3$, ενώ ποικιλίες ζεολιθών πλούσιες σε Ba έχουν πυκνότητα που κυμαίνεται από $2,5 - 2,8 \text{ g/cm}^3$. Η μικρή σχετικά πυκνότητα τους οφείλεται στην παρουσία του νερού που πληρεί τους διαύλους του πλέγματος.

Οι ζεολίθοι χαρακτηρίζονται από τις ακόλουθες ιδιότητες:

- ✓ Ενυδάτωση υψηλού βαθμού
- ✓ Μικρή πυκνότητα και μεγάλο όγκο, κενό κατά την ενυδάτωση
- ✓ Σταθερότητα κρυσταλλικής δομής
- ✓ Μεγάλη ιοντοανταλλακτική ικανότητα

- ✓ Ομοιομορφία διαύλων, μοριακού μεγέθους
- ✓ Ικανότητα προσρόφησης (αερίων και ατμών)
- ✓ Ικανότητα κατάλυσης

1.1.5.Χρήσεις

Οι χρήσεις των ζεολίθων είναι πάρα πολλές γι' αυτό και η ομάδα αυτή είναι πολύ σημαντική.

Χρησιμοποιούνται στην / ως:

- ✓ Κατεργασία πυρηνικών αποβλήτων — Δέσμευση ραδιενεργών στοιχείων
- ✓ Επεξεργασία υδάτων
- ✓ Δομικά υλικά
- ✓ Ιχθυοκαλλιέργειες
- ✓ Βιομηχανία χαρτιού
- ✓ Γεωργία και εδαφοβελτιωτικά
- ✓ Κτηνοτροφία
- ✓ Προσρόφηση νερού και ξήρανση
- ✓ Απορρόφηση αερίων
- ✓ Κατάλυση
- ✓ Έλεγχος οσμών
- ✓ Απορρυπαντικά

(Unit of environmental science and technology, 2015)

1.1.6.Ιοντοεναλλακτική ικανότητα ζεολίθων

Τα ανταλλάξιμα κατιόντα ζεολίθων, ως χαλαρά συνδεδεμένα στο πλέγμα τους, είναι εύκολο να ανταλλάγουν ή να απομακρυνθούν, αν εκπλυθούν με διάλυμα κάποιου άλλου ιόντος. Η ικανότητα τους αυτή ονομάζεται ιοντοεναλλακτική και μετριέται σε χιλιοστοϊσοδύναμα ανταλλασσόμενου ιόντος ανά 100 gr προσροφητικού μέσου (meq/100gr).

Λόγω της δομής τους, οι περισσότεροι ζεολίθοι δεν υφίστανται καμία αξιοσημείωτη αλλαγή στις διαστάσεις τους με την ιοντοεναλλαγή, η οποία εν τούτοις, συνοδεύεται από σημαντικές αλλαγές στη σταθερότητα, την προσροφητική συμπεριφορά και την εκλεκτικότητα των ζεολίθων, όσον αφορά στις καταλυτικές και άλλες σημαντικές φυσικές τους ιδιότητες.

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των ζεόλιθων εξαρτάται κυρίως από:

- ✓ Τη φύση του κατιόντος, το μέγεθος και το σθένος του άνυδρου και του ενυδατωμένου κατιόντος
- ✓ Τη θερμοκρασία του διαλύματος
- ✓ Το pH
- ✓ Το βαθμό υποκατάστασης των ιόντων Si από τα ιόντα Al
- ✓ Τη συγκέντρωση των διάφορων κατιόντων στο διάλυμα
- ✓ Τα διάφορα ανιόντα που συνυπάρχουν με τα κατιόντα στο διάλυμα
- ✓ Το διαλυτικό μέσο (συνήθως νερό, αλλά και οργανικοί διαλύτες)
- ✓ Τα χαρακτηριστικά της δομής του κάθε ζεόλιθου

Η ανταλλαγή ιόντων είναι μια σημαντική ιδιότητα των περισσότερων ζεόλιθων με αρκετές άμεσες εφαρμογές, αλλά και έμμεσες όπως στην κατάλυση και στη ρόφηση αερίων.

Οι ζεόλιθοι έχουν την ικανότητα να ανταλλάσσουν κατιόντα μέσω αντικατάστασης τετρασθενούς δομικού κατιόντος (π.χ. πυρίτιο) από κατιόν μικρότερου σθένους (συνήθως αργίλιο). Συνέπεια αυτής της αντικατάστασης είναι η δημιουργία ενός αρνητικά φορτισμένου πλέγματος στο σκελετό του ζεόλιθου, που πρέπει να εξουδετερωθεί από κατιόντα μέσα στους πόρους. Αυτά τα κατιόντα μπορεί να είναι οποιαδήποτε μέταλλα ή ομάδες αυτών ή ακόμα κατιόν αλκυλαμμωνίου.

Η ικανότητα της ιοντικής ανταλλαγής των ζεόλιθων, που μπορεί να οφείλεται στα ακόρεστα σθένη που εμφανίζονται στις πλευρές του κρυστάλλου ή σε ελαττώματα της δομής, είναι σχετικά περιορισμένη. Παρόλα αυτά τα χαρακτηριστικά σε συνδυασμό με τη μη ομογενή κατανομή του αργιλίου στο σκελετό, στους ζεόλιθους υψηλής περιεκτικότητας σε διοξείδιο του πυριτίου το φαινόμενο είναι πιο έντονο.

1.1.7.Κλινοπτιλόλιθος

Ο κλινοπτιλόλιθος συναντάται στη φύση σε ιζηματογενή αποθέματα και μαζί με τον ευλανδίτη αποτελούν το πιο συχνά ευρισκόμενο ζεολιθικό είδος. Η πρώτη αναφορά στον κλινοπτιλόλιθο γίνεται το 1890 από τον Pirson, ο οποίος τον αναγνώρισε άστοχα ως μορδενίτη, καθώς ο κλινοπτιλόλιθος ανήκει στην ομάδα του ευλανδίτη.

Χαρακτηρίζεται ως ευλανδίτης υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο, καθώς ο λόγος Si/Al ποικίλει από 4,2 έως 5,25 για τον κλινοπτιλόλιθο, ενώ για τον ευλανδίτη ξεκινάει από ένα ελάχιστο, περίπου από 2,7. Ο κλινοπτιλόλιθος αφυδατώνεται με δυσκολία και η σταθερότητα

του αυτή χαρακτηρίζεται από την ικανότητα άμεσης επαναπροσρόφησης νερού και διοξειδίου του άνθρακος. Η συνολική θεωρητική ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου κυμαίνεται μεταξύ 1,6 και 2,8 cmol_cg⁻¹.

Είναι πορώδες ορυκτό με τεράστια ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Η συνολική θεωρητική ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου κυμαίνεται μεταξύ 1,6 και 2,8 meq/g, έχει υψηλή θερμική σταθερότητα πάνω από τους 800 °C, μεγάλη ικανότητα ρόφησης και εκρόφησης νερού και διοξειδίου του άνθρακα, με μεταβολή της θερμοκρασίας και σχεδόν ανεξάρτητα από την υγρασία του περιβάλλοντα αέρα, διαδικασία που του δίνει την δυνατότητα να συμπεριφερθεί ως αποθήκη θερμότητας.

Η δομή του κλινοπτιλόλιθου χαρακτηρίζεται από τη διαμόρφωση ενός τετραέδρου. Κάθε ένα τετράεδρο του κλινοπτιλόλιθου ανήκει από κοινού σε ένα τετραμελή και ένα πενταμελή δακτύλιο από Si και Al, ενώ οι μονάδες (Si, Al, O) είναι διατεταγμένες σε στοιβάδες.

Η κάθε στοιβάδα διασταυρώνεται με άλλες μέσω δεσμών Si-O-Si και Si-O-Al. Ανάμεσα στις στοιβάδες υπάρχουν ανοιχτά κανάλια οκταμελών και δεκαμελών δακτυλίων, τα οποία είναι παράλληλα στον άξονα c, με διαστάσεις 4.4 x 7.2 Angstrom ενώ μια δέσμη καναλιών είναι παράλληλη στον άξονα a, με διαστάσεις 4 x 5.5 Angstrom. Ο κλινοπτιλόλιθος θεωρείται ένα σημαντικό μοριακό υλικό, εξαιτίας της υψηλής του CEC. Επομένως, μπορεί να φορτιστεί με ιόντα NH₄⁺ και K⁺ που στη συνέχεια μπορεί να τα αποδώσει σε ένα άγονο έδαφος. Έτσι, η λιπασματοποίηση μπορεί να προχωρήσει με ένα μηχανισμό αργής απελευθέρωσης και έτσι οι ζεόλιθοι μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως εδαφοβελτιωτικά υλικά. Επίσης, ως μοριακά κόσκινα μπορούν να κατακρατήσουν ποικίλες ουσίες μόλυνσης όπως βαρέα μέταλλα (Pb, Cd, Cr, Zn, κ.ά.) και ιόντα NH₄. Τέλος, μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως μέσα διήθησης για την κατεργασία ακάθαρτων υδάτων.

Επίσης, χρησιμοποιείται ως εδαφολογικό εδαφοβελτιωτικό, ως βελτίωση του μέσου αποδοτικότητας λιπάσματος, ως γεωπονικό ροφητήρα ανάπτυξης των φυτών, ως μεταφορέας για ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα και άλλες οργανικές ενώσεις, καθώς επίσης και για την επανόρθωση του χώματος που μολύνεται με τα ραδιενεργά νουκλεϊ και τα βαριά μέταλλα (Allen and Ming, 1995).

Ο κλινοπτιλόλιθος είναι πολύ αποτελεσματικός στην αφαίρεση NH₄⁺, λόγω της υψηλής επιλεκτικότητάς του σε αυτό. Το NH₄⁺ μπορεί να αφαιρεθεί με ανταλλαγή με βιολογικά αποδεκτά κατιόντα όπως Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, ή H⁺ κατοικώντας στις περιοχές ανταλλαγής του ζεόλιθου. Αντίθετα η αποδοτικότητα αφαίρεσης φωσφόρου είναι χαμηλή. Οι Kallo

(2001) και Komarowski (1994) αναφέρουν αφαίρεση μέχρι και 62% του NH_4^+ και 15% του P από την προσρόφηση, με την προσθήκη 2-50 g/L κονιοποιημένου ζεολιθικού βράχου (πιθανώς πλούσιου σε κλινοπτιλόλιθου από την Αυστραλία) σε νερό βιολογικά επεξεργασμένων δημοτικών υγρών αποβλήτων (KTH Royal institute of technology, 2014).

1.1.8. Τροποποιημένος ζεόλιθος και αλλαγή του εξωτερικού του φορτίου

Στα τετράεδρα Si των ζεόλιθων γίνεται ισόμορφη υποκατάσταση του Si^{4+} από Al^{3+} και έτσι οι ζεόλιθοι αποκτούν αρνητικό φορτίο. Το επιφανειακό αυτό φορτίο εξισορροπείται από κατιόντα (κυρίως Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), τα οποία μπορούν να ανταλλαχθούν με κατιόντα του περιβάλλοντος εδαφικού διαλύματος, ενώ τα ανιόντα απωθούνται. Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να προσροφήσουν ανιόντα, μόνο εφόσον αποκτήσουν θετικό φορτίο στην εξωτερική τους επιφάνεια. Η τροποποίηση του επιφανειακού τους φορτίου γίνεται με την προσρόφηση ανόργανων ενώσεων όπως το $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, οργανικών τασενεργών ενώσεων, όπως αμίνες για παράδειγμα η ολεϋλαμίνη $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$ και άλατα τεταρτοταγών αμινών με αλογόνα, όπως για παράδειγμα το $\text{HDTMA} - \text{Cl}$, το $\text{HDTMA} - \text{H}_2\text{SO}_4$ και κυρίως το $\text{HDTMA} - \text{Br}$. Το $\text{HDTMA} - \text{Br}$ έχει βρεθεί πως μπορεί να τροποποιήσει το σύνολο του αρνητικού επιφανειακού φορτίου του ζεόλιθου σε σχέση με το $\text{HDTMA} - \text{H}_2\text{SO}_4$. Επίσης, ο ζεόλιθος παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα για αυτό σε σχέση με τα $\text{HDTMA} - \text{Cl}$ και $\text{HDTMA} - \text{H}_2\text{SO}_4$.

Οι τεταρτοταγείς αμίνες, έχουν συνήθως ευδιάλυτα οργανικά μόρια, με υδρόφοβες και υδρόφιλες ιδιότητες. Έχουν ένα θετικά φορτισμένο άκρο και μια μεγάλη ανθρακική αλυσίδα. Οι διαστάσεις τους είναι μεγαλύτερες από αυτές των καναλιών του ζεόλιθου με αποτέλεσμα να μην έχουν τη δυνατότητα να εισέλθουν στο εσωτερικό τους και η προσρόφηση τους να περιορίζεται μόνο στην εξωτερική επιφάνεια του ζεόλιθου. Συνήθως, για την τροποποίηση του εξωτερικού φορτίου του ζεόλιθου χρησιμοποιείται άλας Br^- ή Cl^- της τεταρτοταγούς αμίνης HDTMA (δεκαεξυλο – τριμεθυλ – αμίνη, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+$), της οποίας το θετικά φορτισμένο άκρο συνδέεται με 16 άτομα C σχηματίζοντας μια μακριά ανθρακική αλυσίδα. Έχει αποδειχθεί πως όσο πιο μακριά είναι η ανθρακική αλυσίδα τόσο πιο σταθερά συγκρατείται η τεταρτοταγής αμίνη στην επιφάνεια του ζεόλιθου.

Συγκεκριμένα, όταν το οργανικό μόριο έλθει σε επαφή με το ζεόλιθο, σε ποσότητα ισοδύναμη με την εξωτερική εναλλακτική ικανότητα κατιόντων (E.C.E.C.) του, τα κατιόντα της εξωτερικής επιφάνειας του ζεόλιθου ανταλλάσσονται με το υδρόφιλο θετικά φορτισμένο άκρο του, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μονομοριακού στρώματος οργανικών μορίων

στην επιφάνεια του ζεόλιθου και το φορτίο του ζεόλιθου από αρνητικό μετατρέπεται σε ουδέτερο.

Εάν η ποσότητα του οργανικού μορίου είναι διπλάσια της εξωτερικής εναλλακτικής ικανότητας κατιόντων του ζεόλιθου, το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός διμοριακής στοιβάδας οργανικών μορίων στη επιφάνεια του ζεόλιθου και η μετατροπή του εξωτερικού φορτίου του σε θετικό. Αυτό συμβαίνει γιατί το υδρόφοβο τμήμα του οργανικού μορίου συνδέεται με δυνάμεις Van der Waals με τα μόρια του πρώτου στρώματος και το υδρόφιλο, θετικά φορτισμένο άκρο του είναι ελεύθερο.

Σύμφωνα με τα προηγούμενα, με τη χρήση αλάτων τεταρτοταγών αμινών με αλογόνα π.χ. HDTMA – Br, σε συγκέντρωση διπλάσια της εξωτερικής εναλλακτικής ικανότητας κατιόντων του ζεόλιθου, τροποποιείται το επιφανειακό φορτίο του ζεόλιθου από αρνητικό σε θετικό. Με τον τρόπο αυτό ο ζεόλιθος αποκτά την ικανότητα να συγκρατεί ανιόντα στην εξωτερική του επιφάνεια. Επίσης αποκτά την ικανότητα να συγκρατεί μη πολικές οργανικές ενώσεις στις ανθρακικές αλυσίδες των δύο μονομοριακών στρωμάτων που δημιουργούν οι τεταρτοταγείς αμίνες στην επιφάνεια του. Επιπλέον, διατηρεί και ένα μέρος της ικανότητας του να συγκρατεί κατιόντα στις εξωτερικές θέσεις ανταλλαγής, των οποίων το φορτίο δεν τροποποιήθηκε, καθώς επίσης και μη πολικές ενώσεις, μόρια και κατιόντα στα κανάλια που αναπτύσσονται στη δομή του.

Οι ιδιότητες που αποκτά ο φυσικός ζεόλιθος με τη χημική τροποποίηση του επιφανειακού του φορτίου τον καθιστούν ένα υλικό που παρουσιάζει σημαντικές ικανότητες να απομακρύνει ανιόντα, από το νερό άρδευσης και ύδρευσης, από άλλα υδατικά συστήματα, καθώς και από το εδαφικό διάλυμα.

Συγκεκριμένα, ο τροποποιημένος με HDTMA – Br ζεόλιθος, παρουσιάζει σημαντική ικανότητα να προσροφά και να συγκρατεί νιτρικά NO_3^- , θειικά SO_4^{2-} και χρωμικά ανιόντα CrO_4^{2-} .

1.2.Οξείδια του σιδήρου

1.2.1.Γκαιτίτης

Ο Γκαιτίτης (αγγλ. goethite) είναι ένυδρο ορυκτό οξείδιο του σιδήρου. Το όνομα του το έλαβε προς τιμήν του Γερμανού ποιητή, συγγραφέα και φιλοσόφου Γιόχαν Βόλφραμ φον Γκαίτε (Johann Wolfgang von Goethe, 1749–1832).

1.2.2.Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά

Είναι εξαιρετικά διαδεδομένο ορυκτό, προερχόμενο από την αποσάθρωση σχεδόν όλων των σιδηρομιγών πρωτογενών ορυκτών σε συνθήκες ύπαρξης σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων οξυγόνου, αποτελώντας, παράλληλα, σημαντικό μέταλλευμα σιδήρου.

Σχηματίζεται, επίσης, και ως ίζημα προερχόμενο από ύδατα εμπλουτισμένα σε διαλυτές ενώσεις σιδήρου, όταν αυτά ευρεθούν σε συνθήκες οξείδωσης. Ανευρίσκεται και σε υδροθερμικές φλέβες.

Η γαιώδης παραλλαγή του είναι είτε κρυπτοκρυσταλλική είτε άμορφη και ονομάζεται λειμωνίτης (αγγλ. limonite) από την ελληνική λέξη *λειμών* (= λιβάδι), επειδή συχνά απαντάται σε υγρά, ελώδη λιβάδια, περιέχει περισσότερο κρυσταλλικό νερό (χημ. τύπος $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$) και είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη ανά τον κόσμο. Ο λειμωνίτης έχει χρώμα κίτρινο της ώχρας (οπότε αποκαλείται *λειμωνιτική ώχρα*) ή καστανοκίτρινο και είναι γαιώδης και αλαμπής, ενώ συχνά αποβάφει στο χέρι. Τόσο ο γκαιίτης όσο και ο λειμωνίτης αποτελούν σημαντικά μεταλλεύματα σιδήρου.

Ο γκαιίτης συνδέεται με λεπιδοκροκίτη (με τον οποίο είναι δίμορφος), αιματίτη, σιδηρίτη, σιδηροπυρίτη, πυρολουσίτη, μαγγανίτη και πολλά άλλα ορυκτά που περιέχουν σίδηρο και μαγγάνιο.

Ανευρίσκεται σε πολλά σημεία της Γης. Σημαντικές του εμφανίσεις είναι στη Γερμανία (ιδίως στις περιοχές της Βεσφαλίας και της Έσσης, στην Τσεχία, τη Γαλλία, την Κορνουάλλη της Βρετανίας, τις ΗΠΑ και σε πολυάριθμα ακόμη σημεία του πλανήτη. Στην Ελλάδα ανευρίσκεται στη Μύκονο (περιοχή Πανόρμου), στην παραλία Απηγανιάς της Τήνου, σχεδόν σε όλα τα μεταλλεία Λαυρίου, στο ορυχείο «Μαυρόλακκος» της Θάσου, την Αλίστρατη Σερρών, στη Μαρώνεια της Κομοτηνής, στη Λευκόπετρα της Ξάνθης και στη Λοκρίδα του Νομού Φθιώτιδος ως συνοδό ορυκτό του βωξίτη στο ορυχείο «Νησί» (Wikipedia, 2014).

1.3.Ενεργοί Άνθρακες

Με τον όρο ενεργός άνθρακας εννοούμε το ανθρακούχο υλικό που διαθέτει εκτεταμένη εσωτερική ειδική επιφάνεια, ανεπτυγμένη μικροπορώδη δομή και διαθέσιμα ενεργά κέντρα, με ικανότητα προσρόφησης ουσιών από υγρά και αέρια. Ο ενεργός άνθρακας αποτελείται από παράλληλα γραφιτικά επίπεδα με εξαγωνικά τοποθετημένα άτομα άνθρακα. Εκτός από τον άνθρακα, αποτελείται από μικρές ποσότητες ετεροατόμων (O, H, S, N) που σχηματίζουν

λειτουργικές ομάδες στην περιφέρεια των επιπέδων, οι οποίες εμποδίζουν τον προσανατολισμό των επιπέδων σε παράλληλη διάταξη. Δημιουργούν δηλαδή μια ακανόνιστη διευθέτηση των επιπέδων που χαρακτηρίζεται και ως τουρμποστατική δομή (Bansal et al., 1988).

Η παραγωγή του ενεργού άνθρακα περιλαμβάνει δύο βασικά στάδια: την πυρόλυση του πρόδρομου οργανικού υλικού (ορυκτός άνθρακας, βιομάζα, ελαστικά) σε αδρανή ατμόσφαιρα μέχρι τους 800 – 900°C, και την κατεργασία του παραγόμενου εξανθρακώματος (char) με κάποιο οξειδωτικό αέριο (ατμός, αέρας, CO₂) σε υψηλή θερμοκρασία. Ο μηχανισμός αυτός περιγράφει τη φυσική ενεργοποίηση. Όταν πραγματοποιείται πυρόλυση – ενεργοποίηση σε ένα στάδιο με αφυδρογόνωση του πρόδρομου υλικού, που έχει υποστεί κατεργασία με μία χημική ένωση, αναφερόμαστε στη χημική ενεργοποίηση. Τέτοιες αφυδρογονωτικές ενώσεις είναι το ZnCl₂, το KOH και το H₃PO₄.

Η ενεργοποίηση μετατρέπει το εξανθράκωμα σε ένα τελικό προϊόν με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και ανεπτυγμένη πορώδη δομή. Σκοπός της είναι η διεύρυνση των πόρων που είναι ήδη διαμορφωμένοι από το στάδιο της πυρόλυσης και η δημιουργία καινούριων πόρων. Η φυσική ενεργοποίηση χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα και πραγματοποιείται σε εύρος θερμοκρασιών 800 – 1000 °C, παρουσία οξειδωτικών αερίων, μέσα σε περιστρεφόμενο κλίβανο, σε κατακόρυφο φούρνο ή σε αντιδραστήρα ρευστοαιωρούμενης κλίνης. Η διαμόρφωση της πορώδους δομής στον τελικό ενεργό άνθρακα καθορίζεται από τους μηχανισμούς που επικρατούν σε κάθε στάδιο της ενεργοποίησης, δηλαδή από την αλληλεπίδραση του οξειδωτικού αερίου με τα άτομα του άνθρακα στο εξανθράκωμα. Τα άτομα του άνθρακα που βρίσκονται στις ακμές και τις γωνίες των γραφιτικών επιπέδων, καθώς επίσης και στις ατέλειες της δομής, διαθέτουν υψηλότερη δυναμική ενέργεια σε σύγκριση με αυτά που βρίσκονται μέσα στα γραφιτικά επίπεδα. Συνεπώς, κατά το πρώτο στάδιο της ενεργοποίησης το οξειδωτικό μέσο χημειορροφάται στα ενεργά αυτά κέντρα.

Κατά την έναρξη της αντίδρασης, ο άμορφος άνθρακας που προκύπτει από το στάδιο της πυρόλυσης και μπλοκάρει την πορώδη δομή του εξανθρακώματος, αντιδράει με το οξειδωτικό αέριο και απομακρύνεται από την πορώδη δομή. Έτσι, δημιουργείται αύξηση της πορώδους δομής του ενεργοποιημένου προϊόντος. Με την εξέλιξη της ενεργοποίησης, προκαλείται διαπλάτυνση των πόρων που ήδη υπάρχουν, ως αποτέλεσμα της αντίδρασης του οξειδωτικού αερίου με τα άτομα άνθρακα που υπάρχουν στα τοιχώματα των πόρων. Στη συνέχεια, η επιπρόσθετη ενεργοποίηση προκαλεί κατάρρευση των τοιχωμάτων ανάμεσα σε προσκείμενους πόρους, οι οποίοι συνενώνονται μεταξύ τους.

Μέτρο του βαθμού της ενεργοποίησης θεωρείται ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης (απώλεια βάρους κατά την αντίδραση διοξειδίου του άνθρακα με τα άτομα άνθρακα). Ανάλογα με την έκταση και το βαθμό μετατροπής της ενεργοποίησης στο κάθε ένα από τα παραπάνω στάδια, διαμορφώνεται η πορώδης δομή και η ειδική επιφάνεια στο τελικό προϊόν.

Η αύξηση της εσωτερικής ειδικής επιφάνειας του υλικού με το βαθμό μετατροπής συνεχίζεται μέχρι το σημείο που αρχίζει το φαινόμενο της συνένωσης των προσκείμενων πόρων. Γενικά παρατηρείται πως η μικροπορώδης δομή στον ενεργό άνθρακα ευνοείται σε βαθμούς μετατροπής μικρότερους από 50 %, ενώ η δημιουργία μακροπόρων εμφανίζεται σε βαθμούς μετατροπής υψηλότερους από 75 %. Σε βαθμούς μετατροπής μεταξύ 50 και 75 %, ο τελικός ενεργός άνθρακας διαθέτει μία ανάμικτη πορώδη διαμόρφωση, δηλαδή με όλα τα μεγέθη των πόρων (Bansal et al., 1988). Η ενεργοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα αναπτύσσει κυρίως μικροπορώδη δομή για όλους τους βαθμούς μετατροπής, ενώ η ενεργοποίηση με ατμό ευνοεί τη δημιουργία μεσοπορώδους δομής. Διαπιστώνεται λοιπόν πως μεταξύ των παραγόντων, που επηρεάζουν τη δομή του τελικού ενεργού άνθρακα, ανήκει και το χρησιμοποιούμενο οξειδωτικό μέσο.

Γενικά, η πορώδης δομή του ενεργού άνθρακα, εκτός από το μέσο και την έκταση της ενεργοποίησης, εξαρτάται κυρίως από το αρχικό υλικό που χρησιμοποιείται. Τα ανόργανα συστατικά που συμμετέχουν σε υψηλά ποσοστά στους άνθρακες χαμηλής τάξης επηρεάζουν τη δραστηρότητα τους και έχουν καταλυτική δράση στη διεργασία της ενεργοποίησης. Η παρουσία της ανόργανης ύλης έχει σαν αποτέλεσμα τη γρήγορη διαμόρφωση της πορώδους δομής και λειτουργεί παρεμποδιστικά στην ανάπτυξη μικροπόρων. Επίσης, με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης – ενεργοποίησης μέχρι τους 1000 °C προκαλείται η τήξη της ανόργανης ύλης, με αποτέλεσμα το πιθανό μπλοκάρισμα στην πορώδη δομή και τη μείωση της ειδικής επιφάνειας. Το ποσοστό της τέφρας που παραμένει στον τελικό ενεργό άνθρακα επηρεάζει τη διεργασία της προσρόφησης.

Η προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα δεν καθορίζεται μόνο από την πορώδη δομή του, αλλά επηρεάζεται και από τη χημική σύσταση της επιφάνειάς του. Η ακανόνιστη διευθέτηση των αρωματικών επιπέδων του άνθρακα προκαλεί μεταβλητή συγκέντρωση του ηλεκτρονιακού νέφους στο σκελετό του και κατά συνέπεια δημιουργεί ασυμπλήρωτα ζεύγη ηλεκτρονίων και ακόρεστες δυνάμεις, που μπορούν να αποτελέσουν κέντρα χημειορρόφησης. Επίσης, όπως προαναφέρθηκε, τα ετεροάτομα (οξυγόνο, υδρογόνο, χλώριο, άζωτο, θείο) που συγκρατούνται στις ακμές των αρωματικών επιπέδων σχηματίζουν τις λειτουργικές ομάδες. Αυτά τα ετεροάτομα μπορούν να σχηματισθούν και κατά την επίδραση του οξειδωτικού

αερίου στη διάρκεια της ενεργοποίησης. Δεδομένου ότι ο ενεργός άνθρακας είναι πορώδες υλικό με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια, διαθέτει μεγάλη ενεργή επιφάνεια για χημειορρόφηση οξυγόνου. Το οξυγόνο χημειορροφάται στην επιφάνεια του άνθρακα, όταν έρχεται σε επαφή με αέρα σε θερμοκρασίες 400 – 500°C, και εκροφάται υπό τη μορφή οξειδίων του άνθρακα κατά τη θερμική του κατεργασία, ενώ το υδρογόνο εκροφάται μόνο υπό έντονη θέρμανση στους 1000 °C. Τα υπόλοιπα ετεροάτομα, όπως είναι το άζωτο και το θείο, προέρχονται από ειδική κατεργασία του άνθρακα με αμμωνία ή υδρόθειο (Bansal et al., 1988).

Η παρουσία των οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα καθορίζει την όξινη ή βασική του συμπεριφορά. Ο ενεργός άνθρακας που προκύπτει με ενεργοποίηση σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 500 – 600 °C, χαρακτηρίζεται ως H – τύπου ενεργός άνθρακας (High Temperature Activated) και έχει την ικανότητα να προσροφά οξέα, παρουσιάζει (βασική, υδρόφοβη) συμπεριφορά ανιόντος. Μάλιστα, η συνολική ποσότητα του οξυγόνου που συγκρατείται στη δομή του βασικού ενεργού άνθρακα αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ενεργοποίησης από 400 σε 800 °C. Για τις φυσικοχημικές ιδιότητες του βασικού ενεργού άνθρακα, ευθύνονται κυρίως οξυγονούχες ομάδες που κατά τη θέρμανσή τους εκλύονται υπό τη μορφή CO. Αντίθετα, ο ενεργός άνθρακας που παράγεται με ενεργοποίηση σε χαμηλές θερμοκρασίες (350 – 400° C), χαρακτηρίζεται ως L – τύπου ενεργός άνθρακας (Low Temperature Activated) και αποκτά όξινο χαρακτήρα. Ο L – τύπου ενεργός άνθρακας ελαττώνει το pH ενός ουδέτερου ή βασικού διαλύματος, έχει υδρόφιλη επιφάνεια, και προσροφά κυρίως βάσεις. Στην επιφάνεια αυτού του ενεργού άνθρακα υπάρχουν ισχυρές όξινες ομάδες, οι οποίες κατά τη θέρμανσή τους εκλύονται με τη μορφή CO₂ σε χαμηλές θερμοκρασίες και CO σε υψηλότερες. Παρά αυτή τη διάκριση των ενεργών ανθράκων, όταν ο H – τύπου ενεργός άνθρακας εκτεθεί στην ατμόσφαιρα σε θερμοκρασία υψηλότερη από αυτή του περιβάλλοντος, αποκτά τις ιδιότητες ενός L – τύπου ενεργού άνθρακα, καθώς το οξυγόνο χημειορροφάται εύκολα και μετατρέπει τις βασικές επιφανειακές ομάδες σε όξινες (Bansal et al., 1988).

1.4.Εξασθενές χρώμιο στο περιβάλλον

1.4.1.Επίπεδα

Το χρώμιο είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση με φυσική αφθονία στο φλοιό της Γης 100 mgKg⁻¹.

- ✓ Τα φυσιολογικά επίπεδά του στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται στην περιοχή των 1 – 10 µg/L

- ✓ ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή των 0,4 – 8 $\mu\text{g/L}$
- ✓ Στον αέρα βρίσκεται σε συγκεντρώσεις $<0,1 \mu\text{g/m}^3$
- ✓ Η περιεκτικότητα των περισσότερων πετρωμάτων σε χρώμιο κυμαίνεται από 5 – 1800 mg/kg
- ✓ Στα περισσότερα εδάφη υπάρχει σε χαμηλές περιεκτικότητες (2 – 60 mg/kg)
- ✓ Μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό είναι διαθέσιμο στα φυτά (μέχρι 0,19 mg/kg) και δεν έχει διευκρινιστεί επαρκώς το κατά πόσο το χρώμιο είναι γι' αυτά ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο (INCHEM, 1988).

Σχεδόν όλο το χρώμιο στη φύση βρίσκεται ως τρισθενές χρώμιο, Cr (III). Το εξασθενές χρώμιο, Cr (VI), που συναντάται στο περιβάλλον, είναι σχεδόν αποκλειστικά ανθρωπογενές (προέρχεται από δραστηριότητες του ανθρώπου). Διάφορες βιομηχανίες εκπέμπουν στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος πλήθος ενώσεων του Cr (VI). Το Cr (VI) είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς Cr (III), όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς (INCHEM, 1988.; IPCS 1988)

Στην περίπτωση διάθεσης από βιομηχανίες ανεπεξέργαστων αποβλήτων που περιέχουν Cr (VI) σε υδάτινους αποδέκτες, τα επίπεδα του στα ύδατα του αποδέκτη και στα υπόγεια ύδατα μπορεί να φτάσουν μερικές δεκάδες $\mu\text{g/L}$. Έχει φτάσει όμως και τα 580 $\mu\text{g/L}$, τα οποία μετρήθηκαν σε σημείο ελέγχου υπογείων υδάτων της πόλης Hinkley των ΗΠΑ.

1.4.2. Νομοθετημένα όρια

Στο πόσιμο νερό έχει θεσπιστεί με την Οδηγία 98/83/EC ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου τα 50 $\mu\text{g/L}$ (Οδηγία 98/83/EK). Ωστόσο, δεν υπάρχει ανώτατο επιτρεπτό όριο ειδικά για το εξασθενές χρώμιο. Στις ΗΠΑ, η EPA έχει θεσπίσει ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο και υπόγειο νερό τα 100 $\mu\text{g/L}$, θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου (US EPA).

Στην Ελλάδα, με την ΚΥΑ 4859/726 ρυθμίζονται οι εκπομπές ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται (ανάλογα με τον αποδέκτη) από 0,6 έως 3 mg/L (ΚΥΑ 4859/726). Οι εκπομπές ρύπων των βιομηχανιών στην Ελλάδα (φυσικά και του εξασθενούς χρωμίου) μπορούν να καθοριστούν από τις Νομαρχιακές Αυτοδιοικήσεις, κατά περίπτωση και κυμαίνονται για το Cr (VI) από 0,3 έως 1 mg/L στα υγρά απόβλητα. Όριο για το έδαφος δεν έχει θεσπιστεί ακόμα.

Η έκθεση σε Cr (VI) από τον αέρα στον εργασιακό χώρο είναι πιο σημαντική και επικίνδυνη. Ο OSHA (Occupational Safety and Health Administration) και ο NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) των ΗΠΑ έχουν θεσπίσει επιτρεπτά όρια έκθεσης (Permissible Exposure Limits, PELs) και προτεινόμενα όρια έκθεσης (Recommended Exposure Limits, RELs) για τους εργασιακούς χώρους. Το νέο PEL για το Cr (VI) στον αέρα εργασιακού χώρου όπου εκτελούνται συγκολλήσεις μετάλλων (welding) κατά τη διάρκεια 8ώρου (για εβδομάδα 40ώρου) είναι $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ενώ υπάρχουν δεκάδες ρυθμίσεις κατά περίπτωση (OSHA). Το PEL για διάφορες καρκινογόνες ενώσεις του Cr (VI) στον αέρα εργασιακού χώρου είναι ακόμα μικρότερο: μόλις $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (NIOSH).

1.4.3.Επιπτώσεις και η "μοίρα" του Cr (VI) στο περιβάλλον

Το Cr (VI) θεωρείται ευκίνητο (labile) στο υδάτινο περιβάλλον, παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο. Επίσης είναι ισχυρά τοξικό και οι τιμές τοξικότητας LC50 (LC50: Lethal Concentration 50, η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους) του Cr (VI) σε διάφορους μικροοργανισμούς κυμαίνονται από 0,032 - 6,4 mg/L (IPCS, 1988). Αντίθετα το Cr (III) θεωρείται "μη ευκίνητο", καθώς έχει τάση να προσροφάται στα αιωρούμενα σωματίδια και στο ίζημα και για τον λόγο αυτό θεωρείται ως σχετικά αδρανές, λιγότερο βιοδιαθέσιμο και μειωμένης τοξικότητας ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς.

Είναι προφανές ότι ο προσδιορισμός του ολικού χρωμίου στα περιβαλλοντικά δείγματα ελάχιστες πληροφορίες μπορεί να δώσει, ενώ επιβάλλεται ο προσδιορισμός των χημικών ειδών του χρωμίου (speciation analysis) (Stasinakis A.S. et al., 2003a) Ιδιαίτερη σημασία έχει ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου στα βιομηχανικά αλλά και στα αστικά υγρά απόβλητα, γιατί συχνά ανιχνεύονται υψηλές συγκεντρώσεις του (Stasinakis et al., 2003a). Οι υψηλές αυτές συγκεντρώσεις είναι δυνατό να επηρεάσουν και τη βιολογική επεξεργασία τους (κυρίως τη νιτροποίηση), ειδικά σήμερα όπου υπάρχει τάση συνεπεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων σε μονάδες ενεργού ιλύος (activated sludge) (Stasinakis et al., 2003b).

Ωστόσο, αποδείχθηκε ότι η μέθοδος ενεργού ιλύος είναι η πλέον κατάλληλη για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιβαρυνμένων με Cr (VI), καθώς τούτο ανάγεται προς Cr (III), το οποίο προσροφάτε σχεδόν ποσοτικά στις βιοκροκίδες και συσσωρεύεται στη λυματολάσπη. Έτσι το τοξικό Cr (VI) απομακρύνεται από τη διαλυτή φάση και προστατεύεται ο τελικός υδάτινος αποδέκτης (Stasinakis et al., 2003b).

1.4.4.Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

1.4.4.1.Εργασιακό περιβάλλον-υψηλές εκθέσεις-πνεύμονες-εισπνοή-κατάποση

Το χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και της κατανάλωσης τροφής και ποτών που το περιέχουν. Το τρισθενές χρώμιο, Cr (III), θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, αφού φαίνεται να συμμετέχει στον παράγοντα ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF). Ο παράγοντας GTF μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Έλλειψη χρωμίου, όπως παρατηρήθηκε σε πειραματόζωα, προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα (INCHEM, 1988). Ενδείκνυται η πρόσληψη 30 έως 50 μg Cr (III) ημερησίως, ενώ ποσότητες μέχρι 200 μg δεν έχει αναφερθεί ότι προκαλούν προβλήματα υγείας (Krejpcio, 2001). Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο έχει χαρακτηριστεί ως αποδεδειγμένο καρκινογόνο (WHO, 1997).

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

Επίσης, εισπνοή σωματιδίων που περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις Cr (VI) μπορεί να προκαλέσει έλκος, αιμορραγία, κνησμό και φτέρνισμα. Κατάποση υψηλών ποσοτήτων Cr (VI) μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των νεφρών και του ήπατος, έλκος στομάχου και γαστρεντερικό ερεθισμό, ακόμα και θάνατο.

Ακόμη, δερματική έκθεση σε ενώσεις του Cr (VI) προκαλεί δερματικά έλκη και δριμείες αλλεργικές αντιδράσεις, ιδιαίτερα από ενδύματα και υποδήματα από δέρμα που έχει κατεργαστεί με Cr (VI) (Costa, 1997).

1.4.4.2.Χρώμιο στο πόσιμο νερό

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

απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό, καθώς το Cr (III) δεν μπορεί να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη.

Τελείως πρόσφατα (Μάιος 2007) από το Εθνικό Ινστιτούτο Υγείας των ΗΠΑ (National Institute of Health, NIH) ανακοινώθηκε ότι κατόπιν αιτήματος μελών του κοινοβουλίου της Καλιφόρνιας και μετά από τις ανησυχίες που προκάλεσε η προβολή της κινηματογραφικής ταινίας "**Erin Brockovitch**", πραγματοποιήθηκαν πειράματα με ποντίκια στα οποία για δύο χρόνια δινόταν νερό με 14 έως 516 mg $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /L. Φυσικά οι συγκεντρώσεις αυτές είναι πολύ μεγάλες. Η μικρότερη αντιστοιχεί σε συγκέντρωση Cr (VI) περίπου δέκα φορές μεγαλύτερη από εκείνη του πλέον ρυπασμένου με Cr (VI) νερού της Καλιφόρνιας, που θα μπορούσε να πει ο άνθρωπος. Τα πειράματα έδειξαν γαστρεντερική απορρόφηση του Cr (VI) και την ανάπτυξη καλοηθών και κακοήθων όγκων σε σημεία και όργανα των πειραματόζων, όπου πολύ σπάνια εμφανίζονται όγκοι (NTP Studies Report, 2007).

«2. Υλικά και Μέθοδοι»

2.1. Προσρόφηση

2.1.1. Εισαγωγή

Η προσρόφηση αποτελεί μια από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα και τα εδάφη. Το βασικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού της προσρόφησης αλλά και κύριος λόγος του μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος που συγκεντρώνει, είναι το γεγονός ότι παρέχει την δυνατότητα απομάκρυνσης θρεπτικών συστατικών, μετάλλων και άλλων οργανικών ουσιών μέσω της συγκράτησης τους στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων, επομένως διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ρύπανση και απορρύπανση των εδαφών και υδατικών όγκων (Stumm, 1992).

Ο όρος προσρόφηση (adsorption), χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη συσσώρευση διαλυμένων ιόντων, ατόμων ή και μορίων στη διεπιφάνεια, συνήθως στερεού – υγρού και στερεού – αερίου, με αποτέλεσμα την κατανομή των μορίων μεταξύ στερεού και ρευστού (Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2009).

Για να αυξηθεί η συσσώρευση της διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας ροφητικού υλικού χρησιμοποιούνται πορώδη υλικά με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια (Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2009). Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσροφούμενο υλικό (adsorbate) και η επιφάνεια στην οποία γίνεται η συσσώρευση ονομάζεται προσροφητικό μέσο ή προσροφητής (adsorbent) (Λέκκας, 1996).

Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή είναι οι εξής (Λέκκας, 1996):

- ✓ **Φυσική προσρόφηση:** Η προσρόφηση αυτή οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις Van der Waals, όπου τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.
- ✓ **Χημική προσρόφηση:** Η προσρόφηση αυτού του τύπου οφείλεται σε διάφορες χημικές δυνάμεις, όπως δεσμούς υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις διπόλων. Η χημική αντίδραση συμβαίνει στην επιφάνεια και υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και των ατόμων της επιφανείας.
- ✓ **Ηλεκτροστατική προσρόφηση:** Στην περίπτωση που η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης έχουμε την ειδική περίπτωση των ιονταλλακτών όπου το

διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία.

Οι κυριότερες διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Παράμετροι φυσικής και χημικής προσρόφησης

Παράμετρος	Φυσική ρόφηση	Χημική ρόφηση
Θερμότητα ρόφησης (ΔΗ)	Χαμηλή, <2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης	Υψηλή, >2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης
Φύση της προσροφούμενης φάσης	Μονοστρωματική ή πολυστρωματική, μη διαχωρισμός των προσροφημένων συστατικών	Μόνο μονοστρωματική, μπορεί να περιλαμβάνει διαχωρισμό
Εύρος Θερμοκρασίας	Σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες	Πιθανή πραγματοποίηση σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών
Δυνάμεις Προσρόφησης	Μη μεταφορά ηλεκτρονίων, αν και μπορεί να δημιουργηθεί πόλωση της προσροφούμενης ουσίας	Μεταφορά ηλεκτρονίων που οδηγεί σε δημιουργία δεσμού ανάμεσα σε προσροφούμενη ουσία και επιφάνεια
Αντιστρεψιμότητα	Ταχεία, δεν απαιτεί ενεργοποίηση, αναστρέψιμη	Απαιτεί ενεργοποίηση, μπορεί να είναι βραδεία και μη αναστρέψιμη

Η σημαντικότερη παράμετρος για μεγάλη προσροφητική ικανότητα είναι η εσωτερική επιφάνεια στα πορώδη υλικά. Αύξηση συσσώρευσης διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας ροφητικού υλικού συνεπάγεται μεγάλη εσωτερική επιφάνεια (Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2009).

2.1.2.Βασικές αρχές προσρόφησης

2.1.2.1.Κινητική προσρόφησης

Η διαδικασία προσρόφησης ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:

- ✓ **Μεταφορά στη μάζα του υγρού:** Περιλαμβάνει την κίνηση του προσροφούμενου υλικού με διάχυση μέσω της κύριας μάζας του υγρού στο οριακό στρώμα του σταθεροποιημένου υγρού φιλμ που περιβάλλει τον προσροφητή.

- ✓ **Μεταφορά με διάχυση στο επιφανειακό στρώμα:** Περιλαμβάνει την κίνηση με διάχυση του προσροφούμενου υλικού μέσω του σταθεροποιημένου επιφανειακού στρώματος προς την είσοδο των πόρων του προσροφητή.
- ✓ **Μεταφορά μέσω των πόρων:** Περιλαμβάνει την μεταφορά του υλικού που θα προσροφηθεί μέσω των πόρων με ένα συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσω του υγρού των πόρων ή/και μέσω διάχυσης στην επιφάνεια του προσροφητή.
- ✓ **Ρόφηση στη στερεή επιφάνεια:** Περιλαμβάνει την σύνδεση του προσροφούμενου υλικού στον προσροφητή σε μία διαθέσιμη θέση προσρόφησης.

Το πιο αργό στάδιο αναφέρεται ως ρυθμιστικό βήμα. Γενικά αν η φυσική προσρόφηση είναι η κυρίαρχη μέθοδος προσρόφησης, ένα από τα βήματα που περιλαμβάνουν μεταφορά με διάχυση θα είναι αυτό που ρυθμίζει το βαθμό μεταφοράς, γιατί ο ρυθμός της φυσικής προσρόφησης είναι μικρός. Σε περιπτώσεις που η χημική προσρόφηση είναι η κύρια μέθοδος προσρόφησης, το βήμα της ρόφησης έχει παρατηρηθεί να είναι το ρυθμορυθμιστικό. Όταν ο ρυθμός προσρόφησης είναι ίσος με τον ρυθμό εκρόφησης έχει επιτευχθεί ισορροπία.

Η προσρόφηση μπορεί να γίνει στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων, στους μακροπόρους, στους μεσοπόρους, στους μικροπόρους και στους υπομικροπόρους (Metcalf and Eddy, 2003).

Μια χημική αντίδραση χαρακτηρίζεται σαν μονομοριακή, διμοριακή, τριμοριακή κ.λ.π. όταν μόνο ένα, δύο ή τρία μόρια, αντίστοιχα, λαμβάνουν ενεργό μέρος σ' αυτή. Οι μονομοριακές αντιδράσεις ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης, η ταχύτητα τους, είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση ενός μόνο αντιδρώντος συστατικού. Μια διμοριακή αντίδραση είναι απαραίτητως δευτέρας τάξεως, ενώ το αντίθετο δεν ισχύει. Αυτό σημαίνει ότι, συχνά, η τάξη μιας αντίδρασης απλώς περιγράφει τη μαθηματική εξίσωση του ρυθμού με τον οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση ή τον εκθέτη της εξισώσεως και δεν αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα του υπό μελέτη συστήματος. Ένας μεγάλος αριθμός μόνο- διμό- αλλά και τριμοριακών αντιδράσεων ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης. Δηλαδή η ταχύτητα τους δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση κανενός συστατικού της αντίδρασης. Ωστόσο, όταν αλλάξουν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση τότε η τάξη μιας αντίδρασης μπορεί να αλλάξει και αυτή.

Για την εύρεση του μηχανισμού οποιασδήποτε αντίδρασης δεν αρκεί μόνον ο καθορισμός της τάξεώς της. Συχνά απαιτούνται πολύπλευρες πληροφορίες που εξάγονται με διάφορες μεθόδους καθώς και μια επαρκή γνώση της χημικής συμπεριφοράς των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση ή προκύπτουν από αυτήν. Τότε μόνο μπορούν να

εξακριβωθούν τα ενδιάμεσα στάδια και οι στοιχειώδεις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για την εξαγωγή των κινητικών μοντέλων προσρόφησης (Ιωάννης, 1997).

2.1.3.Μοντέλα κινητικής

Η κινητική ανάλυση δεν επιτρέπει μόνο τον προσδιορισμό του ρυθμού της ρόφησης, αλλά από αυτήν είναι δυνατό να προκύψουν πληροφορίες, οι οποίες με την κατάλληλη ερμηνεία, επιτρέπουν τη διατύπωση λογικών υποθέσεων για τον πιθανό μηχανισμό που λαμβάνει χώρα και τα στάδια μέσω των οποίων σχηματίζονται τα τελικά προϊόντα. Σε ένα σύστημα είναι δυνατό να δρουν ταυτόχρονα περισσότερες από μία διεργασίες, κάτι που καθιστά τον προσδιορισμό του ολικού κινητικού μοντέλου περίπλοκο. Συνήθως γίνεται η παραδοχή ότι μία από τις διεργασίες κυριαρχεί σε σχέση με τις άλλες και αποτελεί το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό. Για τον προσδιορισμό του πιθανού μηχανισμού ρόφησης διάφορα μοντέλα έχουν προταθεί. Με σκοπό να βρεθεί η κατάλληλη μαθηματική έκφραση της εξαρτήσεως της πορείας του φαινομένου από το χρόνο, εξετάζεται η δυνατότητα προσαρμογής των κινητικών εξισώσεων στα πειραματικά δεδομένα του προσροφητικού συστήματος.

2.1.3.1.Εξίσωση ψευδό – πρώτης τάξης (Pseudo – first order)

Το ψευδό – πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο, προέρχεται από τον Lagergren (Aravindhnan et al., 2009; Ioannou and Simitzis, 2009; Lagergren, 1898) και δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

Όπου q_e και q_t είναι ποσότητες σε γραμμομόρια της προσροφημένης χρωστικής ανά γραμμάριο προσροφητικού στην ισορροπία και σε χρόνο t αντίστοιχα, και K_1 είναι το ποσοστό της σταθεράς ισορροπίας της ψευδό – πρώτης τάξης απορρόφησης (min^{-1}). Η κλίση της ευθείας του $\log(q_e - q_t)$ σε σχέση με τον χρόνο χρησιμοποιείται για να καθοριστεί το ποσοστό της σταθεράς ισορροπίας της ψευδό – πρώτης τάξης απορρόφησης, k_1 και το σημείο για την απορρόφηση στην ισορροπία, q_e .

2.1.3.2.Εξίσωση ψευδό – δεύτερης τάξης (Pseudo – second order)

Το ψευδό – δεύτερης τάξης κινητικό μοντέλο, μπορεί να εκφραστεί ως εξής (Hameed and Rahman, 2008):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

όπου k_2 ($\text{gg}^{-1} \text{min}^{-1}$) είναι τον ποσοστό της σταθεράς ισορροπίας της ψευδο- δευτέρης τάξης απορρόφησης. Η κλίση της ευθείας t/q_t σε σχέση με τον χρόνο, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της προσρόφησης στην ισορροπία, q_e και στην συνέχεια από το σημείο τομής μπορεί να υπολογιστεί το ποσοστό της σταθεράς k_2 ($\text{gg}^{-1} \text{min}^{-1}$) της ψευδο – δευτέρης τάξης απορρόφησης.

2.1.3.3.Εξίσωση Elovich

Η εξίσωση elovich δημιουργήθηκε από μια εργασία του Zeldowitsch (Zeldowitsch, 1954) και πρόσφατα χρησιμοποιήθηκε για την επιτυχή περιγραφή της προσρόφησης ρύπων από ανθρακούχα υδατικά διαλύματα και μη ανθρακούχα υλικά. Μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

όπου α ($\text{gg}^{-1} \text{min}^{-1}$) είναι ο αρχικός ρυθμός απορρόφησης και η παράμετρος β (gg^{-1}) έχει σχέση με την έκταση της καλυπτόμενης επιφάνειας, και της ενέργειας ενεργοποίησης για την χημειορρόφηση. Εάν η εξίσωση είναι έγκυρη, τότε η ευθεία γραμμή προκύπτει από την αποτύπωση του q_t σε σχέση με το $\ln t$. Η κλίση της ευθείας χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του $1/\beta$ και στην συνέχεια από το σημείο τομής μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα προσρόφησης $\ln(\alpha\beta)/\beta$.

2.1.3.4.Μοντέλο ενδο – σωματιδιακής διάχυσης (Intraparticle diffusion)

Η μεταφορά του προσροφητή από την υδατική φάση στην επιφάνεια των απορροφητικών σωματιδίων εμφανίζεται σε διάφορα στάδια. Η συνολική διαδικασία της προσρόφησης μπορεί να ελέγχεται είτε από ένα βήμα π.χ. film ή εξωτερική διάχυση, διάχυση πόρων, επιφανειακή διάχυση και προσρόφηση στην επιφάνεια των πόρων ή από συνδυασμό περισσότερων από ένα βήμα. Το ποσοστό της παραμέτρου της ενδο – σωματιδιακής διάχυσης μπορεί να οριστεί ως εξής (McKay et al., 1980; Allen et al., 1989):

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C$$

όπου q_t είναι η ποσότητα που προσροφήθηκε σε χρόνο t , C είναι το σημείο τομής και k_{id} ($\text{mg/gmin}^{0.5}$) είναι το ποσοστό της σταθεράς της ενδο – σωματιδιακής διάχυσης. Εάν η παλινδρόμηση (regression) του q_t σε σχέση με το $t^{0.5}$ είναι γραμμική και περνά διαμέσου της προέλευσης, τότε η ενδο – σωματιδιακή διάχυση είναι το μοναδικό ρυθμορυθμιστικό βήμα.

2.1.3.5.Τυπική απόκλιση

Η εφαρμογή των τεσσάρων κινητικών μοντέλων μπορεί περαιτέρω να επικυρωθεί από την κανονικοποιημένη τυπική απόκλιση, Δq (%) η οποία ορίζεται ως εξής (Rawajfih and Nsour, 2010):

$$\Delta q (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum [(q_{texp} - q_{tcalc}) / q_{texp}]^2}{N - 1}}$$

όπου N είναι ο αριθμός των δεδομένων, q_{texp} και q_{tcalc} είναι η πειραματική και η υπολογισμένη προσρόφηση αντίστοιχα. Η σταθερά συσχέτισης, r^2 , και η κανονικοποιημένη τυπική απόκλιση $\Delta q(\%)$ είναι οι κατάλληλες παράμετροι που δείχνουν το κινητικό μοντέλο που περιγράφει καλύτερα τα πειράματα της προσρόφησης. Όσο υψηλότερη είναι η τιμή του r^2 και όσο χαμηλότερη η τιμή το Δq (%) τόσο καλύτερο είναι το αποτέλεσμα.

2.1.4.Ιοντοεναλλαγή

2.1.4.1.Γενικά

Οι διεργασίες της ιοντοεναλλαγής είναι κατά βάση μεταθετικές χημικές αντιδράσεις μεταξύ ενός ηλεκτρολύτη διαλυμένου στη ρευστή φάση και ενός αδιάλυτου ηλεκτρολύτη (στερεά φάση) με τον οποίο το διάλυμα έρχεται σε επαφή (Allen and Ming, 1995). Οι μηχανισμοί αυτών των αντιδράσεων και οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται μοιάζουν με τις διεργασίες της ρόφησης, που για τις πιο πολλές εφαρμογές της χημικής μηχανικής η ιοντοεναλλαγή μπορεί απλά να θεωρηθεί ως ειδική περίπτωση της ρόφησης. Έτσι όλες οι τεχνικές που συνήθως χρησιμοποιούνται στην προσρόφηση χρησιμοποιούνται και στην ιοντοεναλλαγή, όπως ανάλογες εκφράσεις για την ισορροπία ή την κινητική των δράσεων.

Στην ιοντοεναλλαγή χρησιμοποιείται μια στερεά φάση η οποία περιέχει δεσμικές ομάδες (bound groups) που φέρουν ιοντικό φορτίο (- ή +) συνοδευόμενο από ανταλλάξιμα ιόντα αντίθετου φορτίου (Mumpton and Fishman, 1977). Η στερεά φάση μπορεί να είναι συνθετική ρητίνη ή φυσικό προϊόν όπως π.χ. ζεόλιθος. Έτσι, υπάρχει η δυνατότητα να ανταλλάξει τα ιόντα που περιέχει η στερεά φάση με κάποια διαφορετικά ιόντα που περιέχονται στην υγρή φάση. Συνεπώς η ιοντοεναλλαγή παρουσιάζει μια σημαντική διαφορά, αφού μπορεί να θεωρηθεί ως αμφίδρομη ιοντική αντίδραση π.χ.:



όπου ο δείκτης $(\text{s})_2$ σημαίνει πως το δισθενές Ca^{2+} καταλαμβάνει δύο θέσεις εναλλαγής.

Η ιοντοεναλλαγή δεν είναι μια διαδικασία μεταφοράς μιας ουσίας από τη μια φάση στην άλλη, όπως είναι η φυσική ρόφηση και αποκατάσταση κάποιας ισορροπίας, αλλά περιλαμβάνει εναλλαγή ιόντων και την αποκατάσταση μιας ιοντικής ισορροπίας. Έτσι υπάρχουν περιπτώσεις ιοντοεναλλαγής, όπου η αντίδραση είναι το ελέγχον στάδιο και χρειάζεται να γίνει μια πιο ειδική εξέταση του φαινομένου (Allen and Ming, 1995).

Η βασική διαφορά της ιοντοεναλλαγής με την συνήθη ρόφηση είναι ότι η πρώτη είναι μια διαδικασία στοιχειομετρική, δηλαδή το κάθε ιόν το οποίο απομακρύνεται από το διάλυμα αντικαθίσταται από ένα ισοδύναμο ποσό άλλου ιοντικού είδους του ίδιου φορτίου (Tsitsishvilli, 1988). Στη συνήθη ρόφηση, μια διαλυμένη ουσία (ηλεκτρολύτης ή μη) λαμβάνεται από το στερεό χωρίς να αντικαθίσταται από κάποιο άλλο είδος. Συνήθως στην ιοντοεναλλαγή, σαν φαινόμενο ανακατανομής ιόντων, πρωτεύοντα ρόλο παίζει η διάχυση και οι χημικοί παράγοντες είναι λιγότερο σημαντικοί από ότι μπορεί να είναι στη ρόφηση, όπου η διαλυμένη ουσία μπορεί να συγκρατείται από το στερεό με δυνάμεις οι οποίες δεν είναι πάντα καθαρά ηλεκτροστατικές: το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως φυσικό, αφού η θερμότητα που εκλύεται στα φαινόμενα ιοντοεναλλαγής είναι συνήθως μικρή (2 – 10 kcal/mol) (Tsitsishvilli, 1988).

2.1.4.2. Η Θεωρία της ιοντοεναλλαγής

Οι ιοντοεναλλάκτες αποτελούνται από ένα δίκτυο το οποίο διατηρείται με χημικούς δεσμούς ή ενέργεια πλέγματος. Αυτό το δίκτυο περιέχει ένα θετικό ή αρνητικό πλεονάζον φορτίο (surplus charge) το οποίο αντισταθμίζεται από ιόντα αντίθετου φορτίου τα οποία και καλούνται ιόντα αντιστάθμισης ή εναλλάξιμα ιόντα (counter ions). Αυτά είναι τελικά τα ιόντα που εναλλάσσονται. Η ρόφηση ενός ηλεκτρολύτη αυξάνει την περιεκτικότητα σε ιόντα αντιστάθμισης του ιοντοεναλλάκτη. Τα ροφημένα αυτά ιόντα εμφανίζονται στο περιβάλλον, όπου προϋπάρχουν τα ιόντα που αντισταθμίζουν το φορτίο του δικτύου του ιοντοεναλλάκτη και συνοδεύονται από ένα ισοδύναμο ποσό συνοδευτικών ιόντων αντίθετου φορτίου (co – ions) (Tsitsishvilli, 1988). Αυτά είναι κινούμενα ιόντα με φορτίο ίδιου πρόσημου με αυτό του δικτύου.

Ως χωρητικότητα ιοντοεναλλάκτη (capacity) ορίζεται το σύνολο των αντισταθμιστικών ιόντων σε γραμμοισοδύναμα (counter ion equivalents) που περιέχονται ανά μονάδα μάζας του ιοντοεναλλάκτη. Η χωρητικότητα θεωρείται σταθερή και ανεξάρτητη των πειραματικών συνθηκών. Μπορεί να αναφερθεί και ως μέγιστη χωρητικότητα. Ωστόσο, υπάρχουν διάφοροι ορισμοί για την έννοια της χωρητικότητας όπως π.χ. η ροφητική χωρητικότητα, που αναφέρεται στο ποσό της διαλυμένης ουσίας, που λαμβάνεται λόγω της ρόφησης (και όχι

λόγω ιοντοεναλλαγής), προς μια καθορισμένη ποσότητα ιοντοεναλλάκτη. Ως εκλεκτικότητα (selectivity) περιγράφεται η ικανότητα που παρουσιάζουν οι ιοντοεναλλάκτες στο να διαχωρίζουν και να ροφούν εκλεκτικά διάφορα ιόντα.

Σε αυτό το σημείο θα αναλυθεί επιγραμματικά το μοντέλο του φορτισμένου σπόγγου για τους ιοντοεναλλάκτες (charged sponge model) (Tsitsishvili, 1988). Σύμφωνα με αυτό το απλό μοντέλο, ένας ιοντοεναλλάκτης μπορεί να προσομοιωθεί με ένα σπόγγο με τα ιόντα να ρέουν μέσα στους πόρους του. Όταν ο σπόγγος βρεθεί μέσα σε ένα διάλυμα, τα ιόντα που περιέχει (counter ions) μπορούν να φύγουν από τους πόρους και να βγουν έξω από αυτούς. Ωστόσο, η ηλεκτρική ουδετερότητα πρέπει να διατηρηθεί, δηλαδή το πλεονάζον φορτίο του σπόγγου πρέπει να αντισταθμιστεί με στοιχειομετρικώς ισοδύναμο αριθμό ιόντων, τα οποία θα βρεθούν μέσα στους πόρους. Έτσι, ένα ιόν του σπόγγου μπορεί να “δραπετεύσει” από τον σπόγγο μόνον όταν την ίδια στιγμή ένα άλλο ιόν χάσει την ελευθερία του και τεθεί στην υπηρεσία του σπόγγου με σκοπό να χρησιμοποιηθεί μαζί με τα άλλα “φυλακισμένα” ιόντα στην αντιστάθμιση του φορτίου του δικτύου. Μέσα από αυτή τη διαδικασία και μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα αποκαθίσταται ισορροπία, μετά την οποία θα σταματήσει η καθαρή μεταφορά μάζας (ιόντων). Έπειτα, τόσο ο σπόγγος όσο και το περιβάλλον του διαλύματος θα περιέχουν συγκεκριμένη ποσότητα μίγματος ιόντων, που πριν υπήρχαν διαχωρισμένα στην μια ή στην άλλη φάση. Οι λόγοι των συγκεντρώσεων των ιόντων σε κάθε φάση δεν είναι αναγκαίο να είναι ίδιοι. Πάντως, πρέπει να σημειωθεί πως οι πόροι του σπόγγου καταλαμβάνονται όχι μόνον από τα ανταλλάξιμα ιόντα, αλλά και από μόρια του διαλύτη και από άλλα συστατικά του διαλύματος. Η εισχώρηση διαλύτη στους πόρους του σπόγγου οδηγεί στη διόγκωση του (swelling). Η εισχώρηση και κατακράτηση των διαλυμένων ουσιών από τη στερεά φάση καλείται συνήθως ρόφηση και είναι στην ουσία μια κατανομή των ιόντων μεταξύ των δύο ρευστών φάσεων: αυτής του κυρίως διαλύματος και αυτής του διαλύματος που βρίσκεται μέσα στους πόρους (Tsitsishvili, 1988).

Το απλό μοντέλο που έχει περιγραφεί εξηγεί τις πιο σημαντικές ιδιότητες των ιοντοεναλλακτών και άρα και το ίδιο το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής. Δείχνει γιατί η ιοντοεναλλαγή είναι μια στοιχειομετρική διεργασία και γιατί η χωρητικότητα δεν εξαρτάται από τη φύση των ιόντων. Ο φυσικός λόγος των δύο αυτών γεγονότων είναι η απαίτηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας. Επιπροσθέτως, το μοντέλο δείχνει ότι η ιοντοεναλλαγή είναι μια στατιστική ανακατανομή των ιόντων μεταξύ του ρευστού των πόρων και του εξωτερικού διαλύματος, μια διαδικασία στην οποία παίρνει μέρος το δίκτυο του σπόγγου, αφού δημιουργεί το ηλεκτροστατικό πεδίο.

Το μοντέλο, επίσης, περιγράφει σωστά την κινητική του φαινομένου. Η ιοντοεναλλαγή είναι μια διαδικασία διάχυσης. Ο ρυθμός της εξαρτάται από τις κινητικότητες των ιόντων που παίρνουν μέρος στην εναλλαγή. Έτσι η κινητική της ιοντοεναλλαγής διαχωρίζεται από την κινητική των χημικών αντιδράσεων, με την κλασική τουλάχιστον έννοια. Ο ιοντοεναλλάκτης προτιμά το ιόν με:

- ✓ Το μεγαλύτερο σθένος
- ✓ Το μικρότερο όγκο
- ✓ Τη μεγαλύτερη δυνατότητα πολώσεως (polarizability)

και το ιόν το οποίο αλληλεπιδρά ισχυρότερα είτε με τη δραστική ομάδα (fixed ionic groups) του ιοντοεναλλάκτη είτε με τη μήτρα (matrix) του ιοντοεναλλάκτη (Tsitsishvilli, 1988). Κατά κανόνα, η εκλεκτικότητα (selectivity) ενός ιοντοεναλλάκτη βελτιώνεται με την αύξηση του βαθμού διασταύρωσης στη μήτρα (degree of crosslinking) ή με τη μείωση της συγκέντρωσης του διαλύματος και της θερμοκρασίας. Αυτή η εξάρτηση της εκλεκτικότητας από τη θερμοκρασία παρουσιάζει εξαιρέσεις, όπως γίνεται στην περίπτωση των δισθενών ιόντων, όπου η εκλεκτικότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (Tsitsishvilli, 1988).

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί πως ένας ιοντοεναλλάκτης μπορεί να ροφήσει διαλυμένες ουσίες από διάλυμα με το οποίο είναι σε επαφή: η συμπεριφορά κατά τη ρόφηση των ασθενών ηλεκτρολυτών μοιάζει με αυτή των μη ηλεκτρολυτών. Ωστόσο, οι ισχυροί ηλεκτρολύτες έρχονται αντιμέτωποι με ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο δημιουργείται κατά τη διαδικασία της ρόφησης. Η ισορροπία που λαμβάνει χώρα είναι αποτέλεσμα της αντιστάθμισης της διάχυσης των ιόντων (που ως σκοπό έχει την εξαφάνιση των διαφορών συγκέντρωσης) και του ηλεκτρικού πεδίου που υπάρχει λόγω της μεταφοράς φορτίου μαζί με τη μάζα: έστω ένας κατιοντικός ιοντοεναλλάκτης μορφής $R - A$ που βυθίζεται μέσα σε αραιό διάλυμα ισχυρού ηλεκτρολύτη ίδιου κατιόντος A . Είναι φανερό πως υπάρχουν διαφορές συγκεντρώσεων στις δύο φάσεις, αφού η συγκέντρωση των κατιόντων είναι μεγαλύτερη στη φάση του ιοντοεναλλάκτη και η συγκέντρωση των ανιόντων μεγαλύτερη στη φάση του διαλύματος. Εάν δεν ήταν φορτισμένα τα ιόντα, αυτή η διαφορά συγκέντρωσης θα μηδενιζόταν με μεταφορά μάζας (διάχυση). Ωστόσο, μια τέτοια διαδικασία θα διατάρασσε την ηλεκτρική ουδετερότητα, αφού στην πραγματικότητα η μάζα μεταφέρει και φορτίο. Τα ανιόντα που μεταφέρονται στη φάση του ιοντοεναλλάκτη και τα κατιόντα που μεταφέρονται στη φάση του διαλύματος (με απώτερο σκοπό το μηδενισμό των διαφορών συγκέντρωσης) δημιουργούν ένα ηλεκτρικό πεδίο: τα πρώτα ιόντα, τα οποία λόγω της διάχυσης

μεταφέρονται, δημιουργούν μια διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο φάσεων. Το δυναμικό αυτό του ηλεκτρικού πεδίου ονομάζεται “Donnan potential” και ο ηλεκτρολύτης στην ουσία, τουλάχιστον μερικώς, αποκλείεται λόγω αυτού του δυναμικού από τη φάση του ιοντοεναλλάκτη (Donnan Exclusion) (Tsitsishvili, 1988). Το δυναμικό Donnan εμφανίζεται και στο φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής: αντισταθμίζει την τάση των εναλλάξιμων ιόντων να διαχυθούν προς το διάλυμα έλκοντας τα προς το εσωτερικό του ιοντοεναλλάκτη. Η ένταση της δύναμης με την οποία το δυναμικό Donnan επιδρά στα ιόντα που εναλλάσσονται είναι ανάλογη με το φορτίο τους. Έτσι, το ιόν με το μεγαλύτερο φορτίο προτιμάται από τον ιοντοεναλλάκτη.

2.1.4.3.Ιοντοεναλλακτική ικανότητα (χωρητικότητα)

Το θέμα της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των ορυκτών (χωρητικότητα) αναλύεται σε ξεχωριστή παράγραφο λόγω της πολυπλοκότητας που εμφανίζει τόσο η έννοια, όσο και ο πειραματικός προσδιορισμός της.

Η πιο σημαντική ιδιότητα των ζεόλιθων, όσον αφορά την ιοντοεναλλαγή, είναι η ικανότητα τους να ροφούν και να συγκρατούν στη δομή τους τα κατιόντα, τα οποία είναι αναγκαίο να απομακρυνθούν από κάποιο διάλυμα. Οι ιοντοεναλλάκτες χαρακτηρίζονται από ποσοτικής άποψης χρησιμοποιώντας την έννοια της χωρητικότητας, η οποία τυπικά ορίζεται ως ο αριθμός των ιοντογενών κέντρων (ionogenic groups) σε γραμμοϊσοδύναμα, τα οποία περιέχονται σε συγκεκριμένη ποσότητα υλικού. Η θεωρητική χωρητικότητα, όπως μόλις ορίστηκε, είναι μια σταθερά η οποία χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό των ζεόλιθων. Ωστόσο, αυτές οι θέσεις ιοντοεναλλαγής (ιοντογενή κέντρα) δεν είναι όλες προσπελάσιμες κατά τη διαδικασία της ιοντοεναλλαγής. Οι ζεόλιθοι, για παράδειγμα αποκλείουν κάποια ιόντα, τα οποία είναι πολύ μεγάλα για να εισέλθουν μέσα στο αργιλοπυριτικό πλέγμα (Konta, 1995). Επίσης, κάποιες από τις θέσεις εναλλαγής, οι οποίες συνήθως υπολογίζονται με χημική ανάλυση του υλικού, μπορεί να είναι συστατικά ξένων ενώσεων, όπως διάφορα άλατα, και άρα κακώς προσμετρώνται ως ιοντοεναλλάξιμα ιόντα, ενώ υπάρχουν και περιπτώσεις, όπου κάποιες θέσεις εναλλαγής βρίσκονται σε θέσεις δυσπρόσιτες για τα ιόντα, φαινόμενο το οποίο έχει παρατηρηθεί συχνά στην περίπτωση των ζεόλιθων (Leonard, 1979).

Από πρακτική άποψη, είναι πιο σημαντικό να προσδιοριστεί ο αριθμός αυτών των ιόντων, που μπορούν να ροφηθούν ή να εναλλαχθούν, παρά η θεωρητική χωρητικότητα. Η φαινόμενη ή ενεργή ιοντοεναλλακτική ικανότητα (χωρητικότητα), η οποία μετράται με ιοντοεναλλακτικές μεθόδους, εκφράζεται ως η ποσότητα των εναλλάξιμων ιόντων του υλικού

ανά συγκεκριμένη ποσότητα αυτού και εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες (Loizidou, 1982).

Για την περίπτωση των ζεόλιθων, ένας από τους συνήθεις τρόπους μέτρησης της ολικής ή θεωρητικής χωρητικότητας, όπως προαναφέρθηκε, είναι η χημική ανάλυση του υλικού και ισοδυναμεί με το άθροισμα των γραμμοϊσοδυνάμων των κατιόντων Na, Ca, K και Mg ανά γραμμάριο υλικού (Leonard, 1979; Quanchang et al., 1985).

Εκτός από τις πιο πάνω έννοιες, χρήσιμες θεωρούνται και οι πιο κάτω:

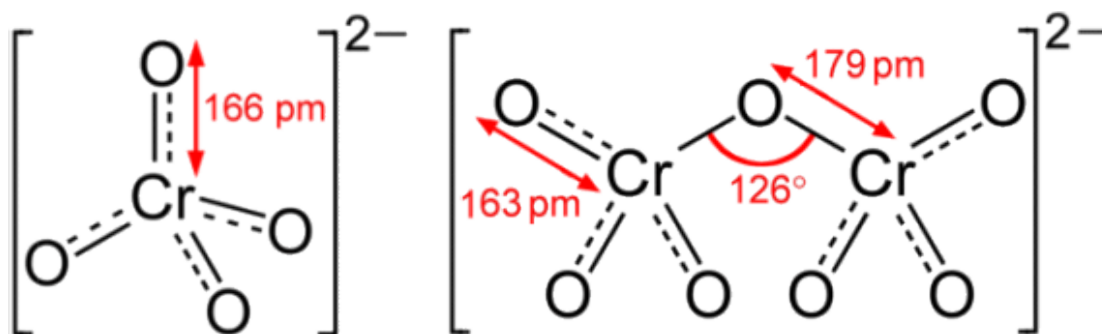
- ✓ Το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής για το κάθε μέταλλο, το οποίο όπως αποδεικνύεται πειραματικά δεν συμπίπτει για όλα τα μέταλλα, αλλά είναι αποτέλεσμα της δομής του μετάλλου σε συνδυασμό με την ιδιαίτερη δομή του ιοντοεναλλάκτη. Υπολογίζεται με διαδοχικές ισορροπήσεις έως την πλήρη εναλλαγή (κορεσμό) του υλικού στο μέταλλο που εξετάζεται και υπό τις συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωσης που ενδιαφέρουν
- ✓ Το μέγιστο επίπεδο σε ομοιοντική μορφή, το οποίο ισοδυναμεί με τα περιεχόμενα γραμμοϊσοδύναμα Na ανά γραμμάριο υλικού, όπως αυτά προκύπτουν από χημική ανάλυση του υλικού, αφού πρώτα αυτό υποχρεωθεί σε εκτενή εναλλαγή με ιόντα Na, υπό έντονες συνθήκες, ώστε να αντικατασταθούν όλα τα ιόντα της στερεάς φάσης

Εν γένει τα παραπάνω μεγέθη, όπως θα αποδειχθεί και πειραματικά, δε συμπίπτουν. Το κάθε ένα από αυτά όμως δίνει διαφορετικές πληροφορίες και έχει ιδιαίτερη χρήση κατά την επεξεργασία μοντέλων και πειραμάτων:

- ✓ Η μέγιστη θεωρητική χωρητικότητα (TEC) είναι χρήσιμη για μια πρώτη σύγκριση μεταξύ διαφορετικών υλικών και σε θεωρητικές προσεγγίσεις
- ✓ Η ενεργή χωρητικότητα (EEC) είναι χρήσιμη για πειραματική σύγκριση, τόσο μεταξύ υλικών όσο και μεταξύ προκατεργασιών ή διαφορετικών μετάλλων
- ✓ Το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής (MEL) είναι χρήσιμο για σύγκριση μεταξύ διαφορετικών μετάλλων, για την ανάλυση των ισόθερμων ιοντοεναλλαγής και τη λειτουργία σε κλίνη
- ✓ Το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής ομοιοντικής μορφής (MEL_o) είναι χρήσιμο για την ανάλυση των μοντέλων κινητικής, αφού δίνει το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής, το οποίο

μπορεί να φτάσει το υλικό υπό έντονες συνθήκες (υψηλές συγκεντρώσεις και θερμοκρασία) (Gottardi and Galli, 1985).

2.2.Εξασθενές χρώμιο Cr (VI)



Σχήμα 2: Ενώσεις εξασθενούς χρωμίου Cr (VI): Χρωμικό ανιόν (CrO_4^{2-}) και διχρωμικό ανιόν ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Εμφάνιση: Το χρωμικά άλατα είναι κρυσταλλικά στερεά με κίτρινο (π.χ. K_2CrO_4) έως βαθύ ερυθρό χρώμα (π.χ. Ag_2CrO_4). Τα διχρωμικά άλατα έχουν κατά κανόνα πορτοκαλί χρώμα. Διαφορετικό χρώμα μπορεί να έχουν χρωμικά και διχρωμικά άλατα εγχρώμων κατιόντων.

Διαλυτότητα: Τα χρωμικά άλατα των μετάλλων είναι δυσδιάλυτα στο νερό με εξαίρεση τα χρωμικά άλατα των αλκαλίων, του αμμωνίου, όπως επίσης και του μαγνησίου και ασβεστίου.

Σταθερότητα: Σε υψηλές θερμοκρασίες διασπώνται με έκλυση οξυγόνου προς οξείδια των μετάλλων και Cr_2O_3 .

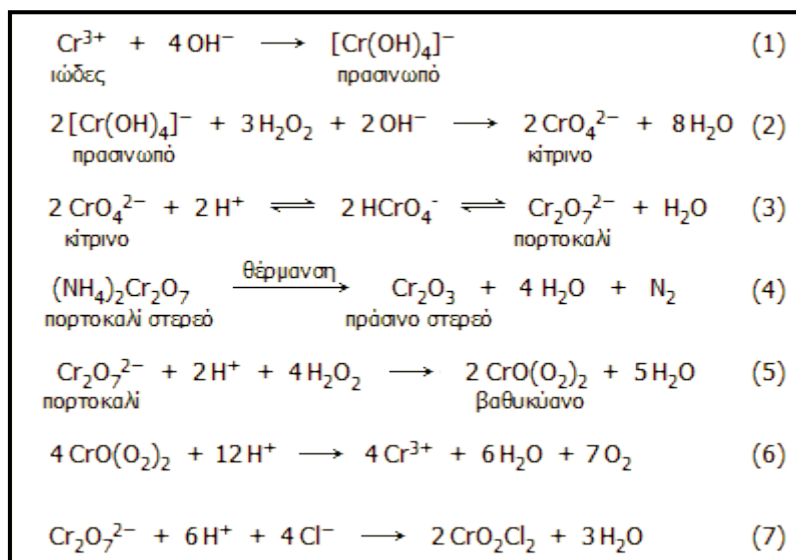
Επικινδυνότητα: Οι ενώσεις του Cr(VI) χαρακτηρίζονται ως:

- ✓ Ισχυρά τοξικές (Highly toxic)
- ✓ Καρκινογόνες (Carc. Cat. 1)
- ✓ Μεταλλαξιγόνες (Muta. Cat. 2)
- ✓ Βλαπτικές ως προς την αναπαραγωγή (Repr. Cat. 2)
- ✓ Οξειδωτικές και ως επικίνδυνες για το περιβάλλον

Ίσως δεν υπάρχει χημικό στοιχείο στο οποίο ταιριάζει τόσο επάξια αυτό το όνομα. Τα χρώματα των ενώσεων του χρωμίου και των διαλυμάτων τους ουσιαστικά καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα: από το ιώδες (άλατα του Cr (III)) έως το βαθύ κόκκινο (ορισμένες ενώσεις του Cr (VI)). Είναι γνωστές ενώσεις του χρωμίου με αριθμούς οξείδωσης από -1 έως +6, ωστόσο οι πιο συνήθεις είναι οι ενώσεις του δισθενούς χρωμίου Cr (II) (ισχυρό αναγωγικό, ασταθές παρουσία οξυγόνου), του τρισθενούς χρωμίου Cr (III) (οι πλέον σταθερές ενώσεις του

χρωμίου) και του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) (χρωμικά και διχρωμικά άλατα: σταθερές ενώσεις αλλά και σχετικώς ισχυρά οξειδωτικά). Το χρώμιο βρίσκεται στη φύση κυρίως ως τρισθενές, με κυριότερο ορυκτό τον χρωμίτη $\text{Fe(Mg)Cr}_2\text{O}_4$, που αποτελεί το βασικό μετάλλευμα χρωμίου. Υπάρχουν και ορισμένα σπάνια ορυκτά όπου το χρώμιο είναι εξασθενές από τα οποία το γνωστότερο είναι ο κροκοϊτης, με χημικό τύπο PbCrO_4 (χρωμικός μόλυβδος).

Πίνακας 2: Αντιδράσεις χρωμίου



Τα άλατα του σχετικά ισχυρού χρωμικού οξέος του H_2CrO_4 ($\text{pK}_1=1,0$, $\text{pK}_2=6,5$), παρασκευάζονται εύκολα με οξείδωση του Cr (III) με ήπια οξειδωτικά μέσα σε αλκαλικό περιβάλλον. Έτσι π.χ. σε αλκαλικά διαλύματα το Cr (III) παρέχει διαλυτά υδροξυσύμπλοκα, τα οποία στη συνέχεια οξειδώνονται προς χρωμικά άλατα με υπεροξείδιο του υδρογόνου (αντιδράσεις 1 και 2). Βιομηχανικά τα χρωμικά άλατα παρασκευάζονται με σύντηξη χρωμίτη με Na_2O_2 (υπεροξείδιο του νατρίου).



Σχήμα 3: Μεταλλικό χρώμιο

Τα κίτρινα χρωμικά ιόντα με οξύνιση μετατρέπονται αντιστρεπτά σε πορτοκαλόχρωμα διχρωμικά ιόντα (αντίδραση 3). Η ισορροπία χρωμικών - διχρωμικών είναι μια από τις πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις του Cr (VI).

Το Cr (VI), ως διχρωμικό ιόν, είναι σχετικώς ισχυρό οξειδωτικό σε όξινα διαλύματα και παρέχει αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με ανόργανες αναγωγικές ουσίες όπως π.χ. Fe (II), SO₂, όπως και με οργανικές ενώσεις (π.χ. οξείδωση της αιθανόλης προς ακεταλδεΐδη) κατά τις οποίες το Cr (VI) ανάγεται προς Cr (III). Εντυπωσιακή είναι η αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής του διχρωμικού αμμωνίου (αντίδραση 4), που χρησιμοποιείται συχνά σε επιδείξεις χημικών πειραμάτων και είναι γνωστή ως χημικό ηφαίστειο (chemical volcano).

Τελείως χαρακτηριστική είναι η αντίδραση των διχρωμικών ιόντων με υπεροξείδιο του υδρογόνου σε όξινο διάλυμα. Κατά την αντίδραση αυτή παράγεται μια έντονα κυανή υπεροξειδική ένωση του χρωμίου με πιθανό τύπο CrO(O₂)₂ (αντίδραση 5). Το CrO(O₂)₂ διασπάται ταχύτατα σε υδατικά διαλύματα (αντίδραση 6), αλλά μπορεί να εκχυλισθεί με οξυγονούχους οργανικούς διαλύτες όπου είναι σταθερότερη. Η αντίδραση σχηματισμού CrO(O₂)₂ χρησιμοποιείται για την ποιοτική ανίχνευση τόσο των διχρωμικών ιόντων, όσο και του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε πολύ αραιά υδατικά διαλύματα.

Άλλη ένωση του Cr (VI) είναι το τριοξείδιο του χρωμίου (ανυδρίτης του χρωμικού οξέος, CrO₃) το οποίο διαλύεται εύκολα στο νερό παρέχοντας χρωμικό οξύ. Το CrO₃ είναι εξαιρετικά ισχυρή οξειδωτική ένωση και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη χρήση της γιατί σε επαφή με οργανικά υλικά προκαλεί ανάφλεξή τους.

Ενδιαφέρουσα ένωση του Cr (VI) είναι το χλωριούχο χρωμύλιο (CrO₂Cl₂) λόγω της πτητικότητάς του. Είναι ένα έντονα κόκκινο υγρό με σημείο βρασμού 117°C, πυκνότητα 1,91 g/mL και σε εμφάνιση θυμίζει το υγρό βρώμιο. Αντιδρά έντονα με το νερό παρέχοντας

χρωμικό οξύ και αέριο HCl. Παρασκευάζεται με απ' ευθείας επίδραση πυκνού θειικού οξέος σε στερεό μίγμα NaCl και K₂Cr₂O₇ (αντίδραση 7). Η αντίδραση αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση χλωριούχων αλάτων σε στερεή κατάσταση (από τους παραγόμενους κόκκινους ατμούς), ωστόσο απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή λόγω της πιθανότητας εισπνοής των ατμών του χλωριούχου χρωμυλίου, γεγονός το οποίο συνεπάγεται την απ' ευθείας μεταφορά του τοξικότατου Cr (VI) στους πνεύμονες, που αποτελεί και τον πιο επικίνδυνο για την υγεία τρόπο εισόδου Cr (VI) στον οργανισμό.

2.3.Υπέρυθρη Φασματοσκοπία – Μετασχηματισμού Fourier FTIR

Η ανάλυση Fourier είναι μια διεργασία κατά την οποία κάθε καμπύλη διαιρείται σε ένα άθροισμα σειρών ημιτόνων και συνημίτονων, οι οποίες καλούνται σειρές Fourier. Η τεχνική FTIR χρησιμοποιείται κατά κόρον ως μέθοδος χαρακτηρισμού και ταυτοποίησης φυλλόμορφων ορυκτών (Özcan and Özcan, 2004; Hajjaji and Arfaoui, 2009). Η φασματοσκοπία υπέρυθρου παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη δομή, τη σύνθεση και τις δομικές μεταβολές που προκαλούνται στο ορυκτό από τις διάφορες διεργασίες τροποποίησης. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον προσδιορισμό των διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων που αποτελούν μέρος του μορίου καθώς όλες οι ομάδες (δεσμοί) απορροφούν ακτινοβολία συγκεκριμένης συχνότητας. Μετατόπιση μάλιστα αυτών των κορυφών από τη συνήθη θέση τους μπορεί να προσφέρει επιπλέον σημαντικές πληροφορίες για τον προς μελέτη δονούμενο δεσμό (Δήμος, 2009).

Ένα φάσμα IR καταγράφεται όχι σε μονάδες συχνότητας (επειδή οι συχνότητες είναι πολύ μεγάλες), αλλά σε κυματαριθμούς, οι οποίοι είναι ανάλογοι προς τη συχνότητα. Για να βρούμε τον κυματαριθμό διαιρούμε την συχνότητα με την ταχύτητα του φωτός, εκφρασμένη σε εκατοστόμετρα ανά δευτερόλεπτο. Οι κυματαριθμοί εμφανίζονται κατά μήκος του οριζόντιου άξονα. Όταν ένα μόριο απορροφά ακτινοβολία μιας δεδομένης συχνότητας ή κυματαριθμού, αυτό φαίνεται στο φάσμα ως μια ανάποδη κορυφή στον δεδομένο κυματαριθμό. Ορισμένα δομικά χαρακτηριστικά των μορίων εμφανίζονται ως κορυφές απορρόφησης σε συγκεκριμένες περιοχές του φάσματος υπέρυθρου. Το φάσμα IR, χωρίς να αποκαλύπτει τη συνολική δομή μιας ένωσης, παρέχει σημαντικές ενδείξεις για αυτήν (Δήμος, 2009; Γεωργαντάς, 2006).

2.4.Υλικά προσρόφησης

2.4.1.Γκαιτίτης

Ο γκαιτίτης παρασκευάστηκε με την μέθοδο Schwertmann και Cornell (2000) και τα συστήματα παρασκευάστηκαν ως εξής.

Για την παρασκευή του γκαιτίτη αρχικά παρασκευάστηκαν τα παρακάτω διαλύματα:

- ✓ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1M) (α), το οποίο παρασκευάζεται διαλύοντας ένυδρο νιτρικό σίδηρο σε δισαπασταγμένο νερό.
- ✓ KOH (5M) (β)

Από το διάλυμα (α) λαμβάνονται 50ml και τοποθετούνται σε φιάλη από πολυαιθυλένιο χωρητικότητας 1 λίτρου και στη συνέχεια προστίθενται γρήγορα 90ml από το διάλυμα (β). Αμέσως εμφανίζεται κεραμέρυθρο ίζημα. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπασταγμένο νερό, μέχρι την συμπλήρωση του 1 λίτρου και αφήνεται στους 70 °C για 60 ώρες. Κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου, το καστανέρυθρο ίζημα του σιδηρο – υδρίτη μετατρέπεται σε ένα συμπαγές ωχροκίτρινο ίζημα οξειδίου του σιδήρου. Στη συνέχεια, το ίζημα αυτό διηθείται και στη συνέχεια ξεπλένεται με δισαπασταγμένο νερό, μέχρις ότου το νερό που διηθείται να είναι εντελώς καθαρό. Το στερεό που προκύπτει από τη διήθηση αφήνεται να στεγνώσει και στη συνέχεια ομογενοποιείται με την χρήση γουδιού. Το τελικό προϊόν είναι ένα ωχροκίτρινο λεπτόκοκκο υλικό.

2.4.2.Σύστημα I (μείγμα γκαιτίτη – ζεόλιθου (G – Z I))

Για την παρασκευή του μείγματος, αρχικά προστίθεται σε φιάλη 1 λίτρου 50ml $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1M και 90ml KOH 5M και συμπληρώνουμε με δισαπασταγμένο νερό, μέχρι τη συμπλήρωση 1 λίτρου. Το μείγμα αφήνεται στους 70 °C για 92 ώρες. Στη συνέχεια, αφαιρούνται 100ml από την κάθε φιάλη και προστίθενται 20 g ζεόλιθου. Το μείγμα αφήνεται για άλλες 100 ώρες στην ίδια θερμοκρασία και στη συνέχεια διηθείται. Το διήθημα ξεπλένεται καλά και στη συνέχεια αφήνεται στο πυριαντήριο για άλλες 2 μέρες στους 40 °C. Το διήθημα που προκύπτει είναι χρώματος κίτρινου.

2.4.3.Σύστημα I (μείγμα γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου (G – MZ I))

Για την παρασκευή του μείγματος, αρχικά προστίθεται σε φιάλη 1 λίτρου 50ml $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1M και 90ml KOH 5M και συμπληρώνουμε με δισαπασταγμένο νερό, μέχρι τη συμπλήρωση 1 λίτρου. Το μείγμα αφήνεται στους 70 °C για 92 ώρες. Στη συνέχεια, αφαιρούνται 100ml από την κάθε φιάλη και προστίθενται, 20 g τροποποιημένου ζεόλιθου. Το μείγμα αφήνεται για άλλες 100 ώρες στην ίδια θερμοκρασία και στη συνέχεια διηθείται. Το διήθημα

ξεπλένεται καλά και στη συνέχεια αφήνεται στο πυριαντήριο για άλλες 2 μέρες στους 40 °C. Το διήθημα που προκύπτει είναι χρώματος κίτρινου.

2.4.4.Σύστημα Ι (μείγμα γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα (G – MZ – C I))

Για την παρασκευή του μείγματος, αρχικά προστίθεται σε φιάλη 1 λίτρου 50ml $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1M και 90ml KOH 5M και συμπληρώνουμε με δισαπεσταγμένο νερό, μέχρι τη συμπλήρωση 1 λίτρου. Το μείγμα αφήνεται στους 70 °C για 92 ώρες. Στη συνέχεια, αφαιρούνται 100ml από την κάθε φιάλη και προστίθενται 10 g τροποποιημένου ζεόλιθου + 10 g ενεργού άνθρακα. Το μείγμα αφήνεται για άλλες 100 ώρες στην ίδια θερμοκρασία και στη συνέχεια διηθείται. Το διήθημα ξεπλένεται καλά και στη συνέχεια αφήνεται στο πυριαντήριο για άλλες 2 μέρες στους 40 °C. Το διήθημα που προκύπτει είναι χρώματος κίτρινου.

2.4.5.Σύστημα II (εν τω γεννάσθε γκαιτίτη – ζεόλιθου (G – Z II))

Για την παρασκευή του συστήματος (εν τω γεννάσθε) αρχικά ζυγίστηκαν 20 g ζεόλιθου, τα οποία τοποθετήθηκαν σε φιάλη 1 λίτρου μαζί με 50ml $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1M και 80ml KOH 5M. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι την συμπλήρωση όγκου ενός λίτρου. Το σύστημα αφήνεται στους 70 °C για 300 ώρες. Μετά το πέρας του καθορισμένου χρονικού διαστήματος, το διάλυμα διηθείται και ξεπλένεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι τελικής διαύγειας του διηθούμενου νερού. Τέλος, το διήθημα αφήνεται να στεγνώσει για 3 ημέρες στους 40 °C και στη συνέχεια παραλαμβάνεται το στερεό δείγμα. Το σύστημα έχει χρώμα καστανέρυθρο.

2.4.6.Σύστημα II (εν τω γεννάσθε γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου (G – MZ II))

Για την παρασκευή του συστήματος (εν τω γεννάσθε) αρχικά ζυγίστηκαν 20 g τροποποιημένου ζεόλιθου, τα οποία τοποθετήθηκαν σε φιάλη 1 λίτρου μαζί με 50ml $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1M και 80ml KOH 5M. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι την συμπλήρωση όγκου ενός λίτρου. Το σύστημα αφήνεται στους 70 °C για 300 ώρες. Μετά το πέρας του καθορισμένου χρονικού διαστήματος, το διάλυμα διηθείται και ξεπλένεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι τελικής διαύγειας του διηθούμενου νερού. Τέλος, το διήθημα αφήνεται να στεγνώσει για 3 ημέρες στους 40 °C και στη συνέχεια παραλαμβάνεται το στερεό δείγμα. Το σύστημα έχει χρώμα καστανέρυθρο.

2.4.7.Σύστημα II (εν τω γεννάσθε γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα (G – MZ – C II))

Για την παρασκευή του συστήματος (εν τω γεννάσθε) αρχικά ζυγίστηκαν 10 g τροποποιημένου ζεόλιθου + 10 g ενεργού άνθρακα, τα οποία τοποθετήθηκαν σε φιάλη 1 λίτρου μαζί με 50ml $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1M και 80ml KOH 5M. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι την συμπλήρωση όγκου ενός λίτρου. Το σύστημα αφήνεται στους 70 °C για 300 ώρες. Μετά το πέρας του καθορισμένου χρονικού διαστήματος, το διάλυμα διηθείται και ξεπλένεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι τελικής διαύγειας του διηθούμενου νερού. Τέλος, το διήθημα αφήνεται να στεγνώσει για 3 ημέρες στους 40 °C και στη συνέχεια παραλαμβάνεται το στερεό δείγμα. Το σύστημα έχει χρώμα καστανέρυθρο.

2.4.8.Τροποποιημένος ζεόλιθος HDTMA – Br

Για την τροποποίηση του εξωτερικού φορτίου του ζεόλιθου χρησιμοποιήθηκε άλας Br τεταρτοταγούς αμίνης HDTMA (δεκαέξυλο – τριμεθύλ – αμίνη, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+$) της οποίας το θετικό φορτισμένο άκρο συνδέεται με 16 άτομα C σχηματίζοντας μια μακριά ανθρακική αλυσίδα. Έχει αποδειχθεί πως όσο πιο μακριά είναι η ανθρακική αλυσίδα τόσο πιο σταθερά συγκρατείται η τεταρτοταγής αμίνη στην επιφάνεια του ζεόλιθου. Συγκεκριμένα, όταν το οργανικό μόριο έλθει σε επαφή με το ζεόλιθο, σε ποσότητα ισοδύναμη με την εξωτερική εναλλακτική ικανότητα κατιόντων (E.C.E.C.) του, τα κατιόντα της εξωτερικής επιφάνειας του ζεόλιθου ανταλλάσσονται με το υδρόφιλο θετικά φορτισμένο άκρο του, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μονομοριακού στρώματος οργανικών μορίων στην επιφάνεια του ζεόλιθου και το φορτίο του ζεόλιθου από αρνητικό μετατρέπεται σε ουδέτερο.

Το φορτίο της εξωτερικής επιφάνειας του ζεόλιθου τροποποιήθηκε χρησιμοποιώντας την μέθοδο Bowman (Bowman et al., 2000). Συγκεκριμένα ο ζεόλιθος τροποποιήθηκε χρησιμοποιώντας διάλυμα hexadecyltrimethylammonium – bromide (HDTMA – Br) συγκέντρωσης 0,05 N, σε αναλογία 1/8 w/v.

2.5.Πειραματική διαδικασία

2.5.1.Εισαγωγικά

Αρχικά για την διεξαγωγή των πειραμάτων παρασκευάστηκε διάλυμα εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) από $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ σε έξι συγκεντρώσεις των 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 40 ppm, 50 ppm και 100 ppm. Στην συνέχεια παρασκευάστηκε ο γκαιτίτης, τα μείγματα και τα συστήματα, με την διαδικασία παρασκευής που παρουσιάστηκε παραπάνω. Κατόπιν αφού

μελετήθηκε η προσρόφηση του Cr (VI) από τα προσροφητικά υλικά, προχωρήσαμε στην μελέτη της κινητική και θερμοδυναμικής ανάλυσης της προσρόφησης.

2.5.2. Πειραματική μεθοδολογία

Στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκε η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) από διαφορετικά προσροφητικά υλικά. Τα υλικά αυτά ήταν ο γκαιτίτης, ο κλινοπτιλόλιθος, το μείγμα γκαιτίτη – ζεόλιθου (G – Z I), το μείγμα γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου (G – MZ I), το μείγμα γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα (G – MZ – C I), το σύστημα γκαιτίτη – ζεόλιθου (G – Z II), το σύστημα γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου (G – MZ II) και το σύστημα γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα (G – MZ – C II), υλικά τα οποία έχουν ευρεία χρήση σε βιομηχανικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές.

2.5.2.1. Χρωματομετρική μέθοδος προσδιορισμού Cr (VI)

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διφαινυλοκαρβαζίδιο, αιθανόλη και φωσφορικό οξύ. Σε ογκομετρική φιάλη των 100ml, προστέθηκαν 0,1 g διφαινυλοκαρβαζίδιο, 25 ml αιθανόλη και 30 ml φωσφορικό οξύ, κατόπιν η φιάλη συμπληρώνεται με αποσταγμένο νερό ως την χαραγή. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Cr (VI) στο διήθημα ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Σε πλαστικά φιαλίδια τύπου Falcon των 50 ml μεταφέρθηκαν 8 ml διηθήματος και 1 ml από το διάλυμα του διφαινυλοκαρβαζιδίου, ακολούθησε ανακίνηση και στην συνέχεια τα δείγματα αφέθηκαν σε ηρεμία για μία ώρα, για την πλήρη ανάπτυξη του χρώματος. Κατόπιν, μετρήθηκε η ένταση του χρώματος στο φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 540nm (American Public Health Organization, 1998).

2.5.2.2. Προσρόφηση

Σε πλαστικά φιαλίδια των 50 ml προστέθηκαν 0,2 g προσροφητικού υλικού και 20 ml Cr (VI) συγκέντρωσης 40 ppm. Στην συνέχεια τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε ανακινητήρα, ο οποίος βρίσκεται εντός ειδικού θερμοθαλάμου σε σταθερή θερμοκρασία 25°C. Τα δείγματα αφού ανακινήθηκαν για 24 ώρες, στην συνέχεια φυγοκεντρίθηκαν στις 12.000 στροφές για 5 λεπτά και διηθήθηκαν. Έπειτα στο διήθημα προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του Cr (VI) χρωματομετρικά. Το ποσοστό της προσρόφησης Cr (VI) υπολογίστηκε από την σχέση:

$$\% \text{ Προσρόφηση Cr (VI)} = \frac{C_{\text{αρχ}} - C_{\text{τελ}}}{C_{\text{αρχ}}} * 100$$

όπου $C_{\text{αρχ}}$ είναι η αρχική συγκέντρωση του Cr (VI) στο διάλυμα, η οποία είναι γνωστή και ίση με 40 ppm και $C_{\text{τελ}}$ είναι η συγκέντρωση του Cr (VI) μετά από την διαδικασία της προσρόφησης σε χρόνο t.

2.5.2.3.Κινητική μελέτη της προσρόφησης

Σε πλαστικά φιαλίδια των 50 ml προστέθηκαν 0,2 g προσροφητικού υλικού και 20 ml Cr (VI) συγκέντρωσης 40 ppm. Στην συνέχεια τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε ανακινητήρα, ο οποίος βρισκόταν εντός ειδικού θερμοθαλάμου σε σταθερή θερμοκρασία 25°C. Τα δείγματα αφέθηκαν σε συνεχή ανακίνηση και ανά τακτά χρονικά διαστήματα (10, 20, 30, 40, 60, 75, 120, 180 και 240 λεπτά) απομακρύνονταν το αντίστοιχο δείγμα. Ακολουθούσε φυγοκέντριση στις 12.000 στροφές για 5 λεπτά, διήθηση και προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Cr (VI) στο διήθημα χρωματομετρικά με την χρήση του διφαινυλοκαρβαζιδίου σε όξινο διάλυμα. Τα δεδομένα της προσρόφησης εφαρμόστηκαν στο Ψευδό – Πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο, Ψευδό – Δεύτερης τάξης κινητικό μοντέλο, στο μοντέλο Ενδό – σωματιδιακής διάχυσης και στο μοντέλο Elovich.

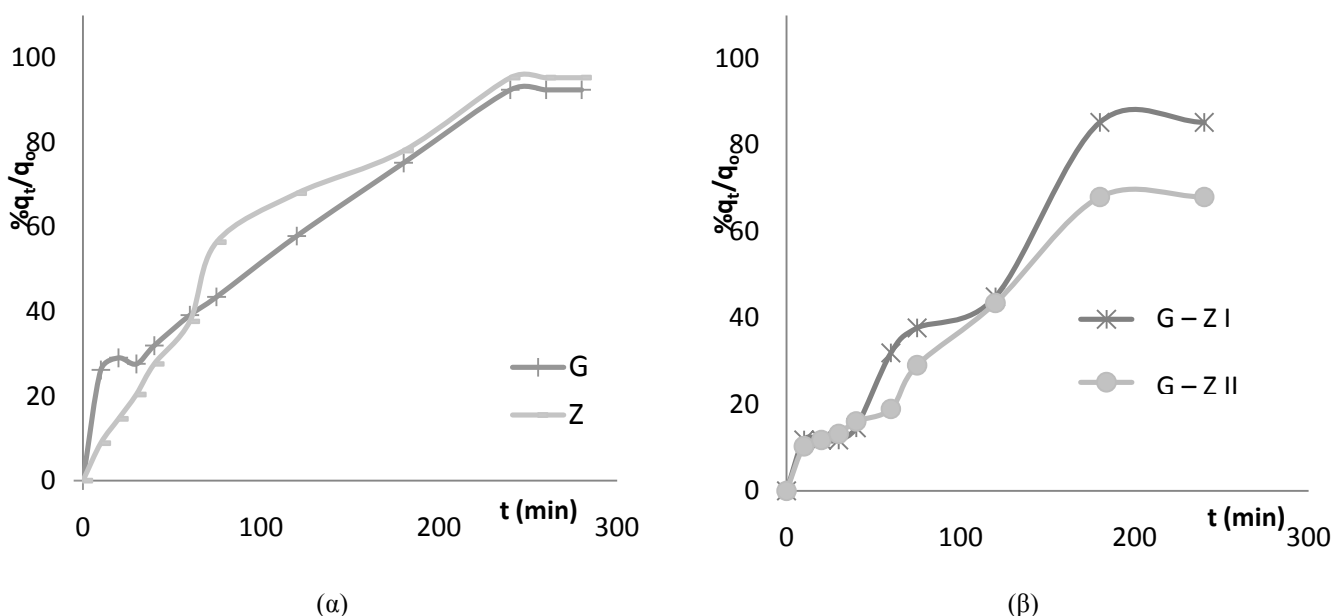
2.5.2.4.Θερμοδυναμική μελέτη της προσρόφησης

Για την θερμοδυναμική μελέτη της προσρόφησης, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα Cr (VI) σε πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις των 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm και 100 ppm. Η ποσότητα του προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0,2 g σε 20 ml διαλύματος από τις πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr (VI). Ο προσροφητής και το προσροφητικό υλικό τοποθετήθηκαν σε φιαλίδια τύπου Falcon των 50 ml. Για την θερμοδυναμική μελέτη της προσρόφησης, τα δείγματα αφέθηκαν σε συνεχή ανακίνηση για 24 ώρες σε ειδικό θερμοθάλαμο και σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες των 25°C, 40°C και 60°C. Στην συνέχεια, μετά από φυγοκέντριση στις 12.000 στροφές για 5 λεπτά, ακολουθούσε διήθηση του διαλύματος ώστε να αφαιρεθεί πλήρως το προσροφητικό υλικό και προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Cr (VI) στο διήθημα χρωματομετρικά.

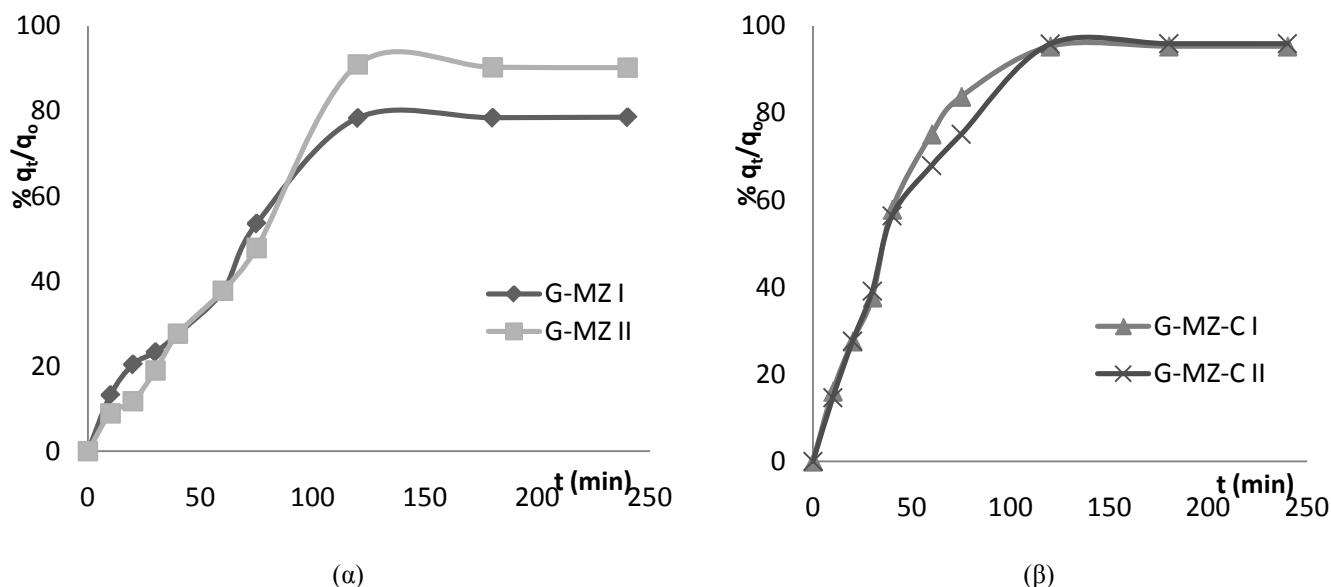
«3. Αποτελέσματα»

3.1. Μελέτη της προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) από τα υλικά προσρόφησης που μελετήθηκαν

Τα διαγράμματα 1 (α, β) και 2 (α, β) παρουσιάζουν το ποσοστό προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα σε κλινοπιτλόλιθο, γκαιτίτη, μείγμα γκαιτίτη – ζεόλιθου (G – Z I), μείγμα γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου (G – MZ I), μείγμα γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα (G – MZ – C I), σύστημα γκαιτίτη – ζεόλιθου (G – Z II), σύστημα γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου (G – MZ II) και σύστημα γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα (G – MZ – C II) σε συνάρτηση με τον χρόνο για αναλογία ποσοστού προσροφητή – διαλύματος ίση με 10 g προσροφητικού μέσου ανά λίτρο διαλύματος εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 40 ppm. Οι καμπύλες προσρόφησης για όλα τα υλικά φτάνουν στην ισορροπία μετά από έναν ορισμένο χρόνο, ο οποίος διαφέρει μεταξύ τους. Παρατηρείται ότι όλοι οι προσροφητές οδηγούν στην συνολική προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου (90% – 100% προσρόφηση) εκτός από το σύστημα γκαιτίτη – ζεόλιθου, το οποίο παρουσιάζει σχεδόν 67% προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου. Το μείγμα γκαιτίτης – τροποποιημένος ζεόλιθος – ενεργός άνθρακας προσροφά 95% του εξασθενούς χρωμίου σε 120 λεπτά, ενώ και το σύστημα γκαιτίτης – τροποποιημένος ζεόλιθος – ενεργός άνθρακας στον ίδιο χρόνο και στο ίδιο ποσοστό. Επίσης τα μείγματα γκαιτίτης – τροποποιημένος ζεόλιθος και γκαιτίτης – τροποποιημένος ζεόλιθος – ενεργός άνθρακας αλλά και τα συστήματά τους, φτάνουν στην ισορροπία στα 120 λεπτά.



Διάγραμμα 1: Επί τοις % προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα κλινοπιτλόλιθου (Z), γκαιτίτη (G), και μείγματα και σύστημα (I, II) γκαιτίτη – ζεόλιθου σε συνάρτηση με τον χρόνο, όπου q_t : προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου, q_0 : αρχική ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου.

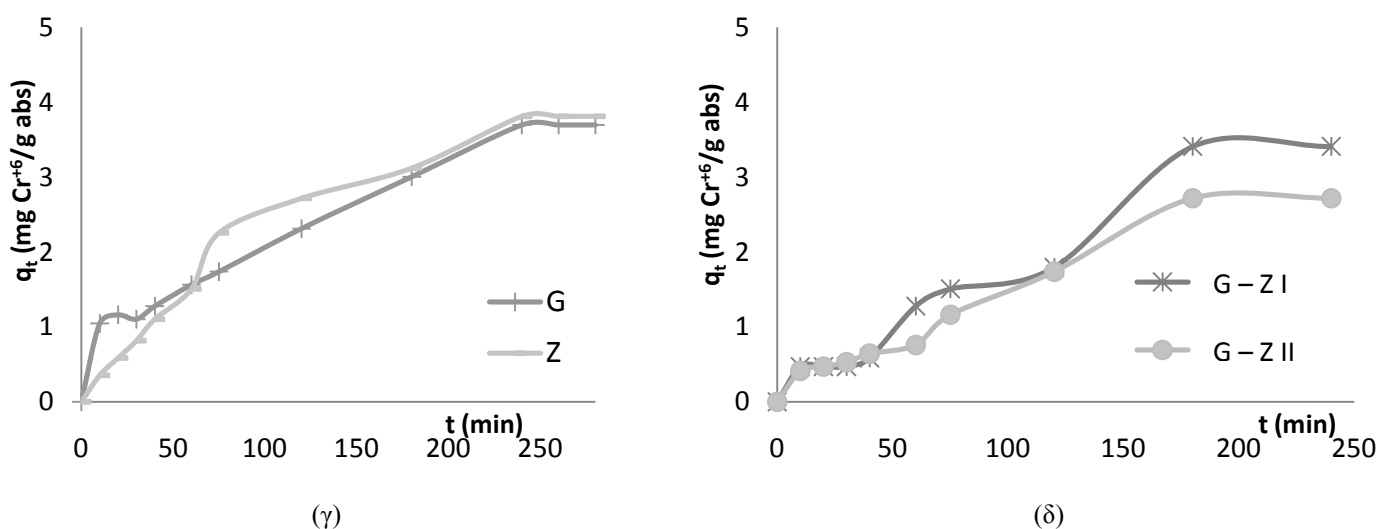


Διάγραμμα 2: Επί τοις % προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα μειγμάτων (I) και συστημάτων (II) γκαϊτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου και γκαϊτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα σε συνάρτηση με τον χρόνο, όπου q_t : προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου, q_0 : αρχική ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου.

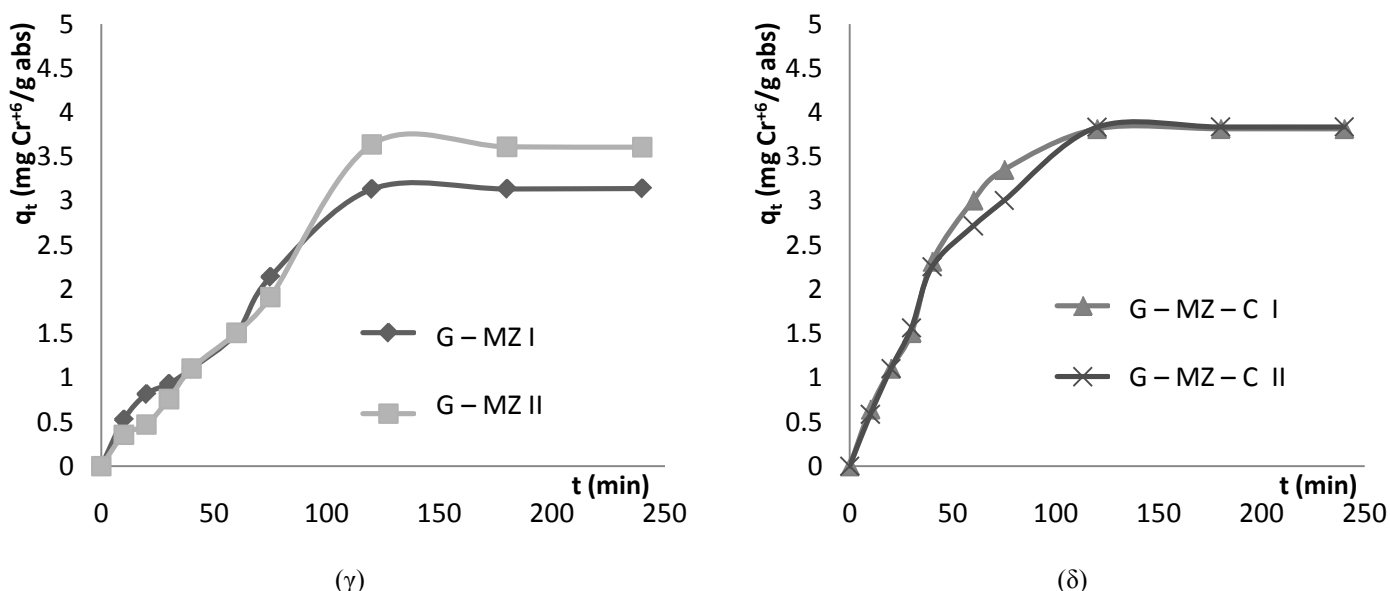
Η προσροφητική ικανότητα των υλικών αυξάνεται με την εξής σειρά:

$$G - Z \text{ II} < G - MZ \text{ I} < G - Z \text{ I} < G - MZ \text{ II} < G < Z < G - MZ - C \text{ I} < G - MZ - C \text{ II}$$

Τα διαγράμματα 1 (γ, δ) και 2 (γ, δ) παρουσιάζουν την ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου που προσροφάται από υδατικό διάλυμα ανά μονάδα μάζας του προσροφητή σε χρόνο t για όλα τα προσροφητικά υλικά της παρούσας μελέτης. Συγκρίνοντας τις αντίστοιχες καμπύλες των διαγραμμάτων 1 (γ, δ) και 2 (γ, δ), παρατηρείται από τα συστήματα $G - MZ \text{ II}$ και $G - MZ - C \text{ II}$ μεγαλύτερη προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στην ισορροπία στην εν τω γεννάσθε παρασκευή τους και χαμηλότερη, χωρίς αξιολόγηση όμως διαφορά, στα μείγματα τους.



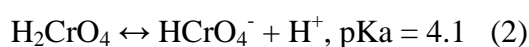
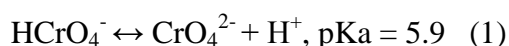
Διάγραμμα 1: Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα κλινοπτιλόλιθου (Z), γκαϊτίτη (G), και μείγματα και σύστημα (I, II) γκαϊτίτη – ζεόλιθου σε συνάρτηση με τον χρόνο, όπου q_t : προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου, q_0 : αρχική ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου.



Διάγραμμα 2: Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα των μειγμάτων και συστημάτων (I, II) γκαϊτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου και γκαϊτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα σε συνάρτηση με τον χρόνο, όπου q_t : προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου, q_0 : αρχική ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου.

Η πιο γρήγορη προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από τα τριμερή συστήματα (G – MZ – C I, II), (διαγρ. 2δ) τα οποία αποτελούνται από τροποποιημένο ζεόλιθο με HDTMA – Br, γκαϊτίτη και ενεργό άνθρακα, σε σύγκριση με τα διμερή συστήματα (G – Z I, II), οφείλεται στην θετικά φορτισμένη ομάδα του HDTMA, ενώ σε σύγκριση με τα διμερή συστήματα (G – MZ I, II) (διαγρ. 2γ) οφείλεται στην παρουσία των ενεργών ανθράκων που αποτελούνται από σωματίδια με πορώδη δομή και έχουν ένα δίκτυο διασυνδεδεμένων μακροπόρων, μεσοπόρων και μικροπόρων με αποτέλεσμα την μεγάλη ειδική επιφάνεια, που έχει ως αποτέλεσμα τον εγκλωβισμό του Cr (VI) στους πόρους αυτούς. Η χημεία της επιφάνειας των ενεργοποιημένων ή ενεργών ανθράκων και τα χημικά χαρακτηριστικά του προσροφητή, όπως η πολικότητα, η ιονική φύση και οι λειτουργικές ομάδες καθορίζουν τη φύση των μηχανισμών σύνδεσης και την έκταση της προσρόφησης (Aksu and Yener, 2001; Vigayalakshmi et al., 1998; Streat et al., 1995; Calleja et al., 1993). Οι ζεόλιθοι είναι αργιλοπυριτικά υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια και ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (I.A.K.) (Bhatnagar and Minocha, 2006). Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η ικανότητα προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από τους φυσικούς ζεόλιθους, αυξάνεται σημαντικά λόγω του επιφανειοδραστικού HDTMA στην εξωτερική επιφάνεια του ζεόλιθου. Κατά μέσο όρο, ο τροποποιημένος ζεόλιθος απορροφά 22 φορές περισσότερο εξασθενές χρώμιο από τον φυσικό ζεόλιθο, λόγω ότι οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια με την οποία δεν μπορούν να προσροφήσουν τα διχρωμικά ανιόντα, για αυτό το λόγο ο ζεόλιθος τροποποιείται με HDTMA αποκτώντας θετική επιφάνεια. Επίσης, το pH του διαλύματος φαίνεται να διαδραματίζει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση του εξασθενούς

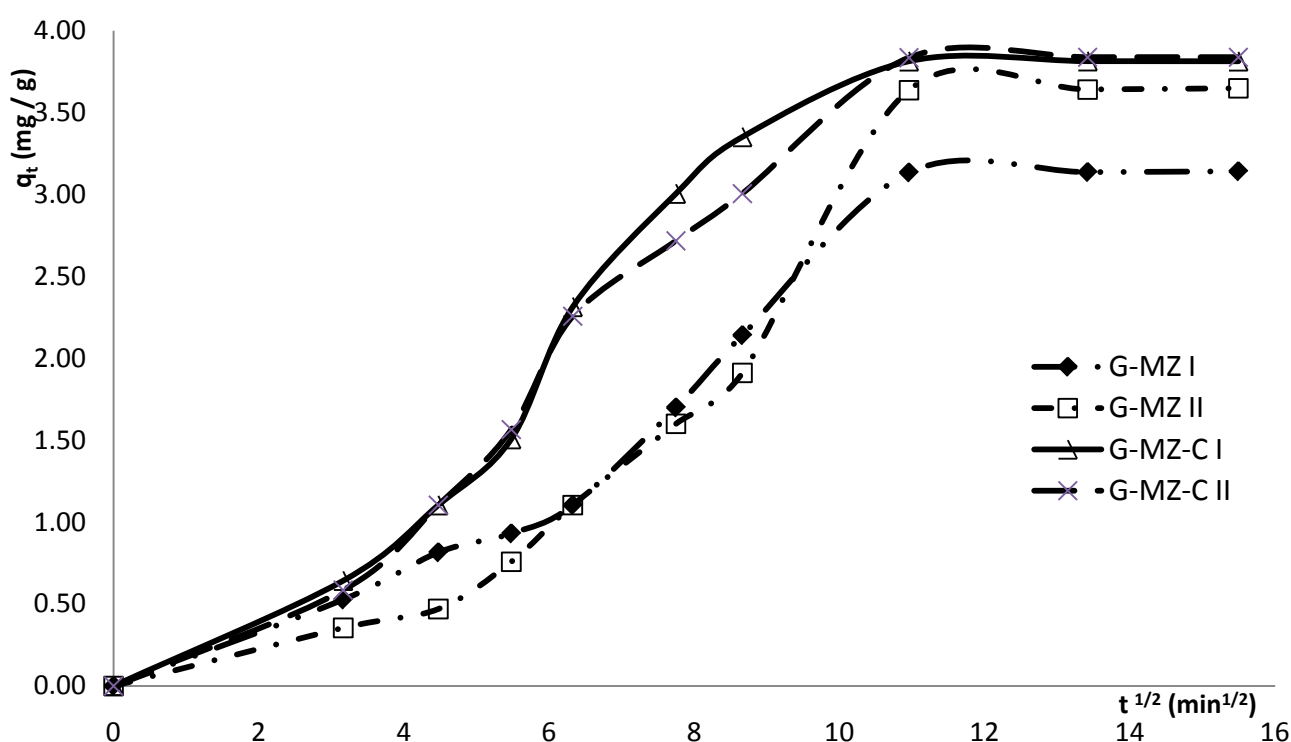
χρωμίου από υδατικό διάλυμα τροποποιημένου ζεόλιθου. Στο νερό τα χρωμικά ιόντα υπάρχουν σε διαφορετικές ιοντικές μορφές. Το pH και η συγκέντρωση είναι σημαντικοί παράγοντες που δείχνουν ποιο συγκεκριμένο είδος χρωμικού ιόντος θα κυριαρχήσει. Τα διχρωμικά ιόντα ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) κυριαρχούν σε όξινα περιβάλλοντα για συγκεντρώσεις χρωμίου πάνω από 500 mg/l, ενώ τα HCrO_4^- και CrO_4^{2-} οξυανιόντα κυριαρχούν σε συγκεντρώσεις κάτω από 500 mg/l. Στην παρούσα μελέτη οι συγκεντρώσεις χρωμίου είναι κάτω από τα 500 mg/l (40 ppm) και συνεπώς τα HCrO_4^- και CrO_4^{2-} οξυανιόντα κυριαρχούν. Τα Cr (VI) είδη μπορεί να παρουσιάζονται σε διαφορετικές μορφές H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ στην υδατική φάση ως συνέπεια του pH, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Έτσι, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, πάνω από pH 6, το κυρίαρχο ανιόν του εξασθενούς χρωμίου είναι το CrO_4^{2-} (1), μεταξύ pH 2 και 6 το HCrO_4^- και το διχρωμικό ιόν $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ στην ισορροπία (3). Κάτω από pH 1 το Cr (VI) παρουσιάζονται σαν HCr_2O_7^- ιόντα. Σύμφωνα με το pH του διαλύματος τα ιόντα HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , HCr_2O_7^- , σχηματίζουν με τον τροποποιημένο ζεόλιθο τις ακόλουθες μορφές $\text{Clin} - \text{HDTMA} - \text{HCrO}_4$, $(\text{Clin} - \text{HDTMA})_2 - \text{Cr}_2\text{O}_7$, $(\text{Clin} - \text{HDTMA})_2 - \text{CrO}_4$, ή $\text{Clin} - \text{HDTMA} - \text{HCr}_2\text{O}_7$ αντίστοιχα όπου $\text{Clin} - \text{HDTMA}$ είναι ο τροποποιημένος ζεόλιθος με HDTMA - Br ανταλλάσσοντας Br^- ιόντα με διαφορετικά είδη χρωμικών ιόντων. Στην παρούσα μελέτη οι τιμές pH του διαλύματος κυμαίνονται από 8 - 9,7 για όλους τους προσροφητές υποδηλώνοντας ότι τα CrO_4^{2-} κυριαρχούν. Είναι γνωστό ότι σε χαμηλά pH τα Cr (VI) είδη εμφανίζονται περισσότερο με την μονοθενή τους μορφή (HCrO_4^-) και γι' αυτό απαιτούν μια μόνο ανταλλάξιμη θέση από το εκάστοτε σύστημα προσροφητή για κάθε μόριο των Cr (VI) ειδών σε κάθε pH. Ενώ σε υψηλότερα pH η δισθενής μορφή των Cr (VI) ειδών ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , HCr_2O_7^-) είναι πιο πιθανό να παρουσιαστεί και χρειάζεται δύο ανταλλάξιμες θέσεις από το τροποποιημένο ζεόλιθο για να λάβει χώρα η προσρόφηση τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την υψηλότερη ικανότητα απομάκρυνσης των Cr (VI) ειδών από τον τροποποιημένο ζεόλιθο σε χαμηλότερα pH από ότι σε υψηλότερα. Επιπροσθέτως η χαμηλότερη τάση για Cr (VI) ρόφηση σε pH 10 μπορεί να εξαρτάται από τον ισχυρό ανταγωνισμό μεταξύ OH^- και Br^- ή χρωμικού ανιόντος για τις προσροφημένες πλευρές, αφού περισσότερα ανιόντα OH^- παρουσιάζονται σε υψηλότερα pH. Σε τιμές pH μεγαλύτερες από 6, η παρουσία των OH^- ιόντων σχηματίζουν υδρόξυλ σύμπλοκα χρωμίου. Τα είδη εξασθενούς χρωμίου είναι πολύ διαλυτά σε υδατικά

διαλύματα και η διαλυτότητα τους αυξάνεται με το pH, συνεπώς, από όλα τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι για τιμές pH διαλύματος πάνω από 8 και για συγκεντρώσεις κάτω από 500mg/l τα κυρίαρχα χρωμικά ιόντα στο διάλυμα είναι τα CrO_4^{2-} και προσροφούνται από τροποποιημένους ζεόλιθους στην μορφή $(\text{Clin} - \text{HDTMA})_2 - \text{CrO}_4$. (Yusof and Malek, 2009).

Σύμφωνα με τον Ιοαννου (2013) ο γκαιτίτης (G) έχει ισοηλεκτρικό σημείο (point of zero charge, p_{zc}) 7.2. Το υψηλό p_{zc} του γκαιτίτη (7,2) τον οδηγεί στο να είναι θετικά φορτισμένος για διαλύματα pH κάτω από 7,2. Ο ζεόλιθος είναι μονίμως αρνητικά φορτισμένος σε όλα τα pH που εξετάζουμε. Για αυτό τον λόγο δικαιολογούνται οι χαμηλές προσροφήσεις για το σύστημα G – Z II.



Διάγραμμα 2 (ε): Προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα σε μείγματα (I) και συστήματα (II) γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα, και των μητρικών τους υλικών γκαιτίτη και τροποποιημένου ζεόλιθου σε συνάρτηση με τον χρόνο, όπου q_t : προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου.

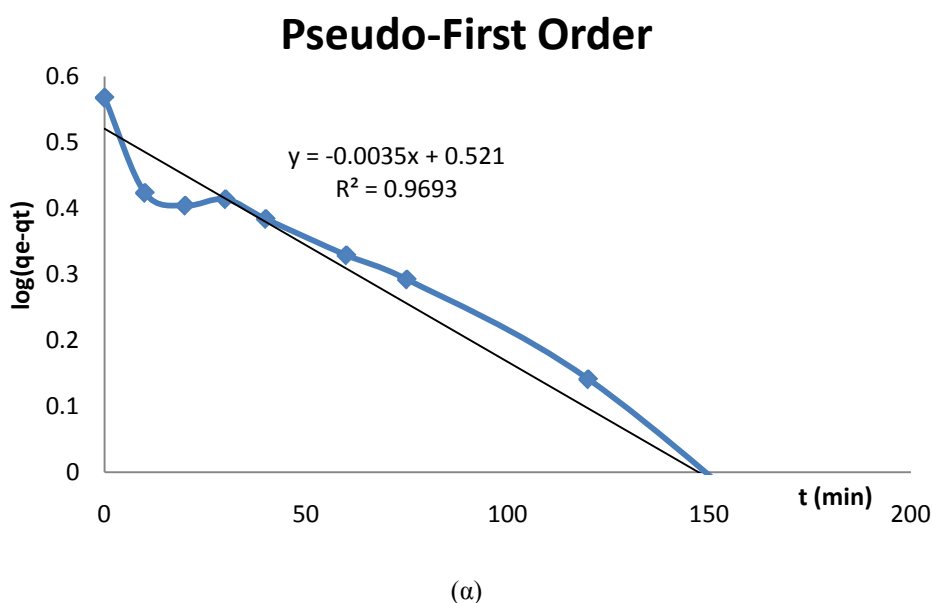
Συγκριτικά με όλα τα προσροφητικά υλικά, φαίνεται ότι τα τριμερή συστήματα (διαγρ. 2β, 2δ) παρουσιάζουν καλύτερη ικανότητα προσρόφησης σε σχέση με τα διμερή συστήματα, αλλά και σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους, λόγω της τροποποίησης του φορτίου της επιφάνειας του ζεόλιθου με HDTMA – Br αλλά και λόγω της πορώδους δομής των ενεργών ανθράκων, που έχουν μεγάλη επιφάνεια και προσφέρουν εξαιρετική ικανότητα προσρόφησης. Το σύστημα που αποτελείται από γκαιτίτη, τροποποιημένο ζεόλιθο και ενεργό άνθρακα (G – MZ – C II), σύμφωνα με τα αποτελέσματα (διαγρ. 2ε) παρουσιάζει το

μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου (95,9% σε 120 λεπτά), ενώ το μείγμα G – MZ – C I παρουσιάζει χαμηλότερο ποσοστό προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου (95,3% σε 120 λεπτά) συγκριτικά με το πρώτο. Το μείγμα G – MZ I και το σύστημα G – MZ II παρουσίασαν προσρόφηση 78,4% σε 120 λεπτά και 90,1% σε 120 λεπτά, αντίστοιχα.

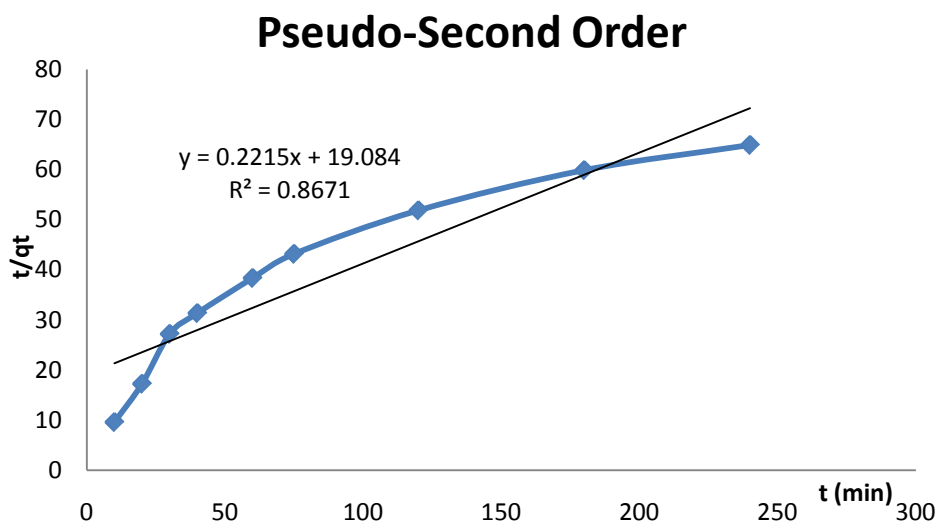
3.2. Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) από τα υλικά προσρόφησης που μελετήθηκαν

Η κινητική της προσρόφησης περιγράφει τον βαθμό της προσρόφησης του Cr (VI) από τον κλινοπιτιλόλιθο, τον γκαιτίτη, τα μείγματα αλλά και τα συστήματα γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού εμπορικού άνθρακα, γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου και γκαιτίτη – ζεόλιθου και ελέγχει τον χρόνο ισορροπίας. Το ψευδό – πρώτης τάξης, ψευδό – δεύτερης τάξης και το κινητικό μοντέλο Elovich εφαρμόστηκαν για να μελετηθεί η κινητική της διεργασίας προσρόφησης, ενώ το ενδοσωματιδιακό μοντέλο διάχυσης (Intraparticle Difussion) χρησιμοποιήθηκε για να καθορίσει τον μηχανισμό διάχυσης του συστήματος προσρόφησης. Οι κινητικές παράμετροι είναι χρήσιμοι για την πρόβλεψη του ποσοστού προσρόφησης και συμβάλλουν στον σχεδιασμό και στο μοντέλο της εν λόγω διεργασίας.

Τα διαγράμματα 3 (α, β, γ, δ), 4 (α, β, γ, δ), 5 (α, β, γ, δ) και 6 (α, β, γ, δ), παρουσιάζουν τις κινητικές εξισώσεις από τα τέσσερα μοντέλα για την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου για κάθε ένα από τα προσροφητικά υλικά (G, Z, G – Z I, G – Z II).

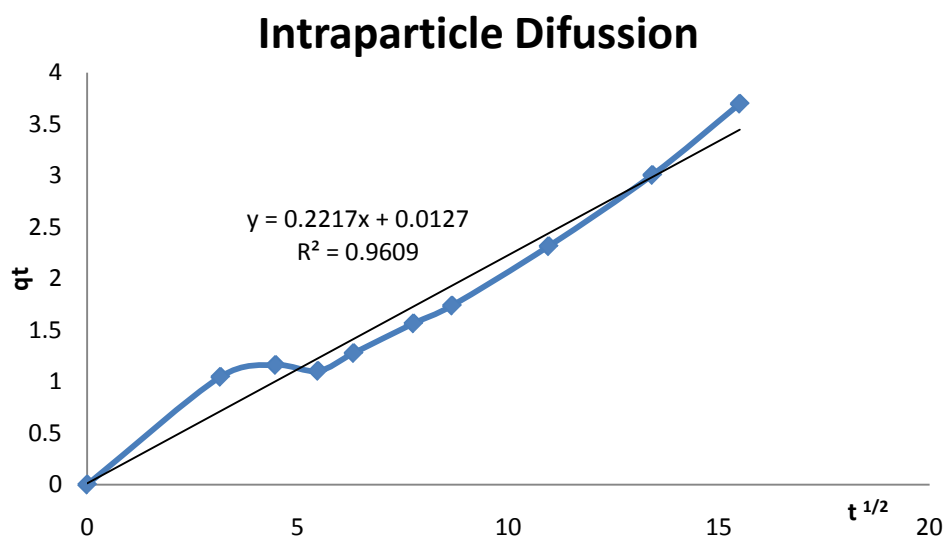


Διάγραμμα 3α: Ο λογάριθμος της διαφοράς της προσρόφησης του Cr (VI) στην ισορροπία q_e και σε χρόνο t από τον γκαιτίτη (G) σε συνάρτηση με τον χρόνο.



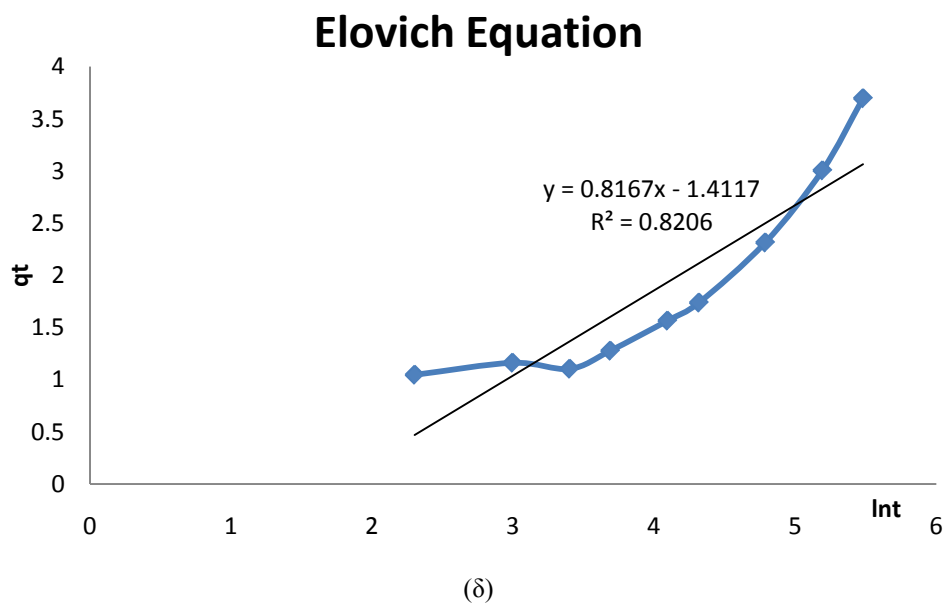
(β)

Διάγραμμα 3β: Ο λόγος του χρόνου (t) και της προσροφημένης ποσότητας q_t Cr (VI) από τον γκαιτίτη (G) σε συνάρτηση με τον χρόνο.



(γ)

Διάγραμμα 3γ: Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Cr (VI) από τον γκαιτίτη (G) σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου.

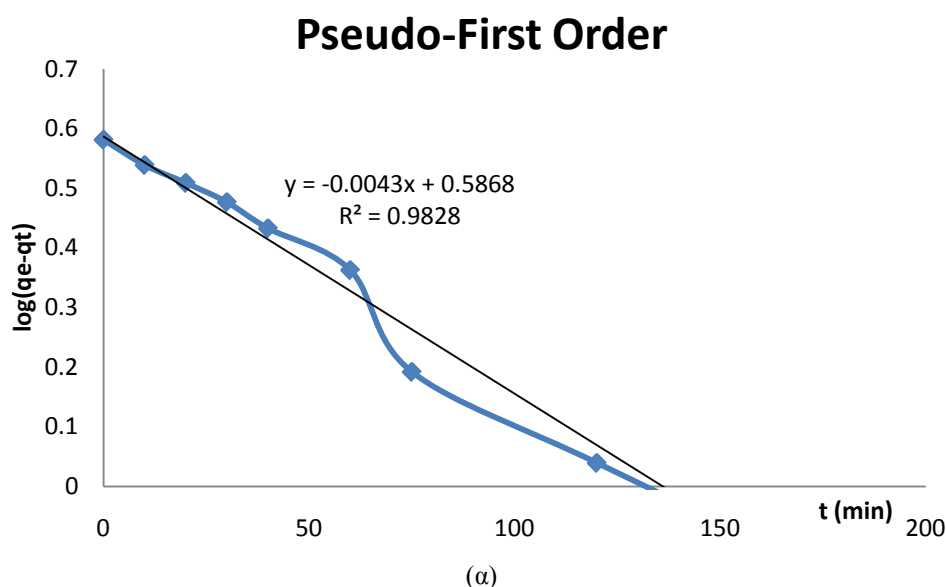


Διάγραμμα 3δ: Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Cr (VI) από τον γκαϊτίτη (G) σε συνάρτηση με το \ln του χρόνου προσρόφησης.

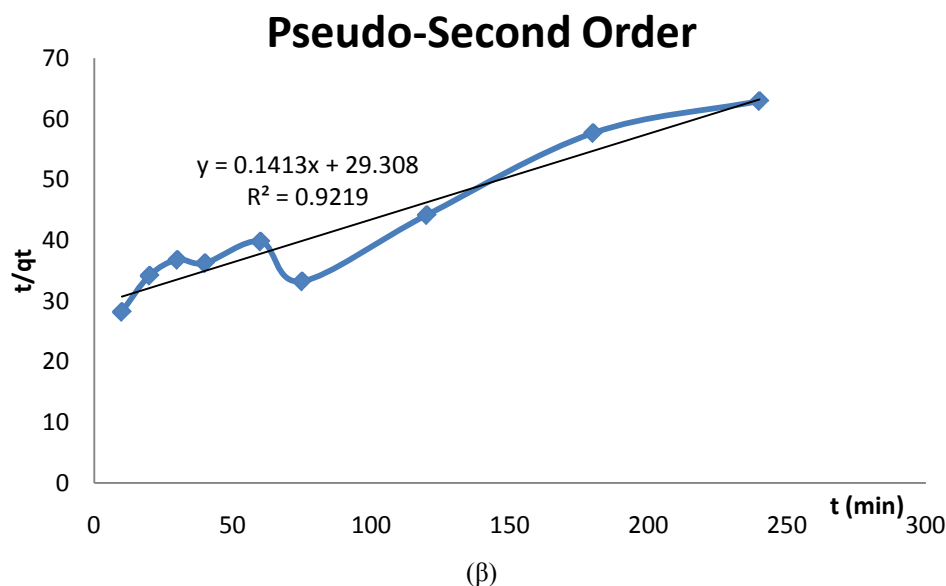
Πίνακας 3: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές ποσότητας εξασθενούς χρωμίου ανά g γκαϊτίτη για κάθε κινητικό μοντέλο

		Pseudo – First Order	Pseudo – Second Order	Intraparticle Diffusion	Elovich
t (min)	qt _{exp} (mg/g)	qt _{cal} (mg/g)	qt _{cal} (mg/g)	qt _{cal} (mg/g)	qt _{cal} (mg/g)
0	0	0.01	0	0	0
10	1.04	0.71	0.001	0.28	0.46
20	1.16	1.00	0.003	0.55	1.03
30	1.10	1.22	0.005	0.80	1.36
40	1.27	1.41	0.007	1.02	1.60
60	1.56	1.72	0.011	1.42	1.93
75	1.73	1.93	0.014	1.69	2.11
120	2.31	2.44	0.022	2.30	2.49
180	3.00	2.98	0.033	2.84	2.82
240	3.69	3.44	0.044	3.17	3.06
	SD	13.93%	99.28%	32.29%	25.35%

Σύμφωνα με τον συντελεστή συσχέτισης (r^2) και την τυπική απόκλιση SD (Standard Deviation), το Ψευδό – Πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο (Pseudo – First Order), περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση του Cr (VI) από τον γκαιτίτη. Επιπλέον οι υπολογισμένες (πιν. 3) μέσω του μοντέλου Ψευδό – Πρώτης τάξης, ποσότητες προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου σε ισορροπία ανά g του γκαιτίτη είναι παρόμοιες με την πειραματική ποσότητα προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου σε ισορροπία ανά g γκαιτίτη. Αυτό σημαίνει ότι το σύστημα προσρόφησης ακολουθεί καλύτερα το μοντέλο Ψευδό – Πρώτης τάξης για όλη την περίοδο της προσρόφησης, υποδηλώνοντας ότι η προσρόφηση είναι χημειορόφηση.

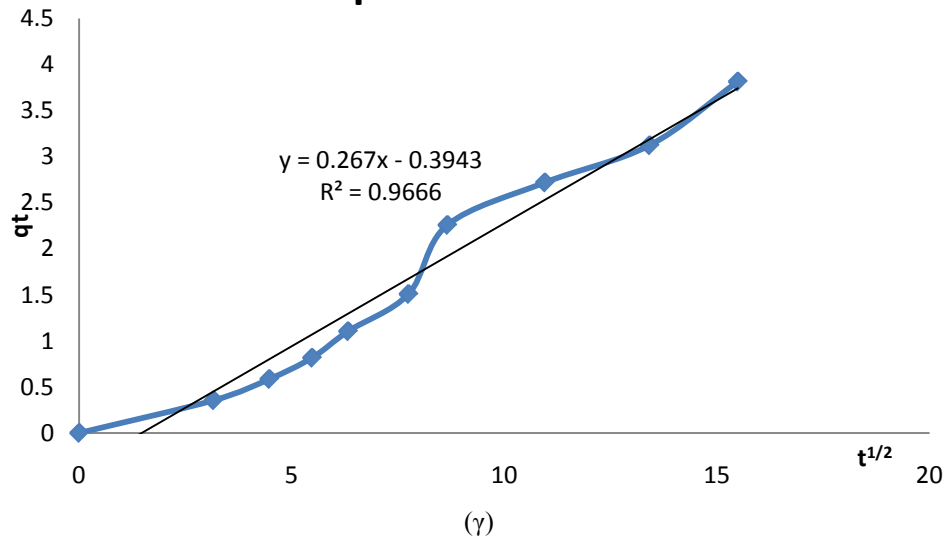


Διάγραμμα 4α: Ο λογάριθμος της διαφοράς της προσρόφησης του Cr (VI) στην ισορροπία q_e και σε χρόνο t από τον κλινοπιτιλόλιθο (Z) σε συνάρτηση με τον χρόνο.



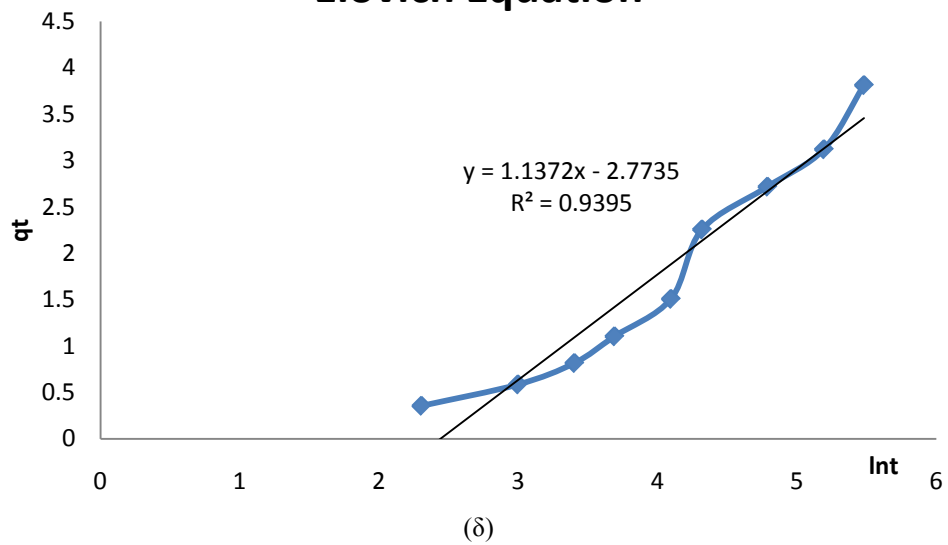
Διάγραμμα 4β: Ο λόγος του χρόνου (t) και της προσροφημένης ποσότητας q_t Cr (VI) από τον κλινοπιτιλόλιθο (Z) σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Intraparticle Difussion



Διάγραμμα 4γ: Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Cr (VI) από τον κλινοπιτλόλιθο (Z) σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου.

Elovich Equation

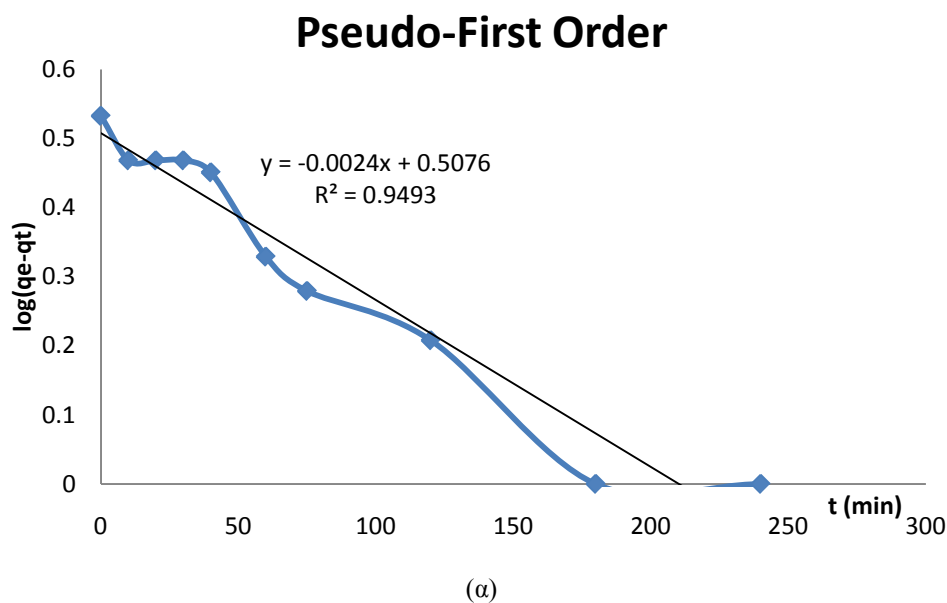


Διάγραμμα 4δ: Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Cr (VI) από τον κλινοπιτλόλιθο (Z) σε συνάρτηση με το \ln του χρόνου προσρόφησης.

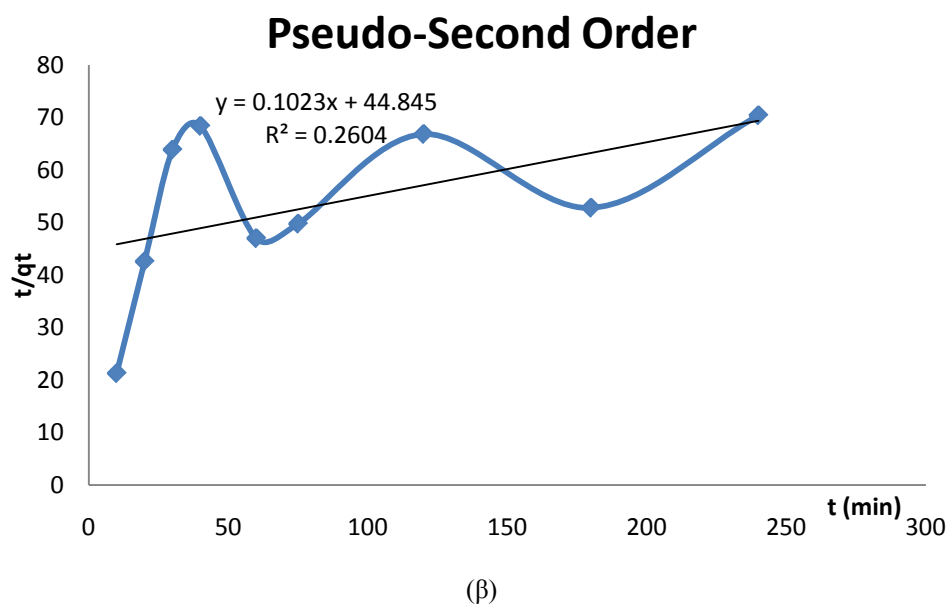
Πίνακας 4: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές ποσότητας εξασθενούς χρωμίου ανά g κλινοπτιλόλιθου για κάθε κινητικό μοντέλο

		Pseudo – First	Pseudo – Second	Intraparticle	Elovich
		Order	Order	Diffusion	
t (min)	qt _{exp} (mg/g)	qt _{cal} (mg/g)	qt _{cal} (mg/g)	qt _{cal} (mg/g)	qt _{cal} (mg/g)
0	0	0	0	0	0
10	0.35	0.36	0.0004	0.45	-0.15
20	0.58	0.68	0.0009	0.79	0.63
30	0.81	0.98	0.0014	1.06	1.09
40	1.10	1.25	0.0018	1.29	1.42
60	1.50	1.71	0.0028	1.67	1.88
75	2.25	2.00	0.0035	1.91	2.13
120	2.71	2.65	0.005	2.53	2.67
180	3.12	3.17	0.0084	3.18	3.13
240	3.81	3.46	0.0112	3.74	3.45
	SD	12.04%	99.80%	20.39%	51.05%

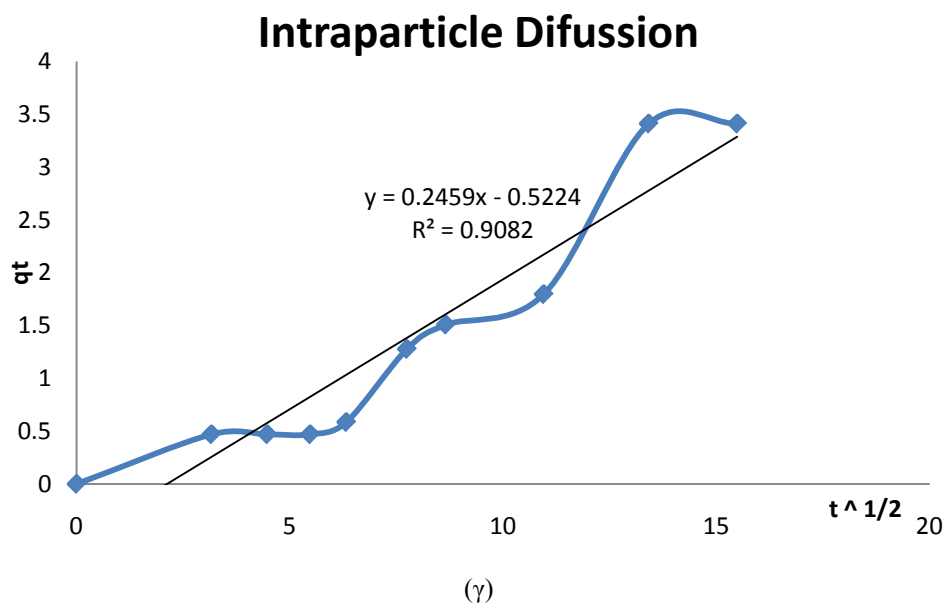
Σύμφωνα με τον συντελεστή συσχέτισης (r^2) και την τυπική απόκλιση SD (Standard Deviation), το Ψευδό – Πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο (Pseudo – First Order), περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση του Cr (VI) από τον κλινοπτιλόλιθο. Επιπλέον οι υπολογισμένες (πιν. 4) μέσω του μοντέλου Ψευδό – Πρώτης τάξης, ποσότητες προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου σε ισορροπία ανά g του κλινοπτιλόλιθου είναι παρόμοιες με την πειραματική ποσότητα προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου σε ισορροπία ανά g κλινοπτιλόλιθου. Αυτό σημαίνει ότι το σύστημα προσρόφησης ακολουθεί καλύτερα το μοντέλο Ψευδό – Πρώτης τάξης για όλη την περίοδο της προσρόφησης, υποδηλώνοντας ότι η προσρόφηση είναι χημειορόφηση.



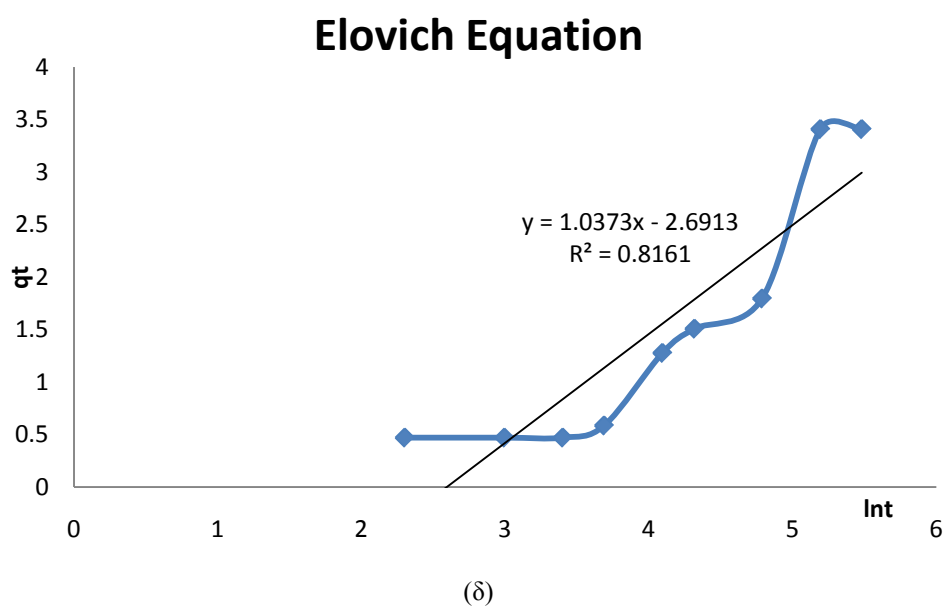
Διάγραμμα 5α: Ο λογάριθμος της διαφοράς της προσρόφησης του Cr (VI) στην ισορροπία q_e και σε χρόνο t από το μείγμα γκαϊτίτη - ζεόλιθου (G – Z I) σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Διάγραμμα 5β: Ο λόγος του χρόνου (t) και της προσροφημένης ποσότητας q_t Cr (VI) από το μείγμα γκαϊτίτη – ζεόλιθου (G – Z I) σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Διάγραμμα 5γ: Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Cr (VI) από το μείγμα γκαϊτίτη - ζεόλιθου (G – Z I) σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου.

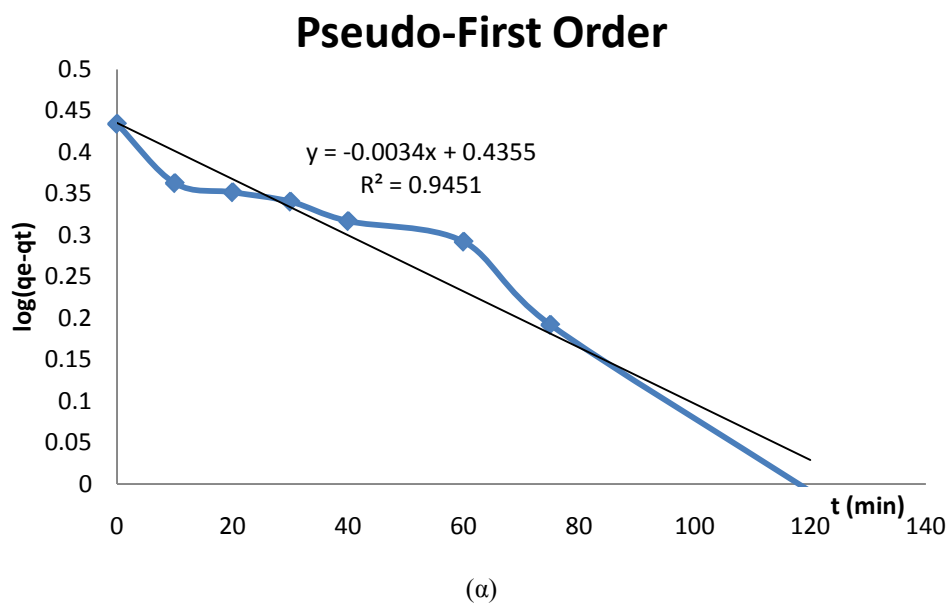


Διάγραμμα 5δ: Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Cr (VI) από το μείγμα γκαϊτίτη - ζεόλιθου (G – Z I) σε συνάρτηση με το \ln του χρόνου προσρόφησης.

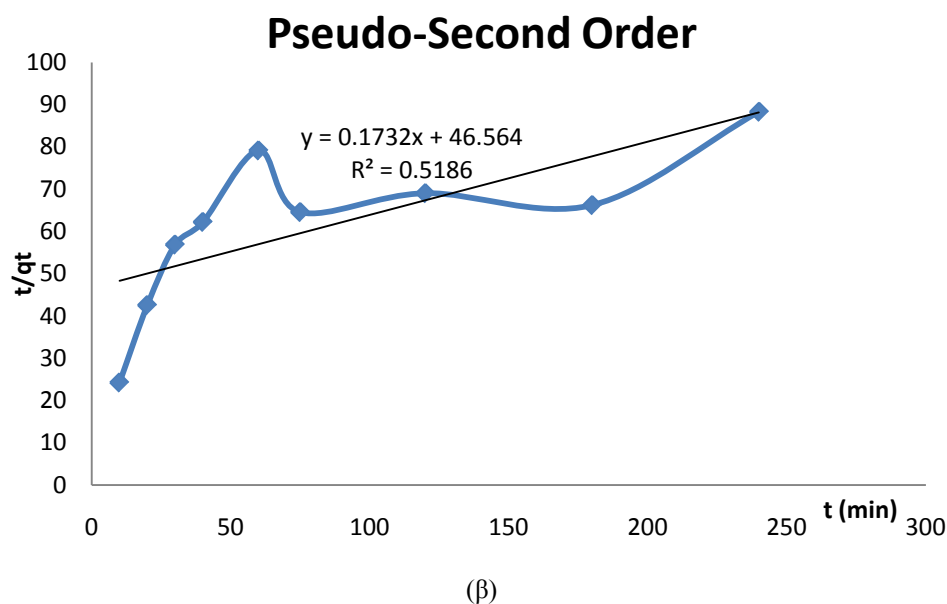
Πίνακας 5: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές ποσότητας εξασθενούς χρωμίου ανά g μείγματος γκαιτίτη – ζεόλιθου για κάθε κινητικό μοντέλο

	Pseudo – First Order		Pseudo – Second Order	Intraparticle Diffusion	Elovich
t (min)	qt_{exp} (mg/g)	qt_{cal} (mg/g)	qt_{cal} (mg/g)	qt_{cal} (mg/g)	qt_{cal} (mg/g)
0	0	0	0	0	0
10	0.46	0.21	0.00020	0.25	-0.30
20	0.46	0.41	0.00040	0.57	0.41
30	0.46	0.59	0.00060	0.82	0.83
40	0.58	0.77	0.00080	1.03	1.13
60	1.27	1.09	0.00120	1.38	1.55
75	1.50	1.30	0.00150	1.60	1.78
120	1.79	1.83	0.00240	2.17	2.27
180	3.40	2.34	0.00361	2.77	2.69
240	3.40	2.68	0.00481	3.28	2.99
	SD	27.44%	99.89%	40.93%	70.11%

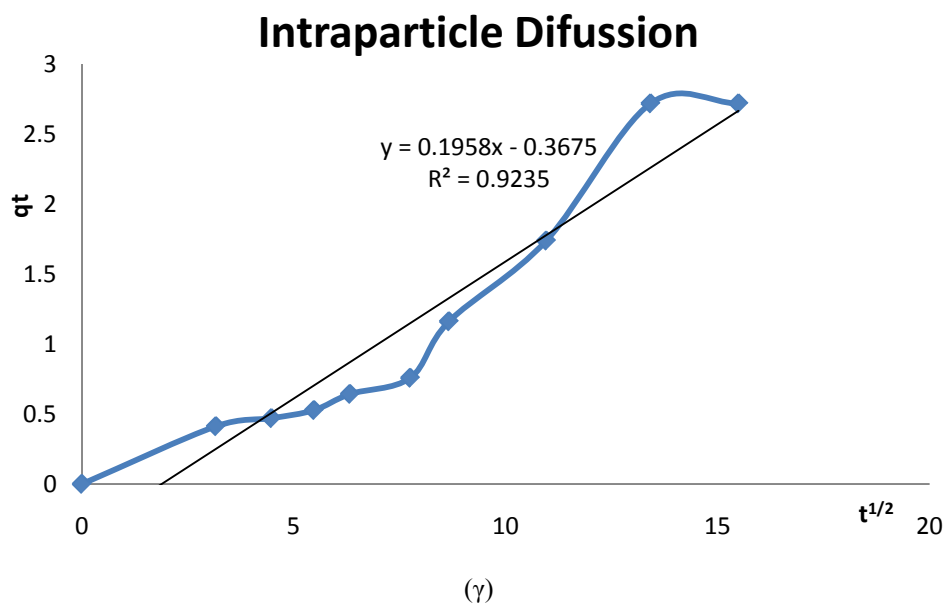
Σύμφωνα με τον συντελεστή συσχέτισης (r^2) και την τυπική απόκλιση SD (Standard Deviation) (πίνακας 5), το Ψευδό – Πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο (Pseudo – First Order), αλλά και το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης, περιγράφουν καλύτερα την προσρόφηση του Cr (VI) από το μείγμα γκαιτίτη – ζεόλιθου (G – Z I). Αυτό σημαίνει ότι στο σύστημα προσρόφησης ισχύουν και τα δύο φαινόμενα προσρόφησης (χημική προσρόφηση και διάχυση) για όλη την περίοδο της προσρόφησης, όπως υποδηλώνεται από το Ψευδό – Πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο και το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης.



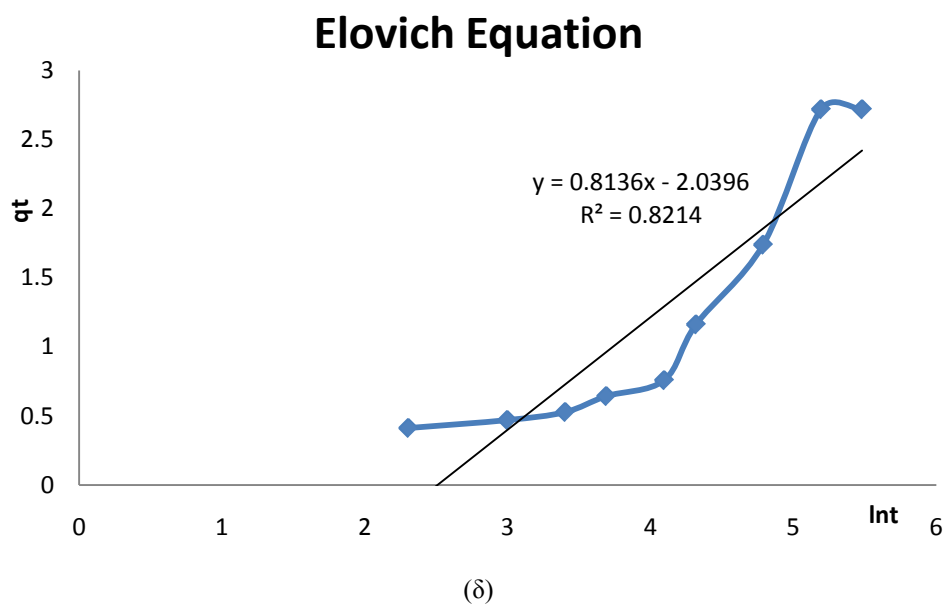
Διάγραμμα 6α: Ο λογάριθμος της διαφοράς της προσρόφησης του Cr (VI) στην ισορροπία q_e και σε χρόνο t από το σύστημα γκαϊτίτη - ζεόλιθου (G – Z II) σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Διάγραμμα 6β: Ο λόγος του χρόνου (t) και της προσροφημένης ποσότητας q_t Cr (VI) από το σύστημα γκαϊτίτη – ζεόλιθου (G – Z II) σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Διάγραμμα δγ: Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Cr (VI) από το σύστημα γκαϊτίτη – ζεόλιθου (G – Z II) σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου.



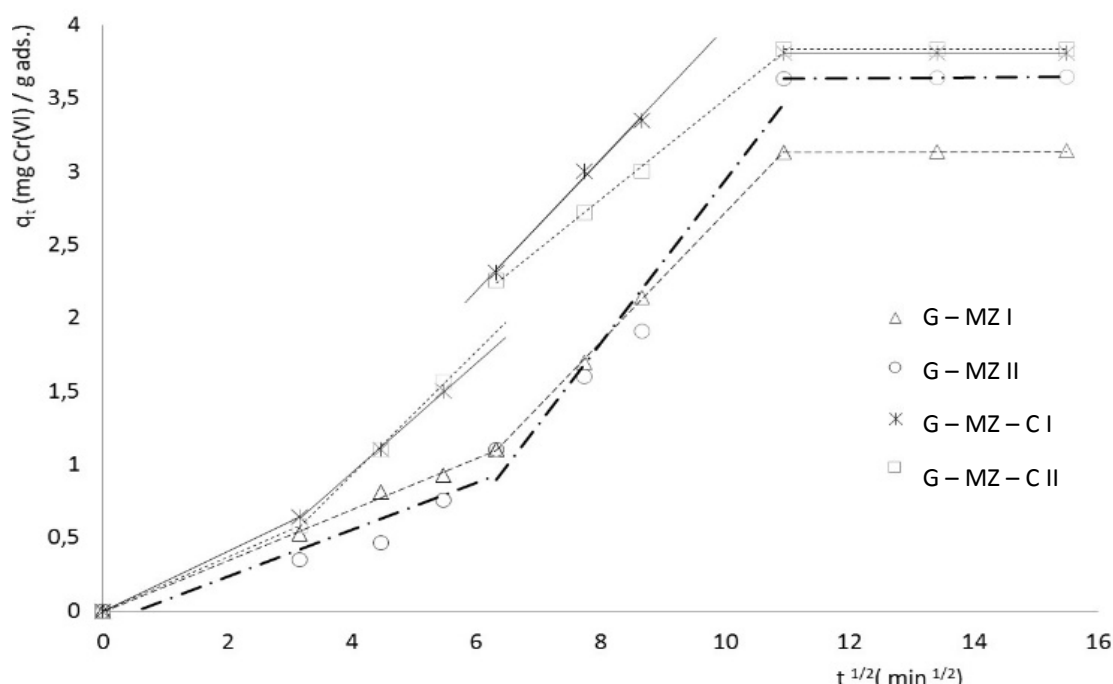
Διάγραμμα δδ: Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Cr (VI) από το σύστημα γκαϊτίτη - ζεόλιθου (G – Z II) σε συνάρτηση με το \ln του χρόνου προσρόφησης.

Πίνακας 6: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές ποσότητας εξασθενούς χρωμίου ανά g συστήματος γκαϊτίτη – ζεόλιθου για κάθε κινητικό μοντέλο

	Pseudo – First Order		Pseudo – Second Order	Intraparticle Diffusion	Elovich
t (min)	qt_{exp} (mg/g)	qt_{cal} (mg/g)	qt_{cal} (mg/g)	qt_{cal} (mg/g)	qt_{cal} (mg/g)
0	0	0	0	0	0
10	0.41	0.20	0.0008	0.25	0.16
20	0.46	0.39	0.0017	0.50	0.39
30	0.52	0.56	0.0026	0.70	0.72
40	0.64	0.72	0.0034	0.87	0.96
60	0.75	1.01	0.0052	1.14	1.29
75	1.16	1.20	0.0065	1.32	1.47
120	1.73	1.65	0.0104	1.77	1.85
180	2.71	2.04	0.0156	2.25	2.18
240	2.71	2.29	0.0207	2.66	2.41
	SD	23.78%	99.46%	28.14%	57.79%

Σύμφωνα με τον συντελεστή συσχέτισης (r^2) και την τυπική απόκλιση SD (Standard Deviation) (πίνακας 6), το Ψευδό – Πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο (Pseudo – First Order), αλλά και το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης, περιγράφουν καλύτερα την προσρόφηση του Cr (VI) από το σύστημα γκαϊτίτη – ζεόλιθου (G – Z II). Αυτό σημαίνει ότι στο σύστημα προσρόφησης ισχύουν και τα δύο φαινόμενα προσρόφησης (χημική προσρόφηση και διάχυση) για όλη την περίοδο της προσρόφησης, όπως υποδηλώνεται από το Ψευδό – Πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο και το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης.

Σύμφωνα με το διάγραμμα 7, οι πειραματικές καμπύλες οι οποίες αναπαριστούν την ποσότητα του Cr (VI), ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού, απεικονίζονται σε συνάρτηση με το $t^{1/2}$ για τα G – MZ I, G – MZ II, G – MZ – C I και G – MZ – C II. Μπορούν να διακριθούν τέσσερις περιοχές (πίνακας 7) για τα G – MZ I, G – MZ II, G – MZ – C I και G – MZ – C II. Από την κλίση και την τομή της ευθείας, προσδιορίζεται η παράμετρος k_{id} (πίνακας 16).



Διάγραμμα 7: Η προσροφούμενη ποσότητα q_t του Cr (VI) από τα G – MZ I, G – MZ II, G – MZ – C I και G – MZ – C II σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου.

Πίνακας 7: Οι τέσσερις περιοχές σύμφωνα με το διάγραμμα 7 για την προσρόφηση του Cr (VI) από διαφορετικά προσροφητικά υλικά

Προσροφητικό Υλικό	Περιοχές (t σε min)			
	A (1 ^η γραμμή)	B (2 ^η γραμμή)	Γ (3 ^η γραμμή)	Δ (4 ^η γραμμή)
G – MZ I	0 – 40	-	40 – 120	120 – 240
G – MZ II	0 – 40	-	40 – 120	120 – 240
G – MZ – C I	0 – 10	10 – 40	40 – 120	120 – 240
G – MZ – C II	0 – 10	10 – 40	40 – 120	120 – 240

Σύμφωνα με την τυπική απόκλιση, Δq (%) και τον συντελεστή συσχέτισης (r^2), όπου εφαρμόζονται σε όλα τα κινητικά μοντέλα (πίνακας 16), τα δεδομένα της προσρόφησης ακολουθούν το μοντέλο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης (Intraparticle diffusion) για τα τριμερή προσροφητικά υλικά (G – MZ – C I, G – MZ – C II) (B περιοχή), λόγω των υψηλών τιμών του r^2 , όπου είναι κοντά στην μονάδα και των χαμηλών τιμών του Δq , συγκριτικά με τα άλλα μοντέλα που εφαρμόζονται στην B περιοχή. Εφαρμόζοντας την ίδια διαδικασία για την Γ περιοχή, διαπιστώθηκε ότι οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης r^2 διαφέρουν ελαφρώς από την μονάδα και οι τιμές της τυπικής απόκλισης Δq (%) είναι χαμηλότερες από 15%, για τα διμερή προσροφητικά υλικά (G – MZ I, G – MZ II) και χαμηλότερη από 6% για τα τριμερή

προσροφητικά υλικά (G – MZ – C I, G – MZ – C II). Ως εκ τούτου, η παράμετρος k_{id} , η οποία προσδιορίστηκε από τα δεδομένα των B και Γ περιοχών είναι χαρακτηριστική για τον ρυθμό της προσρόφησης, όπου το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης είναι ο μηχανισμός ελέγχου του ρυθμού. Επιπλέον, τα πειράματα της προσρόφησης σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τους 25 °C, όπως στους 40 °C και 60 °C, έδειξαν ότι η προσρόφηση αυξάνεται σημαντικά στις υψηλότερες θερμοκρασίες, υποδεικνύοντας ότι η συνολική διαδικασία της προσρόφησης του Cr (VI) ελέγχεται από το μοντέλο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης (Srihari and Das, 2008).

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία (Allen et al., 1989), το αρχικό τμήμα (1^η γραμμή), Α περιοχή, αντιπροσωπεύει την εξωτερική μεταφορά μάζας και ακολουθείται από δύο γραμμικά τμήματα (B και Γ), τα οποία αντιπροσωπεύουν την ενδοσωματιδιακή διάχυση. Οι παράμετροι του μοντέλου της ενδοσωματιδιακής διάχυσης για την B και Γ περιοχή προσδιορίστηκαν από την κλίση των ευθειών. Η τιμή της παραμέτρου για την διάχυση στην B και Γ περιοχή, αποδίδεται στην διάχυση των μακροπόρων και μεσοπόρων ή στην μεταβατική διάχυση πόρων (Allen et al., 1989). Πάνω από την Γ περιοχή παρουσιάζεται το τελικό στάδιο της ισορροπίας, η οποία αντιπροσωπεύει την Δ περιοχή.

Τα κινητικά μοντέλα, όπως το Ψευδό – πρώτης τάξης, Ψευδό – δεύτερης τάξης και η εξίσωση Elovich, τα οποία περιγράφουν την προσρόφηση των μορίων Cr (VI) στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων και των τριχοειδών χώρων, έχουν εφαρμοστεί στα πειραματικά δεδομένα (πίνακας 16). Τα κινητικά μοντέλα εφαρμόστηκαν για την B και Γ περιοχή, σύμφωνα με τον πίνακα 7. Τα φαινόμενα της ενδοσωματιδιακής διάχυσης και προσρόφησης δεν είναι ακριβώς διακριτά και κατά συνέπεια, τα πειραματικά δεδομένα της B και Γ περιοχής θα πρέπει να χρησιμοποιούνται χωριστά. Σύμφωνα με την τυπική απόκλιση Δq (%) και τον συντελεστή συσχέτισης (r^2) που εφαρμόζονται σε όλα τα κινητικά μοντέλα, μόνο η εξίσωση Elovich είναι αποδεκτή για την Γ περιοχή (3^η γραμμή). Εκτός από τον συντελεστή συσχέτισης (r^2), ο οποίος είναι αρκετά υψηλός για το Ψευδό – δεύτερης τάξης κινητικό μοντέλο στην Γ περιοχή, η τυπική απόκλιση Δq (%) είναι και αυτήν αρκετά υψηλή (> 100%), δείχνοντας έτσι την ακαταλληλότητα του μοντέλου για την Γ περιοχή. Όλα τα άλλα κινητικά μοντέλα δεν μπορούν να περιγράψουν τα δεδομένα της προσρόφησης, αφού παρουσιάζουν υψηλές τιμές τυπικής απόκλισης Δq (%) και χαμηλούς συντελεστές συσχέτισης (r^2).

Στον πίνακα 15 παρουσιάζονται οι κινητικές παράμετροι του Ψευδό – πρώτης τάξης, Ψευδό – δεύτερης τάξης κινητικού μοντέλου, εξίσωσης Elovich και του μοντέλου

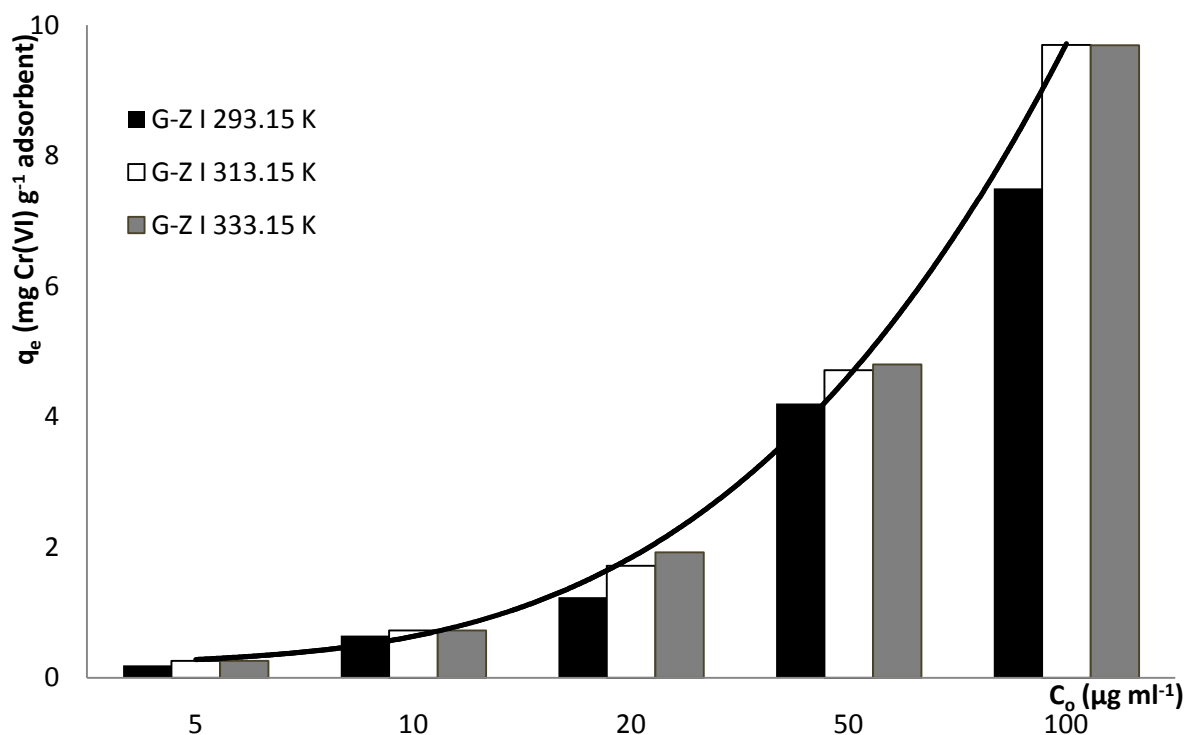
ενδοσωματιδιακής διάχυσης για τον γκαιτίτη (G), τον ζεόλιθο (Z) και τα G – Z I, G – Z II. Σύμφωνα με τις τιμές της τυπικής απόκλισης Δq (%) και τον συντελεστή συσχέτισης (r^2), οι οποίες εφαρμόζονται σε όλες τις εξισώσεις, το Ψευδό – πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο, αλλά και το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης, ταιριάζουν καλύτερα στην προσρόφηση για τα προσροφητικά υλικά G – Z I και G – Z II, υποστηρίζοντας την υπόθεση ότι η προσρόφηση του Cr (VI), σε αυτά τα υλικά, ακολουθεί το στάδιο της χημειορόφησης αλλά και της φυσικής προσρόφησης (διάχυση) (Doulia et al., 2009). Το Ψευδό – πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο ταιριάζει καλύτερα για τον G και Z, υποστηρίζοντας την υπόθεση ότι η προσρόφηση είναι κυρίως χημειορόφηση. Ενώ η εξίσωση Elovich παρουσίασε σχετικά χαμηλές τιμές r^2 και υψηλές αποκλίσεις Δq (%), δείχνοντας έτσι την ακαταλληλότητα της για την περιγραφή της συνολικής διαδικασίας προσρόφησης.

3.3.Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση του Cr (VI) από τα υλικά προσρόφησης που μελετήθηκαν

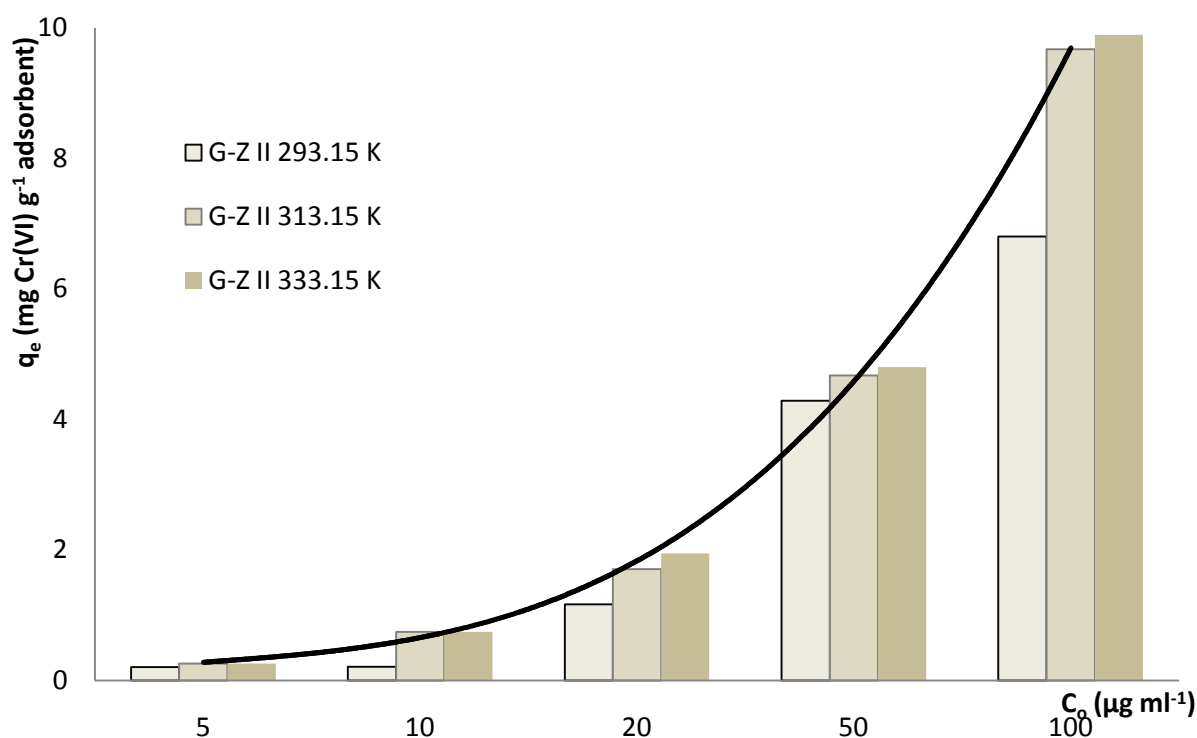
Από την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην διαδικασία της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από τα προσροφητικά υλικά, προέκυψε ότι η αύξηση της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στην ισορροπία σε σύγκριση με την θερμοκρασία για τα ίδια προσροφητικά υλικά ακολουθεί την εξής σειρά:

$$25\text{ }^{\circ}\text{C} < 40\text{ }^{\circ}\text{C} < 60\text{ }^{\circ}\text{C}$$

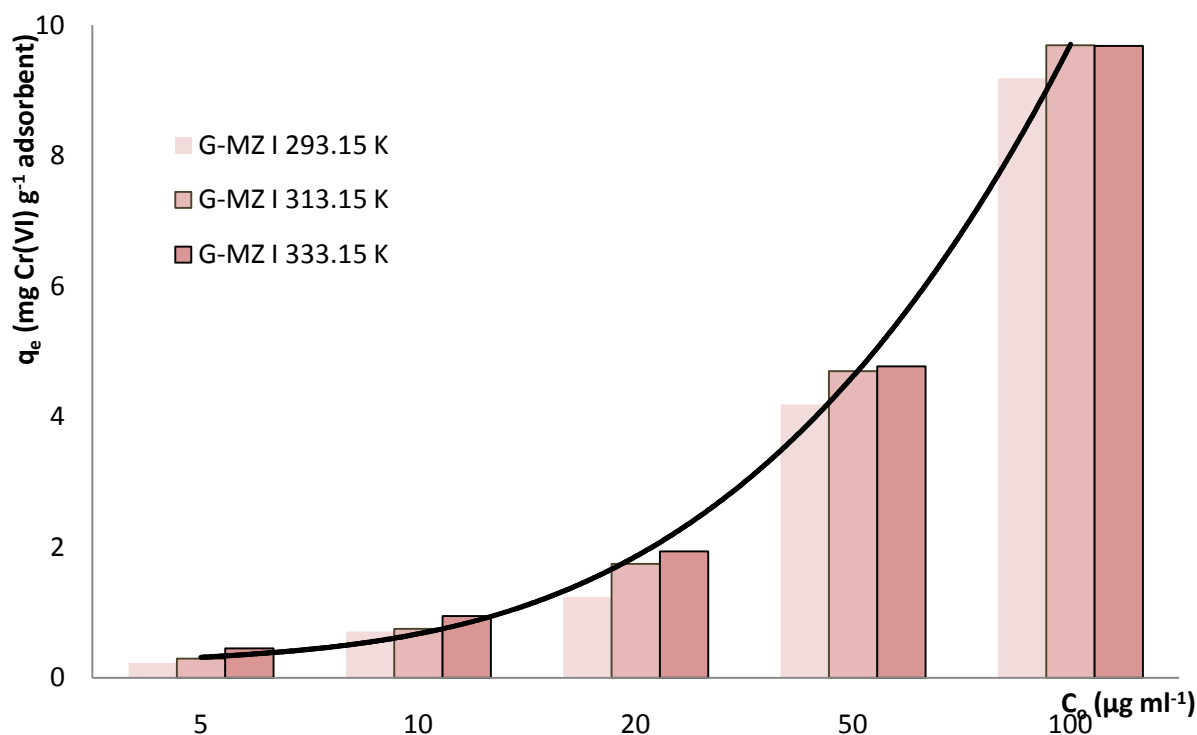
Με αύξηση της θερμοκρασίας αποδεικνύεται αύξηση της προσρόφησης. Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της κινητικής ενέργειας των σχηματιζόμενων ιόντων στο διάλυμα και αυτά διαχέονται γρηγορότερα στο προσροφητικό υλικό. Αυτή η αύξηση της προσρόφησης με την αύξηση της θερμοκρασίας συνηγορεί και στο φαινόμενο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης, το οποίο υποδηλώνει ότι η συνολική διαδικασία προσρόφησης ελέγχεται από το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης (Intraparticle diffusion), από τα τριμερή (G – MZ – C I, G – MZ – C II) και διμερή συστήματα (G – MZ I, G – MZ II), όπως άλλωστε υποδεικνύεται και από την κινητική ανάλυση για τις Β και Γ περιοχές (πίνακας 16). Σύμφωνα με την καμπύλη που παρουσιάζεται στα διαγράμματα 8 – 13, όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος του εξασθενούς χρωμίου, τόσο αυξάνεται και η ποσότητα εξασθενούς χρωμίου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού. Επίσης παρατηρείται ότι οι διαφορές στην αύξηση της προσρόφησης μεταξύ 40 °C και 60 °C είναι ελάχιστες, συγκριτικά με την προσρόφηση από τους 25 °C στους 40 °C.



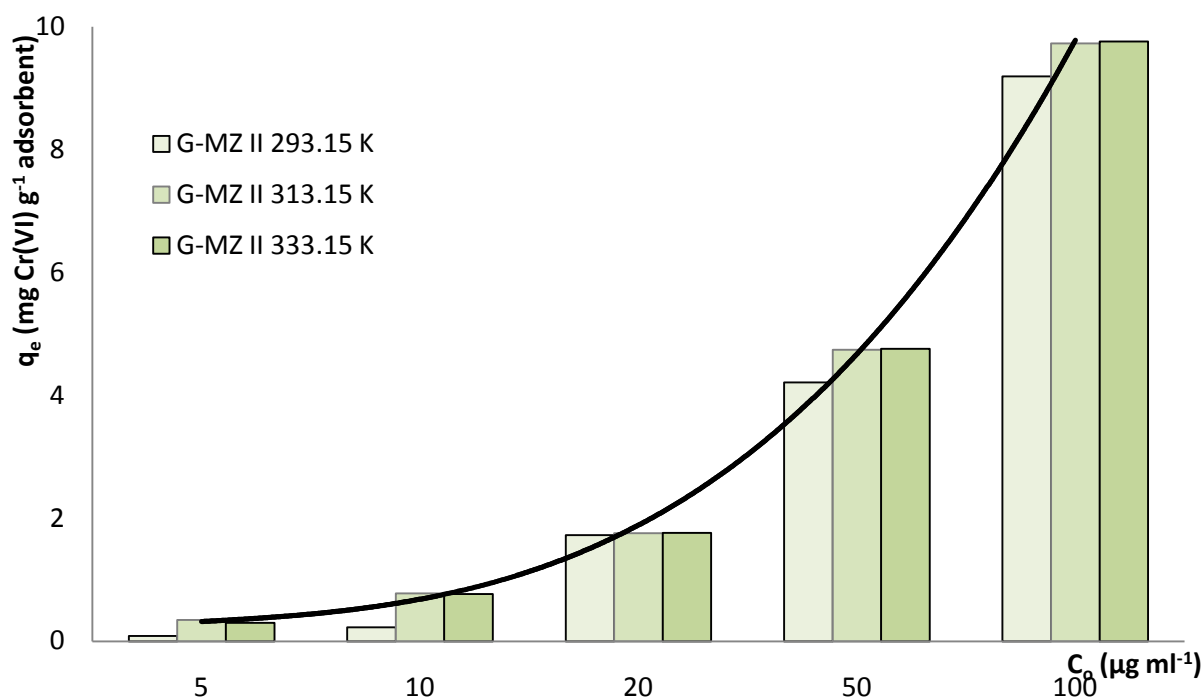
Διάγραμμα 8: Ποσότητα Cr (VI) που έχει προσροφηθεί ανά g προσροφητικού υλικού (μείγμα γκαϊτίτη – ζεόλιθου (G – Z I)) στην ισορροπία σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες των 25 °C, 40 °C και 60 °C, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης Cr (VI) στο διάλυμα, όπου C_0 : αρχική συγκέντρωση Cr (VI).



Διάγραμμα 9: Ποσότητα Cr (VI) που έχει προσροφηθεί ανά g προσροφητικού υλικού (σύστημα γκαϊτίτη – ζεόλιθου (G – Z II)) στην ισορροπία σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες των 25 °C, 40 °C και 60 °C, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης Cr (VI) στο διάλυμα, όπου C_0 : αρχική συγκέντρωση Cr (VI).

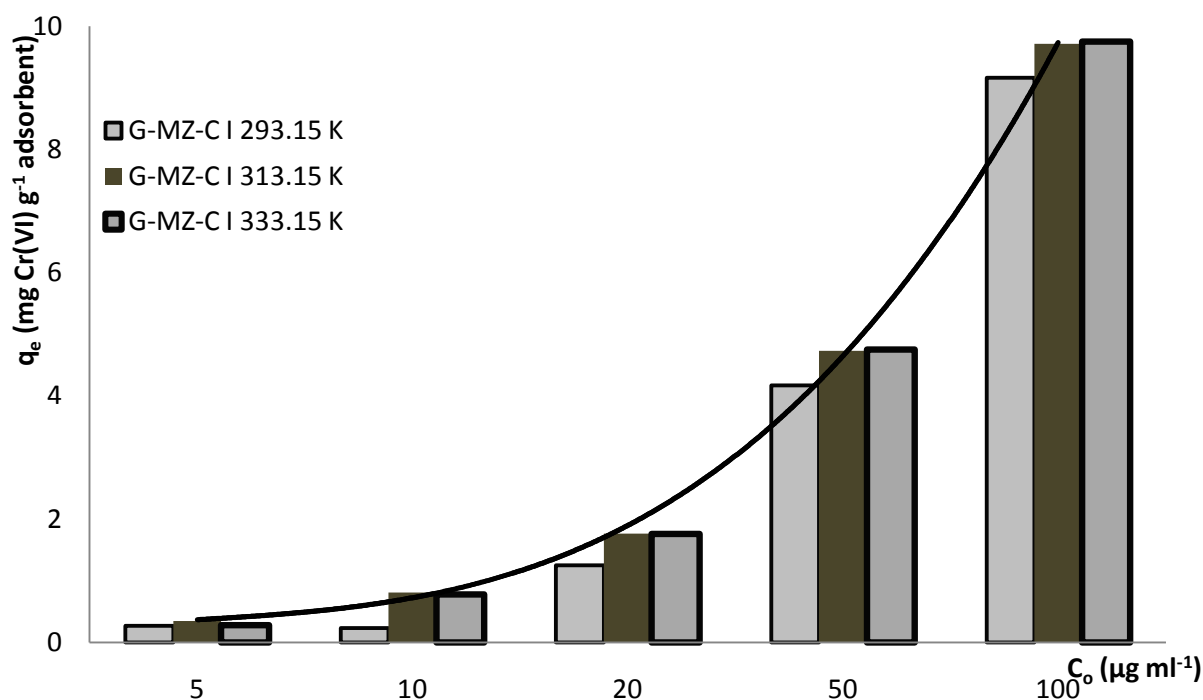


Διάγραμμα 10: Ποσότητα Cr (VI) που έχει προσροφηθεί ανά g προσροφητικού υλικού (μείγμα γκαϊτίτη – τροποποιημένου ξεόλιθου (G – MZ I)) στην ισορροπία σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες των 25 °C, 40 °C και 60 °C, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης Cr (VI) στο διάλυμα, όπου C_0 : αρχική συγκέντρωση Cr (VI).



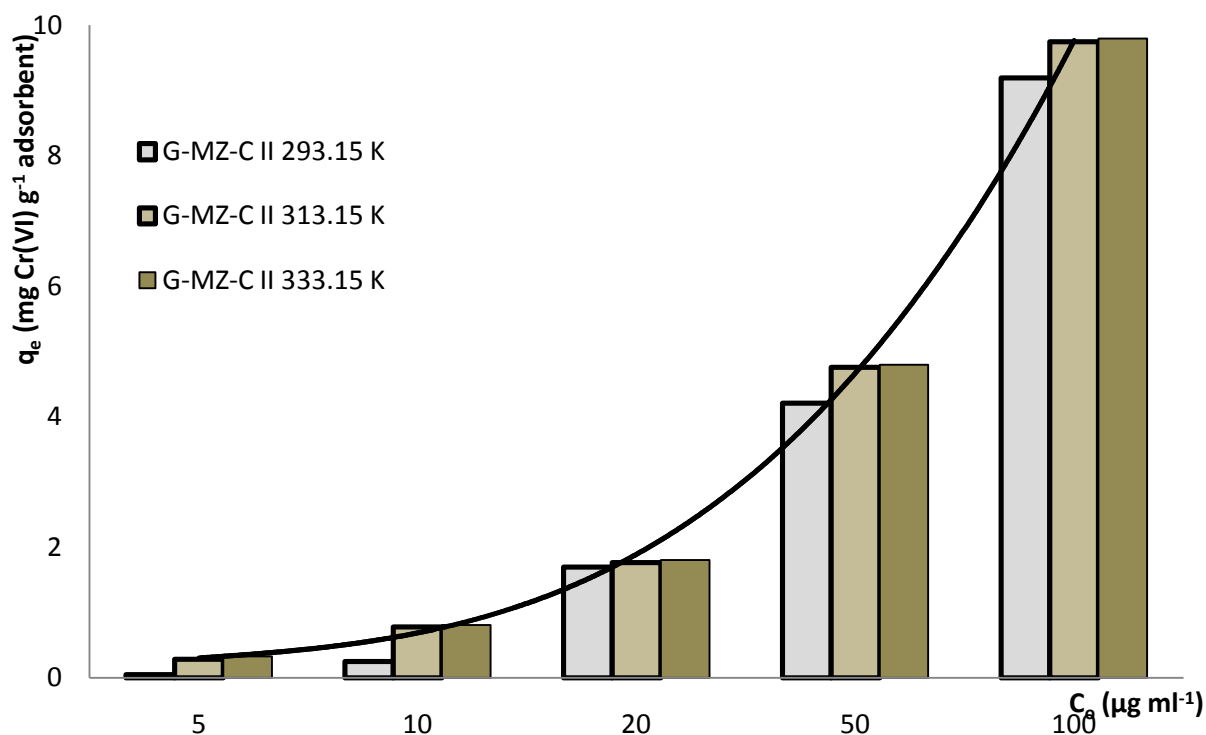
Διάγραμμα 11: Ποσότητα Cr (VI) που έχει προσροφηθεί ανά g προσροφητικού υλικού (σύστημα γκαϊτίτη – τροποποιημένου ξεόλιθου (G – MZ II)) στην ισορροπία σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες των 25 °C, 40 °C και 60 °C, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης Cr (VI) στο διάλυμα, όπου C_0 : αρχική συγκέντρωση Cr (VI).

Για το σύστημα G – MZ II δεν παρατηρείται διαφορά στην προσρόφηση του Cr (VI) με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 40 °C στους 60 °C. Ενώ παρατηρείται διαφορά (αύξηση) στην προσρόφηση από τους 25 °C στους 40 °C.



Διάγραμμα 12: Ποσότητα Cr (VI) που έχει προσροφηθεί ανά g προσροφητικού υλικού (μείγμα γκαϊτίτη – τροποποιημένου ξεόλιθου – ενεργού άνθρακα (G – MZ – C I)) στην ισορροπία σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες των 25 °C, 40 °C και 60 °C, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης Cr (VI) στο διάλυμα, όπου C_0 : αρχική συγκέντρωση Cr (VI).

Σύμφωνα με το διάγραμμα 12, δεν παρατηρείται διαφορά στην προσρόφηση του Cr (VI) από το μείγμα G – MZ – C I με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 40 °C στους 60 °C, ενώ παρατηρείται διαφορά (αύξηση) στην προσρόφηση, με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 25 °C στους 40 °C.

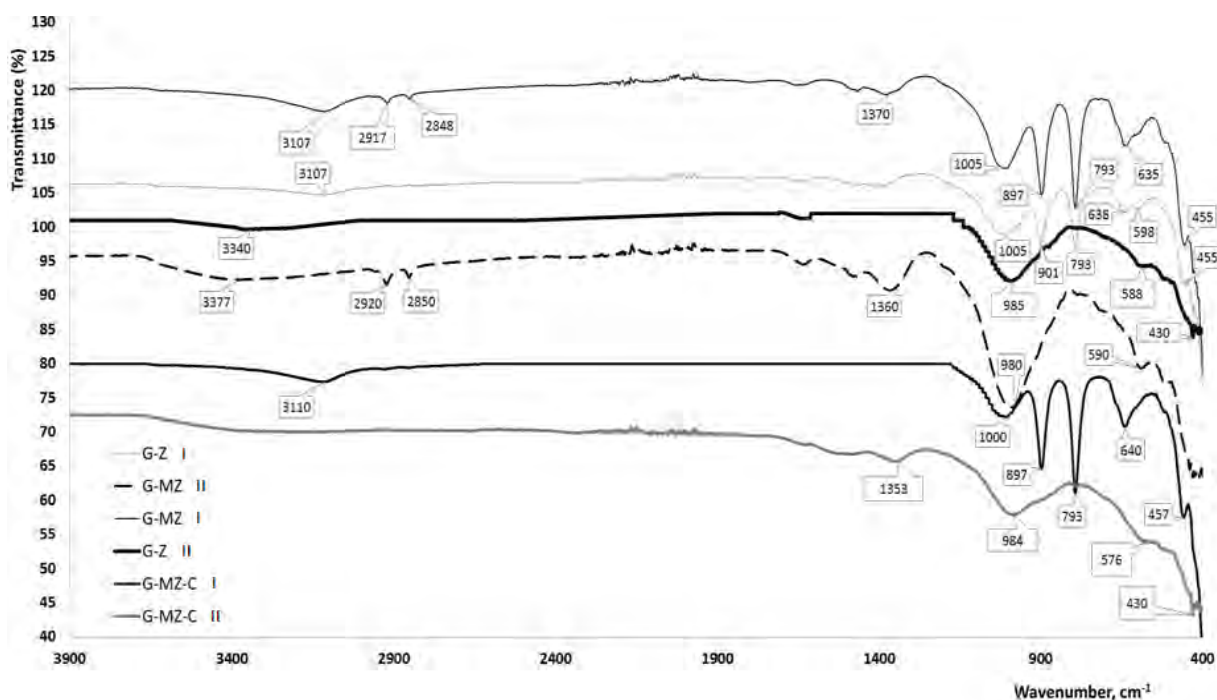


Διάγραμμα 13: Ποσότητα Cr (VI) που έχει προσροφηθεί ανά g προσροφητικού υλικού (σύστημα γκαιίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα (G – MZ – C II)) στην ισορροπία σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες των 25 °C, 40 °C και 60 °C, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης Cr (VI) στο διάλυμα, όπου C_0 : αρχική συγκέντρωση Cr (VI).

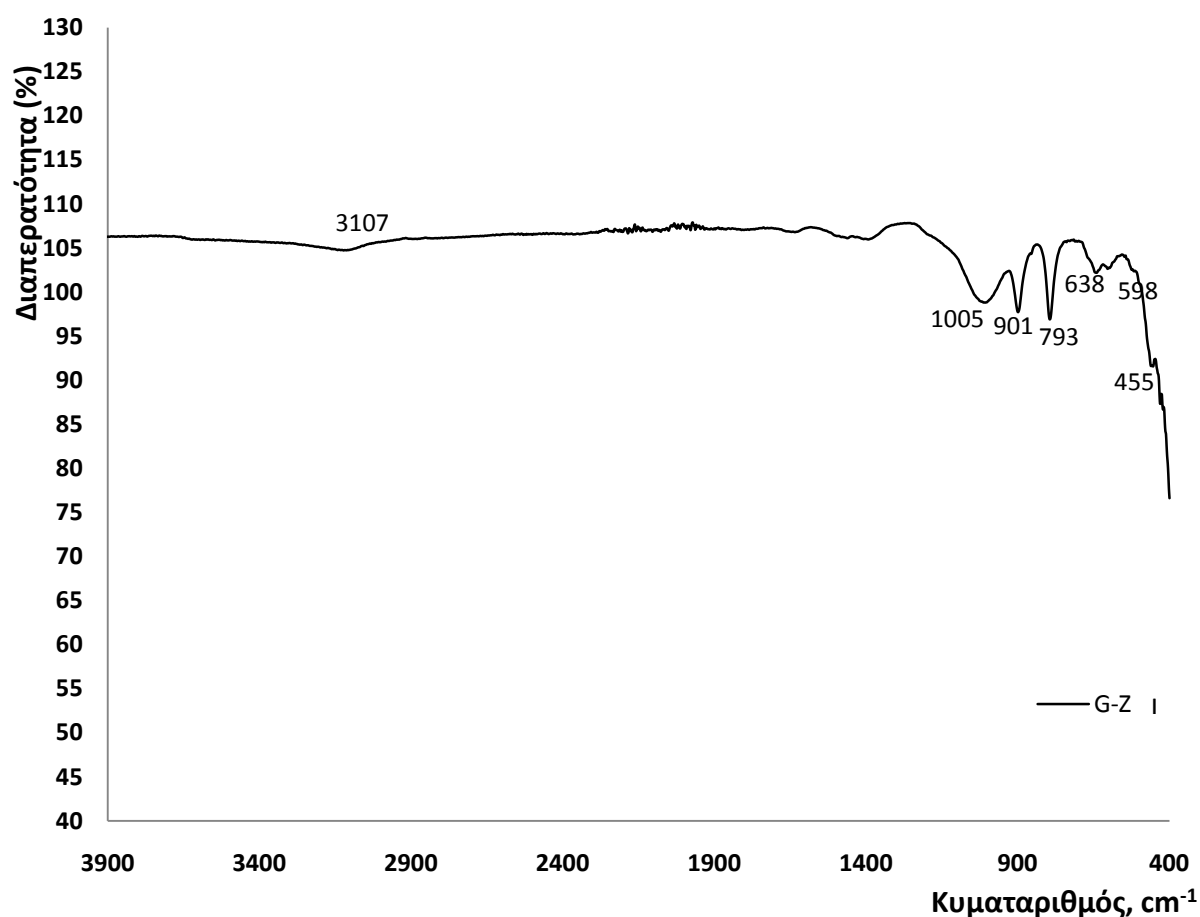
Όσον αφορά το σύστημα G – MZ – C II, η προσρόφηση του Cr (VI) αυξάνεται καθώς αυξάνεται η C_0 του Cr (VI) στους 25 °C, ενώ δεν παρατηρείται διαφορά στην προσρόφηση καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 40 °C στους 60 °C.

3.4. Μελέτη της δομής των προσροφητικών υλικών με υπέρυθρη φασματοσκοπία – μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Σύμφωνα με την ανάλυση FTIR (διαγρ. 14), το υπέρυθρο φάσμα των μειγμάτων G – MZ I και G – MZ – C I, διαφέρει από το φάσμα των συστημάτων G – MZ II και G – MZ – C II, λόγω της απουσίας των κυματαριθμών 897 και 793 cm^{-1} που αντιστοιχούν στην παραμόρφωση της εσωτερικής επιφάνειας Al-OH, και σε δονήσεις τάσης των O-T-O ομάδων (T = Si και Al) ή σε Fe^{2+} και Fe^{3+} δονήσεις τάσης. Η έντονη κορυφή στα 980 – 1005 cm^{-1} αντιστοιχεί σε Si-O planar stretching ή C-N δονήσεις τάσης, λόγω της παρουσίας του αζώτου του HDTMA – Br. Δονήσεις κάμψης των T-O δεσμών (T = Si και Al) και πλέγμα FeO_6 παρουσιάζονται στα 430 – 450 cm^{-1} και στα 576 – 640 cm^{-1} αντίστοιχα. Λειτουργικές ομάδες όπως –OH και –C-H εμφανίζονται στα 3100 – 3370 cm^{-1} και 2920, 2850 cm^{-1} αντίστοιχα, ενώ $\text{CH}_3\text{-R}$ ασυμμετρικές δονήσεις τάσης εμφανίζονται στα 1350 – 1370 cm^{-1} . Στο G – Z I οι κορυφές που οφείλονται στην παραμόρφωση της εσωτερικής επιφάνειας Al-OH και σε δονήσεις τάσης των ομάδων O-T-O (T = Si και Al) δεν υπάρχουν στο σύστημα G – Z II. Παρουσιάζονται όμως και δυσκολίες, στην ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων (functional groups) του ενεργού άνθρακα που συμμετέχει στα συστήματα G – MZ – C, εξαιτίας της χαμηλής συγκέντρωσης και αναλογίας του σε σχέση με το στοιχείο του άνθρακα και εξαιτίας του υπόβαθρου του φάσματος που προκαλείται από την απορρόφηση του μαύρου χρώματος που προέρχεται από τα ανθρακούχα υλικά. Για αυτό, συμπερασματικά δεν εμφανίζονται επιπρόσθετες ομάδες σε σχέση με τα συστήματα που δεν έχουν άνθρακα.



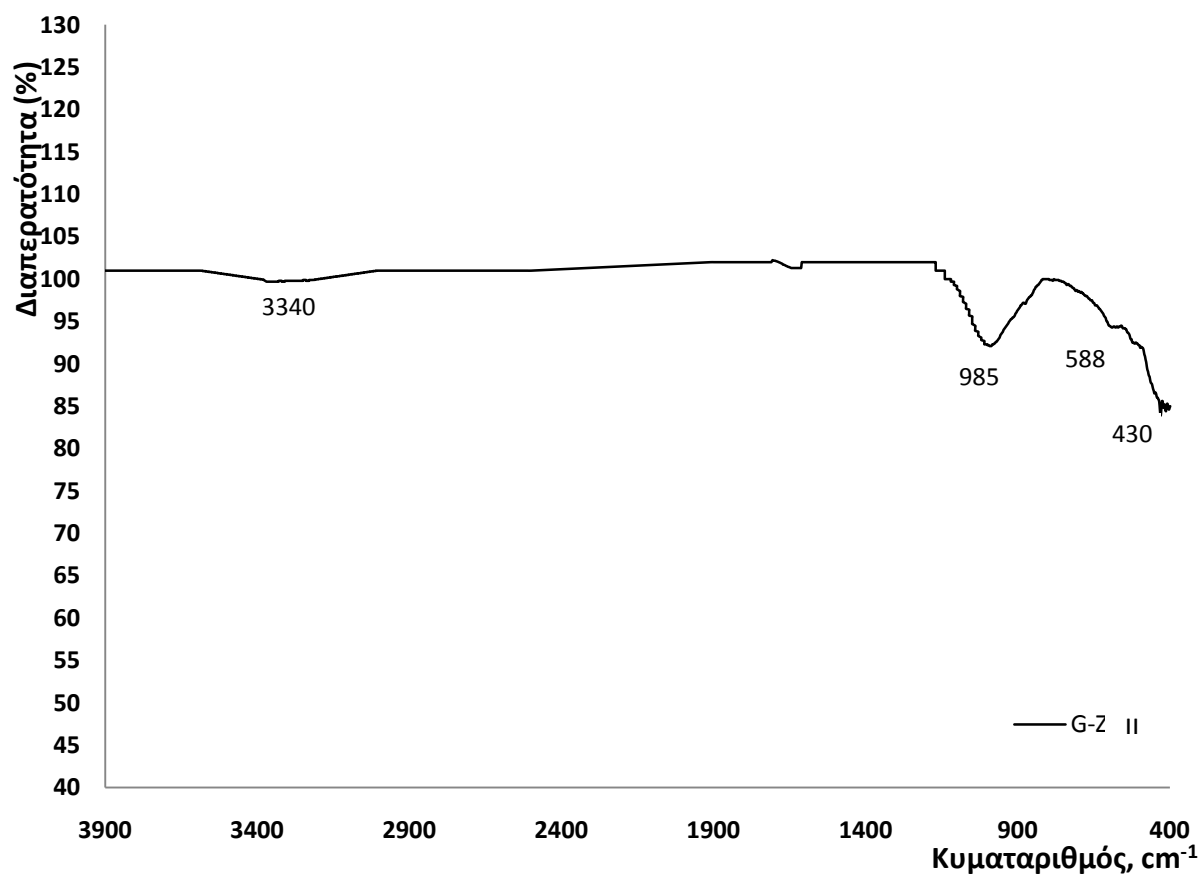
Διάγραμμα 14: Φάσμα FTIR προσροφητικών υλικών.



Διάγραμμα 15: Φάσμα FTIR μείγματος γκαϊτίτη – ζεόλιθου

Πίνακας 8: Ταυτοποίηση κορυφών φάσματος IR μείγματος γκαϊτίτη – ζεόλιθου

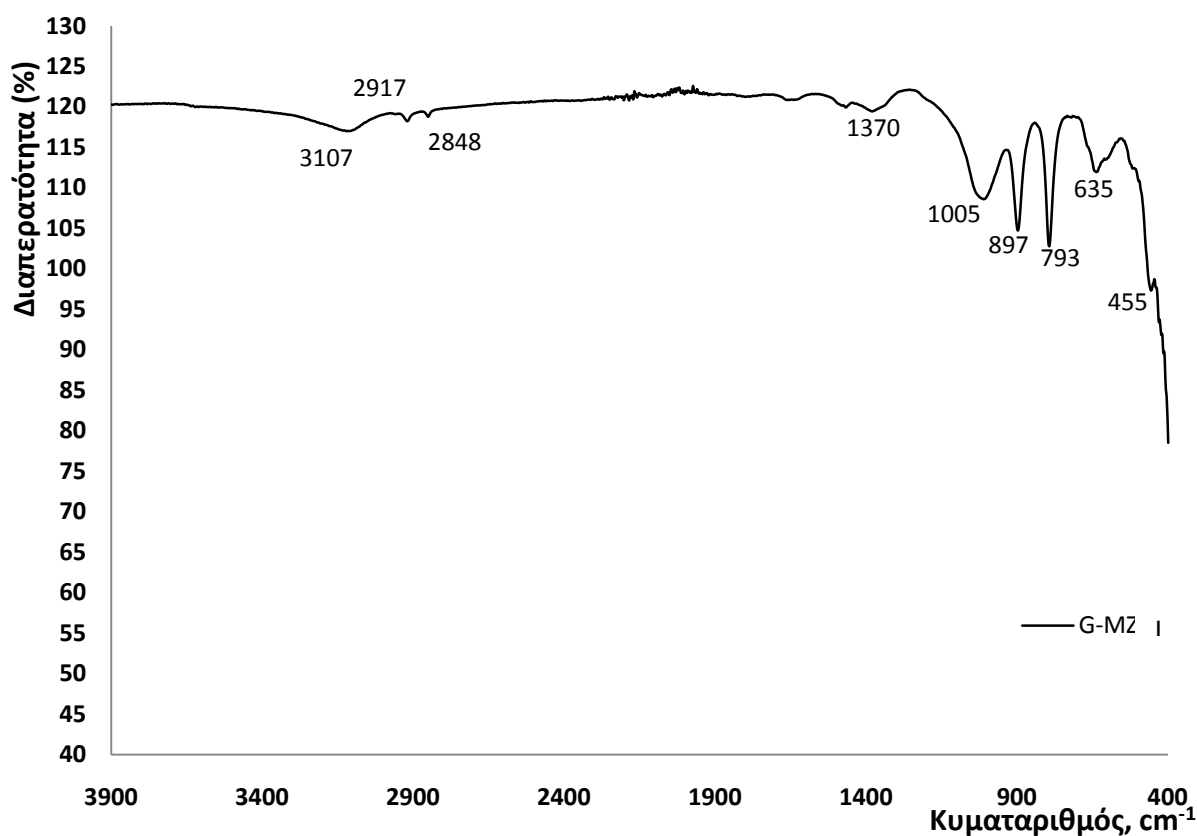
Χαρακτηριστικές ομάδες	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)
ν(O-H) σκελετικές δονήσεις τάσης	n-3107
Si-O planar stretching	1005
Παραμόρφωση εσωτερικής επιφάνειας Al-OH	901
Δονήσεις τάσης των O-T-O ομάδων (T = Si και Al) ή Fe ²⁺ και Fe ³⁺ δονήσεις τάσης	793
FeO ₆ πλέγμα	n-638
FeO ₆ πλέγμα	n-598
Δονήσεις κάμψης των T-O δεσμών ή του πλέγματος FeO ₆	n-455



Διάγραμμα 16: Φάσμα FTIR συστήματος γκαιτίτη – ζεόλιθου

Πίνακας 9: Ταυτοποίηση κορυφών φάσματος IR συστήματος γκαιτίτη – ζεόλιθου

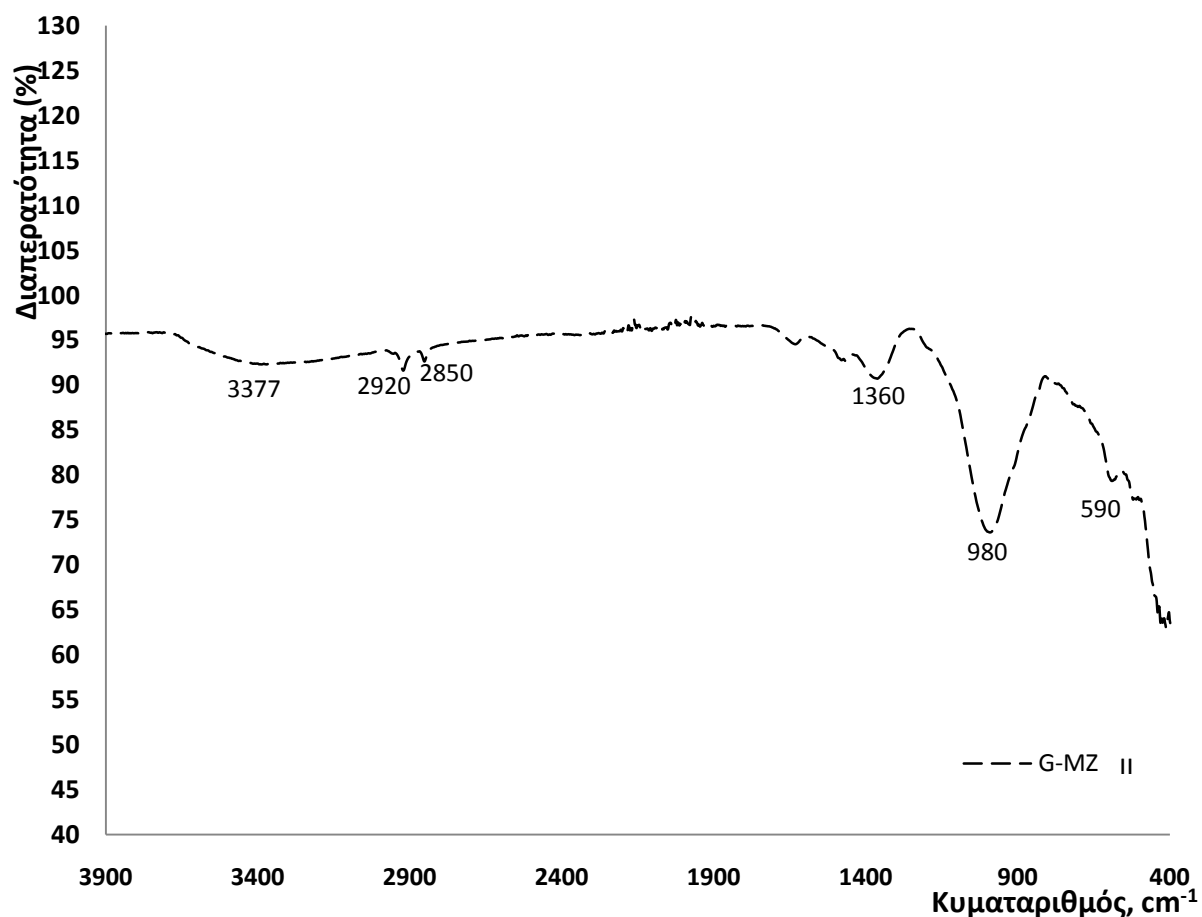
Χαρακτηριστικές ομάδες	Κυματαριθμός (cm^{-1})
$\nu(\text{O-H})$ σκελετικές δονήσεις τάσης	n-3340
Si-O planar stretching ή C-N δονήσεις τάσης	985
FeO_6 πλέγμα	588
Δονήσεις κάμψης των T-O δεσμών ή του πλέγματος FeO_6	430



Διάγραμμα 17: Φάσμα FTIR μείγματος γκαϊτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου

Πίνακας 10: Ταυτοποίηση κορυφών φάσματος IR μείγματος γκαϊτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου

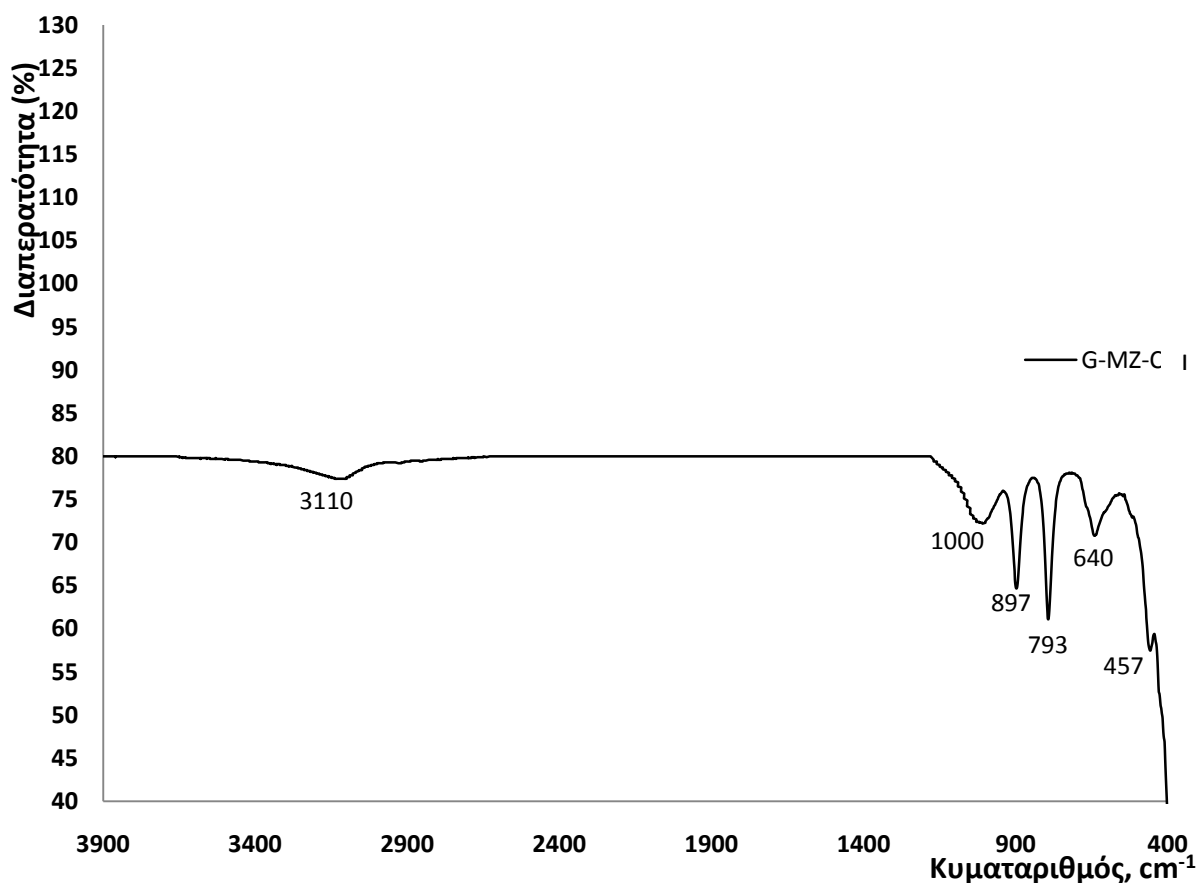
Χαρακτηριστικές ομάδες	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)
ν(O-H) σκελετικές δονήσεις τάσης	3107
CH ₂ αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης	n-2917
CH ₂ συμμετρικές δονήσεις τάσης	n-2848
CH ₃ -R ασυμμετρικές δονήσεις τάσης	n-1370
Si-O planar stretching ή C-N δονήσεις τάσης	1005
Παραμόρφωση εσωτερικής επιφάνειας Al-OH	897
Δονήσεις τάσης των O-T-O ομάδων (T = Si και Al) ή Fe ²⁺ και Fe ³⁺ δονήσεις τάσης	793
FeO ₆ πλέγμα	635
Δονήσεις κάμψης των T-O δεσμών ή του πλέγματος FeO ₆	455



Διάγραμμα 18: Φάσμα FTIR συστήματος γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου

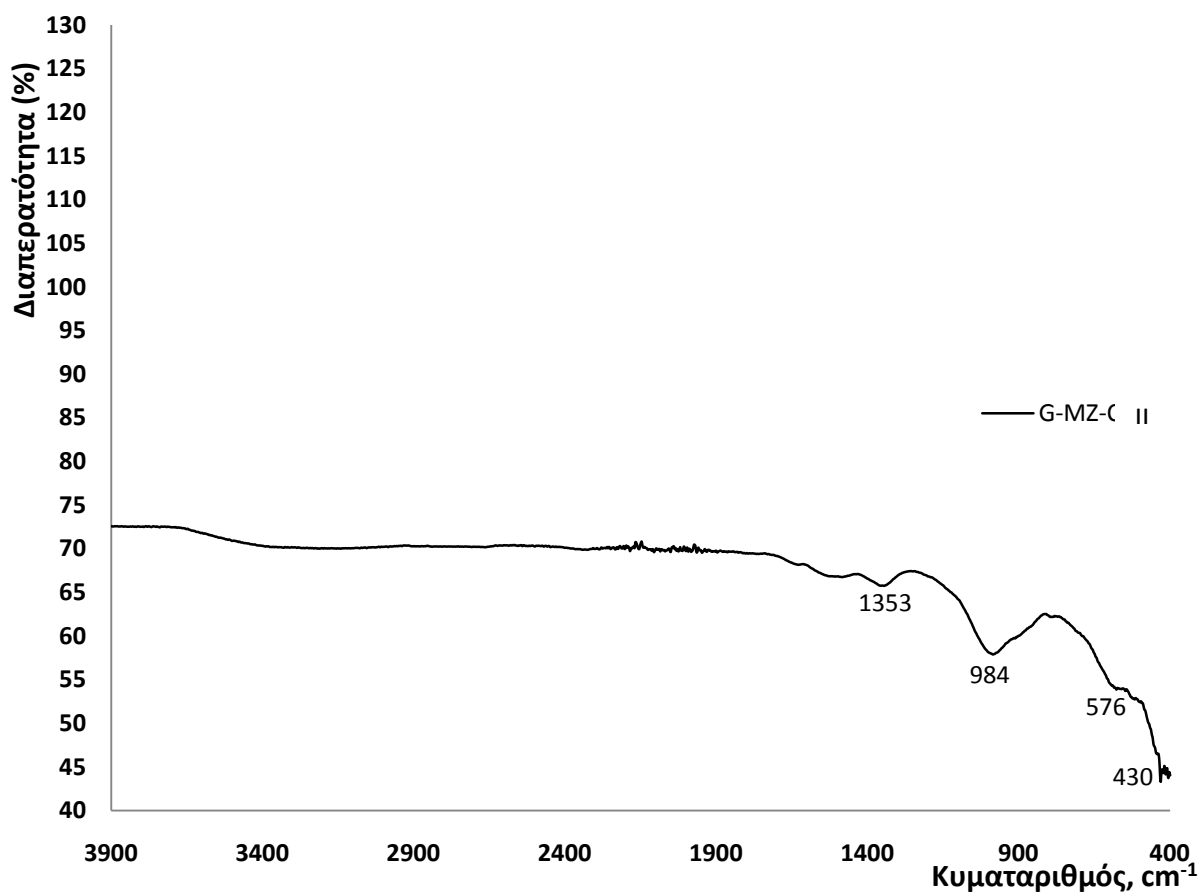
Πίνακας 11: Ταυτοποίηση κορυφών φάσματος IR συστήματος γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου

Χαρακτηριστικές ομάδες	Κυματαριθμός (cm^{-1})
$\nu(\text{O-H})$ σκελετικές δονήσεις τάσης	n-3377
CH_2 αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης	2920
CH_2 συμμετρικές δονήσεις τάσης	n-2850
$\text{CH}_3\text{-R}$ ασυμμετρικές δονήσεις τάσης	1360
Si-O planar stretching ή C-N δονήσεις τάσης	980
FeO_6 πλέγμα	590



Πίνακας 12: Ταυτοποίηση κορυφών φάσματος IR μείγματος γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα

Χαρακτηριστικές ομάδες	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)
ν(O-H) σκελετικές δονήσεις τάσης	n-3110
Si-O planar stretching ή C-N δονήσεις τάσης	1000
Παραμόρφωση εσωτερικής επιφάνειας Al-OH ή παραμόρφωση των OH που συνδέονται με Fe ³⁺ και Al ³⁺	897
Δονήσεις τάσης των O-T-O ομάδων (T = Si και Al) ή Fe ²⁺ και Fe ³⁺ δονήσεις τάσης	793
FeO ₆ πλέγμα	640
Δονήσεις κάμψης των T-O δεσμών (T = Si και Al)	457



Πίνακας 13: Ταυτοποίηση κορυφών φάσματος IR συστήματος γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα

Χαρακτηριστικές ομάδες	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)
CH ₃ -R ασυμμετρικές δονήσεις τάσης	n-1353
C-N δονήσεις τάσης ή Si-O planar stretching	984
FeO ₆ πλέγμα	n-576
Δονήσεις κάμψης των T-O δεσμών (T = Si και Al)	430

Πίνακας 14: Συγκεντρωτικός πίνακας κορυφών φάσματος IR των προσροφητικών υλικών

Χαρακτηριστικές Ομάδες (Functional Groups)	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)					
	G – Z I	G – Z II	G – MZ I	G – MZ II	G – MZ – C I	G – MZ – C II
ν(O-H) σκελετικές δονήσεις τάσης	n – 3107	n – 3340	3107	n – 3377	n – 3110	-
CH ₂ αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης	-	-	n – 2917	2920	-	-
CH ₂ συμμετρικές δονήσεις τάσης	-	-	n – 2848	n – 2850	-	-
CH ₃ -R ασυμμετρικές δονήσεις τάσης	-	-	n – 1370	1360	-	n – 1353
Si-O planar stretching ή C-N δονήσεις τάσης	1005	985	1005	980	1000	984
Παραμόρφωση εσωτερικής επιφάνειας Al-OH	901	-	897	-	897	-
Δονήσεις τάσης των O-T-O ομάδων (T = Si και Al) ή Fe ²⁺ και Fe ³⁺ δονήσεις τάσης	793	-	793	-	793	-
Δονήσεις κάμψης των T-O δεσμών ή του πλέγματος FeO ₆	n – 455	430	455	-	457	430
FeO ₆ πλέγμα	n – 638, n – 598	588	635	590	640	n – 576

Όπου n: αμελητέο, πολύ μικρή κορυφή

Πίνακας 15: Κινητικές σταθερές από τέσσερα μοντέλα για την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα σε κλινοπιλόλιθο, γκαϊτίτη, μείγματα και συστήματα γκαϊτίτη – ζεόλιθου

Προσροφητικό Υλικό	g προσροφητικού / L προσροφητή	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	Παράμετροι Κινητικών Μοντέλων							
			Ψευδό – Πρώτης Τάξης				Ψευδό – Δεύτερης Τάξης			
			k_1 (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	$q_{e, \text{cal}}$ (mg·g ⁻¹)	r^2	Δq (%)	k_2 (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	$q_{e, \text{cal}}$ (mg·g ⁻¹)	r^2	Δq (%)
Goethite	10	3.6974	0.00815	3.3185	0.9693	13.9	0.00257	4.5140	0.8671	99.2
Zeolite	10	3.8127	0.00993	3.8615	0.9828	12.0	$6.81 \cdot 10^{-4}$	7.0796	0.9219	99.8
G – Z I	10	3.4092	0.00644	3.3481	0.9493	27.4	0.00023	9.7748	0.2604	99.8
G – Z II	10	2.7176	0.00779	2.7256	0.9451	23.7	0.00064	5.7735	0.5186	99.4
Προσροφητικό Υλικό	g προσροφητικού / L προσροφητή	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	Μοντέλο Ενδοσωματιδιακής Διάχυσης				Elovich			
			k_{id} (mg·g ⁻¹ ·min ^{-0.5})	C (mg·g ⁻¹)	r^2	Δq (%)	β (mg·g ⁻¹)	α (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	r^2	Δq (%)
Goethite	10	3.6974	0.221	0.012	0.9609	32.2	1.224	0.144	0.8206	25.3
Zeolite	10	3.8127	0.267	0.394	0.9666	20.3	0.879	0.099	0.9395	51.0
G – Z I	10	3.4092	0.245	0.522	0.9082	40.9	0.964	0.077	0.8161	70.1
G – Z II	10	2.7176	0.195	0.367	0.9235	28.1	1.229	0.066	0.8214	57.7

*όπου $q_{e, \text{exp}}$ και $q_{e, \text{cal}}$ η πειραματική και υπολογισμένη αντίστοιχα προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου στην ισορροπία ανά g προσροφητικού

Πίνακας 16: Κινητικές σταθερές των τεσσάρων κινητικών μοντέλων για την προσρόφηση του Cr (VI) από υδατικά διαλύματα των προσροφητικών υλικών

Μοντέλο	2 ^η γραμμή				3 ^η γραμμή			
Ψευδό – Πρώτης τάξης	$k_1(\text{min}^{-1})$	$^*q_{e,\text{cal}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	r^2	Δq (%)	$k_1(\text{min}^{-1})$	$^*q_{e,\text{cal}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	r^2	Δq (%)
G – MZ I	-	-	-	-	0.072	110.744	0.866	*H
G – MZ II	-	-	-	-	0.074	89.876	0.897	*H
G – MZ – C I	0.023	4.277	0.963	31.096	0.084	121.101	0.883	*H
G – MZ – C II	0.024	4.263	0.929	29.821	0.104	285.221	0.909	*H
Ψευδό – Δεύτερης τάξης	$k_2(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$^*q_{e,\text{cal}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	r^2	Δq (%)	$k_2(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$^*q_{e,\text{cal}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	r^2	Δq (%)
G – MZ I	-	-	-	-	$5.563\cdot 10^{-5}$	21.207	0.369	*H
G – MZ II	-	-	-	-	$2.745\cdot 10^{-5}$	32.756	0.495	*H
G – MZ – C I	$5.030\cdot 10^{-5}$	33.901	0.191	*H	$2.349\cdot 10^{-3}$	6.018	0.987	*H
G – MZ – C II	$3.030\cdot 10^{-4}$	14.372	0.247	*H	$3.431\cdot 10^{-3}$	5.546	0.991	*H
Μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης	$k_{\text{id}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5})$		r^2	Δq (%)	$k_{\text{id}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5})$		r^2	Δq (%)
G – MZ I	-	-	-	-	0.554	-	0.956	14.269
G – MZ II	-	-	-	-	0.441	-	0.999	0.960
G – MZ – C I	0.513	-	0.970	10.463	0.341	-	0.998	0.790
G – MZ – C II	0.505	-	0.998	13.920	0.316	-	0.944	5.131
Εξίσωση Elovich	$\beta(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$\alpha(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	r^2	Δq (%)	$\beta(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$\alpha(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	r^2	Δq (%)
G – MZ I	-	-	-	-	0.783	0.075	0.998	18.052
G – MZ II	-	-	-	-	0.537	0.081	0.991	5.219
G – MZ – C I	0.878	0.172	0.930	15.308	0.695	0.164	0.985	2.854
G – MZ – C II	0.900	0.175	0.888	18.587	0.733	0.197	0.978	3.105

*όπου $q_{e,\text{cal}}$ η υπολογισμένη προσροφημένη ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) στην ισορροπία ανά g προσροφητικού, *H πολύ υψηλές τιμές του Δq (%) πάνω από 100%

«4. Συζήτηση»

Η έρευνα αυτή εξέτασε την κινητική και θερμοδυναμική μελέτη της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) από διαφορετικά προσροφητικά υλικά, τα οποία παρασκευάστηκαν με διαφορετικούς τρόπους. Τα προσροφητικά υλικά ήταν μείγμα (I) γκαιτίτη – ζεόλιθου (G – Z I), γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου (G – MZ I), γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα (G – MZ – C I), σύστημα (II) γκαιτίτη – ζεόλιθου (G – Z II), γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου (G – MZ II), γκαιτίτη – τροποποιημένου ζεόλιθου – ενεργού άνθρακα (G – MZ – C II), καθώς επίσης γκαιτίτη και ζεόλιθο. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν τα εξής:

- Η προσροφητική ικανότητα των υλικών προσρόφησης αυξάνεται με την εξής σειρά:

$$G - Z II < G - MZ I < G - Z I < G - MZ II < G < Z < G - MZ - C I < G - MZ - C II$$

- Από την εφαρμογή των κινητικών μοντέλων, εξάγεται το συμπέρασμα ότι: (α) για τον γκαιτίτη (G) και τον ζεόλιθο (Z), ταιριάζει καλύτερα το Ψευδό – πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο, υποδηλώνοντας χημειορόφηση, (β) για το G – Z I και το G – Z II η διαδικασία της προσρόφησης περιγράφεται και από το Ψευδό – πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο αλλά και από το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης, υποδηλώνοντας δύο μηχανισμούς προσρόφησης, χημική και φυσική προσρόφηση αντίστοιχα, (γ) για τα G – MZ I, G – MZ II, G – MZ – C I και G – MZ – C II, το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης ισχύει για την Β (μόνο για G – MZ – C I και II) και Γ περιοχή, όπου λαμβάνει χώρα διάχυση μέσω των μακροπόρων και μεσοπόρων αντίστοιχα και (δ) η εξίσωση Elovich για την προσρόφηση του Cr (VI) ταιριάζει για όλα τα προσροφητικά (G – MZ I, G – MZ II, G – MZ – C I, G – MZ – C II) υλικά για την Γ περιοχή.

- Η αύξηση της προσρόφησης με αύξηση της θερμοκρασίας υποδηλώνει ότι η συνολική διαδικασία της προσρόφησης ελέγχεται από το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης (Intraparticle diffusion), από τα τριμερή (G – MZ – C I, G – MZ – C II) και διμερή συστήματα (G – MZ I, G – MZ II), όπως άλλωστε υποδεικνύεται και από την κινητική ανάλυση για τις Β και Γ περιοχές.

- Η ανάλυση FTIR έχει δείξει ότι οι διαφορετικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των προσροφητικών υλικών, οδηγούν σε διαφορετικά υλικά. Τα υπέρυθρα φάσματα του G – MZ II και G – MZ – C II δεν παρουσιάζουν τις κορυφές στα 897 και 793 cm^{-1} , που αντιστοιχούν στη παραμόρφωση της εσωτερικής επιφάνειας Al-OH και σε δονήσεις τάσης των O-T-O ομάδων (T = Si και Al) ή σε δονήσεις τάσης Fe^{2+} και Fe^{3+} , όπως συμβαίνει με τα G – MZ I και G – MZ – C I.

- Η ανάλυση FTIR έδειξε την παρουσία λειτουργικών ομάδων Si-O, C-N, Al-OH, -OH, -C-H, CH₃-R και Fe-O.
- Τα τριμερή προσροφητικά υλικά που αποτελούνται από γκαιτίτη (G), τροποποιημένο ζεόλιθο με HDTMA – Br (MZ) και ενεργό άνθρακα (C), μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φίλτρα σε βιομηχανίες συνδυάζοντας τις προσροφητικές ιδιότητες των ενεργών ανθράκων και των ζεολίθων.

«5. Βιβλιογραφία»

- Aksu, Z., Yener, J. (2001). A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents, *Waste Management*, 21, 695-702
- Allen, E.R., Ming, D.W., (1995). In: *Natural Zeolites* '93, Ming, D.W., Mumpton, F.A. (editors), Brockport, New York, pp. 477
- Allen, S.J., McKay, G., Khader, K.Y.H. (1989). Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat, *Environmental Pollution* 56, 39–50.
- American Public Health Association. (1998). *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. Washington D. C. : APHA – AWWA – WEF.
- Aravindhana, R., Raghava, R., Unni Nair, B. (2009). Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2–3) 688–694.
- Argun Mehmet Emin., Sukru Dursun., Celalettin Ozdemir., Mustafa Kanatas., (2007). Heavy Metal Adsorption by Modified Oak Sawdust: Thermodynamics and Kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 77-85
- Bansal, R.Ch., Donnet, J.B., and Stoeckli, F., (1988). “*Active Carbon*”, Marcel Dekker Inc.
- Bhatnagar, A., Minocha, A.K., (2006). Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water- A review, *Indian Journal of Chemical Technology* 13, 203-217.
- Bowman, R.S., Sullivan, E.J., Li, Z. (2000). Uptake of cations, anions and nonpolar organic molecules by surfactant – modified clinoptilolite - rich tuff in: *Natural Zeolites for the Third Millennium*, p.p. 287-297.
- Brunauer, S. (1945). *The Adsorption of Gases and Vapors*. Vol. I. Princeton Univ. Press, Princeton, New Jersey.
- Calleja, G., Serna, J., Thirumaleswara, S.G.B. (1993). Kinetics of adsorption of phenolic compounds from wastewater onto activated carbon, *Carbon*, 31, 691-697.
- Costa, M., (1997). Toxicity and carcinogenicity of Cr (VI) in animal models and humans, *Crit Rev Toxicol*, 27:431-442.

- Douli, D., Leodopoulos, C., Gimouhopoulos, K., Rigas, F., (2009). Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 340, 131-141.
- Gottardi, G., Galli, E., (1985). *Natural Zeolites*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York
- Hajjaji, M., Arfaoui, El., (2009). Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco, *Applied Clay Science*, 46, 418–421.
- Hameed, B.H., Rahman, A.A., (2008). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material, *Journal of Hazardous Materials* 160: 576–581.
- INCHEM, International Programme on Chemical Safety: "ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 61: CHROMIUM" (Geneva 1988).
- Ioannou, Z., Simitzis, J. (2009). Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solutions on conventional and novel carbons, *Journal of Hazardous Materials* 171, 954–964
- Ioannou, Z., Dimirkou, A., Ioannou, A. (2013). Phosphate adsorption from aqueous solutions onto goethite, bentonite, and bentonite – goethite system, *Water Air and Soil Pollution* 224:1374
- Konta, J., (1995). Clay and man: Clay raw materials in the service of man, *Applied Clay Science*, 10, 275
- Krejpcio, Z., (2001). Essentiality of chromium for human nutrition and health, *Polish Journal of Environmental Studies*, 10(6):399-404
- Lagergren, S., (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24, 1–39.
- Leonard, D.W., (1979). *The role of natural zeolite in industry (AIME Fall meeting)*, Tuscon, Arizona
- Loizidou, M., (1982). *Ion exchange of lead and cadmium with the sodium and ammonium forms of some natural zeolites*, Thesis for PhD, London
- McKay, G., Otterburn, M.S., Sweeney, A.G. (1980). The removal of colour from effluent using various adsorbents—III Silica: rate processes, *Water Research*, 14, 15–20.

- Metcalf & Eddy., (2003). “*Wastewater Engineering, Treatment and Residue*”, McGraw- Hill, 4th edition, pp. 1138-1162
- Mumpton, F.A., Fishman, P.H., (1977). *The Application of Natural Zeolites in Animal Science and Agriculture*, Brockport, New York, Vol 45, No. 5
- National Toxicology Program: "TOX 72: NTP Report on sodium dichromate dihydrate (CAS No. 7789-12-0) administered in drinking water to male and female F344/N rats and B6C3F1 mice and male BALB/c and *am3*-C57BL/6 mice" (NTP Studies Report, Jan. 2007).
- NIOSH Safety and Health Topic: "Hexavalent Chromium".
- OSHA: (a) "Health effects of hexavalent chromium". (b) "Safety and Health Topics: hexavalent chromium".
- Özcan, A.S., Özcan, A., (2004). Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 39–46.
- Quanchang, Z., Mingdi, S., Changlu, D., Qixing, Z., Zhiguo, Z., (1985). In: *Zeolites, Synthesis, Technology and Application*, Drzaj, B., Hocevar, S., Pejovnic, S., (editors), Elsevier, pp.531
- Rawajfih, Z., Nsour, N., (2010). Adsorption of γ -picoline onto acid-activated bentonite from aqueous solution, *Applied Clay Science* 47, 421–427
- Spark, K.M., Johnson, B.B., Wells, J.D., (1995). Characterizing heavy metal adsorption on oxides and oxyhydroxides, *European Journal of Soil Science* 45 (4), 621 – 631
- Srihari, V., Das, A., (2008). The kinetic and thermodynamic studies of phenol-sorption onto three agro-based carbons, *Desalination*, 225, 220-234
- Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., Mamais, D., Karivali, M., Lekkas, T.D., (2003a). Chromium species behaviour in the activated sludge process, *Chemosphere* 52:1059-1067.
- Stasinakis, S.A., Thomaidis, N.S., Lekkas, T.D., (2003b). Speciation of chromium in wastewater and sludge by extraction with liquid anion exchanger Amberlite LA-2 and electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 478:119-127.

- Streat, M., Patrick, J.W., Camporro-Perez, M.J., (1995). Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons, *Water Research*, 29, 467-472
- Stumm, W., (1992). *Chemistry of the solid-water interface*. New York, John Wiley&Sons.
- Tsitsishvilli, G.V., (1988). In: *Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites*, Kallo, D., Sherry, H.S. (editors), Akademiai Kiado, Budapest, pp.367
- US Environmental Protection Agency, Ground Water & Drinking Water: "Consumer Factsheet on: CHROMIUM".
- Veith, J.A., Sposito, G., (1977). On the use of the Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena, *American Journal of Soil Science Society*, 41: 497-502.
- Vijayalakshmi, P.R., Raksh, V.J., Rodriguez, J., (1998). Adsorption of phenol, cresol isomers and benzyl alcohol from aqueous solution on activated carbon at 278, 298 and 323 K, *Journal of Chemical Tehnology and Biotechnology*, 71, 173-179
- WHO, International Agency for Research on Cancer (1997)., *Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 49: chromium, nickel and welding*.
- Yusof, A.M., Malek, N., (2009). Removal of Cr (VI) and As (V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y, *Journal of Hazardous Materials* 162, 1019–1024
- Zeldowitsch, J., (1934). Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO and MnO₂, *Acta Physicochimica URSS* 1, 364–449.
- IPCS, WHO, 1988, Merian, E., (1991). *Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance*, VCH, Wenheim, Germany.
- Γεωργαντάς, Δ., (2006). *Ανάπτυξη φυσικοχημικών μεθόδων για την απομάκρυνση φωσφόρου από αστικά λύματα*, ΕΜΠ.
- Δήμος, Κ., (2009). *Νανოსύνθετα υλικά με βάση φυσικά φυλλόμορφα ή/και συνθετικά μεσοδομημένα πορώδη μέσα*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Ισορροπία ρόφησης ενός συστατικού*, (2009). Εργαστήριο Χημικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημείας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης

Ιωάννης – Χανδρινός, Δ., (1997). *Στοιχεία – Αρχές Χημικής Κινητική και Κατάλυσης*, Γ' Έκδοση, Ε.Μ.Π

Καλαϊτζάκη, Α., (2010). *Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd (II) από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών*. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 4859/726: *Μέτρα και περιορισμοί σχετικά με την προστασία υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο II της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ*, Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φύλλου 253, σελ. 4847, 9/3/2001.

Λέκκας, Δ.Θ., (1996). *Περιβαλλοντική Μηχανική I*, «Διαχείριση Υδατικών Πόρων», Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος Μυτιλήνη.

Οδηγία 98/83/ΕΚ της 3/11/1998: *Σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης*, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, L330, 32-54, 5/12/98.

KTH Royal institute of technology

<http://www.lwr.kth.se/Publikationer/PDF_Files/LWR_EX_06_1.pdf> [Accessed 2 November 2014]

UEST Unit of environmental science and technology

<http://www.uest.gr/pythagoras/downloads/Piritika_orkta.pdf> [Accessed 28 February 2015]

Wikipedia [Γκαϊτίτης, available at

<<http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%93%CE%BA%CE%B1%CE%B9%CF%84%CE%AF%CF%84%CE%B7%CF%82>> Accessed 18 February 2015]