



Πανεπιστήμιο  
Κύπρου

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ  
B(III) ΚΑΙ Cr(VI) ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ  
ΜΕΤΑΛΛΟΞΕΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ**

**ΑΝΤΡΟΥΛΛΑ Ι. ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ**

**ΙΟΥΛΙΟΣ 2017**



Πανεπιστήμιο  
Κύπρου

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ  
B(III) ΚΑΙ Cr(VI) ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ  
ΜΕΤΑΛΛΟΞΕΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ**

**ΑΝΤΡΟΥΛΛΑ Ι. ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ**

Διατριβή η οποία υποβλήθηκε προς απόκτηση διδακτορικού τίτλου σπουδών  
στο Πανεπιστήμιο Κύπρου

**ΙΟΥΛΙΟΣ 2017**

## ΣΕΛΙΔΑ ΕΓΚΥΡΟΤΗΤΑΣ

**Υποψήφια Διδάκτορας:** Άντρη Δημητρίου

**Τίτλος Διατριβής:** Ανταγωνιστική Προσρόφηση B(III)-Cr(VI) σε Επιφάνειες Μεταλλοξειδίων και Πετρωμάτων

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για απόκτηση Διδακτορικού Διπλώματος στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου και εγκρίθηκε στις ..... 2017 από τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής.

**Εξεταστική Επιτροπή:**

- 1. Ερευνητικός Σύμβουλος:** Δρ. Πασχαλίδης Ιωάννης, Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κύπρου  
.....
- 2. Πρόεδρος Επιτροπής:** Δρ. Νικολαΐδης Αθανάσιος, Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κύπρου  
.....
- 3. Μέλος Επιτροπής:** Δρ. Θεοχάρης Χάρης, Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κύπρου  
.....
- 4. Μέλος Επιτροπής:** Δρ. Κώστα Κώστας, Καθηγητής Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου  
.....
- 5. Μέλος Επιτροπής:** Δρ. Ρεμουντάκη Εμμανουέλλα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου  
.....

**ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ**

Η παρούσα Διατριβή υποβάλλεται προς συμπλήρωση των απαιτήσεων για απονομή Διδακτορικού Τίτλου Χημείας στο Πανεπιστήμιο Κύπρου. Αποτελεί προϊόν πρωτότυπης εργασίας αποκλειστικής δικής μου, εκτός των περιπτώσεων που αναφέρονται ρητώς μέσω βιβλιογραφικών αναφορών, σημειώσεων και άλλων δηλώσεων. Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή διεξήχθη από εμένα, στο Ερευνητικό Εργαστήριο Ραδιοαναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Κύπρου, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Δρ. Ιωάννη Πασχαλίδη, κατά τη χρονική περίοδο Σεπτέμβριος 2008-Μάιος 2012 (περίοδος διεξαγωγής πειραμάτων).

Τα πειράματα BET και η μέτρηση FTIR διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Πορώδων Υλικών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, από τη Δρ. Χριστοθέα Αττιπά, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Δρ. Χάρη Θεοχάρη.

Οι μετρήσεις SEM-EDX διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Νάνο- και Μίκρο- Συστημάτων του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Κύπρου, από τη Δρ. Κυριακή Πολυχρονοπούλου.

Οι μετρήσεις XRF διεξήχθησαν στο Τμήμα Γεωλογικής Επισκόπησης του Υπουργείου Γεωργίας, Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, από την κα. Μιχαέλλα Λυσάνδρου. Οι μετρήσεις ICP-MS έγιναν από την εταιρεία GEMANALYSIS LTD, στη Λευκωσία.

Οι θεωρητικοί υπολογισμοί (DFT) διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, από τον Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Αθανάσιο Νικολαΐδη.

Τέλος, οι μετρήσεις Raman πραγματοποιήθηκαν από εμένα στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Potsdam στη Γερμανία, υπό την επίβλεψη του Δρ. Michael Kumke.

**Ημερομηνία:** .....

**Όνοματεπώνυμο:** .....

**Υπογραφή:** .....

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο έρευνας της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής αποτελεί η μελέτη της ανταγωνιστικής προσρόφησης B(III) και Cr(VI) στα μεταλλοξείδια αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), μαγνήσια ( $\text{MgO}$ ) και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ ) καθώς και στο πέτρωμα δουνίτης, σε σχέση με την κατεργασία και απορρύπανση υδατικών συστημάτων και βιομηχανικών λυμάτων, επιβαρυσμένων με βόριο και χρωμικά.

Η εργασία, περιλαμβάνει κυρίως μελέτες σχετικά με τη διερεύνηση και αξιολόγηση της επίδρασης διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων (pH, ιοντικής ισχύος, αρχικής συγκέντρωσης προσροφούμενου είδους, μάζας προσροφητή και θερμοκρασίας), στην απόδοση της προσρόφησης βορίου και χρωμικών στα στερεά  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  και  $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ . Επίσης, μελετήθηκε και η προσρόφηση βορίου σε δουνίτη. Ο χαρακτηρισμός του δουνίτη πριν τη χρήση του στα πειράματα προσρόφησης, έγινε με διάφορες κλασσικές και φασματοσκοπικές τεχνικές όπως, οξεοβασική τιτλομέτρηση, ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου, FTIR, XRD, XRF και SEM-EDX. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης βορίου και χρωμικών στα διαλύματα έγινε με UV-Vis και χρήση των αντιδραστηρίων αζομεθίνη-H και 1, 5-diphenylcarbazine, αντίστοιχα.

Η μέγιστη προσρόφηση βορίου σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$  και δουνίτη βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ pH 7 και 9, με μέγιστη τιμή το 8, ενώ στη  $\text{MgO}$  παρατηρήθηκε σε pH 10. Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στα συστήματα B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  και B(III)- $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ , βρέθηκε να είναι αμελητέα, υποδεικνύοντας την παρουσία συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Αντίθετα, στο σύστημα B(III)- $\text{MgO}$ , η επίδραση της ιοντικής ισχύος βρέθηκε να είναι σημαντική, υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας. Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης βορίου και για τα τρία συστήματα, προσομοιώθηκαν επιτυχώς με την ισόθερμο Langmuir. Η προσρόφηση βορίου σε δουνίτη προσομοιώθηκε με το εμπειρικό μοντέλο της ισόθερμου Freundlich. Τα  $\log\beta^*$  για τα συστήματα B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , B(III)- $\text{MgO}$  και B(III)- $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ , βρέθηκαν να ισούνται με 4.1, 9.2 και 4.4, αντίστοιχα. Η στοιχειομετρία της αντίδρασης για τα συστήματα προσρόφησης B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , B(III)- $\text{MgO}$  και B(III)- $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ , βρέθηκε ίση με 1:1, 1:2 και 1:1, αντίστοιχα. Οι θερμοδυναμικές παράμετροι ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$ ), έδειξαν ότι η προσρόφηση βορίου σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$  είναι μια αυθόρμητη και εξώθερμη διεργασία. Επιπλέον, η προσρόφηση βορίου στη  $\text{MgO}$  βρέθηκε να είναι μια αυθόρμητη αλλά ενδόθερμη διεργασία. Ο χαρακτηρισμός των επιφανειακών συμπλόκων B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  με μετρήσεις Raman και θεωρητικούς υπολογισμούς DFT, έδειξε ότι σε χαμηλές

συγκεντρώσεις βορίου, το προεξάρχον είδος είναι το τριγωνικό μονοδοντικό σύμπλοκο, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις βορίου, ευνοείται ο σχηματισμός του τριγωνικού διδοντικού συμπλόκου.

Όσον αφορά την προσρόφηση χρωμικών σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  και  $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ , το βέλτιστο pH παρατηρήθηκε σε τιμές pH 6.5, 10.3 και 2.0, αντίστοιχα. Η επίδραση της ιοντικής ισχύος και στα τρία συστήματα προσρόφησης, υποδεικνύει το σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας. Ωστόσο, η παρουσία και συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας στα υπό μελέτη συστήματα, δεν μπορεί να αποκλεισθεί. Η εκθετική μορφή των ισοθέρμων προσρόφησης χρωμικών, αποδίδεται σε πολυμερισμό του μεταλλοϊόντος στην επιφάνεια των στερεών. Ο προσδιορισμός των θερμοδυναμικών παραμέτρων ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$ ), έδειξε ότι η προσρόφηση χρωμικών στα υπό μελέτη μεταλλοξείδια είναι μια ενδόθερμη αλλά αυθόρμητη διεργασία, η οποία καθορίζεται από τον εντροπιακό παράγοντα.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων της ανταγωνιστικής προσρόφησης  $\text{B}(\text{III})\text{-Cr}(\text{VI})$  και  $\text{Cr}(\text{VI})\text{-B}(\text{III})$  σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ , με ανταγωνιστικό ιόν το  $\text{Cr}(\text{VI})$ , έδειξαν ότι ενώ υπάρχει δέσμευση των χρωμικών στα υπό μελέτη μεταλλοξείδια, δεν παρατηρείται αντικατάσταση του βορίου στις επιφάνειες των στερεών. Η αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων της ανταγωνιστικής προσρόφησης  $\text{Cr}(\text{VI})\text{-B}(\text{III})$ , με ανταγωνιστικό ιόν το  $\text{B}(\text{III})$ , έδειξε ότι η σταδιακή προσθήκη βορίου στα κορεσμένα με χρωμικά ιόντα, συστήματα προσρόφησης, οδηγεί στην ελευθέρωση χρωμικών και συνεπώς στην αύξηση της συγκέντρωσης τους στο διάλυμα. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην αντικατάσταση ιόντων  $\text{Cr}(\text{VI})$  με ιόντα  $\text{B}(\text{III})$ , στις επιφάνειες των υπό μελέτη στερεών. Οι σταθερές ανταγωνισμού ( $\log K_{\text{Cr}(\text{VI})\text{-B}(\text{III})}$ ) για τα συστήματα  $\text{Cr}(\text{VI})\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{VI})\text{-MgO}$  και  $\text{Cr}(\text{VI})\text{-Fe}(\text{O})\text{OH}$ , βρέθηκαν να ισούνται με -3.5, -7.9 και -3.5, αντίστοιχα.

Οι μετρήσεις pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης βορίου, σε δείγματα νερού από διάφορες περιοχές της Κύπρου έδειξαν, όσον αφορά το pH, ότι είναι αλκαλικά, εξαιρουμένου των όξινων απορροών από ορυχεία. Η μέση τιμή αγωγιμότητας των δειγμάτων, βρέθηκε να κυμαίνεται από 0.7-6.3  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Η μέση συγκέντρωση βορίου στα υδατικά δείγματα από βρύσες, γεωτρήσεις, όξινες απορροές και θάλασσες της Κύπρου, βρέθηκε να ισούται με 0.38, 0.54, 4.3 και 5.3  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από την εφαρμογή της προσρόφησης βορίου στις επιφάνειες  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$  και δουνίτη, σε υπόγεια νερά, επιβαρυμένα με βόριο, έδειξαν ότι τα συγκεκριμένα στερεά είναι πολύ αποτελεσματικοί προσροφητές και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποκατάσταση υδάτων και λυμάτων, επιβαρυμένων με βόριο.

## ABSTRACT

The research objective of the present Doctoral Thesis is the study of the competitive adsorption of boron (B(III)) and hexavalent chromium (Cr(VI)) on metal oxides such as alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), magnesia (MgO) and iron (oxy)hydroxide ( $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ ) as well as dunite mineral with respect to the treatment of waters and wastewaters, containing particularly increased levels of boron and/or chromium.

The main part of the study, deals with the effect of different physicochemical parameters (pH, ionic strength, initial concentration of the adsorbate, mass of adsorbent and temperature), on the boron and chromate adsorption onto solids  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO and  $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ . In addition, we have studied also the adsorption of boron by dunite. The characterization of dunite prior adsorption was performed by means of various classic and spectroscopic techniques such as acid-base titration, isothermal nitrogen adsorption, FTIR, XRD, XRF and SEM-EDX. Boron and chromate concentration in solutions were determined by UV-Vis, using the reagents azomethine-H and 1,5-diphenylcarbazide, respectively.

The maximum boron adsorption onto  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$  and dunite was found to range between pH 7 and 9, with a maximum value of 8, while on MgO occurs at pH 10. The effect of the ionic strength on B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  and B(III)- $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$  systems was found to be negligible, indicating the presence of inner-sphere complexes. On the other hand, the effect of the ionic strength on B(III)-MgO system, was found to be significant, indicating the formation of outer-sphere complexes. The boron adsorption experimental data for the three systems were well fitted by the Langmuir isotherm. Boron adsorption on dunite fitted by the Freundlich isotherm empirical model. The formation constants for the systems B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , B(III)-MgO and B(III)- $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ , were found to be equal to 4.1, 9.2 and 4.4, respectively. The stoichiometry of the reaction for the adsorption systems B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , B(III)-MgO and B(III)- $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$  was found equal to 1:1, 1:2 and 1:1, respectively. The thermodynamic parameters ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  and  $\Delta G^\circ$ ) of boron adsorption, have indicated on spontaneous and exothermic processes for the systems B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  and B(III)- $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ . Moreover, boron adsorption onto MgO was found to be spontaneous but an exothermic process. The characterization of B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  surface complexes by Raman measurements and theoretical DFT calculations indicated that the mono-dentate complex is the predominant specie at low boron concentration, whereas the bi-dentate complex is favoured at increased boron concentrations.

The optimum pH for chromate adsorption on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{Fe(O)OH}$  was observed at 6.5, 10.3 και 2.0, respectively. The effect of the ionic strength indicates the predominance of outer-sphere complexes for all three adsorption systems. However, the presence of inner-sphere complexes cannot be excluded. The steep increase of the chromate adsorption isotherms is attributed to the formation of polynuclear chromate species on solid surface. The determination of the thermodynamic parameters ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  and  $\Delta G^\circ$ ) has indicated an endothermic and spontaneous entropy-driven process.

The experimental results of B(III)-Cr(VI) competitive adsorption onto  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe(O)OH}$  performed by adding Cr(VI) ion, indicated that despite chromate binding no boron replacement and release from the solid surface was observed. Evaluation of the experimental data of Cr(VI)-B(III) competitive adsorption, which was performed by adding B(III), has shown that gradual addition of boron to the adsorptions systems, previously saturated with chromate, leads to the release of chromate and therefore to the increase of its concentration in solution. This phenomenon is due to the replacement of chromate ions by boron on the solid surfaces. The competition constants ( $\log K_{\text{Cr(VI)-B(III)}}$ ) were found to be equal to -3.5, -7.9 και -3.5, respectively, for the systems Cr(VI)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cr(VI)- $\text{MgO}$  and Cr(VI)- $\text{Fe(O)OH}$ .

Measurements of pH, conductivity and boron concentration in water samples from different locations in Cyprus have shown that the pH value of the respective samples was weak alkaline with the exception of samples corresponding to acid mine drainage. The electrical conductivity values of the samples varied from 0.7 to 6.3  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  and the mean values of boron levels in water samples corresponding to tap water, groundwater acid mine drainage and seawater were found to be 0.38, 0.54, 4.3 and 5.3  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , respectively. The solids adsorbents  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe(O)OH}$  and dunite have been successfully applied to groundwater samples heavily contaminated with boron indicating that these solids could be very effective sorbents for the restoration of boron contaminated waters and wastewaters.



Στους **γονείς** μου, *Ιάκωβο και Ελένη*  
στο **σύζυγο** μου, *Αντρέα*  
και στο **γιο** μου, *Γιάννη*

**ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Καθώς φτάνεις στο τέρμα της επίτευξης ενός τέτοιου μεγάλου στόχου, αισθάνεσαι την ανάγκη να ευχαριστήσεις τους ανθρώπους εκείνους που συνέτειναν ο καθένας με το δικό του ξεχωριστό τρόπο, στην υλοποίηση του. Σε αυτούς τους ανθρώπους θέλω να αναφερθώ και να τους ευχαριστήσω που ήταν συνοδοιπόροι σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης και συγγραφής της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον ερευνητικό σύμβουλο και επιβλέποντα καθηγητή μου Δρ. Ιωάννη Πασχαλίδη, Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, που χωρίς τη συνεχή επιστημονική καθοδήγηση, επίβλεψη και διάθεση του πολύτιμου του χρόνου, η εργασία αυτή δεν θα μπορούσε να ολοκληρωθεί. Τον ευχαριστώ ολόψυχα για τη βοήθεια, την αμέριστη συμπαράσταση, το αμείωτο ενδιαφέρον του και τις συμβουλές που μου πρόσφερε σε όλη τη διάρκεια αυτού του δύσκολου αλλά συνάμα τόσο δημιουργικού ταξιδιού. Επίσης, του οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου όλα αυτά τα χρόνια καθώς και για τις βασικές γνώσεις και αρχές που με εφοδίασε για τη μετέπειτα επαγγελματική μου πορεία στο χώρο αυτό. Τον ευχαριστώ επίσης, γιατί πέραν από την ιδιότητα του ως διακεκριμένος επιστήμονας, δεν παύει να είναι ένας αξιόλογος άνθρωπος, έτοιμος να συμβουλευσει και να βοηθήσει τους φοιτητές του για οποιοδήποτε θέμα τους απασχολεί.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Δρ. Χάρη Ρ. Θεοχάρη και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Αθανάσιο Νικολαΐδη, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, για τη συμμετοχή τους στις επιτροπές αξιολόγησης της ερευνητικής μου εργασίας καθώς και για τις πολύτιμες παρατηρήσεις και υποδείξεις τους. Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου, Δρ. Κώστα Κώστα καθώς επίσης και την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Δρ. Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη, για την ευγενή αποδοχή τους να συμμετάσχουν στη σύνθεση της εξεταστικής μου επιτροπής καθώς και για τις υποδείξεις τους στην επιμέλεια του τελικού κειμένου της παρούσας διατριβής.

Θα πρέπει ακόμη να ευχαριστήσω το Δρ. Michael Kumke και το μεταπτυχιακό του φοιτητή Sascha Eidner από το Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου Potsdam

της Γερμανίας, για τη βοήθεια τους στη διεξαγωγή των μετρήσεων Raman αλλά και τη φιλοξενία που μου πρόσφεραν κατά την παραμονή μου στο εξωτερικό. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην ερευνητική ομάδα Πορώδων Στερεών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, στο Τμήμα Μηχανολόγων της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Κύπρου, στο Ινστιτούτο Γεωλογικής Επισκόπησης και στην εταιρεία GEMANALYSIS LTD, για την παραχώρηση του εξοπλισμού τους και τη διεκπεραίωση κάποιων πειραμάτων και μετρήσεων στις εγκαταστάσεις τους. Ιδιαίτερα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, Δρ. Αθανάσιο Νικολαΐδη, για την πολύτιμη βοήθεια του όσον αφορά τη διεξαγωγή των υπολογιστικών μετρήσεων καθώς επίσης τις Δρ. Χριστοθέα Αττιπά, Δρ. Κυριακή Πολυχρονοπούλου και κα. Μιχαέλλα Λυσάνδρου, για τη βοήθεια τους στη διεξαγωγή των πειραμάτων BET, FTIR, SEM-EDX, XRF και ICP-MS. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω το καταδυτικό κέντρο Nautilus Trading και ιδιαίτερα τα μέλη του, Βασίλειο Πτωχίδη, Νικόλα Παντοπίου και Πρόδρομο Τούμαζο, για τη βοήθεια τους αναφορικά με την εξασφάλιση των δειγμάτων νερού από διάφορα βάθη της θαλάσσιας περιοχής του Κάβο Γκρέκο.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες επιθυμώ να εκφράσω στο Πανεπιστήμιο Κύπρου, για την χρηματοοικονομική κάλυψη που μου παρείχε όσον αφορά τη συμμετοχή μου σε συνέδρια καθώς και για τη μετάβαση μου σε εργαστήριο του εξωτερικού για εκπόνησης μέρους της εργασίας αυτής. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω επίσης στην γραμματεία του Τμήματος Χημείας και ιδιαίτερα στην κα. Έλενα Αριστοτέλους, για την πολύτιμη βοήθεια που μου πρόσφεραν καθ' όλη τη διάρκεια της φοίτησης μου στο Πανεπιστήμιο Κύπρου.

Θερμές ευχαριστίες να εκφράσω στην ομάδα μου, την ομάδα Ραδιοαναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου. Ειδικότερα θα ήθελα να αναφερθώ στις Δρ. Μαρία Κωνσταντίνου, Δρ. Στέλλα Αντωνίου, Δρ. Τασούλα Κοιλιάρη, Δρ. Μαρία Ευσταθίου και Δρ. Μελπωμένη Προδρόμου και να ευχηθώ στην κάθε μια ξεχωριστά, προσωπική ευτυχία και επαγγελματική επιτυχία.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στις διπλωματικές μου φοιτήτριες, Κατερίνα Σκορδή και Τασούλα Αριστάρχου, για την πειραματική τους συνεισφορά σε μέρος της διατριβής αυτής καθώς και για την άψογη συνεργασία που υπέδειξαν σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής τους εργασίας.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στους γονείς μου Ιάκωβο και Ελένη Δημητρίου, στο σύζυγο μου Αντρέα και στο γιο μου Γιάννη για την αγάπη, τη στήριξη, την υπομονή και την ανεκτικότητα που μου έδειξαν στη δύσκολή αυτή πορεία που επέλεξα να ακολουθήσω. Η συνεχής υποστήριξη και συμπαράσταση τους ήταν καθοριστικής σημασίας, ιδιαίτερα στα τελευταία στάδια της συγγραφής της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Σας ευχαριστώ, όχι μόνο γιατί πιστέψατε σε μένα αλλά και γιατί μου δώσατε όλα τα απαραίτητα εφόδια και τη ψυχική δύναμη για να φθάσω μέχρι εδώ και να υλοποιήσω τον στόχο μου. Η συμβολή σας στην εκπόνηση της εργασίας αυτής είναι τεράστια και αδύνατο να ειπωθεί μέσα σε αυτές τις λίγες γραμμές.

ΣΑΣ ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΟΛΟΥΣ!!!!

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
Σελίδα Εγκυρότητας	i
Υπεύθυνη Δήλωση	ii
Περίληψη	iii
Abstract	v
Αφιέρωση	vii
Ευχαριστίες	viii
Περιεχόμενα	xi
Κατάλογος Σχημάτων	xvii
Κατάλογος Πινάκων	xxiii
Πίνακας Συντμήσεων και Συμβόλων	xxv
<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>1</b>
<b>2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Περιβαλλοντικό Πρόβλημα Βορίου (B(III)) και Χρωμικών (Cr(VI))</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Παράμετροι που Επηρεάζουν την Προσρόφηση Βορίου (B(III)) και Χρωμικών (Cr(VI)) σε Μεταλλοξειδία και Πετρώματα</b>	<b>9</b>
<b>2.3 Προσρόφηση Βορίου (B(III)) σε Μεταλλοξειδία και Πετρώματα</b>	<b>10</b>
2.3.1 Επίδραση Ιοντικής Ισχύος	11
2.3.2 Επίδραση pH	13
2.3.3 Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Βορίου ([B(III)] <sub>0</sub> )	14
2.3.4 Επίδραση Μάζας Προσροφητή	16
2.3.5 Επίδραση Θερμοκρασίας	16
2.3.6 Επίδραση Χρόνου Επαφής	17
<b>2.4 Προσρόφηση Χρωμικών (Cr(VI)) σε Μεταλλοξειδία και Πετρώματα</b>	<b>18</b>
2.4.1 Επίδραση Ιοντικής Ισχύος	19
2.4.2 Επίδραση pH	19
2.4.3 Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης ([Cr(VI)] <sub>0</sub> )	20
2.4.4 Επίδραση Μάζας Προσροφητή	22
2.4.5 Επίδραση Θερμοκρασίας	22
2.4.6 Επίδραση Χρόνου Επαφής	22
<b>2.5 Μηχανισμοί Προσρόφησης Βορίου (B(III)) και Χρωμικών (Cr(VI)) σε Μεταλλοξειδία και Πετρώματα</b>	<b>23</b>

<b>2.6</b>	<b>Χαρακτηρισμός Προσροφημένων Ειδών B(III) και Cr(VI)</b>	25
<b>2.7</b>	<b>Επίδραση Παρουσίας Ανταγωνιστικών Ειδών στην Προσρόφηση Βορίου (B(III)) σε Μεταλλοξειδία και Πετρώματα</b>	27
<b>2.8</b>	<b>Επίδραση Παρουσίας Ανταγωνιστικών Ειδών στην Προσρόφηση Χρωμικών (Cr(VI)) σε Μεταλλοξειδία και Πετρώματα</b>	28
<b>3.</b>	<b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	30
<b>3.1</b>	<b>Χημικά Στοιχεία Προσρόφησης</b>	30
3.1.1	Βόριο	30
3.1.2	Χρώμιο	35
<b>3.2</b>	<b>Στερεοί Προσροφητές</b>	40
3.2.1	Αλουμίνα - Μαγνήσια - (Οξυ)υδροξείδιο του Σιδήρου	40
3.2.2	Δουνίτης	40
<b>3.3</b>	<b>Προσρόφηση</b>	41
3.3.1	Πειραματική Μέθοδος Μελέτης της Αντίδρασης Προσρόφησης σε Στερεά - Πειράματα Batch	42
3.3.2	Μηχανισμοί Προσρόφησης Χημικών Στοιχείων σε Στερεά	43
<b>3.4</b>	<b>Μοντέλα Προσρόφησης Χημικών Στοιχείων σε Στερεά</b>	44
3.4.1	Εμπειρικά Μοντέλα Προσρόφησης	44
3.4.1.1	Συντελεστής κατανομής $K_d$	45
3.4.1.2	Ισόθερμος Freundlich	46
3.4.1.3	Ισόθερμος Langmuir	47
3.4.1.4	Ισόθερμος Dubinin - Radushkevich	49
3.4.2	Μηχανιστικά Μοντέλα Προσρόφησης	50
3.4.2.1	Μοντέλο Επιφανειακής Συμπλοκοποίησης	51
3.4.2.2	Μοντέλο Ηλεκτρικής Διπλοστοιβάδας	53
3.4.2.2.1	Σχηματισμός Ηλεκτρικής Διπλοστοιβάδας	54
3.4.2.2.2	Ηλεκτροστατικά Μοντέλα Προσρόφησης	55
<b>4.</b>	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	58
<b>4.1</b>	<b>Υλικά - Χημικά</b>	58
<b>4.2</b>	<b>Οργανολογία - Μικροεξοπλισμός</b>	59
<b>4.3</b>	<b>Ποτενσιομετρικές Μετρήσεις - Βαθμονόμηση Πεχαμετρικού Συστήματος</b>	60
<b>4.4</b>	<b>Φωτομετρικός Προσδιορισμός Συγκέντρωσης B(III)</b>	61
<b>4.5</b>	<b>Βαθμονόμηση Φωτομετρικού Συστήματος B(III) - Αζομεθίνη-Η</b>	63
<b>4.6</b>	<b>Φωτομετρικός Προσδιορισμός Συγκέντρωσης Cr(VI)</b>	65

<b>4.7</b>	<b>Βαθμονόμηση Φωτομετρικού Συστήματος Cr(VI) - DPC</b>	67
<b>4.8</b>	<b>Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Πετρώματος Δουνίτη</b>	69
4.8.1	Προσδιορισμός Σημείου Μηδενικού Φορτίου με Οξεοβασική Τιτλομέτρηση	69
4.8.2	Προσδιορισμός Αριθμού Δραστικών Επιφανειακών Ομάδων με Οξεοβασική Τιτλομέτρηση	70
4.8.3	Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας ( $S_{BET}$ ), Όγκου Πόρων και Μέσης Διαμέτρου Πόρων με Ισοθερμική Ογκομετρική Προσρόφηση Αζώτου	70
4.8.4	Φασματοσκοπικός - Μικροσκοπικός Χαρακτηρισμός Δουνίτη	71
4.8.4.1	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)	71
4.8.4.2	Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD)	72
4.8.4.3	Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (X-Ray Fluorescence Spectroscopy, XRF)	72
4.8.4.4	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Μικροανάλυση Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-Ray Analysis, SEM-EDX)	73
<b>4.9</b>	<b>Πειράματα Προσρόφησης B(III) και Cr(VI) στα Μεταλλοξείδια <math>Al_2O_3</math>, MgO και Fe(O)OH</b>	74
<b>4.10</b>	<b>Πειράματα Προσρόφησης B(III) στα Μεταλλοξείδια Αλουμίνα, Μαγνήσια και (Οξύ)υδροξείδιο του σιδήρου</b>	76
4.10.1	Μελέτη Επίδρασης pH	76
4.10.2	Μελέτη Επίδρασης Αρχικής Συγκέντρωσης Βορίου ( $[B(III)]_0$ )	76
4.10.3	Μελέτη Επίδρασης Μάζας Προσροφητή	77
4.10.4	Μελέτη Επίδρασης Θερμοκρασίας	77
4.10.5	Μελέτη Επίδρασης Ιοντικής Ισχύος	78
<b>4.11</b>	<b>Πειράματα Προσρόφησης B(III) στο Πέτρωμα Δουνίτης</b>	78
<b>4.12</b>	<b>Χαρακτηρισμός προσροφημένων ειδών B(III) - Αλουμίνας</b>	79
4.12.1	Μετρήσεις Raman	79
4.12.2	Θεωρητικοί Υπολογισμοί (Density Functional Theory, DFT)	80
<b>4.13</b>	<b>Πειράματα Προσρόφησης Cr(VI) στα Μεταλλοξείδια Αλουμίνα, Μαγνήσια και (Οξύ)υδροξείδιο του σιδήρου</b>	80
4.13.1	Μελέτη Επίδρασης pH	80
4.13.2	Μελέτη Επίδρασης Αρχικής Συγκέντρωσης Χρωμικών ( $[Cr(VI)]_0$ )	81
4.13.3	Μελέτη Επίδρασης Μάζας Προσροφητή	81

4.13.4	Μελέτη Επίδρασης Θερμοκρασίας	82
4.13.5	Μελέτη Επίδρασης Ιοντικής Ισχύος	82
<b>4.14</b>	<b>Πειράματα Ανταγωνισμού B(III)-Cr(VI) και Cr(VI)-B(III)</b>	82
4.14.1	Μελέτη Ανταγωνιστικής Προσρόφησης B(III)-Cr(VI) σε Αλουμίνα, Μαγνήσια και (Οξυ)υδροξείδιο του σιδήρου	83
4.14.2	Μελέτη Ανταγωνιστικής Προσρόφησης Cr(VI)-B(III) σε Αλουμίνα, Μαγνήσια και (Οξυ)υδροξείδιο του σιδήρου	84
<b>4.15</b>	<b>Μετρήσεις pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης B(III) σε φυσικά υδατικά δείγματα</b>	85
<b>4.16</b>	<b>Εποχιακές μετρήσεις pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης B(III) σε φυσικά υδατικά δείγματα</b>	86
<b>4.17</b>	<b>Πειράματα Προσρόφησης B(III) στα Στερεά Αλουμίνα, Μαγνήσια, (Οξυ)υδροξείδιο του σιδήρου και Δουνίτη, σε Φυσικά Υδατικά Δείγματα</b>	87
<b>5.</b>	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b>	88
5.1	Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Πετρώματος Δουνίτη	89
5.1.1	Προσδιορισμός Σημείου Μηδενικού Φορτίου με Οξεοβασική Τιτλομέτρηση	89
5.1.2	Προσδιορισμός Αριθμού Δραστικών Επιφανειακών Ομάδων με Οξεοβασική Τιτλομέτρηση	90
5.1.3	Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας ( $S_{BET}$ ), Όγκου Πόρων και Μέσης Διαμέτρου Πόρων	91
5.1.4	Φασματοσκοπικός και Μικροσκοπικός Χαρακτηρισμός	92
5.1.4.1	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)	93
5.1.4.2	Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)	94
5.1.4.3	Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF)	95
5.1.4.4	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Μικροανάλυση Ακτίνων-X (SEM-EDX)	96
<b>5.2</b>	<b>Αξιολόγηση Δεδομένων Προσρόφησης B(III) στα Μεταλλοξείδια Αλουμίνα, Μαγνήσια και (Οξυ)υδροξείδιο του σιδήρου</b>	98
5.2.1	Επίδραση pH - Ιοντικής Ισχύος	98
5.2.2	Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Βορίου ( $[B(III)]_0$ )	103
5.2.3	Επίδραση Μάζας Προσροφητή	108
5.2.4	Επίδραση Θερμοκρασίας	111



<b>5.3</b>	<b>Αξιολόγηση Δεδομένων Προσρόφησης B(III) στο Πέτρωμα Δουνίτη</b>	116
5.3.1	Επίδραση pH - Ιοντικής Ισχύος	117
5.3.2	Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Βορίου ([B(III)] <sub>0</sub> )	120
5.3.3	Επίδραση Μάζας Προσροφητή	122
5.3.4	Επίδραση Θερμοκρασίας	123
<b>5.4</b>	<b>Σταθερές Σχηματισμού Επιφανειακών Συμπλόκων B(III)</b>	125
<b>5.5</b>	<b>Χαρακτηρισμός Προσροφημένων Ειδών B(III) σε Αλουμίνα</b>	130
5.5.1	Αξιολόγηση Δεδομένων από Μετρήσεις Raman	131
5.5.2	Αξιολόγηση Δεδομένων από Θεωρητικούς Υπολογισμούς (DFT)	136
<b>5.6</b>	<b>Αξιολόγηση Δεδομένων Προσρόφησης Cr(VI) στα Μεταλλοξείδια Αλουμίνα, Μαγνήσια και (Οξυ)υδροξείδιο του σιδήρου</b>	138
5.6.1	Επίδραση pH - Ιοντικής Ισχύος	139
5.6.2	Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Χρωμικών ([Cr(VI)] <sub>0</sub> )	144
5.6.3	Επίδραση Μάζας Προσροφητή	146
5.6.4	Επίδραση Θερμοκρασίας	148
<b>5.7</b>	<b>Αξιολόγηση Δεδομένων Ανταγωνιστικής Προσρόφησης B(III)-Cr(VI) στα Μεταλλοξείδια Αλουμίνα, Μαγνήσια και (Οξυ)υδροξείδιο του σιδήρου</b>	152
<b>5.8</b>	<b>Αξιολόγηση Δεδομένων Ανταγωνιστικής Προσρόφησης Cr(VI)-B(III) στα Μεταλλοξείδια Αλουμίνα, Μαγνήσια και (Οξυ)υδροξείδιο του σιδήρου</b>	154
<b>5.9</b>	<b>Αξιολόγηση Δεδομένων από Μετρήσεις pH, Αγωγιμότητας και Συγκέντρωσης B(III) σε Φυσικά Υδατικά Δείγματα</b>	162
5.9.1	Αποτελέσματα Μετρήσεων pH	165
5.9.2	Αποτελέσματα Μετρήσεων Αγωγιμότητας	165
5.9.3	Αποτελέσματα Μετρήσεων Συγκέντρωσης B(III)	166
<b>5.10</b>	<b>Αξιολόγηση Δεδομένων από Εποχιακές Μετρήσεις pH, Αγωγιμότητας και Συγκέντρωσης B(III) σε Φυσικά Υδατικά Δείγματα</b>	167
5.10.1	Αποτελέσματα Εποχιακών Μετρήσεων pH	168
5.10.2	Αποτελέσματα Εποχιακών Μετρήσεων Αγωγιμότητας	169
5.10.3	Αποτελέσματα Εποχιακών Μετρήσεων Συγκέντρωσης B(III)	170
<b>5.11</b>	<b>Αξιολόγηση Δεδομένων Προσρόφησης B(III) στα Στερεά Αλουμίνα, Μαγνήσια, (Οξυ)υδροξείδιο του σιδήρου και Δουνίτη, σε Φυσικά Υδατικά Δείγματα</b>	171

---

<b>6.0</b>	<b>ΣΥΝΟΨΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	173
<b>7.0</b>	<b>ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ</b>	179
<b>8.0</b>	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	180
<b>9.0</b>	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</b>	199

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

- Σχήμα 2.1** Διαφορετικοί τύποι αλληλεπίδρασης επιφάνειας στερεού προσροφητή και B(III) σε διάλυμα
- Σχήμα 2.2** Προτεινόμενος μηχανισμός δέσμευσης B(III) σε επιφάνεια (α)  $Al_2O_3$  και pH 8 και (β) MgO και pH 10
- Σχήμα 2.3** Διαφορετικοί τρόποι προσρόφησης ειδών B(III) σε μεταλλοξειδία και πετρώματα
- Σχήμα 3.1** Διάγραμμα κατανομής ειδών βορίου σε υδατικά διαλύματα συναρτήσει του pH και της ολικής συγκέντρωσης B(III)
- Σχήμα 3.2** Διάγραμμα κατανομής χρωμικών ειδών σε υδατικά διαλύματα συναρτήσει του pH και της ολικής συγκέντρωσης Cr(VI)
- Σχήμα 3.3** Στοιχειακή ανάλυση XRF δουνίτη
- Σχήμα 3.4** Σχηματική απεικόνιση της προσρόφησης με τη μέθοδο batch
- Σχήμα 3.5** Ισόθερμος προσρόφησης
- Σχήμα 3.6** Ισόθερμος προσρόφησης Freundlich
- Σχήμα 3.7** Ισόθερμος προσρόφησης Langmuir
- Σχήμα 3.8** Σχηματική αναπαράσταση συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας
- Σχήμα 3.9** Επιφάνεια μεταλλοξειδίων
- Σχήμα 3.10** Απεικόνιση μοντέλων (α) CCM, (β) DLM και (γ) TLM
- Σχήμα 4.1** Καμπύλη βαθμονόμησης πεχαμετρικού συστήματος
- Σχήμα 4.2** Δομή αντιδραστηρίου αζομεθίνη-H
- Σχήμα 4.3** Πιθανές δομές συμπλόκου B(III) - αζομεθίνη-H
- Σχήμα 4.4** Καμπύλη βαθμονόμησης συστήματος B(III) - αζομεθίνη-H
- Σχήμα 4.5** Δομή αντιδραστηρίου DPC
- Σχήμα 4.6** Δομή μορίου DPCO
- Σχήμα 4.7** Φάσμα υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) του συμπλόκου Cr(III)-DPCO
- Σχήμα 4.8** Καμπύλη βαθμονόμησης συστήματος Cr(VI)-DPC
- Σχήμα 5.1** Καμπύλες τιτλοδότησης αιωρήματος δουνίτη σε υδατικό διάλυμα και τρεις διαφορετικές ιοντικές ισχύες (0.0 M, 0.1 M και 1.0 M  $NaClO_4$ )
- Σχήμα 5.2** Φάσμα ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης BET δουνίτη
- Σχήμα 5.3** Φάσμα FTIR δουνίτη
- Σχήμα 5.4** Φάσμα XRD δουνίτη
- Σχήμα 5.5** Στοιχειακή ανάλυση XRF δουνίτη

- Σχήμα 5.6** Μικροφωτογραφίες SEM δείγματος πετρώματος δουνίτη με ανιχνευτή (α) SE και (β) BSE, με μεγέθυνση 50  $\mu\text{m}$
- Σχήμα 5.7** Μικροφωτογραφίες SEM δείγματος πετρώματος δουνίτη με ανιχνευτή (α) SE και (β) BSE, με μεγέθυνση 500  $\mu\text{m}$
- Σχήμα 5.8** Φάσμα EDX δείγματος δουνίτη
- Σχήμα 5.9** Επίδραση pH και I στη σχετική % προσρόφηση B(III) σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (I = 0.0, 0.1 και 1.0 M,  $V_{\delta/\text{τος}} = 100 \text{ ml}$ , m = 1 g,  $[\text{B(III)}]_0 = 2.2 \text{ mg.l}^{-1}$ , T =  $22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ , t = 3 days)
- Σχήμα 5.10** Επίδραση pH και I στη σχετική % προσρόφηση B(III) σε  $\text{Fe(O)OH}$  (I = 0.0, 0.1 και 1.0 M,  $V_{\delta/\text{τος}} = 100 \text{ ml}$ , m = 1 g,  $[\text{B(III)}]_0 = 0.55 \text{ mg.l}^{-1}$ , T =  $22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ , t = 3 days)
- Σχήμα 5.11** Προτεινόμενος μηχανισμός προσρόφησης B(III) σε  $\text{Fe(O)OH}$
- Σχήμα 5.12** Επίδραση pH και I στη σχετική % προσρόφηση B(III) σε  $\text{MgO}$  (I = 0.0, 0.1 και 1.0 M,  $V_{\delta/\text{τος}} = 100 \text{ ml}$ , m = 1 g,  $[\text{B(III)}]_0 = 2.2 \text{ mg.l}^{-1}$ , T =  $22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  t = 3 days)
- Σχήμα 5.13** Ισόθερμος προσρόφησης B(III) σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (I = 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ , pH 8, m = 1 g,  $V_{\delta/\text{τος}} = 100 \text{ ml}$ , T =  $22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  t = 3 days)
- Σχήμα 5.14** Ισόθερμος προσρόφησης B(III) σε  $\text{MgO}$  (I = 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ , pH 10, m = 1 g,  $V_{\delta/\text{τος}} = 100 \text{ ml}$ , T =  $22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ , t = 3 days)
- Σχήμα 5.15** Ισόθερμος προσρόφησης B(III) σε  $\text{Fe(O)OH}$  (I = 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ , pH 8, m = 1 g,  $V_{\delta/\text{τος}} = 100 \text{ ml}$ , T =  $22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ , t = 3 days)
- Σχήμα 5.16** Ισόθερμος Langmuir της προσρόφησης B(III) σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Σχήμα 5.17** Ισόθερμος Langmuir της προσρόφησης B(III) σε  $\text{MgO}$
- Σχήμα 5.18** Ισόθερμος Langmuir της προσρόφησης B(III) σε  $\text{Fe(O)OH}$
- Σχήμα 5.19** Επίδραση μάζας προσροφητή στην προσρόφηση B(III) σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (I = 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ , pH 8,  $V_{\delta/\text{τος}} = 100 \text{ ml}$ ,  $[\text{B(III)}]_0 = 2.2 \text{ mg.l}^{-1}$ , T =  $22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ , t = 3 days)
- Σχήμα 5.20** Επίδραση μάζας προσροφητή στην προσρόφηση B(III) σε  $\text{MgO}$  (I = 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ , pH 10,  $V_{\delta/\text{τος}} = 100 \text{ ml}$ ,  $[\text{B(III)}]_0 = 2.2 \text{ mg.l}^{-1}$ , T =  $22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ , t = 3 days)
- Σχήμα 5.21** Επίδραση μάζας προσροφητή στην προσρόφηση B(III) σε  $\text{Fe(O)OH}$  (I = 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ , pH 8,  $V_{\delta/\text{τος}} = 100 \text{ ml}$ ,  $[\text{B(III)}]_0 = 0.55 \text{ mg.l}^{-1}$ , T =  $22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ , t = 3 days)

- Σχήμα 5.22** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση B(III) σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (I = 0.0, 0.1 και 1.0 M  $\text{NaClO}_4$ , pH 8, m = 1 g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $[\text{B(III)}]_o = 2.2$  mg.l<sup>-1</sup>, t = 3 days)
- Σχήμα 5.23** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση B(III) σε  $\text{Fe(O)OH}$  (I = 0.0, 0.1 και 1.0 M  $\text{NaClO}_4$ , pH 8, m = 1 g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $[\text{B(III)}]_o = 0.55$  mg.l<sup>-1</sup>, t = 3 days)
- Σχήμα 5.24** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση B(III) σε  $\text{MgO}$  (I = 0.0, 0.1 και 1.0 M  $\text{NaClO}_4$ , pH 10, m = 1 g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $[\text{B(III)}]_o = 2.2$  mg.l<sup>-1</sup>, t = 3 days)
- Σχήμα 5.25** Επίδραση pH και I στη σχετική εκατοστιαία προσρόφηση B(III) σε δουνίτη (α)  $[\text{B(III)}]_o = 0.55$  mg.l<sup>-1</sup> και (β)  $[\text{B(III)}]_o = 2.2$  mg.l<sup>-1</sup> (I = 0.0, 0.1 και 1.0 M,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml, m = 1 g, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)
- Σχήμα 5.26** Επίδραση pH και I στον παράγοντα  $K_d$  της προσρόφησης B(III) σε δουνίτη (α)  $[\text{B(III)}]_o = 0.55$  mg.l<sup>-1</sup> και (β)  $[\text{B(III)}]_o = 2.2$  mg.l<sup>-1</sup> (I = 0.0, 0.1 και 1.0 M,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml, m = 1 g, T = 22 ± 3 °C t = 3 days)
- Σχήμα 5.27** Ισόθερμος προσρόφησης B(III) σε δουνίτη (I = 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ , pH 8, m = 1 g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)
- Σχήμα 5.28** Ισόθερμος Freundlich της προσρόφησης B(III) σε δουνίτη (I = 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ , pH 8, m = 1 g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)
- Σχήμα 5.29** Επίδραση μάζας προσροφητή στην προσρόφηση B(III) σε δουνίτη (α)  $[\text{B(III)}]_o = 0.55$  mg.l<sup>-1</sup> και (β)  $[\text{B(III)}]_o = 2.2$  mg.l<sup>-1</sup> (I = 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ , pH 8,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)
- Σχήμα 5.30** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση B(III) σε δουνίτη (I = 0.0, 0.1 και 1.0 M  $\text{NaClO}_4$ , pH 8, m = 1 g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $[\text{B(III)}]_o = 2.2$  mg.l<sup>-1</sup>, t = 3 days)
- Σχήμα 5.31** Διάγραμμα συσχέτισης του  $\log([\text{=S-O-B(OH)}_2]/[\text{=S-OH}])$  με το  $\log[\text{B(OH)}_3]_{\text{aq}}$  του πειράματος προσρόφησης B(III) για τις θέσεις δέσμευσης της  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (I = 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ , pH 8, m = 1 g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $[\text{B(III)}]_o = 0.1 - 7$  mg.l<sup>-1</sup>, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)
- Σχήμα 5.32** Διάγραμμα συσχέτισης του  $\log([\text{=S-OH}_2^+ \dots \text{B(OH)}_4^-]/[\text{=S-OH}_2^+])$  με το  $\log[\text{B(OH)}_4^-]_{\text{aq}}$  του πειράματος προσρόφησης B(III) για τις θέσεις δέσμευσης της  $\text{MgO}$  (I = 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ , pH 10, m = 1 g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $[\text{B(III)}]_o = 0.1 - 7$  mg.l<sup>-1</sup>, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)

- Σχήμα 5.33** Διάγραμμα συσχέτισης του  $\log([=S-O-B(OH)_2]/[=S-OH])$  με το  $\log[B(OH)_3]_{aq}$  του πειράματος προσρόφησης B(III) για τις θέσεις δέσμευσης του Fe(O)OH (I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 8, m = 1 g, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, [B(III)]<sub>ο</sub> = 0.1 - 7 mg.l<sup>-1</sup>, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)
- Σχήμα 5.34** Διάγραμμα συσχέτισης του  $\log([=S-O-B(OH)_2]/[=S-OH])$  με το  $\log[B(OH)_3]_{aq}$  του πειράματος προσρόφησης B(III) για τις θέσεις δέσμευσης του δουνίτη (I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 8, m = 1 g, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, [B(III)]<sub>ο</sub> = 0.1 - 7 mg.l<sup>-1</sup>, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)
- Σχήμα 5.35** Φάσματα Raman του προσροφημένου B(OH)<sub>3</sub> στην Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pH 8, I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, [B(III)]<sub>ads</sub> = 3, 30 και 40 mmol.kg<sup>-1</sup>), του B(OH)<sub>3</sub> στη στερεά μορφή (B(OH)<sub>3(s)</sub>) και του B(OH)<sub>3</sub> σε υδατικό διάλυμα (B(OH)<sub>3(aq)</sub>), στο εύρος συχνοτήτων 200 - 1000 cm
- Σχήμα 5.36** Φάσματα Raman του προσροφημένου B(OH)<sub>3</sub> στην Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pH 8, I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, [B(III)]<sub>ads</sub> = 3, 30 και 40 mmol.kg<sup>-1</sup>), του B(OH)<sub>3</sub> στη στερεά μορφή (B(OH)<sub>3(s)</sub>) και του B(OH)<sub>3</sub> σε υδατικό διάλυμα (B(OH)<sub>3(aq)</sub>), στο εύρος συχνοτήτων 2900 - 3750 cm<sup>-1</sup>
- Σχήμα 5.37** Σχηματική απεικόνιση της δέσμευσης B(III) στην επιφάνεια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Σχήμα 5.38** Φάσμα Raman της προσρόφησης B(III) στην επιφάνεια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του προσροφούμενου είδους, στους 0 - 4000 cm<sup>-1</sup> (pH 8, I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, m = 1g, [B(III)]<sub>ο</sub> = 0.1, 0.3, 5.0 και 7.0 mg.l<sup>-1</sup>)
- Σχήμα 5.39** Τρόποι δέσμευσης B(OH)<sub>3</sub> στην επιφάνεια της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> προς σχηματισμό σταθερών επιφανειακών ειδών
- Σχήμα 5.40** Επίδραση pH και I στη σχετική εκατοστιαία προσρόφηση Cr(VI) σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I = 0.0, 0.1 και 1 M, V = 100 ml, [Cr(VI)]<sub>ο</sub> = 5.10<sup>-5</sup> mol.l<sup>-1</sup>, m = 0.05 g, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)
- Σχήμα 5.41** Επίδραση pH και I στη σχετική εκατοστιαία προσρόφηση Cr(VI) σε Fe(O)OH (I = 0.0, 0.1 και 1 M, V = 100 ml, [Cr(VI)]<sub>ο</sub> = 5.10<sup>-5</sup> mol.l<sup>-1</sup>, m = 0.05 g, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)
- Σχήμα 5.42** Επίδραση pH και I στη σχετική % προσρόφηση Cr(VI) σε MgO (I = 0.0, 0.1 και 1 M, V = 100 ml, [Cr(VI)] = 5.10<sup>-5</sup> mol.l<sup>-1</sup>, m = 0.05 g, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)
- Σχήμα 5.43** Ισόθερμος προσρόφησης Cr(VI) σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 8, m = 0.05 g, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)

- Σχήμα 5.44** Ισόθερμος προσρόφησης Cr(VI) σε MgO (I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 10, m = 0.05 g, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)
- Σχήμα 5.45** Ισόθερμος προσρόφησης Cr(VI) σε Fe(O)OH (I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 8, m = 0.05 g, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)
- Σχήμα 5.46** Επίδραση μάζας προσροφητή στην προσρόφηση Cr(VI) σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 8, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, [Cr(VI)]<sub>ο</sub> = 5.10<sup>-5</sup> mol.l<sup>-1</sup>, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)
- Σχήμα 5.47** Επίδραση μάζας προσροφητή στην προσρόφηση Cr(VI) σε MgO (I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 10, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, [Cr(VI)]<sub>ο</sub> = 5.10<sup>-5</sup> mol.l<sup>-1</sup>, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)
- Σχήμα 5.48** Επίδραση μάζας προσροφητή στην προσρόφηση Cr(VI) σε Fe(O)OH (I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 8, m = 0.05 g, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)
- Σχήμα 5.49** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση Cr(VI) σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I = 0.0, 0.1 και 1.0 M, pH 8, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, [Cr(VI)]<sub>ο</sub> = 5.10<sup>-5</sup> mol.l<sup>-1</sup>, m = 0.05 g, t = 3 days)
- Σχήμα 5.50** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση Cr(VI) σε MgO (I = 0.0, 0.1 και 1 M, pH 10 V = 100 ml, [Cr(VI)] = 5.10<sup>-5</sup> mol.l<sup>-1</sup>, m = 0.05 g, t = 3 days)
- Σχήμα 5.51** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση Cr(VI) σε Fe(O)OH (I = 0.0, 0.1 και 1.0 M, pH 8, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, [Cr(VI)]<sub>ο</sub> = 5.10<sup>-5</sup> mol.l<sup>-1</sup>, m = 0.05 g, t = 3 days)
- Σχήμα 5.52** Προτεινόμενη αντίδραση προσθήκης Cr(VI) στα κορεσμένα με βόριο συστήματα προσρόφησης B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και B(III)-Fe(O)OH
- Σχήμα 5.53** Φάσματα Raman της ανταγωνιστικής προσρόφησης B(III)-Cr(VI) σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, για διαφορετικές συγκεντρώσεις του ανταγωνιστικού είδους στο διάλυμα, στους 0 - 4000cm<sup>-1</sup> (pH 8, I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, m = 1 g, [B(III)]<sub>ο</sub> = 2.2 mg.l<sup>-1</sup>, [Cr(VI)]<sub>ο</sub> = 220 mg.l<sup>-1</sup>)
- Σχήμα 5.54** Διάγραμμα συσχέτισης [Cr(VI)]<sub>αq</sub> με [B(III)]<sub>αq</sub> των πειραμάτων ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I = 0.0, 0.1 και 1.0 M, pH 8, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, [Cr(VI)]<sub>ο</sub> = 5.10<sup>-5</sup> M, [B(III)]<sub>ο</sub> = 5.10<sup>-3</sup> M, m = 0.05 g)

- Σχήμα 5.55** Διάγραμμα συσχέτισης  $[\text{Cr(VI)}]_{\text{aq}}$  με  $[\text{B(III)}]_{\text{aq}}$  των πειραμάτων ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης της MgO ( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0$  M,  $\text{pH } 10$ ,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  M,  $[\text{B(III)}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  M,  $m = 0.05$  g)
- Σχήμα 5.56** Διάγραμμα συσχέτισης  $[\text{Cr(VI)}]_{\text{aq}}$  με  $[\text{B(III)}]_{\text{aq}}$  των πειραμάτων ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης του Fe(O)OH ( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0$  M,  $\text{pH } 8$ ,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  M,  $[\text{B(III)}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  M,  $m = 0.05$  g)
- Σχήμα 5.57** Διάγραμμα συσχέτισης  $\log([\text{Cr(VI)}]_{\text{aq}}/[\text{Cr(VI)}]_{\text{ads}})$  με  $\log([\text{B(III)}]_{\text{ads}}/[\text{B(III)}]_{\text{aq}})$  του πειράματος ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης της  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Σχήμα 5.58** Διάγραμμα συσχέτισης  $\log([\text{Cr(VI)}]_{\text{aq}}/[\text{Cr(VI)}]_{\text{ads}})$  με  $\log([\text{B(III)}]_{\text{ads}}/[\text{B(III)}]_{\text{aq}})$  του πειράματος ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης της MgO
- Σχήμα 5.59** Διάγραμμα συσχέτισης  $\log([\text{Cr(VI)}]_{\text{aq}}/[\text{Cr(VI)}]_{\text{ads}})$  με  $\log([\text{B(III)}]_{\text{ads}}/[\text{B(III)}]_{\text{aq}})$  του πειράματος ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης του Fe(O)OH
- Σχήμα 5.60** Απεικόνιση των δυο πιθανών μηχανισμών ανταγωνισμού των  $\text{CrO}_4^{2-}$  και  $\text{H}_3\text{BO}_3$  για τις ενεργές θέσεις δέσμευσης της  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Σχήμα 5.61** Μεταβολή της συγκέντρωσης βορίου και της αγωγιμότητας θαλάσσιων υδατικών δειγμάτων που συλλέχθηκαν από διαφορετικά βάθη της θαλάσσιας περιοχής του Κάβο Γκρέκο συναρτήσει του βάθους
- Σχήμα 5.62** Κατανομή pH για τα διάφορα είδη υδατικών δειγμάτων
- Σχήμα 5.63** Κατανομή αγωγιμότητας για τα διάφορα είδη υδατικών δειγμάτων
- Σχήμα 5.64** Κατανομή συγκέντρωσης B(III) για τα διάφορα είδη υδατικών δειγμάτων
- Σχήμα 5.65** Γράφημα εποχιακών μετρήσεων pH σε δείγματα νερού από συγκεκριμένες περιοχές της Κύπρου (Ιούλιος 2010 - Μάρτιος 2011)
- Σχήμα 5.66** Γράφημα εποχιακών μετρήσεων αγωγιμότητας σε δείγματα νερού από συγκεκριμένες περιοχές της Κύπρου (Ιούλιος 2010 - Μάρτιος 2011)
- Σχήμα 5.67** Γράφημα εποχιακών μετρήσεων συγκέντρωσης βορίου σε δείγματα νερού από συγκεκριμένες περιοχές της Κύπρου (Ιούλιος 2010 - Μάρτιος 2011)
- Σχήμα 5.68** Εκατοστιαία αφαίρεση βορίου από πραγματικά υπόγεια υδατικά δείγματα μετά από προσρόφιση σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO, Fe(O)OH και δουνίτη



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

- Πίνακας 2.1** Ανθεκτικότητα αντιπροσωπευτικού δείγματος φυτών στο βόριο
- Πίνακας 2.2** Σταθερές Langmuir ( $q_{\max}$ ), Freundlich ( $K_F$ ), DR ( $X_m$ ) και  $K_d$  της προσρόφησης B(III) σε μεταλλοξειδία και πετρώματα
- Πίνακας 2.3** Σταθερές Langmuir της προσρόφησης Cr(VI) σε οργανό-καολινίτη για διαφορετικές τιμές Ph
- Πίνακας 3.1** Συγκεντρώσεις B(III) σε υδατικά συστήματα
- Πίνακας 3.2** Συγκεντρώσεις διαλυμένου Cr σε υδατικά συστήματα
- Πίνακας 5.1** Βέλτιστες τιμές pH προσρόφησης B(III) σε μεταλλοξειδία και διάφορα προσροφητικά στερεά που περιέχουν οξείδια αργιλίου και σιδήρου
- Πίνακας 5.2** Πειραματικές τιμές μέγιστης χωρητικότητας ( $q_{\max}$ ) προσρόφησης βορίου σε  $Al_2O_3$ , MgO και  $Fe(O)OH$
- Πίνακας 5.3** Προσομοίωση πειραματικών δεδομένων προσρόφησης βορίου σε αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου στην ισόθερμο Langmuir
- Πίνακας 5.4** Σταθερές Langmuir της προσρόφησης βορίου σε μεταλλοξειδία
- Πίνακας 5.5** Θερμοδυναμικές παράμετροι προσρόφησης B(III) σε επιφάνεια  $Al_2O_3$  και pH 8
- Πίνακας 5.6** Θερμοδυναμικές παράμετροι προσρόφησης B(III) σε επιφάνεια  $Fe(O)OH$  και pH 8
- Πίνακας 5.7** Θερμοδυναμικές παράμετροι προσρόφησης B(III) σε επιφάνεια MgO και pH 10
- Πίνακας 5.8** Βέλτιστες τιμές pH προσρόφησης B(III) σε πετρώματα και πηλώδη ορυκτά
- Πίνακας 5.9** Σταθερές Freundlich της προσρόφησης B(III) σε πετρώματα και πηλώδη ορυκτά
- Πίνακας 5.10** Θερμοδυναμικές παράμετροι προσρόφησης B(III) σε επιφάνεια δουνίτη και pH 8
- Πίνακας 5.11** Ενδογενείς σταθερές σχηματισμού ( $K_{B(int)}$ ) επιφανειακών συμπλόκων βορίου με διάφορα μεταλλοξειδία, πετρώματα και πηλώδη ορυκτά
- Πίνακας 5.12** Σχετικές ενthalπίες επιφανειακών συμπλόκων B(III)- $Al_2O_3$  που υπολογίστηκαν στο θεωρητικό επίπεδο B3LYP/6-31G(d)
- Πίνακας 5.13** Θερμοδυναμικές παράμετροι προσρόφησης Cr(VI) σε επιφάνεια  $Al_2O_3$  και pH 8

- Πίνακας 5.14** Θερμοδυναμικές παράμετροι προσρόφησης Cr(VI) σε επιφάνεια MgO και pH 10
- Πίνακας 5.15** Θερμοδυναμικές παράμετροι προσρόφησης Cr(VI) σε επιφάνεια Fe(O)OH και pH 8
- Πίνακας 5.16** Συνοπτικός πίνακας  $\log\beta^*_{B(III)}$ ,  $\log\beta^*_{Cr(VI)}$  και  $\log K_{Cr(VI)-B(III)}$  της προσρόφησης B(III) και Cr(VI) σε αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου
- Πίνακας 5.17** Μέσες τιμές pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης βορίου σε υδατικά δείγματα από διάφορες περιοχές της Κύπρου και της Βορείου Ελλάδας

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

<b>AAS</b>	Atomic Absorption Spectrophotometry
<b>BET</b>	Brunauer - Emmet - Teller
<b>BSE</b>	Back Scattering Electrons
<b>C<sub>ads</sub></b>	Συγκέντρωση του χημικού είδους που προσροφήθηκε (mol.l <sup>-1</sup> )
<b>C<sub>e</sub></b>	Συγκέντρωση ισορροπίας προσροφούμενου είδους στο διάλυμα (mol.l <sup>-1</sup> )
<b>C<sub>o</sub></b>	Αρχική συγκέντρωση προσροφούμενου είδους στο διάλυμα (mol.l <sup>-1</sup> )
<b>CCM</b>	Constant Capacitance Model
<b>DDL<sub>M</sub></b>	Diffuse Double - Layer Model
<b>DFT</b>	Density Functional Theory
<b>DPC</b>	1, 5 - diphenylcarbazide
<b>DPCO</b>	1, 5 - diphenylcarbazone
<b>DR</b>	Dubin in-Radushkevich
<b>ETAAS</b>	Electrothermal Atomic Adsorption Spectrometry
<b>EDL</b>	Electric Double Layer
<b>EPA</b>	Environmental Protection Agency
<b>EXAFS</b>	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
<b>FTIR</b>	Fourier Transform Infra Red
<b>FTIR-ATR</b>	Fourier Transformation Infra Red – Attenuated Total Reflection
<b>FWHM</b>	Full Width Half Maximum
<b>HT</b>	Hydrotalcites
<b>I</b>	Ιοντική Ισχύς
<b>IC</b>	Ion Chromatography
<b>ICP-AES</b>	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
<b>ICP-MS</b>	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
<b>K<sub>app</sub></b>	Φαινομενική σταθερά ισορροπίας
<b>K<sub>c</sub></b>	Πειραματική σταθερά ισορροπίας
<b>K<sub>d</sub></b>	Συντελεστής κατανομής (l.g <sup>-1</sup> )
<b>K<sub>int</sub></b>	Ενδογενής σταθερά ισορροπίας
<b>LDHs</b>	Layered Double Hydroxides
<b>pzc</b>	point of zero charge
<b>q</b>	Συγκέντρωση προσροφούμενου είδους (mol.kg <sup>-1</sup> )
<b>q<sub>max</sub></b>	Μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα χημικού είδους (mol.kg <sup>-1</sup> )
<b>S<sub>BET</sub></b>	BET Surface
<b>SCM</b>	Surface Complexation Model

<b>SE</b>	Secondary Electrons
<b>SEM-EDX</b>	Scanning Electron Microscopy-Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy
<b>TLM</b>	Triple Layer Model
<b>TDS</b>	Total Dissolved Solids
<b>USEPA</b>	United States Environmental Protection Agency
<b>UV-Vis</b>	Ultra Violet-Visible
<b>WHO</b>	Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας
<b>XAFS</b>	X-Ray Absorption Fine Structure
<b>XPS</b>	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
<b>XRD</b>	X-Ray (Powder) Diffraction
<b>XRF</b>	X-Ray Fluorescence

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ρύπανση των φυσικών υδατικών συστημάτων με επικίνδυνα χημικά στοιχεία (βαρέα/τοξικά μέταλλα) και συνθετικές ενώσεις (κυρίως στη μορφή υγρών αποβλήτων) ως αποτέλεσμα διαφόρων κυρίως βιομηχανικών εφαρμογών αλλά και ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, αποτελεί διεθνώς σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα λόγω του ότι η συσσώρευση και η αυξημένη παρουσία αυτής της μορφής των ρύπων στο εγγύς περιβάλλον μπορεί να οδηγήσει σε υποβάθμιση του οικοσυστήματος, να επηρεάσει το φυτικό και ζωικό βασίλειο και κατ' επέκταση να θέσει σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία [Veglio & Beolchini, 1997; Iyer et al, 2005; Gowd & Govil, 2008; Guijarro-Aldaco et al., 2011]. Στα πλαίσια της έρευνας που διεξάγεται τα τελευταία χρόνια από την επιστημονική κοινότητα και αποσκοπεί στην ανάπτυξη νέων, οικονομικών, οικολογικών, εύκολα εφαρμόσιμων και συνάμα αποτελεσματικών τεχνολογιών απορρύπανσης φυσικών υδάτων και λυμάτων, συμπεριλαμβάνεται και η προσρόφηση σε ανόργανα και οργανικά στερεά. Η τεχνική αυτή χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος λειτουργίας, ευελιξία στην εφαρμογή καθώς επίσης και αποτελεσματικότητα στην αφαίρεση των ρύπων, σύμφωνα με τα προβλεπόμενα ανώτατα επιτρεπτά όρια [Goldberg, 1997; Lazaridis, 2004, Lemarchand et al., 2005; Saifuddin & Dinara, 2012].

Η προσρόφηση σε επιφάνειες ανόργανων και οργανικών στερεών είναι σημαντική σε σχέση με το σχεδιασμό σεναρίων απορρύπανσης και αποκατάστασης συστημάτων επιβαρυσμένων με χημικά στοιχεία που ρυπαίνουν το περιβάλλον. Επίσης, παίζει πολύπλευρο και καθοριστικό ρόλο στην κινητικότητα και διασπορά τοξικών ουσιών στο υπέδαφος. Συγκεκριμένα, η μελέτη των μηχανισμών προσρόφησης είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ανάπτυξη, βελτιστοποίηση και εφαρμογή τεχνολογιών απορρύπανσης κυρίως υδατικών συστημάτων (λυμάτων) που στηρίζονται σε φαινόμενα προσρόφησης. Ως εκ τούτου, η μελέτη και κατανόηση της αλληλεπίδρασης και των μηχανισμών προσρόφησης επικίνδυνων και τοξικών χημικών στοιχείων σε επιφάνειες στερεών, αποτελεί βασική και απαραίτητη προϋπόθεση στην αξιολόγηση της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς τους καθώς και στην εκτίμηση πιθανών περιβαλλοντικών επιπτώσεων που σχετίζονται με την παρουσία τους στη γεώσφαιρα [Gurta et al., 2000].

Όσον αφορά την περιβαλλοντική συμπεριφορά επικίνδυνων και τοξικών χημικών στοιχείων, οι επιφάνειες στερεών που παίζουν καθοριστικό και ρυθμιστικό ρόλο αναφορικά με τη συγκέντρωση και διασπορά των ρύπων αυτών, είναι κατεξοχήν

ανόργανες επιφάνειες μεταλλοξειδίων, πετρωμάτων και πηλωδών ορυκτών, από τα οποία συνίσταται το γεωλογικό υπόστρωμα (π.χ. σίλικα, οξείδιο του σιδήρου, πηλοί κ.α.) [Zuyi et al., 2000; Echevarria & Sheppard, 2001; Hongxia & Zuyi, 2002; Zhijun et al. 2004] αλλά και “αδιάλυτη” οργανική ύλη, που βρίσκεται διασπαρμένη στο (υπ)έδαφος (π.χ. χουμίνες, ξυλώδης φυτικοί ιστοί, ρίζες φυτών κ.α.) [Hass et al, 1998; Yang & Volesky, 1999; Liao et al., 2004; Shawky et al., 2005].

Ο καθοριστικός ρόλος των εν λόγω στερεών στη χημική συμπεριφορά των ρύπων στη γεώσφαιρα συνίσταται αφενός στη ρύθμιση της συγκέντρωσης τους στα υδατικά διαλύματα που βρίσκονται σε επαφή με τα στερεά αυτά και αφετέρου στην κατακράτηση και μείωση του ρυθμού διασποράς τους στο εγγύς και ευρύτερο περιβάλλον, μέσω των υδροφορέων. Τόσο τα επίπεδα συγκέντρωσης όσο και ο βαθμός κατακράτησης σχετίζονται (τουλάχιστον όσον αφορά το στερεό υπόστρωμα) με φαινόμενα προσρόφησης/εκρόφησης και συνεπώς με τη χημική συγγένεια των ρύπων αυτών με τις επιφάνειες των στερεών αλλά και με τον τρόπο δέσμευσης τους σε αυτές [Stumm, 1992].

Αναφορικά με τις τεχνολογίες απορρύπανσης που στηρίζονται σε φαινόμενα προσρόφησης, μελέτες αυτού του είδους είναι πολύ σημαντικές και χρήσιμες, επειδή πληροφορίες σχετικά με τη χημική συγγένεια προσροφητή και προσροφημένου είδους αλλά και των φυσικοχημικών παραμέτρων που επηρεάζουν την προσρόφηση, συντελούν στην επιλογή του αποδοτικότερου συστήματος (προσροφητή-προσροφημένου είδους), στη ρύθμιση των βέλτιστων συνθηκών προσρόφησης και την εφαρμογή της πλέον αποτελεσματικής και οικονομικής τεχνολογίας απορρύπανσης υδατικών συστημάτων από χημικούς ρύπους (π.χ. ιόντα τοξικών μετάλλων) [Stumm, 1992].

Το θερμοδυναμικό μέγεθος που σχετίζεται με τη χημική συγγένεια των αντιδρώντων είναι η σταθερά ισορροπίας προσρόφησης, που ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης του προσροφημένου είδους προς τη συγκέντρωση του ίδιου είδους στο διάλυμα. Ο λόγος αυτός επηρεάζεται από μια σειρά μακροσκοπικών φυσικοχημικών παραμέτρων όπως, το pH, την ιοντική ισχύ του διαλύματος, την αρχική συγκέντρωση του προσροφούμενου είδους στο διάλυμα, τη μάζα του προσροφητή, τη θερμοκρασία, το χρόνο επαφής καθώς επίσης και την παρουσία άλλων ανταγωνιστικών χημικών ειδών και συμπλοκοποιητικών υποκαταστατών [Veglio & Beolchini, 1997]. Η διερεύνηση της επίδρασης των προαναφερθέντων φυσικοχημικών παραμέτρων στις αντιδράσεις προσρόφησης χημικών

στοιχείων σε επιφάνειες στερεών, αποσκοπεί στην εύρεση του αποδοτικότερου συστήματος προσρόφησης [Volesky et al., 2007].

**Στόχος** της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής είναι η κατανόηση και περιγραφή των μηχανισμών προσρόφησης βορίου (B(III)) σε επιφάνειες ανόργανων στερεών (μεταλλοξειδίων και πετρωμάτων), μέσα από “κλασσικά” πειράματα προσρόφησης και πειράματα ανταγωνισμού με χρωμικά (Cr(VI)), με τη βοήθεια φασματοσκοπικών και υπολογιστικών μεθόδων. Η μελέτη αυτή σχετίζεται αφενός με τη βελτιστοποίηση τεχνικών απορρύπανσης υπόγειων και επιφανειακών υδάτων επιβαρυνμένων με βόριο και χρωμικά και αφετέρου με την εκτίμηση της χημικής συμπεριφοράς και διασποράς των ρύπων αυτών μέσω υδροφορέων, σε γεωλογικά υποστρώματα.

Ειδικότερα, στα πλαίσια της εργασίας αυτής μελετάται:

- η επίδραση διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων (pH, ιοντική ισχύς διαλύματος, αρχική συγκέντρωση βορίου ( $[B(III)]_0$ ) και χρωμικών  $[Cr(VI)]_0$ , μάζα προσροφητή και θερμοκρασία), στην προσρόφηση B(III) και Cr(VI) στα στερεά αλουμίνα ( $Al_2O_3$ ), μαγνήσια (MgO) και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου ( $Fe(O)OH$ ) καθώς και στην προσρόφηση B(III) στο πέτρωμα δουνίτης.
- η ανταγωνιστική συμπεριφορά B(III)-Cr(VI) και Cr(VI)-B(III) για τις ενεργές θέσεις δέσμευσης των μεταλλοξειδίων  $Al_2O_3$ , MgO,  $Fe(O)OH$ , σε συνθήκες pH,  $[B(III)]_0$ ,  $[Cr(VI)]_0$ ,  $m_{\text{προσροφητή}}$  και θερμοκρασίας τις βέλτιστες, όπως αυτές προσδιορίστηκαν από τα “κλασσικά” πειράματα προσρόφησης βορίου και χρωμικών στα προαναφερθέντα στερεά.
- ο χαρακτηρισμός και η ταυτοποίηση των προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται, ως αποτέλεσμα της προσρόφησης βορίου και χρωμικών (ανταγωνιστικής και μη) στις επιφάνειες των υπό μελέτη μεταλλοξειδίων, μέσω της φασματοσκοπίας Raman καθώς επίσης και η επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων με θεωρητικούς υπολογισμούς (μόνο για το σύστημα προσρόφησης βορίου σε αλουμίνα).

## 2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση που αφορά το περιβαλλοντικό πρόβλημα που υφίσταται λόγω της παρουσίας σχετικά μεγάλων ποσοτήτων επικίνδυνων χημικών στοιχείων (βαρέων/τοξικών μετάλλων) και συνθετικών ενώσεων (κυρίως στην υγρή μορφή) στο περιβάλλον, με ιδιαίτερη αναφορά στα χημικά στοιχεία βόριο (B(III)) και χρωμικά (Cr(VI)), που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Ακολούθως, γίνεται αναφορά στους λόγους για τους οποίους η προσρόφηση προτείνεται ως εναλλακτική λύση απομάκρυνσης ή/και αφαίρεσης των εν λόγω χημικών στοιχείων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα και φυσικά υδατικά συστήματα, εμπλουτισμένα με αυτά. Το κεφάλαιο ολοκληρώνεται με μια εκτενή αναφορά σε βιβλιογραφικά δεδομένα που σχετίζονται με την προσρόφηση των υπό μελέτη χημικών στοιχείων σε μεταλλοξειδία και πετρώματα.

### 2.1 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΒΟΡΙΟΥ (B(III)) ΚΑΙ ΧΡΩΜΙΚΩΝ (Cr(VI))

Η μεγάλη τεχνολογική πρόοδος που παρατηρείται τα τελευταία χρόνια και η ραγδαία βιομηχανική ανάπτυξη ως συνέπεια της εκβιομηχανοποίησης και της υπερκατανάλωσης, έχει οδηγήσει στη συσσώρευση επικίνδυνων χημικών στοιχείων (βαρέων/τοξικών μετάλλων) και συνθετικών ενώσεων (κυρίως στη μορφή υγρών αποβλήτων) στη βίοςφαιρα, με αποτέλεσμα τη ρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος και την υποβάθμιση του οικοσυστήματος. Καθημερινά τεράστιες ποσότητες βιομηχανικών λυμάτων και υγρών αποβλήτων ρυπαίνουν ποταμούς, λίμνες και θάλασσες, νεκρώνουν το πλαγκτόν, εξαφανίζουν πολλά είδη του φυτικού και ζωικού βασιλείου και θέτουν σε κίνδυνο την υγεία των ανθρώπων που έρχονται σε επαφή με επιφανειακά υδατικά συστήματα. Το φαινόμενο αυτό, έχει πάρει πολύ σοβαρές και σε πολλές περιπτώσεις καταστροφικές διαστάσεις, για διάφορα οικοσυστήματα [Veglio & Beolchini, 1997; Gazco, 2001; Ishikawa et al., 2002; Gowd & Govil, 2008]. Μεταξύ των περιβαλλοντικών ρύπων που προέρχονται από ανθρωπογενείς κυρίως δραστηριότητες και παρουσιάζουν ξεχωριστό ενδιαφέρον είναι το βόριο (B(III)) και τα χρωμικά (Cr(VI)).

Αφενός οι κλιματολογικές συνθήκες (μεγάλες περίοδοι ξηρασίας και ελάχιστη βροχόπτωση) και αφετέρου η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση πόσιμου και αρδευτικού νερού σε συνδυασμό με την εξυπηρέτηση της τουριστικής βιομηχανίας, έχουν ανάγκη το υδατικό σε ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα ανά το παγκόσμιο. Το πρόβλημα είναι



περισσότερο εμφανές και σοβαρό σε χώρες με άνυδρες ή ημιάνυδρες περιοχές, όπως για παράδειγμα η Κύπρος, όπου εκτός από το νερό της αφαλάτωσης, βασική πηγή άντλησης νερού για σκοπούς πόσης και άρδευσης, αποτελούν τα υπόγεια υδατικά συστήματα. Τα υπόγεια ύδατα ανάλογα με την προέλευση και σύσταση του λιθολογικού υποστρώματος ενδέχεται να περιέχουν υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης βορίου ( $>10 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Οι σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις βορίου, αποτελούν αδιαμφισβήτητα μια από τις πλέον χαρακτηριστικές ιδιότητες πολλών υδροφόρων στρωμάτων στο υπέδαφος της Κύπρου και άλλων χωρών, με αποτέλεσμα πολλά υπόγεια αποθέματα να καθίστανται ακατάλληλα για άρδευση μεγάλου αριθμού φυτών, λόγω της φυτοτοξικότητας του χημικού αυτού στοιχείου [Charalambides, 1999; Sarrou et al., 2004; Georghiou & Pashalidis, 2007].

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η έλλειψη ή παρουσία βορίου επιδρά ποικιλοτρόπως στα φυτά ανάλογα με το είδος τους. Έτσι, ενώ το στοιχειακό βόριο είναι αναγκαίο για ορισμένα φυτά και η έλλειψη του ενδέχεται να προκαλέσει μείωση του ρυθμού ανάπτυξης τους, για άλλα είναι τοξικό όταν το εν λόγω χημικό στοιχείο βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις. Η φυτοτοξικότητα του βορίου μπορεί να προκαλέσει διάφορα προβλήματα στην ανάπτυξη των φυτών, όπως μερική νέκρωση σε κάποια μέρη τους ή ακόμα να επιφέρει και το θάνατο τους [Schachtschabel et al., 1992; Ren et al., 2009]. Γενικά, οι συγκεντρώσεις βορίου στις οποίες τα φυτά είναι ευαίσθητα παρουσιάζουν μεγάλο εύρος. Για τα περισσότερα φυτά, νερά άρδευσης με επίπεδο συγκέντρωσης βορίου  $>1.0 \text{ mg.l}^{-1}$  θεωρούνται τοξικά ενώ για πιο ευαίσθητα φυτά, όπως για παράδειγμα τα εσπεριδοειδή, το ανώτατο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης βορίου ανέρχεται στα  $0.3 \text{ mg.l}^{-1}$  [Oxspring, 1995; Rerkasem & Jamjod; 2004; Kabay et al., 2010]. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται μερικά είδη φυτών καθώς και τα όρια ανθεκτικότητάς τους σε βόριο [Eleftheriou, 2001].

**Πίνακας 2.1:** Ανθεκτικότητα αντιπροσωπευτικού δείγματος φυτών στο βόριο [Eleftheriou, 2001]

Είδος Φυτού	Ανθεκτικότητα σε B(III) ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	Είδος Φυτού	Ανθεκτικότητα σε B(III) ( $\text{mg.l}^{-1}$ )
Λεμονιά	$< 0.35$	Συκιά	$< 2.00$
Αχλαδιά	$< 0.50$	Πατάτα	$< 2.00$
Πορτοκαλιά	$< 0.75$	Καρότα	$< 4.00$
Μηλιά	$< 1.00$	Κρεμμύδια	$< 4.00$
Φράουλα	$< 1.00$	Σπανάκι	$< 5.00$
Πιπεριά	$< 1.50$	Βαμβάκι	$< 6.00$
Ελιά	$< 2.00$	Σπαράγγια	$< 15.0$

Όσον αφορά τα επίπεδα βορίου στα ύδατα της Κύπρου, μελέτες που διεξήχθησαν από το 1970, έδειξαν ότι η συγκέντρωση του χημικού αυτού στοιχείου στα υπόγεια κυρίως υδατικά συστήματα είναι σε επίπεδο επικίνδυνο για ορισμένα φυτικά είδη (εσπεριδοειδή, λαχανικά κ.α.). Συγκεκριμένα, οι μετρήσεις που έγιναν σε υπόγεια και επιφανειακά ύδατα στη Λευκωσία το 1999, έδειξαν ότι τα περισσότερα υδατικά συστήματα περιέχουν βόριο σε συγκεντρώσεις μικρότερες από  $1 \text{ mg.l}^{-1}$ , που είναι το ανώτατο επιτρεπτό όριο για το πόσιμο νερό και συστήνεται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (EU Council Directive 98/93 EC). Παρόλα αυτά, έχουν μετρηθεί και συγκεντρώσεις βορίου έως και  $18 \text{ mg.l}^{-1}$ , σε εδάφη πλούσια στο εν λόγω χημικό στοιχείο. Ο μέσος όρος των μετρήσεων αυτών, βρέθηκε να ισούται με  $0.75 \pm 0.35 \text{ mg.l}^{-1}$  βορίου, τιμή μεγαλύτερη από την αντίστοιχη οριακή ( $0.3 \text{ mg.l}^{-1}$ ), που προτείνει ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) [Charalambides, 1999].

Από όλες τις χώρες του κόσμου, η Τουρκία κατέχει περίπου το 60% των παγκόσμιων αποθεμάτων βορίου [Yurdakoc et al., 2005; Seki et al, 2006; Kavak, 2009]. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι η ετήσια ποσότητα λάσπης που εκλύεται κατά τη διαδικασία παραγωγής βόρακα σε εργοστάσια της χώρας, ανέρχεται στους 175 000 τόνους [Seki et al., 2006]. Υψηλές συγκεντρώσεις βορίου παρατηρήθηκαν επίσης σε υπόγεια υδατικά συστήματα ( $3-6 \text{ mg.l}^{-1}$ ) και βιομηχανικά λύματα ( $34-68 \text{ mg.l}^{-1}$ ) της Πολωνίας. Συγκεκριμένα, οι υψηλές συγκεντρώσεις βορίου στην Πολωνία απαντώνται κυρίως σε υπόγειους φορείς, κοντά σε εργοστάσια παρασκευής χημικών αντιδραστηρίων. Οι συγκεντρώσεις βορίου σε αυτούς τους υπόγειους φορείς, βρέθηκαν να κυμαίνονται μεταξύ 30 και  $700 \text{ mg.l}^{-1}$  [Turek, 2008]. Επίσης, υψηλές συγκεντρώσεις βορίου ( $8-180 \text{ mg.l}^{-1}$ ) προσδιορίστηκαν και σε βιομηχανικά λύματα της χώρας, από εγκαταστάσεις αποθείωσης αέριων καυσίμων. [Bodzek & Konieczny, 2011]. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί, ότι η ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση βορίου σε λύματα που διοχετεύονται σε φυσικούς αποδέκτες ή εδάφη είναι  $1.0 \text{ mg.l}^{-1}$  ενώ για ρεύματα που διοχετεύονται σε αποχετευτικά συστήματα,  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  [OME, 2007].

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις βορίου που παρατηρούνται στα υδροφόρα στρώματα είναι αποτέλεσμα φυσικών αλλά και ανθρωπογενών εστιών ρύπανσης. Σημαντικότερες φυσικές πηγές ρύπανσης των υπόγειων και επιφανειακών υδατικών συστημάτων με βόριο, αποτελούν η αποσάθρωση και έκπλυση εδαφών και πετρωμάτων με υψηλή περιεκτικότητα στο χημικό αυτό στοιχείο, ηφαιστειακές και άλλες γεωθερμικές δραστηριότητες (π.χ. γεωθερμικές εκπομπές) [Okay et al., 1985; Bouguerra et al, 2008] καθώς και η διείσδυση θαλάσσιου νερού σε παραθαλάσσιους υδροφορείς [Charalambides et al., 1999].

Στις ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης, συμπεριλαμβάνονται κυρίως η απόρριψη οικιακών λυμάτων, επιβαρυνμένων με απορρυπαντικά και λευκαντικά, που περιέχουν υπερβωρικά σε ποσοστό της τάξεως του 10-25%, η εξόρυξη και επεξεργασία βόρακα ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), η επεξεργασία άνθρακα για παραγωγή ενέργειας καθώς επίσης το ξέπλυμα επεξεργασμένου ξύλου και χαρτιού [Okay et al., 1985; Bodzek, 2016; Rajamohan & Al-Sinani, 2016].

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει αυξημένη ανάγκη και ζήτηση για παροχή νερού κατάλληλου για άρδευση, καθώς οι δυνατότητες εξεύρεσης εναλλακτικών υδατικών πόρων για το σκοπόν αυτό είναι περιορισμένες. Λαμβάνοντας υπόψη τα πιο πάνω, καθίσταται σαφές, πως η αφαίρεση βορίου από νερά με αυξημένα επίπεδα συγκέντρωσης βορίου είναι ουσιαστικής σημασίας, για μια αειφόρο γεωργική ανάπτυξη [Georghiou & Pashalidis, 2007; Guler et al, 2015].

Το χρώμιο στα φυσικά υδατικά συστήματα και υγρά βιομηχανικά απόβλητα απαντάται στην τρισθενή και εξασθενή του μορφή. Δεδομένης της μικρής τοξικότητας που εμφανίζει το τρισθενές χρώμιο εν συγκρίσει με το εξασθενές, το χρώμιο στην οξειδωτική βαθμίδα + 3, περιβαλλοντικά, παρουσιάζει μικρότερο ενδιαφέρον. Σε αντίθεση με το τρισθενές χρώμιο, το χρώμιο στην οξειδωτική βαθμίδα + 6, αποτελεί ένα περιβαλλοντικά σημαντικό χημικό στοιχείο, λόγω των διαφόρων επιπτώσεων του στο περιβάλλον και κατ' επέκταση στην ανθρώπινη υγεία, αφού ανήκει στην οικογένεια των βαρέων τοξικών μετάλλων και θεωρείται ως ένα ισχυρά οξειδωτικό, καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο στοιχείο [Li et al., 2009; Saha & Orvig, 2010; Xu et al, 2011]. Η ρύπανση των υπόγειων και επιφανειακών υδατικών συστημάτων με χρωμικά, είναι αποτέλεσμα κυρίως των βιομηχανικών αποβλήτων που εκλύονται από τη βυρσοδεψία, τη γαλβανοπλαστική, τη μεταλλουργία, τις μονάδες επεξεργασίας ξύλου, την κατασκευή βαφών [Campos et al., 2007] και την εξόρυξη [Potgieter et al, 2006].

Σύμφωνα με υπολογισμούς της Επιτροπής Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA, Environmental Protection Agency), κάθε χρόνο ελευθερώνονται στο φυσικό περιβάλλον 681 653 kg χρωμίου από την απόρριψη λυμάτων σε επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες και 15 000 000 kg λόγω της διαλυτοποίησης βιομηχανικής λάσπης που περιέχει το εν λόγω χημικό στοιχείο, από τα βρόχινα νερά. Συνεπώς, για την αποφυγή της ρύπανσης του περιβάλλοντος με χρωμικά, τα υγρά απόβλητα και βιομηχανικά λύματα που περιέχουν το

χημικό αυτό στοιχείο, πρέπει να τυγχάνουν κατεργασίας πριν την απόρριψη τους στα φυσικά υδροφόρα σώματα [Park & Tavlarides, 2008].

Στα πλαίσια της επιτακτικής ανάγκης για εξεύρεση οικονομικών και συνάμα αποτελεσματικών μεθόδων αφαίρεσης βορίου και χρωμικών από υδάτινους αποδέκτες και υγρά βιομηχανικά απόβλητα (λύματα), έχουν προταθεί και εφαρμοστεί πολλές φυσικές και χημικές μέθοδοι όπως, η χημική καταβύθιση (chemical precipitation) [Baran et al., 2006; Xu & Jiang, 2007], η ιονανταλλαγή (ion exchange) [Cavaco et al., 2007; Ozturk & Kose, 2008], η αντίστροφη όσμωση (reverse osmosis) [Arslan & Pehlivan, 2007; Xu & Jiang, 2007], η ηλεκτροδιαπίδυση (electrodialysis) [Nataraj et al., 2007, Kabay et al., 2008], η ηλεκτροσυσσωμάτωση (electrocoagulation) [Yilmaz et al., 2008; Zongo et al., 2009] και η προσρόφιση (adsorption/sorption) σε ανόργανα και οργανικά υλικά [Goldberg, 1997; Lazaridis et al., 2004; Lemarchand et al., 2005; Li et al., 2009; Zhao et al., 2011; Kameda et al., 2016; Guan et al., 2016]. Ας σημειωθεί, ότι με εφαρμογή των μεθόδων ιονανταλλαγής και ηλεκτροδιάλυσης, το ποσοστό αφαίρεσης του βορίου βρέθηκε να κυμαίνεται από 90-98% και 40-75%, αντίστοιχα. Από την άλλη, η αντίστροφη όσμωση, βρέθηκε να οδηγεί σε ποσοστά αφαίρεσης του βορίου που κυμαίνονται από 40-80% και σε ορισμένες περιπτώσεις να ξεπερνούν το 90%, για  $\text{pH} > 10$ . Τέλος, με χημική καταβύθιση, το ποσοστό αφαίρεσης του βορίου, βρέθηκε να ισούται περίπου με 90%, για συγκεντρώσεις B(III) στο εύρος τιμών  $0.16-1.6 \text{ mg.l}^{-1}$  [Yurdakoc et al., 2005].

Γενικά, οι πλείστες από τις προαναφερθείσες διαδικασίες παρουσιάζουν αρκετά μειονεκτήματα, όπως για παράδειγμα, απαιτούν εξοπλισμό υψηλού κόστους, μεγάλες ποσότητες χημικών, είναι συχνά μη φιλικές προς το περιβάλλον και επίσης είναι μη εκλεκτικές και αναποτελεσματικές για χαμηλές συγκεντρώσεις βορίου και χρωμικών. Το μεγαλύτερο μειονέκτημά τους όμως είναι η παραγωγή “λάσπης”, ενός επικίνδυνου παραπροϊόντος, με αποτέλεσμα το υδατικό πρόβλημα να μεταβάλλεται σε πρόβλημα διάθεσης επικίνδυνων/τοξικών στερεών αποβλήτων [Yurdakoc et al., 2005; Sulaymoon et al., 2013]. Όσον αφορά τους χημικούς προσροφητές, οι ιονανταλλακτικές ρητίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά, επιφέροντας το λιγότερο οικολογικό πρόβλημα. Το μειονέκτημα των ιονανταλλακτικών ρητινών έγκυται στο γεγονός ότι είναι πολύ ακριβές [Wang et al., 2014].

Απ' όλες λοιπόν τις μεθόδους απορρύπανσης που αναφέρθηκαν πιο πάνω, η προσρόφηση σε επιφάνειες ανόργανων στερεών (μεταλλοξειδίων και πετρωμάτων) πλεονεκτεί έναντι όλων των άλλων τεχνικών σε οικονομικό, τεχνολογικό και περιβαλλοντικό επίπεδο. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει αυτή η τεχνική και τα οποία την καθιστούν πολλά υποσχόμενη ως προς την απορρύπανση λυμάτων και απόνερων επιβαρυσμένων με βόριο και χρωμικά, είναι ο απλός σχεδιασμός της μεθόδου, το χαμηλό της κόστος καθώς επίσης και η δέσμευση άλλων χημικών στοιχείων που επιτυγχάνεται σε σχετικά μεγάλα ποσοστά [Dionisiou et al., 2006; Zhao et al., 2011; Guan et al., 2016]. Επιπρόσθετα, η προσρόφηση στις επιφάνειες ανόργανων στερεών (μεταλλοξειδίων και πετρωμάτων), δε χρησιμοποιείται μόνο για σκοπούς περιβαλλοντικής αξιολόγησης ή αποκατάστασης επιρρυπασμένων υδατικών συστημάτων αλλά και για την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων, όπως πλατίνας (Pt) και χρυσού (Au), με εκρόφηση του προσροφούμενου είδους [Ramesh et al., 2008; Sayiner & Acarkan, 2014].

## **2.2 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΒΟΡΙΟΥ (B(III)) ΚΑΙ ΧΡΩΜΙΚΩΝ (Cr(VI)) ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΟΞΕΙΔΙΑ ΚΑΙ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ**

Η προσρόφηση βορίου και χρωμικών σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων και πετρωμάτων παρουσιάζει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν εκτενείς και πρόσφατες αναφορές που ασχολούνται κυρίως με τη μελέτη των παραμέτρων που επιδρούν άμεσα στην απόδοση της προσρόφησης των B(III) και Cr(VI) στα εν λόγω στερεά. Οι σημαντικότερες φυσικοχημικές παράμετροι που ελέγχουν την προσρόφηση αλλά και την κατανομή των προαναφερθέντων χημικών στοιχείων στη διεπιφάνεια στερεού-διαλύματος είναι: ο τύπος της στερεάς επιφάνειας, η ειδοκατανομή του χημικού στοιχείου, η ιοντική ισχύς και το pH του διαλύματος, η αρχική συγκέντρωση του προσροφούμενου είδους ( $[B(III)]_0$  και  $[Cr(VI)]_0$ ), η μάζα (ποσότητα) του προσροφητή, ο χρόνος επαφής μεταξύ προσροφούμενου είδους και προσροφητή, η θερμοκρασία [Keren & O'Conor, 1982; Hobbs & Reardon, 1999; Bradl, 2004; Yurdakoc et al., 2005; Karahan et al., 2006; Sharma et al., 2006; Uysal & Ar, 2007; Ozturk & Kavak, 2008] και η παρουσία άλλων ανταγωνιστικών κατιοντικών ή ανιοντικών ειδών στο υπό μελέτη σύστημα προσρόφησης [Goldberg 1997; Bhutani & Kumari, 1994; De Bussetti et al., 1995; Goldberg et al., 1996; Wu et al., 2000; Villalobos et al., 2001; Garcia-Soto & Camacho, 2006; Bouguerra et al., 2008; Majidi et al., 2010].

### 2.3 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΒΟΡΙΟΥ (B(III)) ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΟΞΕΙΔΙΑ ΚΑΙ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ

Από την επισκόπηση της σχετικής βιβλιογραφίας διαφαίνεται ότι η προσρόφηση βορίου σε οξείδια και υδροξείδια μετάλλων, συμπεριλαμβανομένου των υδροξειδίων των μετάλλων διπλής στοιβάδας (layer double hydroxides, LDHs), [Jiang et al., 2007; Kentjono et al., 2010; Koilraj & Srinivasan, 2011], πετρώματα [Kavak, 2009; Jalali et al., 2016], πηλώδη ορυκτά [Karahan et al., 2006; Masindi et al., 2016; Rajamohan & Al-Sinani, 2016] και εδάφη [Keren & Bingham, 1985; Goldberg, 1997], έχει μελετηθεί ευρέως.

Οι επιφάνειες των μεταλλοξειδίων που χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητές βορίου και αναφέρονται σε διάφορες μελέτες της βιβλιογραφίας, είναι οξείδια και υδροξείδια αργιλίου (Al) [Goldberg et al., 1993; Goldberg, 1997; Prodromou, 2000; Konstantinou et al. 2006; Seki et al., 2006; Bouguerra & Mniff, 2008; Sulaymoon et al., 2013], οξείδια και υδροξείδια σιδήρου (Fe) [Goldberg & Glaubig, 1988; Golberg, 1999; Ozturk & Kavak, 2008; Sulaymoon., 2013], οξείδια και υδροξείδια μαγνησίου (Mg) [Kasseta & Pashalidis, 2004; Prodromou, 2004; Konstantinou et al., 2006; Garcia-Soto & Camacho, 2009; Sulaymoon et al., 2013] το οξείδιο του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) [Ozturk & Kavak, 2008], το άμορφο και κρυσταλλικό οξείδιο του ζirkονίου ( $\text{ZrO}_2$ ) [Blesa et al., 1984; Kluczka, 2007; Kluczka, 2015] καθώς επίσης τα υδροξείδια ασβεστίου ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) [Dionisiou et al., 2006; Tsai & Lo, 2015] και βαρίου ( $\text{Ba(OH)}_2$ ) [Lin et al., 2014]. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον, παρουσιάζουν τα οξείδια αργιλίου (Al) και σιδήρου (Fe) λόγω του ότι απαντώνται σε αφθονία, είναι σχετικά φθηνά υλικά με ευρεία εφαρμογή και επίσης αποτελούν τα κύρια συστατικά των πετρωμάτων και εδαφών [Harada & Tamai, 1968; Bingham et al., 1971; Goldberg & Glaubig, 1988; Dionisiou et al., 2006; Pashalidis, 2009].

Παρά το γεγονός ότι η προσρόφηση βορίου στα οξείδια αργιλίου (Al) και σιδήρου (Fe) είναι πολύ παρόμοια, εντούτοις, λαμβάνοντας υπόψη τη μάζα, τα οξείδια αργιλίου (Al) έχουν μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα ως προς το βορικό οξύ ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) σε σχέση με τα οξείδια σιδήρου (Fe) [Sims & Bingham, 1968; Goldberg & Glaubig, 1985]. Το φαινόμενο αυτό πιθανόν να οφείλεται στη μεγαλύτερη επιφάνεια που έχουν τα οξείδια του αργιλίου (Al) σε σχέση με τα οξείδια του σιδήρου (Fe) [Goldberg & Glaubig, 1985]. Αναφορικά με την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης βορίου σε μαγνήσια ( $\text{MgO}$ ) και υδροξείδιο του μαγνησίου ( $\text{Mg(OH)}_2$ ), οι απόψεις της ερευνητικής κοινότητας δίστανται. Συγκεκριμένα, σε μια εργασία στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η χημική συγγένεια των προαναφερθέντων στερεών ως προς το βόριο είναι μικρή [Jamis et al., 2012] ενώ σε άλλες

μελέτες βρέθηκε ότι η προσρόφηση στα εν λόγω μεταλλοξείδια είναι αποτελεσματική για την απορρόπηση υδατικών συστημάτων, επιβαρυνμένων με βορικά ( $\text{BO}_4^-$ ) [Okay et al., 1985; Garcia-Soto & Camacho, 2006; Dionisiou et al., 2006].

Τα υδροξείδια μετάλλων διπλής στοιβάδας (layered double hydroxides, LDHs ή διαφορετικά υδροταλκίτες (hydrotalcites, HT), είναι μια ομάδα συνθετικών ανιοντικών πηλωδών ορυκτών, η δομή των οποίων περιγράφεται από το γενικό μοριακό τύπο  $\text{M(II)}_{1-x}\text{M(III)}_x(\text{OH})_2(\text{An}^-)_{x/n}m\text{H}_2\text{O}$  [Jiang et al., 2007]. Η απόδοση της προσρόφησης βορίου στις εν λόγω επιφάνειες των στερεών, βρέθηκε να είναι μεγαλύτερη από 95% [Nedim Ay et al., 2006]. Επιπρόσθετα, η χωρητικότητα προσρόφησης βορίου στους υδροταλκίτες Mg-Al βρέθηκε να είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τους Mg-Fe [Ferreira et al., 2006].

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι επιφάνειες των πηλωδών ορυκτών είναι καθοριστικές όσον αφορά την προσρόφηση βορίου σε εδαφικά συστήματα [Fleet, 1965; Goldberg et al., 1996; Shafiq et al., 2008]. Τα βασικά μεταλλοξείδια που συνιστούν αυτόν τον τύπο των ορυκτών είναι η αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) και η πυρίτια ( $\text{SiO}_2$ ) [Yurdakoc et al., 2005]. Η πολύ καλή προσροφητική ικανότητα που εμφανίζουν τα πηλώδη ορυκτά ως προς το βόριο οφείλεται στο μέγεθος των σωματιδίων τους ( $< 2 \mu\text{m}$ ) καθώς επίσης και στην ελασματώδη δομή που διαθέτουν [Tsai et al., 2004]. Επιπλέον, η προσρόφηση βορικού οξέος βρέθηκε είναι μεγαλύτερη σε άμορφα πηλώδη ορυκτά παρά σε πιο κρυσταλλικά [Hatcher et al., 1967; Sims & Bingham, 1968].

Στη συνέχεια του κεφαλαίου, γίνεται λεπτομερής περιγραφή των διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων που αναφέρθηκαν πιο πάνω (Κεφάλαιο 2.2, σελ. 9) και της επίδρασης τους στην προσρόφηση βορίου σε μεταλλοξείδια και πετρώματα.

### 2.3.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ

Η παρουσία ηλεκτρολύτη στο υδατικό διάλυμα αυξάνει την ιοντική ισχύ του διαλύματος καθώς επίσης και το εύρος της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας που περιβάλλει τα σωματίδια του στερεού. Σε υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη, η δομή της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας αλλάζει, η διάχυτη στοιβάδα απαλείφεται και το σύστημα συμπεριφέρεται όπως ένας πυκνωτής. Σε μέσες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη, η διάχυτη στοιβάδα εξακολουθεί να υπάρχει με τη μόνη διαφορά ότι η αποτελεσματική ακτίνα της είναι μικρότερη από την αντίστοιχη σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

Οι αλλαγές στην ηλεκτρική διπλοστοιβάδα που περιβάλλει το στερεό επηρεάζουν τις προσροφητικές του ιδιότητες. Συγκεκριμένα, όταν η κύρια κατευθυντήρια δύναμη της προσρόφησης είναι οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των αντίθετα φορτισμένων σωματιδίων της επιφάνειας του στερεού και των ιόντων του διαλύματος, η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη επηρεάζει σημαντικά την προσροφητική συμπεριφορά του συστήματος. Στην περίπτωση όμως που η προεξάρχουσα δύναμη της προσρόφησης είναι οι χημικοί δεσμοί μεταξύ της επιφάνειας και των ιόντων του προσροφούμενου είδους στο διάλυμα, η επίδραση του ηλεκτρολύτη ενδέχεται να είναι μικρή έως αμελητέα [Gallios & Vaclavikova, 2007]. Συνεπώς, ο προσδιορισμός του βαθμού επίδρασης της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση ιόντων σε επιφάνειες στερεών, καθιστά εφικτή τη διάκριση μεταξύ των συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας. Γενικά, τα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας παρουσιάζουν σημαντική εξάρτηση από την ιοντική ισχύ σε σχέση με τα σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας [McBride, 1997; Weerasooriya & Tobschall, 2000].

Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση βορίου σε μεταλλοξειδία και πετρώματα είναι μηδαμινή για πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις του προσροφούμενου είδους και αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του. Σε τιμές  $\text{pH} < \text{pzc}$ , η επίδραση της αλατότητας αυξάνει το θετικό φορτίο της επιφάνειας του προσροφητή. Από την άλλη, σε τιμές  $\text{pH} > \text{pzc}$ , η αλατότητα αυξάνει το αρνητικό φορτίο της επιφάνειας του προσροφητή. Ο όρος  $\text{pzc}$  αντιστοιχεί στο ισοσβεστικό σημείο του στερεού που χρησιμοποιείται ως προσροφητής, δηλαδή στο σημείο όπου η επιφάνεια είναι ουδέτερα φορτισμένη [Majidi et al., 2010].

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν ελάχιστες αναφορές που αφορούν τη μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση βορίου σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων και πετρωμάτων. Στην εργασία του Goldberg και των συνεργατών του [Goldberg et al., 1993b], μελετήθηκε η επίδραση της παραμέτρου αυτής, στην προσρόφηση βορίου στα πηλώδη ορυκτά γκαιίτη ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), γυψίτη ( $\text{Al(OH)}_3$ ), καολινίτη ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) και μοντμοριλλονίτη ( $((\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ ). Τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής, έδειξαν ότι με αύξηση της ιοντικής ισχύος του υδατικού διαλύματος από 0.01 σε 1.0 M, η μέγιστη εκατοστιαία προσρόφηση βορίου για τις προαναφερθείσες επιφάνειες των στερεών αυξάνεται στη σειρά ως εξής: γκαιίτης < καολινίτης < γυψίτης < μοντμοριλλονίτης. Λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση βορίου στα εν λόγω στερεά, οι ερευνητές προτείνουν σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας για τα συστήματα B(III)-γκαιίτη, B(III)-γυψίτη και B(III)-καολινίτη ενώ για το σύστημα



B(III)-μοντμοριλλονίτη, σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας. Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στα προαναφερθέντα συστήματα προσρόφησης μελετήθηκε και σε μια άλλη εργασία που αναφέρεται στη βιβλιογραφία. Τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής, υποδεικνύουν ξανά το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας, αντίστοιχα, για τα συστήματα προσρόφησης B(III)-γκαιτίτη και B(III)-μοντμοριλλονίτη. Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της μελέτης του Goldberg και των συνεργατών του [Goldberg et al., 1993b], η προσρόφηση βορίου στο γυψίτη, βρέθηκε να εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την ιοντική ισχύ του διαλύματος, υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας [Goldberg, 2005].

Η προσρόφηση βορίου στις επιφάνειες μπεντονίτη, σεπιολίτη και ιλλίτη βρέθηκε να αυξάνεται, με αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος [Keren & Sparks 1994; Karahan et al., 2006]. Από την άλλη, η προσρόφηση βορίου στα μεταλλοξείδια αλουμίνα και μαγνήσια βρέθηκε να ελαττώνεται με αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος [Choi & Chen, 1979; Kasseta, 2004]. Επιπλέον, η προσρόφηση βορίου σε οξειδίο του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) βρέθηκε να είναι ανεξάρτητη της ιοντικής ισχύος του διαλύματος [Goldberg et al., 1993b].

### 2.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ pH

Το pH του υδατικού συστήματος αποτελεί μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν την προσρόφηση λόγω του ότι καθορίζει την κατανομή των ειδών του χημικού στοιχείου που προσροφάται καθώς επίσης και το φορτίο της επιφάνειας του προσροφητή [Lazaridis & Charalambous, 2005; Kluczka, 2015]. Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, σε αντίθεση με άλλα ανιοντικά είδη, (π.χ. θειϊκά ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) και νιτρικά ( $\text{NO}_3^-$ ) ιόντα), η σχετική εκατοστιαία προσρόφηση βορίου στα μεταλλοξείδια και πετρώματα, αυξάνει με αύξηση του pH, με το μέγιστο αυτής να κυμαίνεται μεταξύ pH 7.0 και 11.0 [Keren & Bingham, 1985; Goldberg, 1997]. Συγκεκριμένα, η σχετική εκατοστιαία προσρόφηση βορίου στις επιφάνειες των εν λόγω στερεών, αυξάνεται αρχικά με αύξηση του pH, μέχρι που φθάνει στο βέλτιστο pH προσρόφησης. Σε αυτήν την τιμή pH, η συγκέντρωση βορίου που προσροφάται είναι η μέγιστη. Περαιτέρω αύξηση του pH, οδηγεί σε ελάττωση της σχετικής εκατοστιαίας προσρόφησης βορίου στα στερεά αυτά [Keren & Sparks 1994; Goldberg, 2005; Majidi et al., 2010]. Όσον αφορά την επίδραση του pH στην προσρόφηση βορίου σε αλουμίνα, αν και η πλειονότητα των υφιστάμενων μελετών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία υποδεικνύουν ότι η προσρόφηση του χημικού

αυτού στοιχείου στην εν λόγω επιφάνεια, αυξάνεται με αύξηση του pH [Konstantinou et al., 2006; Bouguerra et al., 2008], εντούτοις, σε μια εργασία βρέθηκε ότι η αύξηση του pH ελαττώνει την προσρόφηση του βορίου στο υπό μελέτη στερεό [Seki et al, 2006].

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα οξείδια αργιλίου (Al) και σιδήρου (Fe) επιδεικνύουν παρόμοια συμπεριφορά ως προς την προσρόφηση βορίου [Sulaymoon, et al., 2013]. Συγκεκριμένα, η μέγιστη προσρόφηση βορικού οξέος στις επιφάνειες άμορφων και κρυσταλλικών οξειδίων του αργιλίου (Al) κυμαίνεται σε εύρος pH 6 έως 8 ενώ στα άμορφα και κρυσταλλικά οξείδια του σιδήρου (Fe) κυμαίνεται μεταξύ pH 7 και 9 [Sims & Bingham, 1968; McPhail et al., 1972; Goldberg & Glaubig 1988; Su & Suarez, 1995]. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι το βέλτιστο pH προσρόφησης βορίου σε  $Al_2O_3$  και  $Fe_2O_3$  βρέθηκε να ισούται με 8 [Goldberg & Glaubig, 1988; Konstantinou et al., 2006; Sulaymoon et al., 2013. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι η σχετική εκατοστιαία προσρόφηση βορίου, στο βέλτιστο pH, είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση που τα οξείδια αργιλίου (Al) και σιδήρου (Fe) είναι άμορφα παρά κρυσταλλικά [Sims & Bingham, 1968]. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι τα άμορφα υλικά αναμένεται να έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα δραστικών υδροξυλικών ομάδων (-OH) στην επιφάνεια τους [Goldberg & Glaubig, 1985]. Το βέλτιστο pH αφαίρεσης βορίου σε επιφάνεια μαγνήσιας, παρατηρήθηκε σε εύρος pH 9.5-10.5, με μέγιστη τιμή το 10 [Kasseta & Pashalidis, 2004; Garcia-Soto & Camacho, 2006; Konstantinou et al., 2006]. Επιπρόσθετα, η μέγιστη προσρόφηση βορίου σε άμορφο οξείδιο του ζirkονίου παρατηρήθηκε στο εύρος τιμών pH 8-9 [Kluczka, 2015].

Η μέγιστη προσρόφηση βορίου στις επιφάνειες των πηλωδών ορυκτών, μπεντονίτη και πυρωμένου αλουνίτη (calcined alunite  $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 4Al(OH)_3$ ), παρατηρήθηκε σε pH 9 [Jalali et al., 2016] και 10 [Kavak, 2009], αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από μελέτες προσρόφησης βορίου σε εδάφη συναρτήσεως του pH, έδειξαν ότι η προσρόφηση του χημικού αυτού στοιχείου αυξάνεται στην περιοχή pH 3-9 [Bingham, 1971; Keren & Mezuman 1981; Keren et al, 1985] και ελαττώνεται στο εύρος τιμών pH 10-11.5 [Goldberg & Glaubig, 1996].

### 2.3.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΒΟΡΙΟΥ ( $[B(III)]_0$ )

Οι ισόθερμοι προσρόφησης χρησιμοποιούνται συχνά για την περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων της προσρόφησης χημικών στοιχείων σε επιφάνειες ανόργανων και

οργανικών στερεών. Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, φαίνεται ότι η προσρόφηση βορίου σε μεταλλοξείδια, πετρώματα, πηλώδη ορυκτά και εδάφη, περιγράφεται συνήθως με τις ισόθερμους Langmuir ή Freundlich [Choi et Chen, 1979; Evans, 1987; Goldberg & Forster 1991; Mondal et al, 1993] και σε ορισμένες περιπτώσεις με τα μοντέλα  $K_d$  και Dubinin-Radushkevich (DR) [Kluczka, 2015]. Στον Πίνακα 2.2 συνοψίζονται οι σταθερές  $K_d$ , Langmuir ( $q_{max}$ ), Freundlich ( $K_F$ ) και Dubinin-Radushkevich ( $X_m$ ), της προσρόφησης βορίου σε διάφορα μεταλλοξείδια και πηλώδη ορυκτά, έπειτα από προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με τα αντίστοιχα μοντέλα.

**Πίνακας 2.2:** Σταθερές Langmuir ( $q_{max}$ ), Freundlich ( $K_F$ ), DR ( $X_m$ ) και  $K_d$  της προσρόφησης B(III) σε μεταλλοξείδια και πηλώδη ορυκτά

Στερεός Προσροφητής	Βέλτιστο pH Προσρόφησης	Ισόθερμος Προσρόφησης	Σταθερές $q_{max}/K_F/X_m/K_d$	Βιβλιογραφία
CeO <sub>2</sub>	6.18	Freundlich	0.05 mg.g <sup>-1</sup>	Ozturk & Kavak, 2008
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.0	Freundlich	0.007 mg.g <sup>-1</sup>	Konstantinou et al, 2006
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0	Langmuir	2 mg.g <sup>-1</sup>	Kluczka et al., 2007
MgO	10	Langmuir	4.5 mg.g <sup>-1</sup>	Dionisiou et al., 2006
		Freundlich	0.12 mg.g <sup>-1</sup>	Konstantinou et al., 2006
ZrO <sub>2</sub>	6.0	Langmuir	0.4 mg.g <sup>-1</sup>	Kluczka et al., 2007
am-ZrO <sub>2</sub>	8.5	Langmuir	2.8 mg.g <sup>-1</sup>	Kluczka, 2015
		Freundlich	1.2 mg.g <sup>-1</sup>	
		DR	18.0 mg.g <sup>-1</sup>	
αλουνίτης	10.0	Freundlich	0.03 mg.g <sup>-1</sup>	Kavak, 2008
μπεντονίτης	9.0	Freundlich	1.3 mg.g <sup>-1</sup>	Karahan et al., 2006

Από τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2, είναι εμφανές ότι η προσρόφηση βορίου σε άμορφο οξείδιο του ζirkονίου (am-ZrO<sub>2</sub>), περιγράφεται αρκετά καλά με τα εμπειρικά μοντέλα προσρόφησης, Langmuir, Freundlich και DR. Ωστόσο, οι ερευνητές της συγκεκριμένης μελέτης, αναφέρουν ότι τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του συστήματος B(III)-am ZrO<sub>2</sub>, προσομοιώνονται καλύτερα με το εμπειρικό μοντέλο Langmuir [Kluczka, 2015].

Οι ισόθερμοι προσρόφησης βορίου σε διάφορα εδάφη ακολουθούν, σύμφωνα με την ερευνητική ομάδα του Shafiq [Shafiq et al., 2008], τα εμπειρικά μοντέλα Langmuir και Freundlich. Παρόλα αυτά, από τη γραμμική παλινδρόμηση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης φάνηκε ότι οι τιμές του βαθμού συσχέτισης ( $r^2$ ) είναι μεγαλύτερες για το μοντέλο Freundlich. Στα ίδια αποτελέσματα κατέληξε και μια άλλη ερευνητική ομάδα, η οποία μελέτησε την προσρόφηση βορίου σε διάφορα εδάφη της Ινδίας [Krishnasamy et al., 2007].

#### 2.3.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΑΖΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ

Η μάζα (ποσότητα) του προσροφητή είναι ακόμη μια παράμετρος που επηρεάζει την αντίδραση προσρόφησης λόγω του ότι καθορίζει τη χωρητικότητα του προσροφητή για μια δεδομένη αρχική συγκέντρωση του προσροφούμενου είδους. Από μελέτες προσρόφησης βορίου σε διάφορα μεταλλοξείδια (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO και am-ZrO<sub>2</sub>) και πηλώδη ορυκτά (σεπιολίτη), βρέθηκε ότι με αύξηση της μάζας του στερεού προσροφητή, η απόδοση της προσρόφησης του εν λόγω χημικού στοιχείου, αυξάνεται. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται, σύμφωνα με τους ερευνητές, στο γεγονός ότι με αύξηση της μάζας του στερεού υποστρώματος προσρόφησης, αυξάνονται οι διαθέσιμες ενεργές θέσεις του προσροφητή που προσφέρονται για δέσμευση βορίου. Επιπρόσθετα, σε όλα ανεξαιρέτως τα συστήματα στα οποία μελετήθηκε η παράμετρος αυτή και αναφέρονται σε διάφορες εργασίες της βιβλιογραφίας, παρατηρήθηκε ότι η χωρητικότητα προσρόφησης φθάνει σε μια μέγιστη τιμή πέραν από την οποία δεν παρατηρείται οποιαδήποτε σημαντική μεταβολή όσον αφορά τη συγκέντρωση του βορίου στο διάλυμα [Ozturk & Kavak, 2004; Bouguerra et al., 2008; Sulaymoon et al., 2013; Kluczka, 2015].

#### 2.3.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Μια άλλη σημαντική παράμετρος που επηρεάζει την προσρόφηση βορίου σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων και πετρωμάτων είναι η θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα της μελέτης

επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση βορίου σε οξείδια αργιλίου (Al) και σιδήρου (Fe) συναρτήσει του pH, έδειξαν ότι η όλη διαδικασία είναι αυθόρμητη ( $\Delta G < 0$ ) και εξώθερμη ( $\Delta H < 0$ ). Η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας από 5 σε 40 °C είχε ως αποτέλεσμα την ελάττωση της ποσότητας του βορίου που προσροφάται στις επιφάνειες των εν λόγω στερεών [Goldberg et al., 1993a; De Bussetti et al., 1995; Su & Suarez, 1995]. Σε αντίθεση με την προσρόφηση βορίου σε οξείδια αργιλίου (Al) και σιδήρου (Fe), η προσρόφηση βορίου σε μαγνήσια βρέθηκε να είναι μια αυθόρμητη ( $\Delta G < 0$ ) αλλά ενδόθερμη διαδικασία ( $\Delta H > 0$ ) [Kasseta & Pashalidis, 2004; Konstantinou et al., 2006]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μιας μελέτης που αναφέρεται στη βιβλιογραφία, το ποσοστό του βορίου που προσροφάται στη μαγνήσια επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, στην εργασία αυτή, η απόδοση της προσρόφησης βορίου στη μαγνήσια, για χρόνο επαφής 20 min και θερμοκρασία 20 °C, βρέθηκε να ισούται με 15%. Για τον ίδιο χρόνο επαφής και θερμοκρασία 72 °C, η προσρόφηση βορίου στην επιφάνεια του στερεού βρέθηκε ίση με 95% [Okay et al., 1985].

Η προσρόφηση βορίου στα πηλώδη ορυκτά Siral 5 (4.5% SiO<sub>2</sub>, 95.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Siral 40 (39.7% SiO<sub>2</sub>, 60.3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και Siral 80 (78.3 % SiO<sub>2</sub>, 21.7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), βρέθηκε να είναι μια ενδόθερμη ( $\Delta H^\circ > 0$ ) και μη αυθόρμητη ( $\Delta G^\circ > 0$ ) διαδικασία. Οι τιμές της πειραματικής σταθεράς ισορροπίας ( $K_c$ ) της αντίδρασης προσρόφησης στα συστήματα αυτά, βρέθηκαν να αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας ενώ αντίθετα οι τιμές της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), ελαττώνονται. Οι θετικές τιμές της εντροπίας ( $\Delta S^\circ > 0$ ) του συστήματος, υποδεικνύουν την αυξημένη αταξία στη διεπιφάνεια του συστήματος προσροφητή-προσροφούμενο είδος, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης προσρόφησης [Yurdakoc et al., 2005]. Όσον αφορά την προσρόφηση βορίου σε πυρωμένο αλουνίτη ((Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·4Al(OH)<sub>3</sub>), οι ερευνητές αναφέρουν ότι πρόκειται για μια μη αυθόρμητη ( $\Delta G > 0$ ) αλλά εξώθερμη διαδικασία ( $\Delta H < 0$ ), κατά την οποία η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε ελάττωση της σχετικής προσρόφησης του προσροφούμενου είδους. Το φαινόμενο αυτό υποδεικνύει, σύμφωνα με τους ερευνητές, ότι η δέσμευση βορίου στην επιφάνεια του εν λόγω πηλώδες ορυκτού ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες και επίσης αποτελεί ένδειξη της εξώθερμης φύσης της συγκεκριμένης αντίδρασης προσρόφησης [Kavak, 2009].

### 2.3.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΧΡΟΝΟΥ ΕΠΑΦΗΣ

Πριν από κάθε πείραμα προσρόφησης είναι απαραίτητο να γίνεται μελέτη της κινητικής του συστήματος προσροφητή - προσροφούμενου είδους. Η μελέτη αυτή αποσκοπεί στην

εύρεση του ελάχιστου χρόνου επαφής μεταξύ του προσροφούμενου είδους και του προσροφητή για αποκατάσταση της ισορροπίας.

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η προσρόφηση βορίου σε αλουμίνα είναι μια γρήγορη διαδικασία. Η μέγιστη προσρόφηση βορίου στο μεταλλοξείδιο αυτό παρατηρείται τα πρώτα 100 min από την έναρξη της αντίδρασης και ακολούθως επέρχεται η ισορροπία. Η αποκατάσταση της ισορροπίας στο σύστημα B(III)-MgO επέρχεται μετά τα πρώτα 500 min από την έναρξη της αντίδρασης προσρόφησης. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι η προσρόφηση βορίου στις επιφάνειες της αλουμίνας και μαγνήσιας λαμβάνει χώρα σε δυο στάδια. Το πρώτο στάδιο καθορίζεται από το ρυθμό της αντίδρασης και το δεύτερο (πιο αργό στάδιο) από το ρυθμό διάχυσης του βορίου στους πόρους των προαναφερθέντων στερεών [Κασσέτα, 2004].

Η προσρόφηση βορίου στο οξείδιο του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) βρέθηκε να είναι μια πολύ πιο γρήγορη διαδικασία σε σχέση με την προσρόφηση του στα μεταλλοξείδια αλουμίνα και μαγνήσια. Συγκεκριμένα, στα πρώτα λεπτά από την έναρξη της αντίδρασης, προσροφάται ~50% του βορικού οξέος στο υπό μελέτη μεταλλοξείδιο και η αποκατάσταση της ισορροπίας επέρχεται μετά το πέρας των 35 min. Ο λόγος για τον οποίον η προσρόφηση βορίου στο οξείδιο του δημητρίου είναι πιο γρήγορη διαδικασία εν συγκρίσει με την προσρόφηση του σε αλουμίνα και μαγνήσια οφείλεται στη μικρή επιφάνεια του προσροφητή ( $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), η οποία δεν επιτρέπει να λάβουν χώρα φαινόμενα διάχυσης στο εσωτερικό του. Αντίθετα, τα μεταλλοξείδια αλουμίνα και μαγνήσια έχουν σχετικά μεγάλη επιφάνεια ( $155$  και  $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , αντίστοιχα) και πορώδες, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται φαινόμενα διάχυσης στο εσωτερικό τους και η αντίδραση προσρόφησης βορίου να είναι πιο αργή διαδικασία στις επιφάνειες αυτών των στερεών [Κασσέτα, 2004].

#### **2.4 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΧΡΩΜΙΚΩΝ Cr(VI) ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΟΞΕΙΔΙΑ ΚΑΙ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ**

Η προσρόφηση χρωμικών σε μεταλλοξείδια και πετρώματα έχει μελετηθεί ευρέως. Ανάμεσα στα μεταλλοξείδια που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και έχουν χρησιμοποιηθεί ως υποστρώματα προσρόφησης του εν λόγω μεταλλοϊόντος συμπεριλαμβάνονται, η πυρίτια ( $\text{SiO}_2$ ) [Mifflin et al., 2003], η αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [Ayuso et al., 2007], τα οξείδια τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) [Bhutani et al., 1992; Tel et al., 2004], σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [Zachara et al., 1987; Hu et al., 2005], μαγγανίου ( $\text{MnO}_2$ ) [Bhutani et al., 1992], βισμούθιου ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) [Bhutani & Kumari, 1994], αντιμονίου ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) [Bhutani et al., 1992], νικελίου ( $\alpha\text{-NiO}_2$ )

[Rajamanthi & Kamath, 2003] καθώς επίσης και μικτά υδροξείδια αργιλίου (Al) και μαγνησίου (Mg) [Li et al., 2009]. Τα σημαντικότερα πηλώδη ορυκτά και πετρώματα που έχουν χρησιμοποιηθεί από διάφορους ερευνητές ως προσροφητές χρωμικών είναι ο γκαιτίτης [Mesuere & Fish, 1992; Weerasooriya & Tobschall, 2000], μοντμοριλλονίτης [Krishna et al., 2001] μπεντονίτης [Majdan et al., 2005], σκολεσίτης [Dal Bosco et al., 2005] καολινίτης [Bhattacharyya & Gupta, 2006], παλυγορσκήτης [Potgieter et al., 2006], ρεκτορίτης [Huang et al., 2008] σεπιολίτης [Marjanovic, 2011] και αιματίτης [Johnston & Chrysochoou, 2014].

#### 2.4.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ

Στα πλαίσια της μελέτης προσρόφησης χρωμικών σε άμορφη αλουμίνα, ο Ayuso και οι συνεργάτες του [Ayuso et al., 2007], εξέτασαν την επίδραση της ιοντικής ισχύος, στην περιοχή pH 2-10. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής, έδειξαν ότι η προσρόφηση χρωμικών στο εν λόγω μεταλλοξείδιο εξαρτάται από την ιοντική ισχύ του διαλύματος, σε ολόκληρο το εύρος pH που εξετάστηκε. Η εξάρτηση αυτή είναι πιο εμφανής στην περίπτωση που οι συνθήκες pH είναι όξινες. Συγκεκριμένα, σε όξινο pH και ιοντική ισχύ 1 M, η προσρόφηση του μεταλλοϊόντος στην επιφάνεια της άμορφης αλουμίνας ελαττώνεται κατά 25% ενώ σε πιο αλκαλικές συνθήκες, η ελάττωση αυτή είναι μόνο 10%. Στην εργασία του Hu και των συνεργατών του [Hu et al., 2005], που αφορούσε προσρόφηση χρωμικών σε τροποποιημένα νανοσωματίδια  $MnFe_2O_4$ , οι ερευνητές αναφέρουν ότι με αύξηση της ιοντικής ισχύος από 0.01 σε 0.1 M, η προσρόφηση του μεταλλοϊόντος ελαττώνεται ελαφρά. Επιπλέον, τα αποτελέσματα της μελέτης των ερευνητών Weerasooriya και Tobschall [Weerasooriya & Tobschall, 2000], έδειξαν ότι η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην πυκνότητα προσρόφησης χρωμικών σε γκαιτίτη, για μια δεδομένη τιμή pH δεν είναι σημαντική. Συγκεκριμένα, το  $pH_{50}$  (το pH που αντιστοιχεί σε 50% προσρόφηση του προσροφούμενου είδους στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή) βρέθηκε να διαφέρει κατά 0.4 μονάδες pH για 100 φορές μεταβολή της ιοντικής ισχύος του διαλύματος.

#### 2.4.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ pH

Το pH του διαλύματος είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας ο οποίος ελέγχει την προσρόφηση χημικών στοιχείων σε επιφάνειες ανόργανων στερεών. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η προσρόφηση χρωμικών σε στερεά με μεταβαλλόμενο φορτίο επιφάνειας εξαρτάται από το pH με δυο διαφορετικούς τρόπους: (α) από το φορτίο της επιφάνειας του

στερεού και (β) από την ειδοκατανομή των διαλυμένων ειδών του μεταλλοϊόντος [Ayuso et al., 2007; Li et al 2009].

Οι ερευνητές Mishra και Singh [Mishra & Singh, 1987], στην εργασία τους που αφορούσε προσρόφηση χρωμικών σε επιφάνεια οξειδίου του Cr(VI), αναφέρουν, ότι καθώς αυξάνεται το pH του υδατικού διαλύματος, η ποσότητα του μεταλλοϊόντος που προσροφάται στο εν λόγω μεταλλοξείδιο ελαττώνεται, λόγω αλλαγής του φορτίου της επιφάνειας του στερεού αλλά και των φορτισμένων ειδών που απαντώνται στη γεινιάζουσα περιοχή του προσροφητή. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τη μελέτη επίδρασης του pH στην προσρόφηση χρωμικών σε μπεντονίτη [Khan et al., 1995] και τροποποιημένο μπεντονίτη [Majdan et al., 2005], έδειξαν ότι η συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος που προσροφάται παραμένει σταθερή μέχρι το pH 6. Από αυτήν την τιμή pH και μετά, παρατηρείται μια απότομη ελάττωση της ποσότητας των χρωμικών που προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού. Οι ερευνητές αναφέρουν, χωρίς να είναι απόλυτα βέβαιοι, ότι αυτή η ελάττωση πιθανόν να οφείλεται στον ανταγωνισμό των όξινων χρωμικών ιόντων ( $\text{HCrO}_4^-$ ) με τα ιόντα υδροξυλίου ( $\text{OH}^-$ ) του υδατικού διαλύματος, για τις ενεργές θέσεις δέσμευσης της επιφάνειας του στερεού [Majdan et al., 2005].

#### 2.4.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ( $[\text{Cr(VI)}]_0$ )

Η προσρόφηση χρωμικών στα μεταλλοξείδια και πετρώματα περιγράφεται συνήθως με την ισόθερμο Langmuir ή Freundlich. Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης χρωμικών στην επιφάνεια ένυδρου οξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ), σε όξινες συνθήκες (pH 2), προσομοιώθηκαν με το εμπειρικό μοντέλο Langmuir. Η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης ( $q_{\text{max}}$ ) της επιφάνειας του ένυδρου  $\text{TiO}_2$  για χρωμικά βρέθηκε ίση με  $5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  και η σταθερά  $K_L$  (ισχύς προσρόφησης) βρέθηκε να ισούται με  $0.047 \text{ l} \cdot \text{mg}^{-1}$  [Tel et al., 2004]. Με τη μελέτη επίδρασης της συγκέντρωσης χρωμικών σε επιφάνεια  $\text{TiO}_2$  ασχολήθηκε επίσης και η ερευνητική ομάδα του Bhutani [Bhutani et al., 1992]. Στην εργασία αυτήν, οι ερευνητές προσομοίωσαν τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης με το μοντέλο Freundlich. Οι σταθερές της ισόθερμου Freundlich,  $K_F$  (χωρητικότητα προσρόφησης) και  $1/n$  (ισχύς προσρόφησης) βρέθηκαν να ισούνται με  $0.66$  και  $3.98 \cdot 10^{-4}$ , αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, σε μια άλλη εργασία μελετήθηκαν οι ισόθερμοι προσρόφησης χρωμικών σε νανοσωματίδια  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , σε διαφορετικά pH (2.5, 3.5, 5.0, 8.0 και 10) και εύρος συγκεντρώσεων Cr(VI)  $5\text{-}200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή



στους 22.5 °C. Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του συστήματος Cr(VI)- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, προσομοιώθηκαν ικανοποιητικά με το εμπειρικό μοντέλο ισοθέρμου Freundlich. Οι αντίστοιχες σταθερές της ισοθέρμου ( $K_F$  και  $1/n$ ) και ο συντελεστής συσχέτισης ( $r^2$ ) για τις διάφορες τιμές pH που μελετήθηκε η προσρόφηση Cr(VI) σε νανοσωματίδια  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, συνοψίζονται στον Πίνακα 2.3 [Hu et al., 2005].

**Πίνακας 2.3:** Σταθερές Freundlich προσρόφησης Cr(VI) σε νανοσωματίδια  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για διάφορες τιμές pH [Hu et al., 2005]

pH	Σταθερές ισοθέρμου Freundlich		
	log $K_F$	1/n	$r^2$
2.5	0.893	0.171	0.995
3.5	0.801	0.166	0.996
5.0	0.531	0.162	0.981
8.0	0.290	0.146	0.987
10.0	0.170	0.140	0.974

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3, για δεδομένες τιμές pH και αρχικής συγκέντρωσης χρωμικών, η τιμή της σταθερά  $K_F$  της ισοθέρμου Freundlich, ελαττώνεται με αύξηση του pH. Το φαινόμενο αυτό υποδεικνύει, σύμφωνα με τους ερευνητές, ότι η προσρόφηση χρωμικών σε νανοσωματίδια  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ευνοείται σε χαμηλές τιμές pH.

Στη μελέτη των ερευνητών Li και Bowman [Li & Bowman, 2001], που αφορούσε προσρόφηση χρωμικών σε όργανο-καολινίτη, οι ισοθερμοί προσρόφησης που λήφθηκαν σε τιμές pH 3, 5, 7, 9 και 11, προσομοιώθηκαν με το μοντέλο Langmuir. Οι σταθερές Langmuir,  $q_{max}$  (μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης) και  $K_L$  (ισχύς προσρόφησης) καθώς επίσης ο βαθμός συσχέτισης ( $r^2$ ), υπολογίστηκαν από τη γραμμική εξίσωση της ισοθέρμου και παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.4.

**Πίνακας 2.4:** Σταθερές Langmuir της προσρόφησης Cr(VI) σε οργανό-καολινίτη για διαφορετικές τιμές pH [Li & Bowman, 2001]

pH	3	5	7	9	11
<b>Σταθερές Langmuir</b>					
$q_{max}(mmol.kg)$	11.9	11.5	11.2	10.7	8.3
$K_L (l.mmol^{-1})$	46	41	23	23	21
$r^2$	0.973	0.997	0.978	0.982	0.997

Από τα δεδομένα του Πίνακα 2.4 φαίνεται ότι με αύξηση του pH τόσο η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης ( $q_{max}$ ) όσο και η ισχύς προσρόφησης ( $K_L$ ) των χρωμικών ιόντων στην επιφάνεια του όργανο-καολινίτη ελαττώνονται.

#### 2.4.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΑΖΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ

Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από μελέτες προσρόφησης χρωμικών σε άμορφη αλουμίνα [Ayuso et al., 2007], ναοκρυσταλλικό ακαγκαινίτη ( $\beta$ -FeO(OH)) [Lazaridis et al., 2005], ρεκτορίτη [Huang et al., 2008] και παλυγκορσκήτη ( $(Mg, Al)_2SiO_4(OH) \cdot 4H_2O$ ) [Potgieter et al., 2006], έδειξαν ότι η αύξηση της μάζας του προσροφητή, αυξάνει τη σχετική εκατοστιαία προσρόφηση του μεταλλοϊόντος, λόγω του ότι αυξάνεται η επιφάνεια του προσροφητή [Huang et al., 2008].

#### 2.4.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Από βιβλιογραφική έρευνα έχει βρεθεί ότι η προσρόφηση χρωμικών σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων ( $TiO_2$ ,  $MnO_2$  και  $Bi_2O_3$ ) [Bhutani et al, 1992; Bhutani et al, 1992; Bhutani & Kumari 1994] και πετρωμάτων (μπεντονίτη και θερμικά ενεργοποιημένο βωξίτη) [Khan et al, 1995; Erdem et al., 2004] είναι γενικά μια αυθόρμητη διεργασία ( $\Delta G < 0$ ), με την αύξηση της θερμοκρασίας να οδηγεί σε ελάττωση του ποσοστού προσρόφησης του μεταλλοϊόντος. Το φαινόμενο αυτό, σύμφωνα με τους ερευνητές, αποδίδεται στο γεγονός ότι, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο η διαλυτότητα όσο και η εκρόφηση του προσροφημένου Cr(VI) αυξάνονται προς την ίδια κατεύθυνση με αποτέλεσμα η προσρόφηση του μεταλλοϊόντος να ελαττώνεται [Bhutani & Kumari, 1994]. Επιπρόσθετα, σε μια άλλη εργασία που αναφέρεται στη βιβλιογραφία και αφορά προσρόφηση χρωμικών σε οξείδιο του μαγγανίου, οι ερευνητές αναφέρουν ότι η ελάττωση της ποσότητας του μεταλλοϊόντος που προσροφάται στο στερεό με αύξηση της θερμοκρασίας, οφείλεται στην εξασθένηση των δυνάμεων έλξης μεταξύ προσροφητή και προσροφούμενου είδους [Bhutani et al., 1992].

#### 2.4.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΧΡΟΝΟΥ ΕΠΑΦΗΣ

Η προσρόφηση χρωμικών σε μεταλλοξειδία και πετρώματα είναι μια πολύ γρήγορη διαδικασία. Οι χρόνοι αποκατάστασης της ισορροπίας του συστήματος προσρόφησης Cr(VI) - μεταλλοξείδιο εξαρτώνται κυρίως από την υφή του προσροφητή και κυμαίνονται από 10 min έως 24 h. Ο ελάχιστος χρόνος επαφής για αποκατάσταση της ισορροπίας

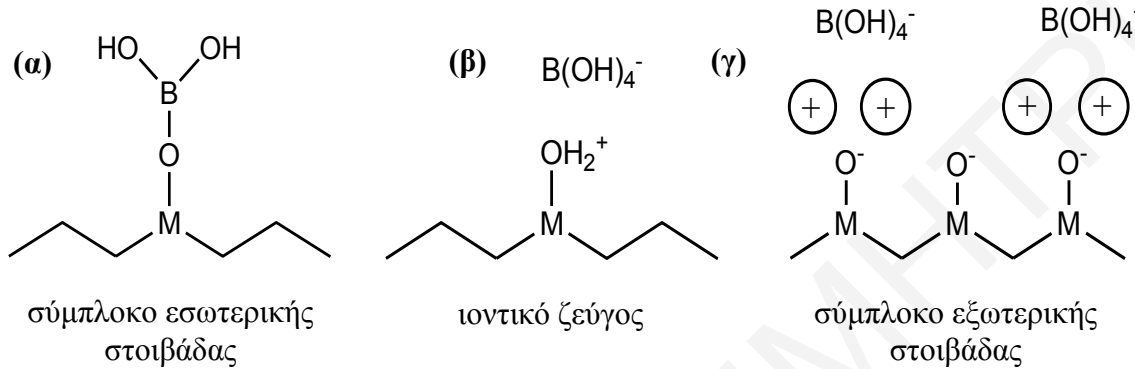
παρατηρήθηκε κατά την προσρόφηση χρωμικών σε επιφάνεια  $\alpha$ -NiO<sub>2</sub> και [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 33 mmol.l<sup>-1</sup> [Rajamanthi & Kamath, 2003]. Ο μεγαλύτερος χρόνος επαφής για αποκατάσταση της ισορροπίας, παρατηρήθηκε κατά την προσρόφηση του εν λόγω μεταλλοϊόντος σε άμορφη αλουμίνα και [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 150 mg.l<sup>-1</sup> [Ayuso et al., 2007]. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τις κινητικές μελέτες προσρόφησης χρωμικών σε φυσικό κλίνο-πυρροτίτη [Lu et al., 2006], μορντενίτη [Campos et al., 2007] και στηβενσίτη [Benhammou et al., 2005], έδειξαν ότι η αποκατάσταση ισορροπίας της προσρόφησης του μεταλλοϊόντος στις επιφάνειες των προαναφερθέντων στερεών, επέρχεται μετά από 40 min, 90 min και 6 h, αντίστοιχα, από την έναρξη της αντίδρασης.

Ακολουθώς, παρουσιάζονται διάφορες μελέτες που αφορούν το μηχανισμό προσρόφησης βορίου και χρωμικών στις επιφάνειες μεταλλοξειδίων και πετρωμάτων, το χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται καθώς επίσης και την επίδραση της παρουσίας άλλων ανταγωνιστικών ειδών στα συστήματα προσρόφησης B(III)-μεταλλοξείδιο, B(III)-πέτρωμα, Cr(VI)-μεταλλοξείδιο και Cr(VI)-πέτρωμα, όπως αυτές αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

## **2.5 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΒΟΡΙΟΥ (B(III)) ΚΑΙ ΧΡΩΜΙΚΩΝ (Cr(VI)) ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΟΞΕΙΔΙΑ ΚΑΙ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ**

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ερευνητική κοινότητα έχει ασχοληθεί εντατικά με τη μελέτη της προσρόφησης βορίου και χρωμικών σε μεταλλοξείδια και πετρώματα. Σε αυτές τις εργασίες, το ερευνητικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται κυρίως στη μελέτη των διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων (pH, ιοντική ισχύς, μάζα προσροφητή, θερμοκρασία κ.α.) που επηρεάζουν την απόδοση της προσρόφησης στα προαναφερθέντα στερεά. Παρά την πληθώρα όμως των δημοσιευμένων εργασιών που υπάρχουν για την προσρόφηση βορίου και χρωμικών σε επιφάνειες ανόργανων στερεών (μεταλλοξειδίων και πετρωμάτων), εντούτοις σε λίγες από αυτές, οι ερευνητές αναφέρονται στο χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών και τη μελέτη του μηχανισμού προσρόφησης, με τη χρήση φασματοσκοπικών και υπολογιστικών μεθόδων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, θα μπορούσαν να προταθούν τρεις διαφορετικοί τύποι αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του στερεού προσροφητή και των ειδών βορίου σε διάλυμα (Σχήμα 2.1). Ο πρώτος τύπος αντιστοιχεί σε σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας (Σχήμα 2.1.α), που σχηματίζονται από την αντίδραση συμπύκνωσης του βορικού οξέος (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) με τα υδροξύλια (-OH) της επιφάνειας και η οποία οδηγεί σε σχηματισμό επιφανειακού βορικού εστέρα και απελευθέρωση νερού (H<sub>2</sub>O). Ο δεύτερος τύπος απεικονίζει ένα ιοντικό ζεύγος

(Σχήμα 2.1.β), ο σχηματισμός του οποίου προκύπτει από την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ της θετικά φορτισμένης επιφάνειας του στερεού και των βορικών ανιόντων ( $B(OH)_4^-$ ). Ο τελευταίος τύπος αλληλεπίδρασης, αντιστοιχεί σε σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας (Σχήμα 2.1.γ), ο σχηματισμός των οποίων ευνοείται σε υψηλές ιοντικές ισχύες [Blesa et al., 1984; Su & Suarez, 1995; Peak et al., 2003].



**Σχήμα 2.1:** Διαφορετικοί τύποι αλληλεπίδρασης επιφάνειας στερεού προσροφητή και B(III) σε διάλυμα

Όσον αφορά τους μηχανισμούς προσρόφησης και τρόπους δέσμευσης του βορίου και των χρωμικών σε μεταλλοξειδία, πηλώδη ορυκτά και πετρώματα, αν και έχουν προταθεί ορισμένοι, όπως για παράδειγμα στην προσρόφηση βορίου σε αλουμίνα ( $Al_2O_3$ ) [Su & Suarez, 1995; Konstantinou et al., 2006], μαγνήσια ( $MgO$ ) [Konstantinou et al., 2006; Garcia-Soto & Camacho, 2009], ένδρο οξείδιο του σιδήρου ( $Fe_2O_3$ ) [Peak et al., 2003] και γκαιτίτη ( $\alpha-FeOOH$ ) [Su & Suarez, 1995] καθώς επίσης και στην προσρόφηση χρωμικών σε επιφάνεια  $\alpha-FeOOH$  [Fendorf, 1995; Weerasooriya & Tobschall, 2000], εντούτοις, τα δεδομένα αυτά χρειάζονται ενδελεχή μελέτη και περαιτέρω πειραματική επιβεβαίωση. Στο Σχήμα 2.2.α και 2.2.β φαίνεται ο προτεινόμενος μηχανισμός προσρόφησης βορίου σε αλουμίνα και μαγνήσια, σε συνθήκες pH 8 και 10, αντίστοιχα [Konstantinou et al., 2006].

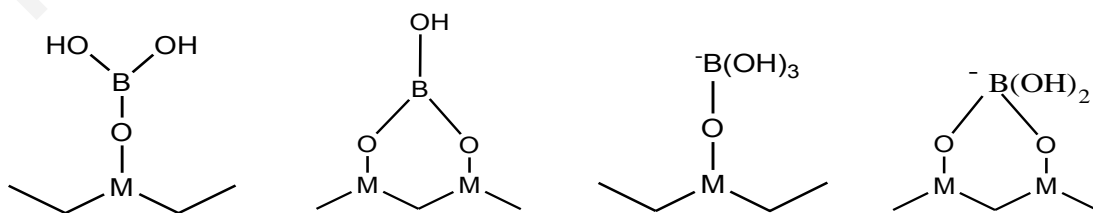


**Σχήμα 2.2:** Προτεινόμενος μηχανισμός δέσμευσης B(III) στις επιφάνειες (α)  $Al_2O_3$  (pH 8) και (β)  $MgO$  (pH 10)

Σύμφωνα με κάποιους ερευνητές, ο μηχανισμός προσρόφησης βορίου στα μεταλλοξείδια αργιλίου (Al) και σιδήρου (Fe), θα μπορούσε να περιγραφεί ως ανταλλαγής υποκαταστάτη με τις δραστικές ομάδες υδροξυλίων (-OH) της επιφάνειας του στερεού προσροφητή [Sims & Bingham, 1968; McPhail et al., 1972; Goldberg et al., 1993; Su & Suarez, 1995]. Ο μηχανισμός προσρόφησης βορίου στη μαγνήσια είναι αποτέλεσμα της ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ της θετικά φορτισμένης επιφάνειας του μεταλλοξειδίου ( $MgOH_2^+$ ) και των βορικών ανιόντων ( $BO_4^-$ ) [Kasseta & Pashalidis, 2004]. Βιβλιογραφικά δεδομένα αναφέρουν ότι ο μηχανισμός προσρόφησης του βορίου στη μαγνήσια, μπορεί να διαχωριστεί σε τρία στάδια, τα οποία είναι εξίσου απαραίτητα και σημαντικά. Τα στάδια αυτά λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα και περιλαμβάνουν: (α) την αντίδραση ενυδάτωσης του στερεού κατά την επαφή του με το υδατικό διάλυμα προς σχηματισμό  $Mg(OH)_2$ , (β) την αντίδραση αλκαλοποίησης του διαλύματος λόγω της αντίδρασης οξέος-βάσεως μεταξύ της μαγνήσιας και του νερού και (γ) τη στερεοειδική χημική αντίδραση μεταξύ των  $B(OH)_4^-$  και  $OH^-$  [Garcia-Soto & Camacho, 2009].

## 2.6 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΩΝ ΕΙΔΩΝ B(III) ΚΑΙ Cr(VI)

Ο χαρακτηρισμός των προσροφημένων ειδών βορίου (τριγωνικό ή τετραεδρικό σύμπλοκο) και του τρόπου δέσμευσης του (μονοδοντικά ή διδοντικά) με τις ενεργές ομάδες της επιφάνειας μεταλλοξειδίων και πετρωμάτων (Σχήμα 2.3) [Su & Suarez, 1995; Peak et al, 2003], έχει διεξαχθεί με φασματοσκοπικές μελέτες υπερύθρου κατοπτρικής ανάκλασης (ATR-FTIR) και Raman καθώς επίσης και με θεωρητικούς υπολογισμούς. Συγκεκριμένα, στη βιβλιογραφία γίνεται αναφορά σε φασματοσκοπικές μελέτες ATR-FTIR με οξείδια και υδροξείδια αργιλίου (Al) και σιδήρου (Fe) [Su & Suarez, 1995; Peak et al., 2003; Golberg & Su, 2007], σε μια μελέτη Raman με “καθαρό” και επικαλυμμένο με χουμικό οξύ, άμορφο υδροξείδιο του αργιλίου (am- $Al(OH)_3$ ) [Xu, 2006] καθώς και σε μια υπολογιστική μελέτη με  $\alpha$ - $FeOOH$  [Goli et al., 2011].



Σχήμα 2.3: Διαφορετικοί τρόποι προσρόφησης ειδών B(III) σε μεταλλοξείδια και πετρώματα

Στις φασματοσκοπικές μελέτες με ATR-FTIR, οι ερευνητές προτείνουν το σχηματισμό τόσο τριγωνικών όσο και τετραεδρικών συμπλόκων. Λόγω όμως του εύρους των κορυφών που παρατηρούνται στα φάσματα, η ταυτοποίηση της δομής των συμπλόκων παραμένει ασαφής και χρήζει περαιτέρω μελέτης και πειραματικής τεκμηρίωσης [Su & Suarez, 1995; Peak et al., 2003; Goldberg & Su, 2007]. Οι μετρήσεις Raman που αναφέρονται στη βιβλιογραφία διεξήχθησαν στις περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος  $400\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  και  $400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  και τα δεδομένα που λήφθηκαν δεν οδηγούν σε σαφή συμπεράσματα [Xu, 2006]. Επιπλέον, το μηχανιστικό μοντέλο που αναφέρεται στη βιβλιογραφία και χρησιμοποιείται για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης βορίου σε  $\alpha\text{-FeOOH}$ , θεωρείται αρκετά απλοϊκό και ανεπαρκές για να περιγράψει ένα τέτοιο σύστημα [Goli et al., 2011].

Για το χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών χρωμικών και του τρόπου δέσμευσης του μεταλλοϊόντος με τις δραστικές ομάδες (-OH) της επιφάνειας μεταλλοξειδίων ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  και  $\text{SiO}_2$ ) και πηλωδών ορυκτών (γκαιτίτη, αιματίτη, βοημίτη, καολινίτη και ιλλίτη), έχουν εφαρμοστεί πιο εξειδικευμένες και σύγχρονες φασματοσκοπικές τεχνικές, εκτός από τη φασματοσκοπία ATR-FTIR [Hu et al., 2007]. Συγκεκριμένα, ο χαρακτηρισμός των προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται κατά την προσρόφηση του μεταλλοϊόντος σε μεταλλοξείδια και πετρώματα, έχει διεξαχθεί με τις φασματοσκοπικές τεχνικές λεπτής υφής απορρόφησης ακτίνων-X (X-Ray Absorption Fine Structure, XAFS), εκτεταμένης λεπτής υφής απορρόφησης ακτίνων-X (Extended X-Ray Absorption Fine Structure, EXAFS) και φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) [Fendorf, 1995; Fendorf et al., 1997; Abdel-Samad & Watson, 1997; Weerasooriya & Tobschall, 2000, Mifflin et al., 2003; Hu et al., 2007; Goh et al., 2010; Johnston & Chrysochoou, 2014; Johnston & Chrysochoou, 2015; Vaselska et al., 2016]. Τα δεδομένα που λήφθηκαν, όσον αφορά το χαρακτηρισμό των προσροφημένων χρωμικών ειδών με τις προαναφερθείσες τεχνικές, είναι πιο σαφή. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι η αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από το χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών του συστήματος  $\text{Cr(VI)-}\gamma\text{-AlO(OH)}$ , με τις φασματοσκοπίες EXAFS και ATR-FTIR αλλά και με θεωρητικούς υπολογισμούς (DFT), έδειξε την παρουσία μίγματος συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας, με τα τελευταία να απαντώνται σε μεγαλύτερη αναλογία. Στα σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας, τα χρωμικά δεσμεύονται μονοδοντικά και διδοντικά με τις δραστικές ομάδες (-OH) της επιφάνειας του προσροφητή [Johnston & Chrysochoou, 2015]. Επιπρόσθετα, τα αποτελέσματα της μελέτης των προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται κατά την προσρόφηση χρωμικών σε επιφάνεια φεριδρίτη, με

φασματοσκοπικές και υπολογιστικές μεθόδους, έδειξαν το σχηματισμό μονοδοντικών και διδοντικών συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας [Chysochoou et al., 2013].

## 2.7 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΩΝ ΕΙΔΩΝ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΒΟΡΙΟΥ (B(III)) ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΟΞΕΙΔΙΑ ΚΑΙ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ

Τα φυσικά νερά και βιομηχανικά λύματα είναι πολύπλοκα συστήματα και μπορεί να περιέχουν περισσότερους από ένα ρύπους, οι οποίοι πιθανόν να δρουν ανταγωνιστικά, τουλάχιστον όσον αφορά την προσρόφηση-δέσμευση σε επιφάνειες ανόργανων στερεών. Συνεπώς, η μελέτη και κατανόηση των μηχανισμών ανταγωνισμού σε επιφάνειες ανόργανων στερεών (μεταλλοξειδίων και πετρωμάτων) είναι σημαντική και ουσιαστικής σημασίας όσον αφορά την εκλεκτική προσρόφηση ρύπων.

Η παρουσία κατιόντων νικελίου ( $\text{Ni}^{2+}$ ), σιδήρου ( $\text{Fe}^{3+}$ ), ψευδαργύρου ( $\text{Zn}^{2+}$ ) και χρωμίου ( $\text{Cr}^{3+}$ ), ως ανταγωνιστικά ιόντα στην προσρόφηση βορίου σε μαγνήσια [Garcia-Soto & Camacho, 2006], βρέθηκε να αυξάνει το ποσοστό αφαίρεσης του εν λόγω χημικού στοιχείου. Αντίθετα, η παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων ασβεστίου ( $\text{Ca}^{2+}$ ), σε συγκέντρωση μεγαλύτερη των  $100 \text{ mg.l}^{-1}$ , βρέθηκε να ελαττώνει την απόδοση της προσρόφησης βορίου στα στερεά αλουμίνα και βωξίτη [Choi & Chen, 1979]. Σημαντική ελάττωση στην προσρόφηση βορίου σε επιφάνεια άμορφης αλουμίνας, βρέθηκε να προκαλεί και η παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων πυριτίου ( $\text{Si}^{4+}$ ) [Goldberg & Glaubig, 1988].

Όσον αφορά την παρουσία άλλων ανιοντικών ειδών, στη βιβλιογραφία γίνεται αναφορά στον ανταγωνισμό βορίου με πυριτικά ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ), αρσενικά ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), χρωμικά Cr(VI), θειικά ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), φωσφορικά ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), οξαλικά ( $(\text{COO})_2^{2-}$ ), όξινα ανθρακικά ( $\text{HCO}_3^-$ ), φθοριούχα ( $\text{F}^-$ ) και χλωριούχα ( $\text{Cl}^-$ ) ιόντα, για τις ενεργές θέσεις δέσμευσης διαφόρων μεταλλοξειδίων, πετρωμάτων, πηλωδών ορυκτών και εδαφών [De Bussetti et al., 1995; Goldberg, 1997; Garcia-Soto and Camacho, 2006; Bouguerra et al., 2008; Goh et al. 2010], η επίδραση των οποίων μπορεί να είναι ασήμαντη (π.χ.  $\text{SO}_4^{2-}$ ) ή σημαντική (π.χ.  $\text{PO}_4^{3-}$ ) [Goh et al., 2010]. Η ικανότητα διαφόρων ανταγωνιστικών ανιόντων να εκτοπίσουν το προσροφημένο βόριο από τις ενεργές θέσεις δέσμευσης της επιφάνειας μεταλλοξειδίων και πετρωμάτων βρέθηκε να αυξάνεται, σύμφωνα με μια μελέτη, ως εξής:  $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{AsO}_4^{3-} < \text{PO}_4^{3-}$  [Goldberg, 1997]. Επιπρόσθετα, η μελέτη της ανταγωνιστικής προσρόφησης B(III)-Cr(VI) σε επιφάνεια μαγνήσιας με UV-Vis, δεν κατέστη εφικτή λόγω φασματοσκοπικών

παρεμποδίσεων [Garcia-Soto & Camacho, 2006]. Γενικά, οι ερευνητές στις μελέτες ανταγωνιστικής προσρόφησης που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, υποστηρίζουν ότι οι θέσεις της επιφάνειας των στερεών στις οποίες έχει προσροφηθεί βόριο, εμφανίζουν εκλεκτικότητα για το χημικό αυτό στοιχείο και δρουν ανεξάρτητα των ανταγωνιστικών ιόντων [Goldberg et al., 1996].

## 2.8 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΩΝ ΕΙΔΩΝ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΧΡΩΜΙΚΩΝ (Cr(VI)) ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΟΞΕΙΔΙΑ ΚΑΙ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ

Στην εργασία των Bhutani and Kumari [Bhutani & Kumari, 1994], που αφορούσε μελέτη της προσρόφησης χρωμικών σε επιφάνεια οξειδίου του βισμούθιου ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), αναφέρεται ότι η παρουσία ανιοντικών ειδών όπως, φθοριούχων ( $\text{F}^-$ ), χλωριούχων ( $\text{Cl}^-$ ), βρωμιούχων ( $\text{Br}^-$ ), ιωδιούχων ( $\text{I}^-$ ), θειούχων ( $\text{S}^{2-}$ ) και νιτρικών ( $\text{NO}_3^-$ ) ιόντων, επηρεάζει ελάχιστα την απόδοση της προσρόφησης του μεταλλοϊόντος, ακόμα και όταν τα ανταγωνιστικά αυτά είδη παρίστανται σε υψηλές συγκεντρώσεις. Από την άλλη, η παρουσία ιόντων οξαλικού ( $(\text{COO})_2^{2-}$ ), φωσφορικού ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), αρσενικού ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), μολυβδαινίου ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) και βολφραμίου ( $\text{WO}_4^{2-}$ ), βρέθηκε να ελαττώνει σημαντικά την απόδοση της προσρόφησης χρωμικών στην επιφάνεια του υπό μελέτη μεταλλοξειδίου. Η ελάττωση της απόδοσης της προσρόφησης χρωμικών στο οξείδιο του βισμούθιου βρέθηκε να είναι περισσότερο αισθητή καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των ανιοντικών αυτών ειδών στο σύστημα προσροφητή-προσροφούμενου είδους. Σε σημαντική ελάττωση της προσρόφησης χρωμικών σε επιφάνεια γκαϊτίτη ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) και άμορφου όξυ(υδροξειδίου) του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) οδηγεί, σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, η παρουσία ανθρακικών ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) και θειικών ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ιόντων, ως ανταγωνιστικά είδη στο διάλυμα [Zachara et al., 1987; Villalobos et al., 2001]. Η παρουσία θειικών ιόντων ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), βρέθηκε να επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση χρωμικών σε επιφάνεια άμορφης αλουμίνας, ειδικά στην περίπτωση που οι συγκεντρώσεις των δυο ανταγωνιστικών ειδών στο διάλυμα ήταν ίσες. Η ανταγωνιστική προσρόφηση Cr(VI) και  $\text{SO}_4^{2-}$  στο εν λόγω στερεό βρέθηκε να είναι αμελητέα όταν η συγκέντρωση των χρωμικών ιόντων στο διάλυμα ήταν σε περίσσεια ( $[\text{Cr(VI)}]/[\text{SO}_4^{2-}]=100$ ) [Alvarez-Ayuso et al., 2007]. Από την άλλη, η παρουσία  $\text{SO}_4^{2-}$  δεν βρέθηκε να επηρεάζει την προσρόφηση χρωμικών στο πέτρωμα καολινίτης, ακόμα και όταν τα εν λόγω ανταγωνιστικά ιόντα βρίσκονται στο διάλυμα σε περίσσεια [Zachara et al., 1988]. Επιπρόσθετα, η παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων νατρίου ( $\text{Na}^+$ ), ασβεστίου ( $\text{Ca}^{2+}$ ), μαγνησίου ( $\text{Mg}^{2+}$ ), χαλκού ( $\text{Cu}^{2+}$ ) και νικελίου ( $\text{Ni}^{2+}$ ) δεν βρέθηκε να επηρεάζει



την απόδοση της προσρόφησης χρωμικών στο στερεό  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , υποδεικνύοντας την εκλεκτικότητα των ενεργών κέντρων του προσροφητή για χρωμικά [Hu et al., 2005].

Με βάση τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, η **πρωτοτυπία** της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής εστιάζεται στα ακόλουθα σημεία:

- Προσδιορισμό των πειραματικών σταθερών σχηματισμού επιφανειακών συμπλόκων που σχηματίζονται κατά τη δέσμευση B(III) και Cr(VI), με τις ενεργές ομάδες της επιφάνειας των υπό μελέτη στερεών, μέσα από “κλασσικά” πειράματα προσρόφησης.
- Μελέτη και χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών και των διαφόρων τύπων συμπλόκων που σχηματίζονται κατά την προσρόφηση B(III) στην αλούμινα, σε μοριακό επίπεδο, με εφαρμογή της φασματοσκοπικής μεθόδου Raman.
- Διεξαγωγή θεωρητικών υπολογισμών για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων της φασματοσκοπίας Raman αναφορικά με τα σχηματιζόμενα είδη της προσρόφησης B(III) στην αλουμίνα.
- Μελέτη της ανταγωνιστικής συμπεριφοράς B(III)-Cr(VI) και Cr(VI)-B(III) για τις ενεργές θέσεις δέσμευσης των στερεών προσροφητών αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου καθώς και προσδιορισμός των πειραματικών σταθερών ανταγωνισμού.
- Μελέτη της προσρόφησης B(III) σε δουνίτη με “κλασσικά” πειράματα προσρόφησης καθώς και προσδιορισμό της σταθεράς των επιφανειακών συμπλόκων που σχηματίζονται.
- Προσδιορισμό της βέλτιστης απόδοσης των συστημάτων προσρόφησης B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , B(III)-MgO, B(III)-Fe(O)OH και B(III)-δουνίτη σε φυσικά υδατικά δείγματα, επιβαρυσμένα με βόριο.

### 3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αρχικά μια αναφορά στα χημικά στοιχεία βόριο (B(III)) και χρωμικά (Cr(VI)) που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, στα μεταλλοξειδία αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), μαγνήσια (MgO) και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ ) καθώς και στο πέτρωμα δουνίτης που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα προσρόφησης. Στη συνέχεια, γίνεται αναφορά στους μηχανισμούς που διέπουν την προσρόφηση χημικών στοιχείων σε επιφάνειες ανόργανων στερεών (μεταλλοξειδίων και πετρωμάτων) καθώς επίσης και στα διάφορα μοντέλα προσρόφησης (εμπειρικά και μηχανιστικά) που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

#### 3.1 ΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

##### 3.1.1 ΒΟΡΙΟ

Το βόριο είναι το μοναδικό αμέταλλο χημικό στοιχείο της  $\text{III}_A$  ομάδα του περιοδικού πίνακα και έχει ως σύμβολο του το B. Ο ατομικός του αριθμός είναι ίσος με 5, έχει ηλεκτρονιακή διάταξη  $2s^2 2p^1$ , ειδικό βάρος  $2.340 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (κρυσταλλικό) και  $2.370 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (άμορφο), σημείο τήξεως  $2075 \text{ }^\circ\text{C}$  και σημείο ζέσεως  $4000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Το όνομα του (boron), που προέρχεται από το αραβικό “buraq” και το περσικό “burah”, υποδεικνύει την κυριότερη πηγή του, το βόρακα ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) καθώς και τη συγγένεια που έχει με τον άνθρακα: bor(ax + carb)on. Το στοιχειακό βόριο (καθαρότητας ~50%) απομονώθηκε για πρώτη φορά το 1808, από τους χημικούς Sir Humptry Davy, Joseph-Louis Gay-Lussac και Louis Jacques Thenard, έπειτα από αναγωγή του βορικού οξέος ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) με νάτριο (Na). Ακολουθως, το 1892, ο χημικός Henri Moissan απομόνωσε, μετά από αναγωγή του βορικού οξέος ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) με μαγνήσιο (Mg), δείγματα στοιχειακού βορίου, καθαρότητας 95-98%. Τέλος, το 1909, ο αμερικάνος χημικός Weintraub κατάφερε να απομονώσει στοιχειακό βόριο υψηλής καθαρότητας (> 99%) [Krebs, 1922; Shriver & Atkins, 1999; w1].

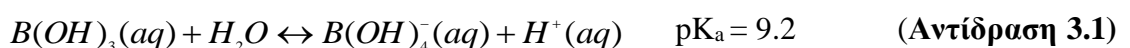
Στη φύση, το βόριο βρίσκεται σε άμορφη ή κρυσταλλική μορφή. Επιπλέον, δεν απαντάται ποτέ σε στοιχειακή μορφή αλλά ως μείγμα δυο ισοτόπων, των  $^{10}\text{B}$  (20%) και  $^{11}\text{B}$  (80%) [Lemarchand et al., 2005]. Το άμορφο βόριο είναι μια σκουρόχρωμη (μαύρη) σκόνη και δεν αντιδρά με το οξυγόνο ( $\text{O}_2$ ), το νερό ( $\text{H}_2\text{O}$ ), τα οξέα και τα αλκάλια. Το κρυσταλλικό βόριο έχει σκούρο καστανό χρώμα, μεταλλική λάμψη και είναι δύστηκτο. Κατά την επαφή του με μέταλλα, το κρυσταλλικό βόριο αντιδρά υπό τη μορφή βοριδίων [Krebs, 1922; Shriver & Atkins, 1999].

Το βόριο σε υδατικά διαλύματα βρίσκεται στην οξειδωμένη του μορφή και συγκεκριμένα ομοιοπολικά ενωμένο με το οξυγόνο (O<sub>2</sub>). Στις χημικές ενώσεις του το βόριο εμφανίζεται ως τρισθενές ιόν (B(III)). Η σημαντικότερη χημική ένωση του βορίου είναι το βορικό οξύ (B(OH)<sub>3</sub> ή H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) και από οικονομικής άποψης ο βόρακας (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O), που αποτελεί ένα ένυδρο ορυκτό του εν λόγω χημικού στοιχείου. Οι χημικές ιδιότητες του βορίου το κατατάσσουν στην ιδιαίτερη ομάδα των μεταλλοειδών [Shriver & Atkins, 1999].

Εμπορικά, το βόριο λαμβάνεται από ορυκτά των οποίων ο σχηματισμός είναι συνυφασμένος με παλαιότερη ηφαιστιογενή δραστηριότητα. Οι ποσότητες βορίου που απαντώνται σε περιοχές με τέτοια δραστηριότητα είναι αποτέλεσμα της σχετικά εύκολης εξαέρωσης του H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> και των ενώσεων του. Τα κύρια ορυκτά που κρυσταλλώνονται και περιέχουν βόριο είναι συνήθως ο ουλεξίτης (ulexite, NaCa(B<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>)·5H<sub>2</sub>O) και ο βόρακας. Ο λιγότερο διαλυτός κολεμανίτης (colemanite, NaCa(B<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>)·2H<sub>2</sub>O) παράγεται από διεργασίες έκπλυσης και αποσάθρωσης. Σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας σχηματίζεται ο κερνίτης (kernite, NaCa(B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O) [Crew et al., 1996].

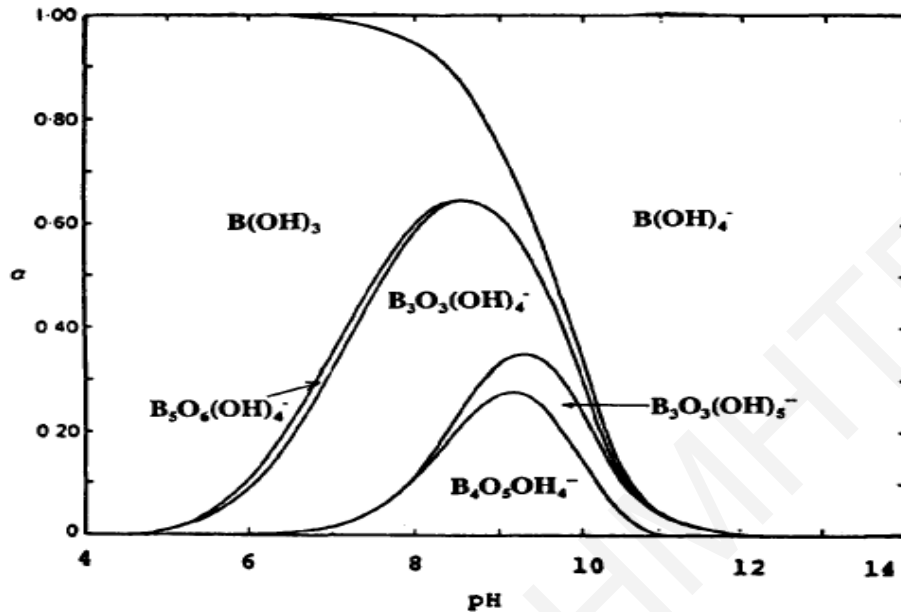
Το βόριο έχει ευρεία βιομηχανική εφαρμογή. Το άμορφο βόριο χρησιμοποιείται ως υλικό ανάφλεξης σε πυροτεχνήματα, φωτοβολίδες και πυραύλους. Επίσης, χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στη βιομηχανία των ημιαγωγών. Οι ενώσεις του κρυσταλλικού βορίου χρησιμοποιούνται κυρίως στην υαλουργία για την παρασκευή ειδικών τύπων γυαλιού (rytex και υαλοβάμβακα), στην παραγωγή απορρυπαντικών, σαπουνιών, εντομοκτόνων, γεωργικών λιπασμάτων και ελαφρών δομικών υλικών, στην αεροναυπηγική, ως συντηρητικά ξύλου καθώς επίσης και ως αντιδραστήρια στη συνθετική Χημεία [Krebs, 1922; Hilal et al., 2011; Vasudevan & Lakshmi, 2012; Bodzek, 2016].

Κατά τη διάλυση του βορίου στο νερό σχηματίζεται το βορικό οξύ (B(OH)<sub>3</sub> ή H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), που είναι ένα ασθενές οξύ κατά Lewis, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση ισορροπίας [Shriver & Atkins, 1999]:



Στις ενώσεις με το οξυγόνο και σε υδατικά διαλύματα με χαμηλές συγκεντρώσεις βορίου (< 0.025 mol.l<sup>-1</sup>), το χημικό αυτό στοιχείο βρίσκεται τριγωνικά (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, βορικό οξύ) ή τετραεδρικά συνδεδεμένο (BO<sub>4</sub><sup>-</sup>, βορικά ανιόντα) [Garcia-Soto & Camacho, 2005]. Στο

Σχήμα 3.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα κατανομής των ειδών βορίου ως συνάρτηση του pH και της ολικής συγκέντρωσης του σε υδατικά διαλύματα [Kirk, 1989].



**Σχήμα 3.1:** Διάγραμμα κατανομής ειδών B(III) σε υδατικά διαλύματα συναρτήσει του pH και της ολικής συγκέντρωσης βορίου [Kirk, 1989]

Από το διάγραμμα κατανομής των ειδών βορίου σε σχέση το pH και την ολική συγκέντρωση του (Σχήμα 3.1), είναι εμφανές ότι σε υδατικά διαλύματα με χαμηλές συγκεντρώσεις βορίου και  $pH < 8$ , η επικρατέστερη μορφή του είναι αυτή του αδιάστατου  $H_3BO_3$ , ενώ για  $pH > 9$  τα προεξάρχοντα είδη στο διάλυμα είναι τα  $BO_4^-$ . Σε υδατικά διαλύματα με  $pH 5 - 12$  και υψηλές συγκεντρώσεις βορίου ( $> 0.025 \text{ mol.l}^{-1}$ ), τα  $BO_4^-$  έχουν την τάση να πολυμερίζονται, σχηματίζοντας πολυβορικά είδη, όπως τετραβορικά ( $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ ) και πενταβορικά ( $B_5O_6(OH)_4^-$ ) ιόντα [Shriver & Atkins, 1999; Cotton, 1999; Wang et al., 2014].

Η παρουσία βορίου είναι αισθητή τόσο στο γήινο περιβάλλον όσο και στο διάστημα. Οι συγκεντρώσεις του στη λιθόσφαιρα και στην υδρόσφαιρα είναι σχετικά υψηλές παρά το γεγονός ότι το βόριο δεν συμπεριλαμβάνεται ανάμεσα στα χημικά στοιχεία που απαντώνται σε αφθονία στη φύση. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η συγκέντρωση βορίου στο ανώτερο στρώμα του φλοιού της γης κυμαίνεται από 15 έως 36  $\text{mg.l}^{-1}$ , στο κατώτερο στρώμα ισούται με 2  $\text{mg.l}^{-1}$  και στο μανδύα κυμαίνεται μεταξύ 0.1 και 5  $\text{mg.l}^{-1}$  [Power et al., 1997].

Η συγκέντρωση βορίου στα εδάφη κυμαίνεται από 10-300 mg.kg<sup>-1</sup> εδάφους. Η μέση συγκέντρωση σε βόριο είναι περίπου 30 mg.kg<sup>-1</sup> εδάφους. Γενικά, η συγκέντρωση βορίου στα εδαφικά συστήματα εξαρτάται από τον τύπο και τη σύσταση του εδάφους, το pH, το ποσό της οργανικής ύλης που περιέχει βόριο, τη θερμοκρασία καθώς και το ύψος των βροχοπτώσεων που μπορεί να εκπλύνει το εν λόγω χημικό στοιχείο από το έδαφος [Goldberg, 1997; Sah et al., 1997].

Τα επίπεδα βορίου στην ατμόσφαιρα είναι αμελητέα. Οι ατμοσφαιρικές εκπομπές H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> και BO<sub>4</sub><sup>-</sup> σε σωματίδια ή υπό μορφή ατμών είναι αποτέλεσμα της πτητικότητας του βορικού οξέος από τη θάλασσα και τους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, την ηφαιστειακή δραστηριότητα, την παραγωγή υάλου και κεραμικών κατασκευών, των εξορυκτικών εργασιών καθώς και τη χρήση γεωργικών χημικών ουσιών. Στον ατμοσφαιρικό αέρα, οι συγκεντρώσεις βορίου κυμαίνονται από 0.5-80 ng.m<sup>-3</sup> αέρα, [Kabay et al., 2010; Wendie et al., 2010; Zhao & Liu 2010].

Οι συγκεντρώσεις βορίου στα υπόγεια και επιφανειακά υδατικά συστήματα ποικίλουν (Πίνακας 3.1). Η πλειοψηφία του βορίου της γης εντοπίζεται στους ωκεανούς, με μέση συγκέντρωση 4.5 mg.l<sup>-1</sup>. Γενικά, οι συγκεντρώσεις βορίου στα υπόγεια ύδατα κυμαίνονται μεταξύ 0.3 και 100 mg.l<sup>-1</sup> [Hilal et al., 2011; Wang et al., 2014; Bodzek, 2016].

**Πίνακας 3.1:** Συγκεντρώσεις B(III) σε υδατικά συστήματα [Grew & Anovitz, 1996]

Φυσικά Υδατικά Συστήματα	[B(III)] / mg.l <sup>-1</sup>
Ωκεανοί	4.52
Γλυκά Νερά	0.01
Ιζηματογενή Νερά	0.2 - 0.9
Θερμοπηγές	0.005 - 2000
Λίμνες με βόρακα και άλατα	0.5 - 9000

Η παρουσία βορίου στα υπόγεια νερά είναι αποτέλεσμα κυρίως της έκπλυσης διαφόρων πετρωμάτων και εδαφών, εμπλουτισμένων στο χημικό αυτό στοιχείο. Γενικά, οι συγκεντρώσεις βορίου που απαντώνται σε υπόγεια ύδατα της Νοτίου Ευρώπης (Ιταλία και Ισπανία) είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες της Βορείου Ευρώπης (Δανία, Γαλλία, Γερμανία, Ολλανδία και Ηνωμένο Βασίλειο). Οι συγκεντρώσεις βορίου στα επιφανειακά ύδατα της Ευρώπης κυμαίνονται από < 0,001 - 2 mg.l<sup>-1</sup>, με μέσες τιμές συνήθως < 0,6 mg.l<sup>-1</sup> [Hilal et al., 2011].

Ο ανθρώπινος οργανισμός προσλαμβάνει βόριο κυρίως μέσω της τροφής, του πόσιμου νερού, του αέρα καθώς και από ορισμένα άλλα καταναλωτικά αγαθά, όπως σαπούνια, απορρυπαντικά, καλλυντικά κ.α. Συγκεκριμένα, το βόριο μπορεί να εισέλθει στο ανθρώπινο σώμα μέσω των βλενωδών μεμβρανών (π.χ. μάτια και στόμα) και ακολούθως να απορροφηθεί από τα επιθήλια του γαστρεντερικού συστήματος ή από τυχόν πληγές που υπάρχουν στο δέρμα [Μανουσάκης, 1992]. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι το βόριο παίζει σημαντικό ρόλο στο μεταβολισμό και αξιοποίηση του ασβεστίου για τη δόμηση των οστών [Newnham, 1994]. Επιπλέον, βελτιώνει τη λειτουργία του ανθρώπινου εγκεφάλου και βοηθά στην καλή κατάσταση των οστών και συνδέσμων [Nielsen, 1994].

Η ποσότητα βορίου που λαμβάνει καθημερινά ο ανθρώπινος οργανισμός μέσω της διατροφής του κυμαίνεται από 0.3 έως 20 mg [Kabata-Pendias & Pendias, 1999]. Στην περίπτωση όμως που η ποσότητα αυτή ανέλθει στα 4 g ημερησίως, το εν λόγω χημικό στοιχείο καθίσταται τοξικό για τον ανθρώπινο οργανισμό [Bobrowska-Grzesik et al., 2013]. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO), η μέγιστη επιτρεπτή ημερήσια ποσότητα βορίου για έναν ενήλικα δεν πρέπει να υπερβαίνει τα  $0.16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  του σωματικού του βάρους [WHO, 1998; Bodzek & Konieczny, 2011].

Η αυξημένη συγκέντρωση βορίου στον ανθρώπινο οργανισμό ως αποτέλεσμα της υπερκατανάλωσης νερού και τροφίμων εμπλουτισμένων με το χημικό αυτό στοιχείο, ενδέχεται να του προκαλέσει διάφορα προβλήματα υγείας, όπως μόλυνση στομάχου, συκωτιού και νεφρών [Kluczka, 2015], ελάττωση της πίεσης, εμετούς, σπασμούς [Xu & Jiang, 2008] καθώς επίσης και καρδιοαγγειακά προβλήματα [Guan et al., 2016]. Αξίζει να αναφερθεί ότι απαιτούνται περίπου 5 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$  για να καταστήσουν ένα άτομο άρρωστο και 20 g ή περισσότερα για να θέσουν τη ζωή του σε κίνδυνο [Dupre et al., 1994].

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα πιο πάνω διάφοροι οργανισμοί και κυβερνήσεις κρατών έχουν προχωρήσει στη θέσπιση ανώτατων επιτρεπτών ορίων συγκέντρωσης βορίου στο πόσιμο νερό αλλά και στα τρόφιμα. Συγκεκριμένα, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO), η Ευρωπαϊκή Ένωση και η κυβέρνηση της Νέας Ζηλανδίας, έχουν ορίσει ως ανώτατο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης βορίου στο πόσιμο νερό τα 0.5, 1.0 και  $1.4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , αντίστοιχα [Parks & Edwards, 2005; Harp, 1997]. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι το 2011, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) προέβει σε αναθεώρηση της τιμής του ανώτατου επιτρεπτού ορίου συγκέντρωσης βορίου στο πόσιμο νερό, θεσπίζοντας την στα  $2.4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  [WHO, 2011; Guler et al., 2015]. Στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (Η.Π.Α.),

το ανώτατο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης βορίου στο πόσιμο νερό είναι διαφορετικό για κάθε πολιτεία και κυμαίνεται από 0.6-1.0 mg.l<sup>-1</sup> [Wang et al., 2014]. Στον Καναδά και στη Βραζιλία, η ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση βορίου στο πόσιμο νερό είναι 5.0 mg.l<sup>-1</sup>, τιμή σαφώς πολύ μεγαλύτερη από αυτήν που έχει καθορίσει ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας. Όσον αφορά τα τρόφιμα, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας απαγόρευσε τη χρήση του βορικού οξέος ως πρόσθετο ή συντηρητικό [Parks & Edwards, 2005; Harp, 1997].

### 3.1.2 ΧΡΩΜΙΟ

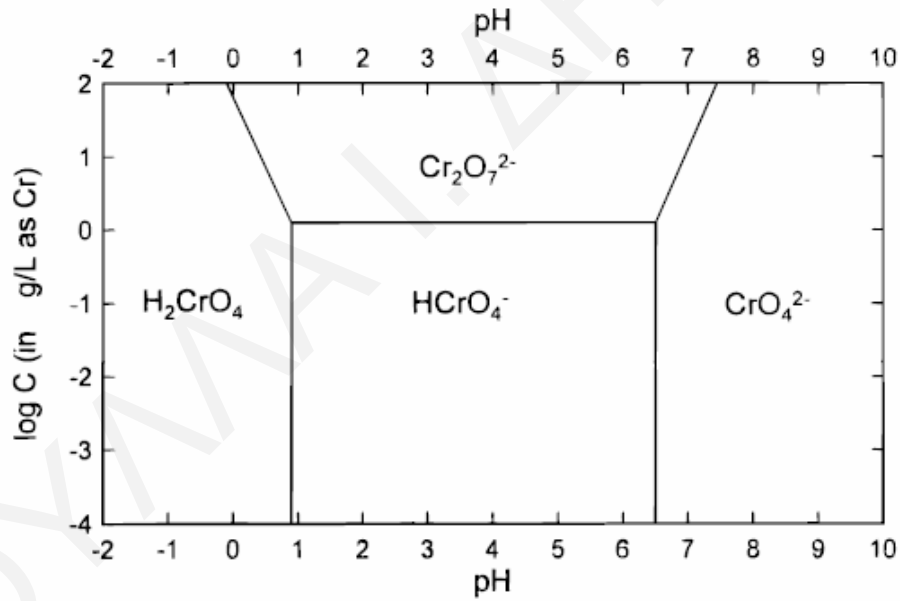
Το χρώμιο είναι χημικό στοιχείο της VIB ομάδας του περιοδικού πίνακα και έχει ως σύμβολο του το Cr. Ανήκει στην οικογένεια των μετάλλων μετάπτωσης, έχει ατομικό αριθμό 24, ατομικό βάρος 51.99, σημείο τήξης 1875 °C, σημείο βρασμού 2665 °C και πυκνότητα 7.19 g.cm<sup>-3</sup>. Απομονώθηκε για πρώτη φορά από το Louis - Nicholas Vauquelin το 1798, έπειτα από θέρμανση του τριοξειδίου του χρωμίου (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) σε κλίβανο με ενεργό άνθρακα [w2]. Είναι ένα βαρύ, αργυρόλευκο, λαμπερό και σκληρό μέταλλο, αρκετά ανθεκτικό στη διάβρωση. Στις ενώσεις του εμφανίζεται με διάφορες βαθμίδες οξειδωσης, από + 2 έως + 6, με σταθερότερες τις ενώσεις στις οποίες έχει σθένος + 3 και + 6 [Μανουσάκης, 1994].

Στη φύση, το χρώμιο απαντάται κυρίως στην τρισθενή του μορφή (Cr(III)), με κυριότερο ορυκτό το χρωμίτη (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) που αποτελεί το βασικό μέταλλευμα χρωμίου [Vitale et al., 1997; Gomez & Callao, 2006]. Επιπλέον, υπάρχουν και ορισμένα σπάνια ορυκτά, όπου το χρώμιο είναι εξασθενές, από τα οποία το γνωστότερο είναι ο κροκοΐτης, με χημικό τύπο PbCrO<sub>4</sub> [w3]. Όσον αφορά τη χημική συμπεριφορά του χρωμίου, βρέθηκε ότι διαλύεται εύκολα στο υδροχλωρικό (HCl), θειικό (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) και υπερχλωρικό οξύ (HClO<sub>4</sub>). Ακόμη, σχηματίζει μια μεγάλη ποικιλία ενώσεων οι οποίες εμφανίζουν διάφορα χρώματα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι ενώσεις του Cr(II) έχουν συνήθως κυανό χρώμα ενώ οι σύμπλοκες ενώσεις του Cr(III) εμφανίζουν ιώδες χρώμα [Μανουσάκης, 2004].

Η χρήση των χρωμικών εντοπίζεται κυρίως στη βιομηχανία. Οι μεταλλοβιομηχανίες χρησιμοποιούν πολλές ενώσεις του Cr(VI) ως επιστρώσεις προστασίας μεταλλικών επιφανειών από τη διάβρωση. Η επιστροφή αυτή γίνεται σε πολύ μεγάλη κλίμακα και αποτελεί τη γνωστή επιχρωμίωση [Μανουσάκης, 2004]. Πολλά χρωμικά και διχρωμικά άλατα χρησιμοποιούνται ως παρεμποδιστές της διάβρωσης. Οι ενώσεις του Cr(VI) χρησιμοποιούνται συχνά ως χρωστικές στη βιομηχανία, σε βαφές υφασμάτων

και δέρματος, χρώματα και μελάνια. Εκτεταμένη χρήση των αλάτων Cr(VI) (κυρίως του χρωμικού νατρίου και αμμωνίου) γίνεται στη βυρσοδεψία για τη κατεργασία δερμάτων [w3]. Ακόμη, το μέταλλο αυτό χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή εκρηκτικών, συντήρηση ξυλείας, κεραμική, γαλβανοπλαστική και παρασκευή χημικών αντιδραστηρίων [Sharma et al., 2008; Liu et al., 2008].

Το Cr(VI) βρίσκεται στα υδατικά διαλύματα σε διαφορετικές ιοντικές μορφές όπως  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$  και  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , οι σχετικές αναλογίες των οποίων εξαρτώνται από το pH του υδατικού διαλύματος και την ολική συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος [Zhao et al., 1998; Park & Tavlarides, 2008]. Το διλογαριθμικό διάγραμμα κατανομής ειδών Cr(VI) που παρουσιάζει τα ιοντικά είδη του μεταλλοϊόντος σε αραιά υδατικά διαλύματα σε σχέση με το pH και την ολική συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος, φαίνεται στο Σχήμα 3.2 [Zhao et al., 1998].



**Σχήμα 3.2:** Διάγραμμα κατανομής χρωμικών ειδών σε υδατικά διαλύματα συναρτήσει του pH και της ολικής συγκέντρωσης Cr(VI) [Zhao et al., 1998]



Μεταξύ των διαφόρων ειδών Cr(VI) που απαντώνται σε υδατικά διαλύματα, υπάρχει ισορροπία, η οποία περιγράφεται από τις ακόλουθες αντιδράσεις [Mustafa et al., 1997; Park & Tavlarides, 2008]:



όπου K είναι οι σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων σε θερμοκρασία 25 °C

Το χρώμιο απαντάται στη φύση σε μεγάλη αφθονία. Η περιεκτικότητα του φλοιού της γης σε χρώμιο είναι περίπου 100 mg.l<sup>-1</sup> [Sharma et al., 2008]. Η βασική πηγή χρωμίου στα φυσικά εδαφικά συστήματα είναι η διάβρωση των πετρωμάτων που περιέχουν το χημικό αυτό στοιχείο. Στα εδάφη, το χρώμιο απαντάται κυρίως ως υδροξείδιο του χρωμίου (Cr(OH)<sub>3</sub>) το οποίο είναι δυσδιάλυτο ή ως Cr(III) προσροφημένο σε συστατικά του εδάφους. Η μέση ποσότητα χρωμίου στα διάφορα εδάφη κυμαίνεται από 0.02-58 μmol.g<sup>-1</sup> [Kotas et al., 2000]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα εδάφη που προέρχονται από πολύ βασικά πυριγενή πετρώματα αναμένεται να έχουν υψηλά επίπεδα χρωμίου σε σχέση με τα ιζηματογενή. Ο μέσος χρόνος παραμονής του χρωμίου στα διάφορα εδάφη κυμαίνεται από 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup> χρόνια [Bini et al., 2007]. Οι πιο ευκίνητες μορφές του μετάλλου στα εδαφικά συστήματα είναι τα ιοντικά είδη CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> και HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Αυτά τα ιοντικά είδη μπορούν να προσληφθούν από τα φυτά και να εκλουθούν σε βαθύτερα στρώματα του εδάφους με αποτέλεσμα τη ρύπανση των υπόγειων υδάτων [Kotas et al., 2000].

Στην ατμόσφαιρα, το χρώμιο απαντάται ως Cr(III) και Cr(VI), με τη μορφή σωματιδίων ή σταγονιδίων [Richard & Bourg, 1991]. Η παρουσία χρωμίου στην ατμόσφαιρα προέρχεται από ανθρωπογενείς (σε ποσοστό 60-70 %) και φυσικές πηγές (σε ποσοστό 30-40 %). Οι σημαντικότερες ανθρωπίνες δραστηριότητες που συνεισφέρουν στην αύξηση του εν λόγω χημικού στοιχείου στην ατμόσφαιρα είναι οι μεταλλουργικές βιομηχανίες, η γαλβανοπλαστική, η πυρανάφλεξη καυσίμων και η παραγωγή χημικών χρωμίου. Οι βασικότερες φυσικές πηγές, οι οποίες ευθύνονται για την αύξηση της συγκέντρωσης του χρωμίου στην ατμόσφαιρα, είναι οι εκρήξεις ηφαιστειών και η διάβρωση των ορυκτών και

εδαφών που το περιέχουν. Η μέση συγκέντρωση του χρωμίου στην ατμόσφαιρα αγροτικών και αστικών περιοχών είναι 1 και 10  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , αντίστοιχα [Kotas et al., 2000].

Όπως στην ατμόσφαιρα, έτσι και στα φυσικά υδατικά συστήματα το χρώμιο απαντάται ως Cr(III) και Cr(VI). Η εισαγωγή του χρωμίου στα εν λόγω συστήματα είναι αποτέλεσμα κυρίως της αποσάθρωσης των διαφόρων πετρωμάτων που περιέχουν το χημικό αυτό στοιχείο, της υγρής κατακρήμνισης και της ξηρής κατακάθισης από την ατμόσφαιρα καθώς επίσης και της έκπλυσης από γηγενή συστήματα [Kotas et al., 2000; Kimbrough et al., 1999]. Η συγκέντρωση του χρωμίου στους ποταμούς και στις λίμνες συνήθως κυμαίνεται από 0.5 έως 100 nM ενώ στα θαλάσσια νερά κυμαίνεται μεταξύ 0.1 και 16  $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$  [Kotas et al., 2000]. Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του διαλυμένου χρωμίου σε διάφορα υδατικά συστήματα [Richard & Bourg, 1991].

**Πίνακας 3.2:** Συγκεντρώσεις διαλυμένου Cr σε υδατικά συστήματα [Richard & Bourg, 1991]

Τύπος υδροφορέα	Συγκέντρωση Cr ( $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ )	
	Μέση Τιμή	Εύρος Τιμών
Θαλάσσιο νερό	3	0.1 - 16
Εδαφικό νερό	-	1.0 - 6.6
Νερό ποταμού	10	0 - 2200
Νερό λίμνης	-	< 2 - 33
Υπόγειο νερό	< 20	10 - 4000
Ρυπασμένο νερό	-	960 - 27000
Νερό βρύσης	8	0 - 700

Το χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και της κατανάλωσης τροφίμων και ποτών που το περιέχουν [w3]. Σε αντίθεση με το Cr(III), το Cr(VI) έχει χαρακτηριστεί ως ισχυρά τοξικό, καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το Cr(VI) είναι 100 φορές πιο τοξικό από το Cr(III) [Unnithan & Anirudhan, 2001; Sharma et al., 2008; Saha & Orvig, 2010]. Οι τιμές τοξικότητας  $\text{LC}_{50}$  του Cr(VI) σε διάφορους μικροοργανισμούς κυμαίνονται από 0.03-6.4  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Επιδημιολογικές μελέτες που έλαβαν χώρα σε εργάτες παραγωγής χρωμικών, πιγμέντων και μεταλλικών επιστρώσεων χρωμίου, έδειξαν ότι η εισπνοή σκόνης που περιέχει Cr(VI), προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα και της ρινικής κοιλότητας [w3]. Επιπροσθετα, η εισπνοή σωματιδίων που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει άσθμα, βρογχίτιδα, πνευμονία και φλεγμονή στο λάρυγγα [Saha &

Orvig, 2010]. Η κατάποση υψηλών ποσοτήτων Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των νεφρών και του ήπατος, έλκος στομάχου, γαστρεντερικό εθισμό και να επιφέρει ακόμα και θάνατο [w2; Chashghaee & Farzaneh, 2016]. Επιπλέον, η δερματική έκθεση σε χημικές ενώσεις του Cr(VI), ενδέχεται να προκαλέσει δριμείες αλλεργικές αντιδράσεις (π.χ. δερματίτιδα), δερματικά έλκη και διάβρωση του δέρματος [w3; Saha & Orvig, 2010].

Η μεταλλαξιογόνος δράση του Cr(VI), αποδίδεται στο γεγονός ότι κατά την αναγωγή του σε Cr(III) μέσα στο κύτταρο μπορεί να προκληθεί καταστροφή του DNA, όπως για παράδειγμα, οξειδωτικές βλάβες, θραύση των κλώνων του, σχηματισμό ενώσεων προσθήκης Cr(III)-DNA, διακλωνικές συνδέσεις καθώς και συνδέσεις πρωτεϊνών-DNA. Ενδεικτικά, αναφέρονται τα αποτελέσματα πρόσφατων μελετών από ερευνητές του Πανεπιστήμιου Brown των Η.Π.Α, τα οποία έδειξαν ότι η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) με ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C) στο εσωτερικό των πνευμονικών κυττάρων προκαλεί σημαντικές βλάβες στο DNA [w3].

Η υψηλή τοξικότητα του Cr(VI) σε σύγκριση με το Cr(III) καθώς επίσης και η αποδεδειγμένη καρκινογόνος και μεταλλαξιογόνος δράση που επιδεικνύει, έχουν οδηγήσει στη θέσπιση ανώτατων επιτρεπτών ορίων του εν λόγω μεταλλοϊόντος στην ατμόσφαιρα, στο έδαφος, στα υπόγεια και επιφανειακά νερά καθώς επίσης και στα υγρά βιομηχανικά απόβλητα [w3]. Συγκεκριμένα, η Αμερικάνικη Υπηρεσία που είναι υπεύθυνη για θέματα ασφάλειας και υγείας στον εργασιακό χώρο (OSHA: US Occupational Safety & Health Administration), έχει ορίσει ως ανώτατο επιτρεπτό όριο Cr(VI) στην ατμόσφαιρα του χώρου εργασίας σαν μέσο διαχρονικό επίπεδο (TWA: time weighed average) και σαν επίπεδο δράσης (AL: action level), τα 0.25 και 0.50  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , αντίστοιχα. Στην Ιταλία, οι μέγιστες επιτρεπτές συγκεντρώσεις Cr(VI) σε εδάφη γεωργικής και βιομηχανικής χρήσης ανέρχονται στα 2 και 15  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , αντίστοιχα [Pettine & Capri, 2005]. Σύμφωνα με την Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (USEPA: United States Environmental Protection Agency), η ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση ολικού χρωμίου και Cr(VI) στο πόσιμο και υπόγειο νερό είναι 100 [Ghiaci et al., 2004; Lazaridis et al., 2004; Park & Tavlarides, 2008] και 50  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  [Mohamed et al., 2006], αντίστοιχα. Στην Ιαπωνία, τα ανώτατα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου και Cr(VI) στα υγρά απόβλητα ανέρχονται στα 500 και 50  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , αντίστοιχα [Mohamed et al., 2006]. Επιπρόσθετα, στην Ινδία, το ανώτατο επιτρεπτό όριο εκφόρτωσης βιομηχανικών λυμάτων επιβαρυσμένων με Cr(VI) που θα διοχετευθούν σε επιφανειακά νερά ανέρχεται στα 0.1  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  [Bhattacharya et al., 2007; Namasivayam & Sureshkumar, 2008].

Στη συνέχεια του κεφαλαίου, γίνεται αναφορά στα μεταλλοξείδια αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), μαγνήσια ( $\text{MgO}$ ) και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ ) καθώς επίσης και στο πέτρωμα δουνίτης, που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα προσρόφησης των  $\text{B}(\text{III})$  και  $\text{Cr}(\text{VI})$ , στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

### 3.2 ΣΤΕΡΕΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΕΣ

#### 3.2.1 ΑΛΟΥΜΙΝΑ - ΜΑΓΝΗΣΙΑ - (ΟΞΥ)ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

Η επιλογή της αλουμίνας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) και του (όξυ)υδροξείδιου του σιδήρου ( $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ ) ως προσροφητές του βορίου και των χρωμικών, έγκειται στο γεγονός ότι τα μεταλλοξείδια αυτά αποτελούν τα κύρια συστατικά φυσικών πετρωμάτων και εδαφών [Golberg & Glaubig, 1985; Goldberg, 1997]. Επιπλέον, μαζί με τη μαγνήσια ( $\text{MgO}$ ), αποτελούν τα βασικά μεταλλοξείδια του δουνίτη που παίζουν σημαντικό ρόλο αναφορικά με την προσρόφηση χημικών στοιχείων στο στερεό αυτό.

#### 3.2.2 ΔΟΥΝΙΤΗΣ

Ο δουνίτης είναι ένα είδος πετρώματος που ανακαλύφθηκε το 1859 από τον αυστριακό γεωλόγο Ferdinand von Hochstetter. Το εν λόγω πέτρωμα πήρε το όνομα του από το όρος “dun” στη Νέα Ζηλανδία, είναι μέλος της οικογένειας των περιδοτιτών, έχει σκούρο καφέ χρώμα και ακανόνιστα κοκκώδη ιστό [Επιστήμη και Ζωή, 1998]. Πετρολογικά, δουνίτης χαρακτηρίζεται το πέτρωμα που περιέχει τουλάχιστον 90% ολιβίνη. Ο ολιβίνης είναι ένα ορυκτό που αποτελείται από τα ακραία μέλη φορστερίτη ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) και φαυλίτη ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) τα οποία μπορούν να αναμειχθούν σε κάθε αναλογία, δημιουργώντας έτσι ένα πλήρες στερεό διάλυμα. Οικονομικά, ως ολιβινίτης (συνώνυμα ολιβίνης και δουνίτης) χαρακτηρίζεται το υλικό που περιέχει τουλάχιστον 85% φορστερίτη με χημική σύσταση 45-50%  $\text{MgO}$ , 40-43%  $\text{SiO}_2$ , 5-8%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και 1-2% απώλεια πύρωσης [Χρηστίδης, 2004; w4].

Σημαντικά κοιτάσματα δουνίτη βρίσκονται σε Νορβηγία, Σουηδία, Η.Π.Α, Ιαπωνία, Νέα Ζηλανδία, Ζιμπάμπουε, Νότια Αφρική, Βραζιλία, Ινδία και Καναδά. Στην Ελλάδα, σημαντικά κοιτάσματα του πετρώματος απαντώνται στην Εύβοια, στη Χαλκιδική, στη Θεσσαλία και στο Βούρινο Κοζάνης [Χρηστίδης, 2004]. Συχνά, μέσα στις δουνιτικές μάζες εντοπίζονται κοιτάσματα σπάνιων, εκμεταλλεύσιμων μετάλλων, όπως λευκοχρύσου, ιριδίου και χρωμίτη [Εγκυκλοπαίδεια Δομή, 1998].

Στην παρούσα εργασία, ο δουνίτης επιλέχθηκε και χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα προσρόφησης του βορίου λόγω της σχετικά μεγάλης αφθονίας του στην Κύπρο. Συγκεκριμένα, το πέτρωμα αυτό εμφανίζει μεγάλη ανάπτυξη γύρω από την κεντρική κορυφή του Ολύμπου, στην περιοχή του Τροόδου, με προέκταση προς την περιοχή Αγίου Νικολάου Κακοπετριάς. Το πάχος του δουνίτη στην περιοχή αυτή κυμαίνεται από 150-200 μέτρα [DGS, 2002]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, δεν υπάρχει μέχρι σήμερα αναφορά στην προσρόφηση βορίου στο εν λόγω στερεό.

### 3.3 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Η προσρόφηση αποτελεί τη σπουδαιότερη ιδιότητα των επιφανειών και ορίζεται ως ο εμπλουτισμός της διεπιφάνειας σε ένα συστατικό σε σχέση με τη συγκέντρωση του συστατικού αυτού στις δύο φάσεις που βρίσκονται σε επαφή [Atkins, 1998]. Προσρόφηση στα υδατικά συστήματα ορίζεται ως η συσσώρευση διαλυμένων ουσιών στη διεπιφάνεια μεταξύ υγρής και στερεής φάσης. Με βάση τους μηχανισμούς ή τις δυνάμεις που την χαρακτηρίζουν διακρίνεται σε:

- ✓ Φυσική προσρόφηση
- ✓ Χημική προσρόφηση
- ✓ Ηλεκτροστατική προσρόφηση

Η φυσική προσρόφηση αποτελεί μια μη εξειδικευμένη διεργασία κατά την οποία οι δυνάμεις έλξης που κρατούν τις διαλυμένες ουσίες στην επιφάνεια του στερεού οφείλονται σε σχετικά ασθενείς, μεγάλης εμβέλειας δυνάμεις Van der Waals. Η φυσική προσρόφηση αποτελεί μια πρόδρομο κατάσταση της χημικής προσρόφησης. Η χημική προσρόφηση είναι μια χημικά εξειδικευμένη διεργασία που αποδίδεται σε μεταφορά ηλεκτρονικού φορτίου. Κατά τη χημική προσρόφηση σχηματίζεται χημικός δεσμός μεταξύ των διαλυμένων ειδών και ενός ή περισσότερων ατόμων της επιφάνειας του στερεού. Η ηλεκτροστατική προσρόφηση είναι μια διεργασία κατά την οποία τα ιόντα που βρίσκονται στο διάλυμα έλκονται από την αντίθετα φορτισμένη επιφάνεια [Silbey et al., 2005].

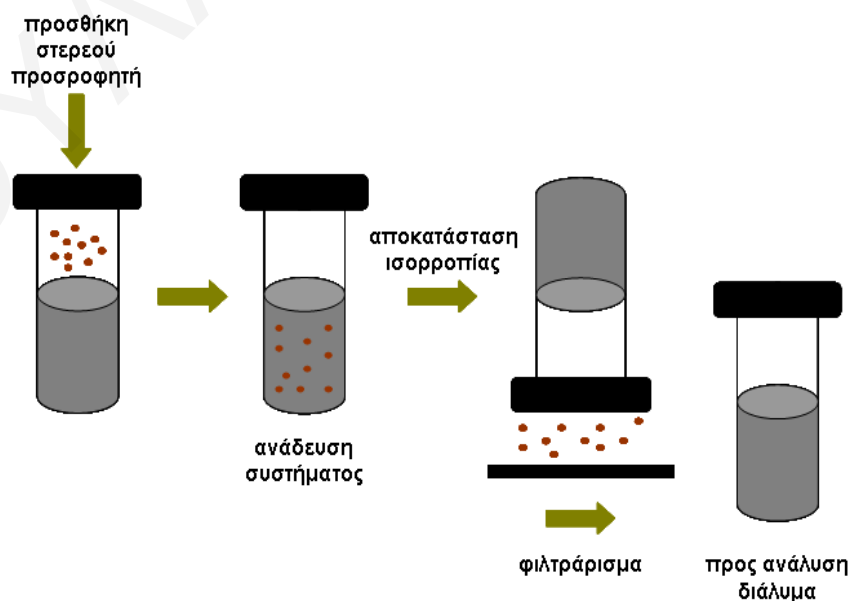
Η προσρόφηση σε επιφάνειες ανόργανων και οργανικών είναι σημαντική σε σχέση με την ανάπτυξη, βελτιστοποίηση και εφαρμογή τεχνολογιών απορρύπανσης κυρίως βιομηχανικών λυμάτων που στηρίζονται σε φαινόμενα προσρόφησης. Αναφορικά με τις τεχνολογίες απορρύπανσης που στηρίζονται σε φαινόμενα προσρόφησης, μελέτες αυτού

του είδους είναι σημαντικές και χρήσιμες επειδή πληροφορίες σχετικά με τη χημική συγγένεια προσροφητή-προσροφούμενου είδους αλλά και των φυσικοχημικών παραμέτρων που την επηρεάζουν, συντελούν στην επιλογή του αποδοτικότερου συστήματος και στη ρύθμιση των βέλτιστων συνθηκών προσρόφησης. Επίσης, η προσρόφηση σε ανόργανα και οργανικά στερεά αποτελεί βασική και απαραίτητη προϋπόθεση στην αξιολόγηση της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς επικίνδυνων και τοξικών χημικών στοιχείων καθώς επίσης και στην εκτίμηση πιθανών περιβαλλοντικών επιπτώσεων που σχετίζονται με την παρουσία τους στη γεώσφαιρα [Gurpta et al., 2000].

Ο καθοριστικός ρόλος των στερεών αυτών στη χημική συμπεριφορά επικίνδυνων και τοξικών χημικών στοιχείων στη γεώσφαιρα συνίσταται αφενός στη ρύθμιση της συγκέντρωσης τους στο διάλυμα και αφετέρου στην κατακράτηση και συνεπώς μείωση του ρυθμού διασποράς τους στο εγγύς και ευρύτερο περιβάλλον, μέσω υδροφορέων.

### 3.3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ BATCH

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος που χρησιμοποιείται εκτεταμένα από πολλούς ερευνητές για τη μελέτη της αντίδρασης προσρόφησης χημικών στοιχείων και ενώσεων σε επιφάνειες ανόργανων στερεών, είναι η μέθοδος batch. Μια σχηματική απεικόνιση της εν λόγω μεθόδου φαίνεται στο Σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση της προσρόφησης με τη μέθοδο batch

Η πειραματική μέθοδος batch εστιάζει στη μελέτη των κυριότερων φυσικοχημικών παραμέτρων (pH, ιοντική ισχύς διαλύματος, αρχική συγκέντρωση προσροφούμενου είδους, μάζα προσροφητή, θερμοκρασία, χρόνος επαφής, παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων ή ενώσεων) που επηρεάζουν την αντίδραση προσρόφησης και οι οποίες είναι σημαντικές για την αξιολόγηση της πλήρους δυνατότητας προσρόφησης ενός στερεού. Συγκεκριμένα, στη μέθοδο batch ο στερεός προσροφητής προστίθεται στο διάλυμα που περιέχει την προς προσρόφηση ουσία. Στη συνέχεια, το σύστημα προσροφητή-προσροφούμενου είδους υπόκειται σε ισχυρή ανάδευση και όταν επέλθει ισορροπία αυτού πραγματοποιείται φιλτράρισμα του μείγματος. Το διάλυμα που απομένει αναλύεται περαιτέρω για εύρεση της συγκέντρωσης του προσροφούμενου είδους που έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια του στερεού [Vijayaraghavan & Yun, 2008].

### 3.3.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ

Η προσρόφηση χημικών στοιχείων σε επιφάνειες στερεών αναφέρεται γενικά στην αφαίρεση των ιόντων του υπό εξέταση χημικού στοιχείου από μια υδατική φάση και τη δέσμευση τους σε μια στερεά φάση που βρίσκεται σε επαφή με αυτή. Η όλη διαδικασία μπορεί να επιτευχθεί διαμέσου τριών διαφορετικών μηχανισμών και συγκεκριμένα της προσρόφησης, της επιφανειακής καταβύθισης και του σχηματισμού στερεού διαλύματος.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, όταν ένα χημικό στοιχείο προσροφάται σε μια επιφάνεια στερεού μέσω του μηχανισμού προσρόφησης, τότε η προσρόφηση διακρίνεται σε εξειδικευμένη και μη εξειδικευμένη ή ιονανταλλαγή. Η εξειδικευμένη προσρόφηση χαρακτηρίζεται από εκλεκτικές και λιγότερο αντιστρεπτές αντιδράσεις. Από την άλλη, η μη εξειδικευμένη προσρόφηση χαρακτηρίζεται από λιγότερο εκλεκτικές αντιδράσεις.

Η προσρόφηση χημικών στοιχείων σε στερεά με τον προαναφερθέντα μηχανισμό λαμβάνει χώρα κυρίως με ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και της στερεάς φάσης. Αυτές οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις μπορούν να περιλαμβάνουν: (α) αντιδράσεις επιφανειακής συμπλοκοποίησης, κατά τις οποίες σχηματίζονται σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας μεταξύ του υπό μελέτη χημικού στοιχείου και των αντίστοιχων λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας του στερεού, (β) ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, κατά τις οποίες τα υπό εξέταση χημικά στοιχεία σχηματίζουν σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας σε μια προκαθορισμένη απόσταση από την επιφάνεια του στερεού, (γ) υδρόφοβη καταβύθιση μετάλλων μετά από συμπλοκοποίηση

τους με άπολους υποκαταστάτες και (δ) προσρόφηση των χημικών στοιχείων με επίδραση τασιενεργών ενώσεων.

Βασικό χαρακτηριστικό της προσρόφησης χημικών στοιχείων σε επιφάνειες στερεών όταν αυτή πραγματοποιείται μέσω του μηχανισμού επιφανειακής καταβύθισης αποτελεί η δημιουργία μιας νέας στερεάς φάσης. Τα μέταλλα, για παράδειγμα, μπορούν να καταβυθιστούν στις επιφάνειες των στερεών υπό μορφή οξειδίων, υδροξειδίων, ανθρακικών, σουλφιδίων ή φωσφορικών. Η καταβύθιση μεταλλοϊόντων σε μια δεδομένη επιφάνεια προσρόφησης στερεού αποτελεί συνάρτηση του pH και των σχετικών ποσοτήτων των μετάλλων και των ανιόντων που είναι παρόντα στο σύστημα.

Η προσρόφηση χημικών στοιχείων σε στερεά με σχηματισμό στερεού διαλύματος είναι μια διεργασία κατά την οποία τα ιόντα του χημικού στοιχείου που βρίσκονται στην υδατική φάση διαχέονται μέσα στη στερεή. Για παράδειγμα, τα ιόντα μετάλλων που προσροφούνται σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων και πετρωμάτων μπορούν να διαχυθούν μέσα στους πόρους των εν λόγω στερεών και να ενσωματωθούν στο πλέγμα τους [Bradl, 2004].

### 3.4 ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ

Η προσρόφηση σε επιφάνειες στερεών μπορεί να περιγραφεί διαμέσου διαφόρων μαθηματικών προσεγγίσεων, οι οποίες μπορεί να είναι απλές εμπειρικές εξισώσεις (κλασσικά μοντέλα προσρόφησης:  $K_d$ , ισόθερμος Freundlich, ισόθερμος Langmuir, ισόθερμος Dubin-Radushkevich) ή και πολύπλοκα μηχανιστικά μοντέλα (μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης) που περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού [Langmuir, 1997; Stumm, 1992].

#### 3.4.1 ΕΜΠΕΙΡΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Τα εμπειρικά μοντέλα προσρόφησης χημικών στοιχείων σε στερεά αποτελούν μια εμπειρική περιγραφή των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης. Αυτά τα μοντέλα προσρόφησης βασίζονται σε απλές μαθηματικές σχέσεις που συσχετίζουν τη συγκέντρωση του χημικού στοιχείου στη στερεά φάση με τη συγκέντρωση του στην υγρή φάση, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας. Η κατάσταση ισορροπίας περιγράφεται με εξίσωση των χημικών δυναμικών των δυο φάσεων που βρίσκονται σε επαφή [Bradl, 2004].



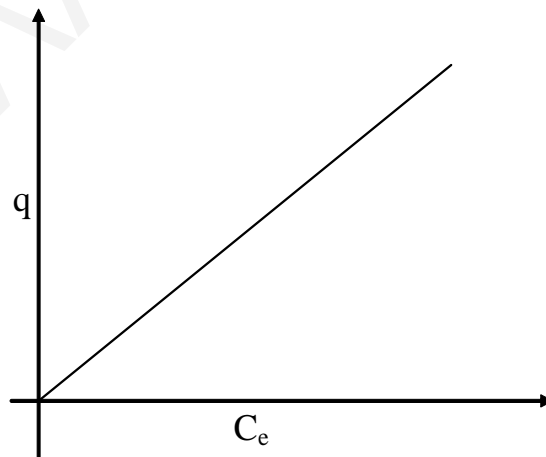
### 3.4.1.1 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ $K_d$

Η πιο απλή σχέση (ισόθερμος προσρόφησης) που συνδέει τη συγκέντρωση ενός χημικού στοιχείου στη στερεά φάση με τη συγκέντρωσή του στο διάλυμα είναι ο γραμμικός συντελεστής κατανομής  $K_d$ , που δίνεται από τη πιο κάτω εξίσωση [USEPA,1999]:

$$q = K_d \cdot C_e \quad (\text{Εξίσωση 3.1})$$

όπου:  $q$  είναι η συγκέντρωση του χημικού στοιχείου που προσροφήθηκε στο στερεό ( $\text{moles.kg}^{-1}$ ) και  $C_e$  είναι η συγκέντρωση ισορροπίας του χημικού στοιχείου στο διάλυμα ( $\text{moles.l}^{-1}$ ).

Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, το  $K_d$  εξαρτάται από τρεις παράγοντες: (α) από τη σύσταση του διαλύματος, (β) το προσροφημένο είδος και (γ) τις ιδιότητες της επιφάνειας του στερεού. Η εν λόγω σταθερά προσδιορίζεται για κάθε σύστημα ξεχωριστά και δε μεταφέρεται από σύστημα σε σύστημα. Το γεγονός ότι είναι γραμμική σταθερά και δεν εμπεριέχει άλλες μεταβλητές εκτός από τη συγκέντρωση του υπό μελέτη χημικού στοιχείου, την καθιστούν πολύ απλή και εύχρηστη σε λογισμικά υπολογισμού κατανομής ειδών και μοντέλα διασποράς ρύπων [Langmuir 1997; Stumm 1992]. Στο Σχήμα 3.4 φαίνεται ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα γραμμικής ισοθέρμου προσρόφησης [USEPA, 1999].



Σχήμα 3.4: Ισόθερμος Προσρόφησης

Ο υπολογισμός των συντελεστών κατανομής  $K_d$  στις αντιδράσεις προσρόφησης αποσκοπεί αφενός στην εξακρίβωση της χημικής συγγένειας του προσροφούμενου είδους προς την επιφάνεια στην οποία προσροφάται και αφετέρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την

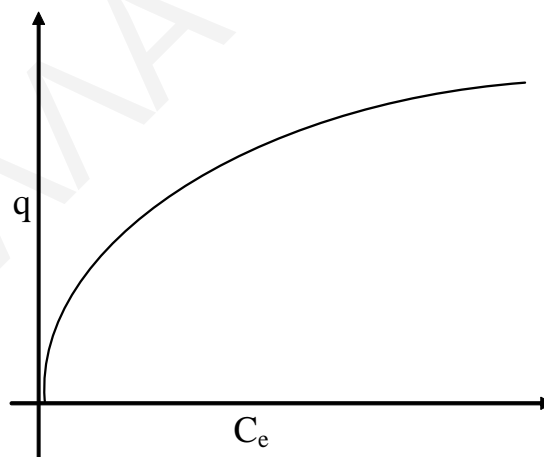
περιγραφή της διασποράς επικίνδυνων χημικών στοιχείων ή ενώσεων σε υδατικά συστήματα και στο υπέδαφος, στα πλαίσια εκτίμησης περιβαλλοντικών επιπτώσεων μετά από πιθανή ρύπανση.

### 3.4.1.2 ΙΣΟΘΕΡΜΟΣ FREUNDLICH

Το μοντέλο της ισόθερμου Freundlich χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την περιγραφή της προσρόφησης μορίων αερίου σε επιφάνειες στερεών. Παρόλα αυτά, το συγκεκριμένο μοντέλο έχει εφαρμοσθεί με επιτυχία και σε διάφορες άλλες διαδικασίες προσρόφησης, συμπεριλαμβανομένου και της προσρόφησης σε υδατικά διαλύματα [Aksu & Isoglu, 2006]. Η ισόθερμος Freundlich, της οποίας η μορφή φαίνεται στο Σχήμα 3.5, περιγράφεται μαθηματικά από την ακόλουθη εξίσωση:

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Εξίσωση 3.2})$$

όπου:  $K_F$  είναι η σταθερά Freundlich, ενδεικτική της χωρητικότητας προσρόφησης και  $1/n$  είναι μια σταθερά που δηλώνει την ισχύ της προσρόφησης.



Σχήμα 3.5: Ισόθερμος προσρόφησης Freundlich

Η εν λόγω ισόθερμος θα μπορούσε να περιγράψει ένα προσροφητικό σύστημα στο οποίο το προσροφούμενο είδος σχηματίζει ένα μη ιδανικό στερεό διάλυμα στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή ή ένα προσροφητικό σύστημα στο οποίο τα ενεργά κέντρα του προσροφητή χαρακτηρίζονται από ανομοιογένεια/ετερογένεια όσον αφορά τη δέσμευση

του προσροφημένου είδους στην επιφάνεια του στερεού [Aksu & Isoglu, 2006; Amini et al., 2009].

Στην περίπτωση εκείνη, κατά την οποία το στερεό έχει σημεία με διαφορετικές ενέργειες δεσμού για το προσροφημένο είδος, τα πρώτα μόρια/ίόντα του προσροφούμενου είδους δεσμεύονται και καλύπτουν τα σημεία με τις ισχυρότερες ενέργειες δεσμού. Τα σημεία αυτά αντιστοιχούν στη γραμμική περιοχή της καμπύλης  $q = f(C_e)$ . Καθώς εξελίσσεται η προσρόφηση, αρχίζει και η δέσμευση σε σημεία με ασθενέστερη ισχύ δεσμού με αποτέλεσμα η κλίση της καμπύλης ισοθέρμου να ελαττώνεται [Aksu & Isoglu, 2006; Amini et al., 2009].

Λογαριθμίζοντας την εξίσωση 3.2 λαμβάνεται η γραμμική μορφή της ισοθέρμου:

$$\log q = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (\text{Εξίσωση 3.3})$$

Από το γράφημα  $\log q = \log(C_e)$  υπολογίζονται οι σταθερές Freundlich,  $K_F$  και  $1/n$ , οι οποίες χρησιμοποιούνται για σύγκριση διαφόρων προσροφητικών συστημάτων. Όταν η σταθερά  $n = 1$ , η προσρόφηση είναι γραμμική, οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης έχουν την ίδια ενέργεια και τα προσροφούμενα είδη δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Η προσρόφηση είναι ευνοϊκή για τιμές  $n > 1$  και μη ευνοϊκή για τιμές  $n < 1$  [Otzurk & Kavak, 2008].

#### 3.4.1.3 ΙΣΟΘΕΡΜΟΣ LANGMUIR

Η ισόθερμος Langmuir συγκαταλέγεται ανάμεσα στις σημαντικότερες ισόθερμους προσρόφησης και βασίζεται στις πιο κάτω παραδοχές [Saha & Orvig, 2010; w5]:

- ✓ Οι ουσίες προσροφούνται στην επιφάνεια του προσροφητή σε καθορισμένες θέσεις.
- ✓ Σχηματίζεται ένα μόνο στρώμα προσροφημένης ουσίας.
- ✓ Σε όλες τις θέσεις του προσροφητή η ενέργεια της προσροφημένης ουσίας είναι η ίδια.
- ✓ Η παρουσία ή η απουσία άλλων προσροφημένων ουσιών σε γειτονικές θέσεις στην επιφάνεια του προσροφητή δεν επηρεάζει την ενέργεια της προσροφημένης ουσίας.

Αρχικά, η ισόθερμος Langmuir χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή μονοστρωματικής προσρόφησης αερίου σε επιφάνεια στερεού. Θεωρώντας όμως ότι η ολική συγκέντρωση διαθέσιμων θέσεων του στερεού για προσρόφηση είναι  $q_{\max}$ , η συγκέντρωση των θέσεων στις οποίες το είδος  $i$  έχει προσροφηθεί είναι  $q$  και η συγκέντρωση των μη κατειλημμένων θέσεων από το είδος  $i$  είναι  $C_{κ.θ}$ , η ισόθερμος αυτή είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί και σε υδατικά διαλύματα.

Η αντίστοιχη σταθερά ισορροπίας ορίζεται ως ακολούθως :

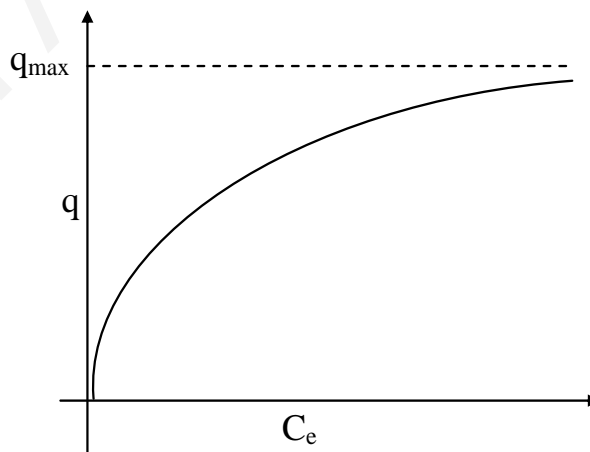
$$q = K_L \cdot C_e \cdot C_{κ.θ} \Rightarrow K_L = \frac{q}{C_e \cdot C_{κ.θ}} \quad (\text{Εξίσωση 3.4})$$

Αντικαθιστώντας  $q_{\max} = q + C_{κ.θ} \Rightarrow C_{κ.θ} = q_{\max} - q$  έχουμε  $K_L = \frac{q}{C_e (q_{\max} - q)}$

και λύνοντας την εξίσωση ως προς  $q$  λαμβάνεται η εξίσωση της ισόθερμου Langmuir:

$$q = \frac{q_{\max} \cdot K_L C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Εξίσωση 3.5})$$

Η μορφή της ισόθερμου Langmuir φαίνεται στο Σχήμα 3.6.



Σχήμα 3.6: Ισόθερμος προσρόφησης Langmuir

Η ισόθερμος Langmuir μπορεί ακόμη να μετασχηματισθεί και σε γραμμική εξίσωση [Uysal & Ar., 2007]:

$$\frac{1}{q} = \frac{1 + K_L C_e}{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e} \Rightarrow \frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e} + \frac{K_L \cdot C_e}{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e} \Rightarrow$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad \text{(Εξίσωση 3.6)}$$

Από το γράφημα  $1/q = f(1/C_e)$  υπολογίζονται οι σταθερές  $q_{\max}$  (μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης) και  $K_L$  (μέτρο της ισχύς δεσμού μεταξύ προσροφούμενου είδους και προσροφητή). Οι σταθερές  $q_{\max}$  και  $K_L$  χρησιμοποιούνται για σκοπούς σύγκρισης διαφόρων προσροφητικών συστημάτων [Rahchamani et al., 2011].

Στο σημείο αυτό να αναφερθεί, ότι κατά την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης με την ισόθερμο Freundlich ή Langmuir, λαμβάνεται υπόψη ο συντελεστής συσχέτισης ( $r^2$ ), που αποτελεί ένα μέτρο για το βαθμό συμφωνίας των πειραματικών δεδομένων με τη μια ή την άλλη ισόθερμο [Goldberg & Crisscenti, 2008].

#### 3.4.1.4 ΙΣΟΘΕΡΜΟΣ DUBININ-RADUSHKEVICH

Η ισόθερμος Dubin-Radushkevich (DR) χρησιμοποιείται για την περιγραφή της αντίδρασης προσρόφησης χημικών στοιχείων σε ετερογενή επιφάνεια και δίνεται από την πιο κάτω εξίσωση:

$$C_s = X_m \cdot e(-K\varepsilon^2) \quad \text{(Εξίσωση 3.7)}$$

όπου:  $K$  είναι μια σταθερά σχετική με την ενέργεια προσρόφησης ( $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$ ) και  $\varepsilon$  το δυναμικό Polanyi, που υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{(Εξίσωση 3.8)}$$

όπου:  $R$  η παγκόσμια σταθερά αερίων ( $8.314 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) και  $T$  η θερμοκρασία σε κλίμακα Kelvin (K).

Η γραμμική μορφή της ισοθέρμου DR δίνεται από την εξίσωση:

$$\ln C_s = \ln X_m - K\varepsilon^2 \quad (\text{Εξίσωση 3.9})$$

Η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης ( $X_m$ ) και η σταθερά  $K$  υπολογίζονται από την αποτέμνουσα και την κλίση του διαγράμματος  $\ln C_s = f(\varepsilon^2)$ , αντίστοιχα.

Η μέση ενέργεια ( $E$ ) της προσρόφησης υπολογίζεται από την εξίσωση 3.10:

$$E = (2K)^{-1/2} \quad (\text{Εξίσωση 3.10})$$

Οι τιμές της μέσης ενέργειας προσρόφησης ( $E$ ) είναι καθοριστικές όσον αφορά το μηχανισμό της αντίδρασης προσρόφησης. Συγκεκριμένα, όταν οι τιμές της  $E$  είναι μικρότερες από  $8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , ο επικρατέστερος μηχανισμός της αντίδρασης είναι η φυσιορρόφηση ενώ για τιμές της  $E$  που κυμαίνονται στο εύρος τιμών  $8\text{-}16 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , η χημειορρόφηση [Oxyango et al., 2006; Seki et al., 2006; Kalavathy & Miranda, 2010].

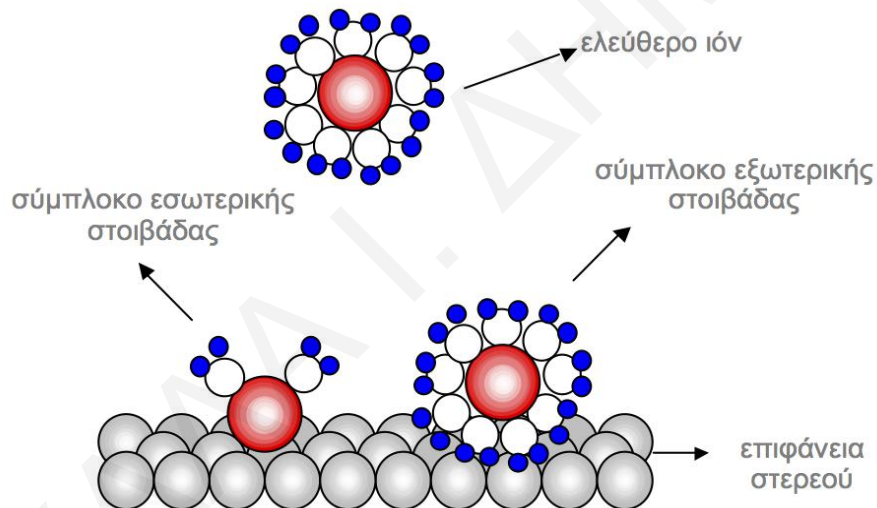
### 3.4.2 ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Τα μηχανιστικά μοντέλα προσρόφησης ανόργανων ειδών αναφέρονται στα μοντέλα εκείνα τα οποία λαμβάνουν υπόψη τις αντιδράσεις που διεξάγονται μεταξύ των ιόντων του διαλύματος και της επιφάνειας του στερεού. Τα μοντέλα αυτά είναι (όσον αφορά τη βασική ιδέα και τα μαθηματικά στα οποία στηρίζονται) αρκετά πολύπλοκα και απαιτούν ειδικά λογισμικά (όπως για παράδειγμα το MINTEQA2) που θεωρούνται από τους πλέον ακριβείς τρόπους μοντελοποίησης ανόργανων ειδών σε επιφάνειες ορυκτών [Bradl, 2004].

Στόχος της μοντελοποίησης είναι βασικά η κατανόηση, η περιγραφή και η πρόβλεψη της χημικής συμπεριφοράς, σε μοριακό επίπεδο, περιβαλλοντικά σημαντικά κατιόντων και ανιόντων σε υδατικά συστήματα σε σχέση με την αποθήκευση τοξικών αποβλήτων στο υπέδαφος, την εξόρυξη μεταλλευμάτων ή τη χημική ρύπανση περιβαλλοντικών συστημάτων [Stumm 1992; Langmuir 1997].

### 3.4.2.1 ΜΟΝΤΕΛΟ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗΣ

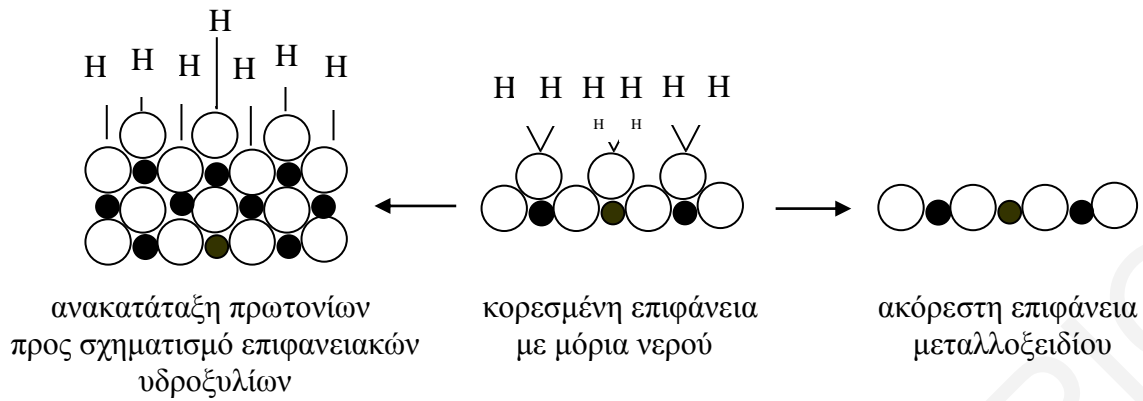
Σύμφωνα με το μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης (SCM), η προσρόφηση χημικών στοιχείων σε επιφάνειες ανόργανων στερεών (μεταλλοξειδίων και πετρωμάτων) οδηγεί στο σχηματισμό δύο τύπων επιφανειακών συμπλόκων: (α) εξωτερικής στοιβάδας και (β) εσωτερικής στοιβάδας (Σχήμα 3.7) [Stumm 1992; Langmuir 1997; Blesa et al, 2000]. Στα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας, το ιόν παραμένει ενυδατωμένο και δεν ενώνεται άμεσα με την επιφάνεια. Η προσρόφηση στηρίζεται σε ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του θετικά φορτισμένου ιόντος στο διάλυμα και της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας ή αντίστροφα. Στα σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας, τα ιόντα δεσμεύονται άμεσα με τις επιφανειακές ομάδες. Ο δεσμός είναι γενικά πιο ισχυρός και δεν εξαρτάται από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις [Stumm 1992; Langmuir 1997].



**Σχήμα 3.7:** Σχηματική αναπαράσταση συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας

Με βάση το μηχανιστικό αυτό μοντέλο η προσρόφηση χημικών στοιχείων σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων και πετρωμάτων λαμβάνει χώρα διαμέσου τριών ξεχωριστών σταδίων: (α) τον ιονισμό της επιφάνειας του στερεού, (β) τη συμπλοκοποίηση μεταξύ των ιοντισμένων θέσεων της επιφάνειας του στερεού και των ιοντικών ειδών του χημικού στοιχείου στο διάλυμα και (γ) τη δημιουργία ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας (electric double layer, EDL) στη διεπιφάνεια στερεού-διαλύματος [Volesky, 2003].

Η επιφάνεια μεταλλοξειδίων αλλά και πυριτικών ορυκτών θα μπορούσε να θεωρηθεί σαν ένα επίπεδο με ομάδες υδροξυλίων (-OH) όπως φαίνονται παραστατικά στο Σχήμα 1.10.

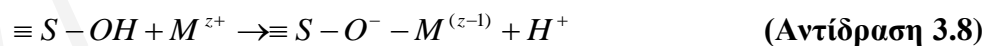


Σχήμα 1.10: Επιφάνεια μεταλλοξειδίων [Stumm, 1992]

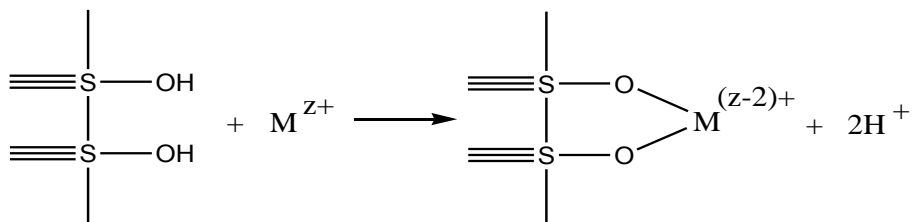
Οι υδροξυλομάδες (-OH) που βρίσκονται στην επιφάνεια των μεταλλοξειδίων και πετρωμάτων μπορούν να πρωτονιωθούν ή να διασταθούν σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις [Goldberg & Criscenti, 2008]:



Οι ομάδες των υδροξυλίων (-OH) που είναι παρούσες στην επιφάνεια των μεταλλοξειδίων και πετρωμάτων μπορούν επίσης να σχηματίσουν σύμπλοκα με μεταλλοϊόντα ή άλλα ανόργανα χημικά είδη. Τα σύμπλοκα αυτά μπορεί να είναι μονοδοντικά, όπως για παράδειγμα:



ή διδοντικά, όπως για παράδειγμα:



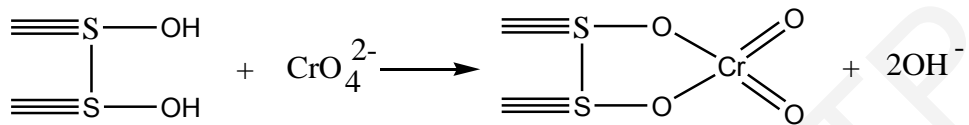
(Αντίδραση 3.9)



Η προσρόφηση ανιόντων σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων και πετρωμάτων μπορεί να λάβει χώρα με ένα μηχανισμό ανάλογο της ανταλλαγής υποκαταστατών όπως για παράδειγμα:



ή



(Αντίδραση 3.11)

### 3.4.2.2 ΜΟΝΤΕΛΟ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΔΙΠΛΟΣΤΟΙΒΑΔΑΣ

Το εν λόγω μηχανιστικό μοντέλο προσρόφησης αποσκοπεί στον συνυπολογισμό της επίδρασης της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας στη σταθερότητα των επιφανειακών συμπλόκων που σχηματίζονται κατά την προσρόφηση, μέσω της εισαγωγής ενός ηλεκτροστατικού όρου στην εξίσωση της σταθεράς σχηματισμού. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η προσρόφηση ιόντων σε επιφάνειες στερεών, μπορεί να περιγραφεί με τη χρήση φαινομενικών ( $K_{app}$ ) και ενδογενών σταθερών ισορροπίας ( $K_{int}$ ) που προσδιορίζονται πειραματικά καθώς επίσης και ενός ηλεκτροστατικού όρου  $\Psi$  που αντιστοιχεί στο ηλεκτρικό δυναμικό στη διεπιφάνεια στερεού-διαλύματος [Bradl, 2004].

Οι φαινομενικές σταθερές ισορροπίας ( $K_{app}$ ) της προσρόφησης χημικών στοιχείων σε επιφάνειες στερεών προσδιορίζονται άμεσα από τα πρωτογενή πειραματικά δεδομένα και εμπερικλείουν τη χημική ενέργεια δεσμού και τη συνεισφορά των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Οι ενδογενείς σταθερές ισορροπίας ( $K_{int}$ ) σχετίζονται με τις συγκεντρώσεις των ιόντων στην επιφάνεια παρά στο κυρίως διάλυμα, εξαρτώνται μόνο από το είδος της επιφάνειας και του ιόντος που προσροφάται, είναι ανεξάρτητες από το φορτίο της επιφάνειας και αντικατοπτρίζουν μόνο τη χημική ενέργεια που εμπερικλείεται σε μια αντίδραση προσρόφησης [Bradl, 2004].

Η σχέση που συνδέει τις φαινομενικές σταθερές ισορροπίας με τις ενδογενείς είναι η εξής:

$$K_{int} = K_{app} \cdot \exp\left(\frac{\Delta z \cdot F \cdot \Psi}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Εξίσωση 3.11})$$

όπου:  $\Delta z$  είναι η αλλαγή του φορτίου της επιφάνειας,  $\Psi$  είναι το ηλεκτρικό δυναμικό στη διεπιφάνεια στερεού-διαλύματος και  $F$  είναι η σταθερά Faraday (96485 Coulombs ανά mole ηλεκτρονίων).

Ο ηλεκτροστατικός όρος  $\Psi$  είναι συνάρτηση του επιφανειακού φορτίου και συνεπώς εξαρτάται από το βαθμό πρωτονίωσης ή αποπρωτονίωσης της επιφάνειας καθώς επίσης και από το βαθμό της προσρόφησης ιόντων από το διάλυμα. Ως εκ τούτου, ο όρος  $\Psi$  εξαρτάται από τη σύσταση του διαλύματος.

Η μαθηματική σχέση που συνδέει το ηλεκτροστατικό δυναμικό στην επιφάνεια του στερεού με το επιφανειακό φορτίο είναι η ακόλουθη [Langmuir 1997; Stumm 1992]:

$$\sigma = f(\Psi) \quad (\text{Εξίσωση 3.12})$$

όπου:  $\sigma$  είναι το επιφανειακό φορτίο σε μονάδες Coulomb ανά  $\text{m}^2$  της επιφάνειας του στερεού.

Το επιφανειακό φορτίο μπορεί να εκφραστεί και σε γραμμομοριακές μονάδες σύμφωνα την πιο κάτω σχέση:

$$T_{\sigma} = \frac{S_A \cdot C_s}{F} \cdot \sigma \quad (\text{Εξίσωση 3.13})$$

όπου:  $T_{\sigma}$  είναι το επιφανειακό φορτίο ( $\text{mol.l}^{-1}$ ),  $S_A$  είναι η ειδική επιφάνεια του στερεού ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) και  $C_s$  είναι η συγκέντρωση του στερεού στο διάλυμα ( $\text{g.l}^{-1}$ ). Ο όρος  $T_{\sigma}$  ισούται με μηδέν στο σημείο μηδενικού φορτίου της επιφάνειας (pzc) και αντιστοιχεί στο “καθαρό” επιφανειακό φορτίο.

#### 3.4.2.2.1 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΔΙΠΛΟΣΤΟΙΒΑΔΑΣ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο σχηματισμός ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια στερεού-διαλύματος συνδέεται άμεσα με το φορτίο της επιφάνειας. Συγκεκριμένα, ο σχηματισμός φορτισμένων συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας οδηγεί στο σχηματισμό φορτισμένων ομάδων στην επιφάνεια του στερεού ( $\text{OH}_2^+$ ,  $>\text{O}^-$ ,  $\text{O-M}^{n+}$  και  $>\text{O-L}^{m-}$ ).

Το επιφανειακό αυτό φορτίο που δημιουργείται ως αποτέλεσμα της παρουσίας φορτισμένων συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας εξουδετερώνεται, λόγω της συνθήκης ηλεκτροουδετερότητας, από σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας και αντισταθμιστικά ιόντα του διαλύματος, τα οποία σχηματίζουν ένα διάχυτο επίπεδο κοντά στην επιφάνεια. Το διάχυτο αυτό επίπεδο αντιστοιχεί ουσιαστικά στην ηλεκτρική διπλοστοιβάδα.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στη διεπιφάνεια στερεού-διαλύματος μπορούν να αναπτυχθούν τέσσερα διαφορετικά είδη φορτίων και συγκεκριμένα:

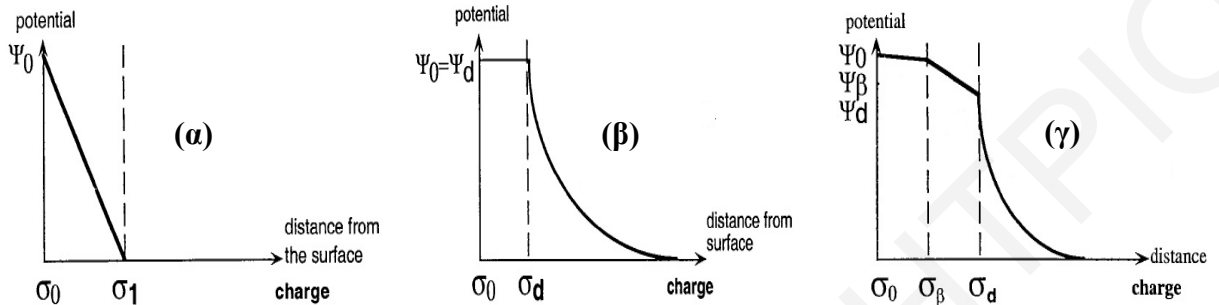
- ✓ ένα μόνιμο φορτίο δομής  $\sigma_s$ , λόγω των ισομορφικών υποκαταστάσεων που μπορούν να λάβουν χώρα στο κρυσταλλικό πλέγμα της δομής του στερεού.
- ✓ ένα “καθαρό” επιφανειακό φορτίο  $\sigma_o$ , λόγω της εκλεκτικής προσρόφησης του υπό μελέτη χημικού στοιχείου στην επιφάνεια του στερεού. Το φορτίο αυτό διακρίνεται στο φορτίο που προκύπτει ως αποτέλεσμα της προσρόφησης πρωτονίων ( $H^+$ ) και υδροξυλίων ( $OH^-$ ) στην επιφάνεια του στερεού,  $\sigma_H$  και στο φορτίο που δημιουργείται λόγω της προσρόφησης άλλων ιόντων,  $\sigma_{cc}$ .
- ✓ ένα φορτίο λόγω της παρουσίας συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας,  $\sigma_b$
- ✓ ένα αντισταθμιστικό φορτίο λόγω των αντισταθμιστικών ιόντων,  $\sigma_d$

Το φορτίο της επιφάνειας του στερεού,  $\sigma_p$ , καθορίζεται από το άθροισμα του φορτίου δομής  $\sigma_s$  και του “καθαρού” επιφανειακού φορτίου,  $\sigma_o$ . Επίσης, λαμβάνοντας υπόψη την συνθήκη ηλεκτροουδετερότητας, το άθροισμα όλων αυτών των επιφανειακών φορτίων πρέπει να ισούται με μηδέν [Blesa et al., 2000; Goldberg & Criscenti, 2008].

#### 3.4.2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Τα ηλεκτροστατικά μοντέλα μπορούν να διακριθούν μεταξύ τους ανάλογα με την προσέγγιση που χρησιμοποιούν για να περιγράψουν την ηλεκτρική διπλοστοιβάδα στη διεπιφάνεια στερεού - διαλύματος. Από τη βιβλιογραφία διαφαίνεται ότι για την περιγραφή της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας που δύναται να σχηματιστεί κατά την προσρόφηση χημικών στοιχείων σε μεταλλοξείδια και πετρώματα, χρησιμοποιούνται τρία κυρίως ηλεκτροστατικά μοντέλα και συγκεκριμένα το Μοντέλο Σταθερής Χωρητικότητας (Constant Capacitance Model, CCM), το Μοντέλο Διάχυτης Διπλοστοιβάδας (Diffuse Double-Layer Model, DDLM) και το Μοντέλο Τριπλοστοιβάδας (Triple Layer Model, TLM). Τα μοντέλα αυτά περιγράφουν την ηλεκτρική διπλοστοιβάδα στη διεπιφάνεια

στερεού-διαλύματος με δύο, τρεις και τέσσερις ζώνες προσρόφησης, αντίστοιχα, και ορίζουν τη συνάρτηση  $\sigma = f(\Psi)$  με διαφορετική προσέγγιση. Στο Σχήμα 3.9 δίνεται παραστατική περιγραφή των ηλεκτροστατικών μοντέλων CCM, DLM και TLM [Blesa et al., 2000; Goldberg & Criscenti, 2008].



**Σχήμα 3.9:** Απεικόνιση μοντέλων (α) CCM, (β) DLM και (γ) TLM [Stumm, 1992]

Το μοντέλο CCM είναι κατάλληλο για διαλύματα με υψηλή ιοντική ισχύ. Η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα περιγράφεται μόνο από τα σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας και καθορίζεται, όπως φαίνεται και από τη σχηματική απεικόνιση του εν λόγω μοντέλου (Σχήμα 3.9.α), από δυο επίπεδα προσρόφησης, το επίπεδο 0 στο οποίο σχηματίζονται σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας και το επίπεδο 1 στο οποίο το δυναμικό της επιφάνειας ισούται με μηδέν. Από το Σχήμα 3.9.α, είναι επίσης εμφανής η γραμμική μεταβολή του δυναμικού της επιφάνειας σε σχέση με την απόσταση από αυτήν [Bradl, 2004].

Το μοντέλο DLM είναι κατάλληλο για διαλύματα με χαμηλή ιοντική ισχύ και χαμηλές συγκεντρώσεις προσροφημένων ιόντων. Η βασική διαφορά του μοντέλου αυτού από το CCM έγκειται στο ότι η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας δεν αποτελεί παράμετρο προσομοίωσης αλλά καθορίζεται από τη σύσταση του διαλύματος. Όπως στο μοντέλο CCM έτσι και στο DLM, για την περιγραφή της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας λαμβάνονται υπόψη μόνο τα σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας. Η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα καθορίζεται σε αυτήν την περίπτωση από τρία επίπεδα προσρόφησης και συγκεκριμένα το επίπεδο 0, όπου τα ιόντα προσροφούνται ειδικά στην επιφάνεια για να σχηματίσουν σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας, το επίπεδο d, στο οποίο παρατηρείται συσσώρευση των αντισταθμιστικών ιόντων του διαλύματος και ένα τρίτο επίπεδο όπου το δυναμικό της επιφάνειας ισούται με μηδέν. Σε αντίθεση με το CCM, στο μοντέλο DLM η αλλαγή του δυναμικού της επιφάνειας σε σχέση με την απόσταση από αυτήν δεν είναι γραμμική (Σχήμα 3.9.β) [Stumm, 1992; Goldberg & Criscenti, 2008].

Όσον αφορά το ηλεκτροστατικό μοντέλο TLM, παρουσιάζει δυο σημαντικές διαφορές σε σχέση με τα CCM και DLM. Συγκεκριμένα, η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα στο μοντέλο TLM περιγράφεται λαμβάνοντας υπόψη τόσο τα σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας όσο και τα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας. Επιπλέον, ενώ τα άλλα δυο μοντέλα (CCM και DLM) θεωρούν ότι όλα τα προσροφημένα είδη βρίσκονται σε ένα επίπεδο πάνω στην επιφάνεια, το μοντέλο TLM θεωρεί ότι διαφορετικά είδη προσροφώνται σε διαφορετικές αποστάσεις από την επιφάνεια [Stumm, 1992; Goldberg & Criscenti, 2008].

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.9.γ, στο εν λόγω μοντέλο η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα καθορίζεται από τέσσερα επίπεδα προσρόφησης: το επίπεδο 0 όπου τα ιόντα σχηματίζουν σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας, το επίπεδο β όπου τα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας δεσμεύονται ηλεκτροστατικά, το επίπεδο d στο οποίο συσσωρεύονται τα αντισταθμιστικά ιόντα του διαλύματος και ένα τέταρτο επίπεδο όπου το δυναμικό της επιφάνειας ισούται με μηδέν. Αξίζει να αναφερθεί ότι το ηλεκτροστατικό μοντέλο TLM πλεονεκτεί των μοντέλων CCM και DLM λόγω του ότι ανταποκρίνεται περισσότερο στην πραγματικότητα και συνεπώς μπορεί να προσομοιώσει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης [Stumm, 1992; Goldberg & Criscenti, 2008].

Γενικά, τα τρία προαναφερθέντα ηλεκτροστατικά μοντέλα περιγράφουν μακροσκοπικά αρκετά καλά τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης και δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα για απλά συστήματα. Παρόλα αυτά αδυνατούν να περιγράψουν τη διεργασία της προσρόφησης σε μοριακό επίπεδο. Για φυσικά πολύπλοκα συστήματα δεν αποτελεί πρόβλημα τόσο η επιλογή του ηλεκτροστατικού μοντέλου, όσο ο ακριβής προσδιορισμός ποσοτήτων και παραμέτρων του φυσικού υποστρώματος [Bradl, 2004].

## 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αρχικά αναφορά στα υλικά-χημικά καθώς και στην οργανολογία-μικροεξοπλισμό που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας εργασίας. Ακολούθως, γίνεται αναφορά στα πειράματα που διεξήχθησαν σε σχέση με το χαρακτηρισμό του πετρώματος δουνίτη που επιλέχθηκε ως προσροφητής. Στη συνέχεια, περιγράφεται λεπτομερώς η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για: (α) τη μελέτη της προσρόφησης βορίου και χρωμικών στα μεταλλοξείδια  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ , και  $Fe(O)OH$  (β) τη μελέτη της προσρόφησης βορίου στο δουνίτη, (γ) το χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται κατά την προσρόφηση βορίου στην επιφάνεια της αλουμίνας, (δ) την ανταγωνιστική προσρόφηση  $B(III)-Cr(VI)$  και  $Cr(VI)-B(III)$  στα μεταλλοξείδια  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  και  $Fe(O)OH$  (ε) τη διεξαγωγή μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης βορίου σε φυσικά υδατικά δείγματα που συλλέχθηκαν από διάφορες περιοχές της Κύπρου και της Βορείου Ελλάδας, (ζ) τη διεξαγωγή εποχιακών μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης βορίου σε συγκεκριμένα υπόγεια δείγματα νερού της Κύπρου. Το κεφάλαιο ολοκληρώνεται με αναφορά σε πειράματα προσρόφησης βορίου στα στερεά  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Fe(O)OH$  και δουνίτη, σε φυσικά υδατικά δείγματα, επιβαρυνόμενα με το υπό μελέτη χημικό στοιχείο.

### 4.1 ΥΛΙΚΑ - ΧΗΜΙΚΑ

Τα υλικά και χημικά που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της διεκπεραίωσης των πειραμάτων της παρούσας εργασίας είναι τα εξής:

- Δουνίτης (προέλευση: οροσειρά Τροόδους, κοκκοποιημένο υλικό: 80 mesh)
- Οξείδιο του αργιλίου,  $Al_2O_3$  ( $M = 101.96 \text{ g.mol}^{-1}$ , εμβαδόν επιφάνειας:  $155 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , κοκκοποιημένο υλικό: ~ 150 mesh - Εταιρεία Sigma Aldrich)
- Οξείδιο του μαγνησίου,  $MgO$  ( $M = 40.31 \text{ g.mol}^{-1}$ , εμβαδόν επιφάνειας:  $150 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , κοκκοποιημένο υλικό: -325 mesh - Εταιρεία Sigma Aldrich)
- (Οξυ)υδροξείδιο του σιδήρου,  $Fe(O)OH$  ( $M = 88.85 \text{ g.mol}^{-1}$ , 50 - 80 mesh - Εταιρεία Sigma Aldrich)
- Πρότυπο διάλυμα βορίου AAS ( $C = 1000 \pm 4 \text{ mg.l}^{-1}$  - Εταιρεία Fluka Analytical)
- Άλας χρωμικού καλίου,  $K_2Cr_2O_4$  ( $M = 194.19 \text{ g.mol}^{-1}$  - BDH)
- Ένυδρο άλας Αζομεθίνης-H,  $C_{17}H_{12}NNaO_8S_2.H_2O$  ( $M = 445.40 \text{ g.mol}^{-1}$  - Εταιρεία Fluka Analytical)

- Ένυδρο άλας EDTA ( $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot H_2O$ ) ( $M = 354.22 \text{ g.mol}^{-1}$  - Εταιρεία Sigma Aldrich)
- 1,5 - diphenylcarbazide,  $C_{13}H_{14}N_4O$  ( $M = 242.28 \text{ g.mol}^{-1}$ , purity > 98 % - Εταιρεία Merck)
- Οξικό Αμμώνιο,  $CH_3COONH_4$  ( $M = 77.07 \text{ g.mol}^{-1}$  - Εταιρεία Sigma Aldrich)
- Άνυδρο κιτρικό οξύ,  $C_6H_8O_7$  99+ % ( $M = 180.08 \text{ g.mol}^{-1}$  - Εταιρεία Sigma Aldrich)
- L - Ασκορβικό Οξύ,  $C_6H_8O_6$  ( $M = 176.09 \text{ g.mol}^{-1}$  - Εταιρεία Ganea Pharma GMBH)
- Θεϊκό οξύ,  $H_2SO_4$  95 - 97 % ( $M = 98.08 \text{ g.mol}^{-1}$  - Εταιρεία Sigma Aldrich)
- Φωσφορικό οξύ,  $H_3PO_4$  85% ( $M = 98 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $d = 1.685 \text{ g.ml}^{-1}$  - Εταιρεία Sigma Aldrich)
- Υπερχλωρικό οξύ,  $HClO_4$  99.999 % ( $M = 100.46 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $d = 1.664 \text{ g.cm}^{-3}$ , Εταιρεία Sigma Aldrich)
- Άλας υπερχλωρικού νατρίου,  $NaClO_4 \cdot H_2O$  ( $M = 140.46 \text{ g.mol}^{-1}$  - Εταιρεία Merck)
- Υδροξείδιο νατρίου,  $NaOH$  ( $M = 40.00 \text{ g.mol}^{-1}$  - Εταιρεία Sigma Aldrich)
- Πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα (pH 2, 4, 7, 10 - Εταιρεία Jenway)
- Ακετόνη,  $CH_3COCH_3$
- Απιονισμένο νερό

#### 4.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ - ΜΙΚΡΟΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

Τα όργανα, οι συσκευές και τα υαλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της εργασίας αυτής είναι τα ακόλουθα:

- Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους ορατού UV-Vis (2401 PC - Shimadzu)
- Φασματοφωτόμετρο Raman (alpha 300 Raman microscope WITec)
- Φασματοφωτόμετρο FTIR-ATR (ATR-FTIR 8900, IR Prestige-21, Shimadzu)
- Φασματοφωτόμετρο XRF (Spectrace Shimadzu)
- Περιθλασίμετρο XRD (6000 Series-Shimadzu)
- Αναλυτής Micrometrics ASAP 2010 (Accelerated Surface Area Porosimetry)
- SEM-EDX (VEGA TS 5136 LS / TESCAN)
- Πεχάμετρο (Hanna Instruments, HI 8314, membrane pHmeter)
- Αγωγιμόμετρο (Lutron CD-4303)
- Ζυγαριά ακριβείας δύο και τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (Kern)
- Θερμαντική πλάκα με σύστημα ανάδευσης (Fisher Scientific)

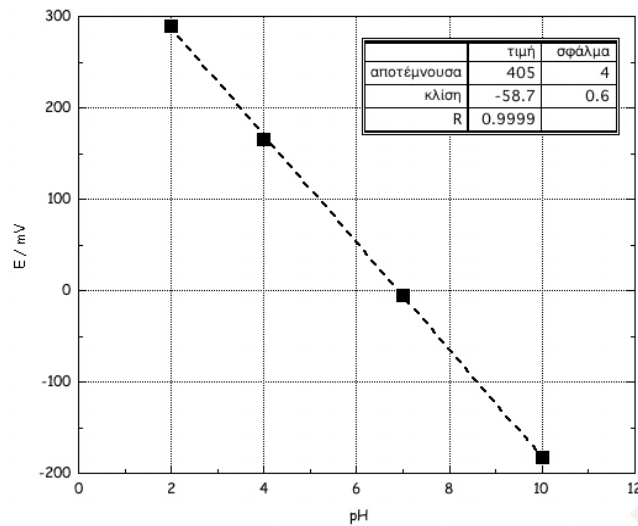
- Θερμοστατημένος θάλαμος με σύστημα ανάδευσης (Gallenkamp)
- Θερμόμετρο Υδραργύρου
- Χρονόμετρο
- Μπουκαλάκια πλαστικά (60, 150 και 200 ml)
- Μικροπιπέττες (5 ml, 1000 και 200  $\mu$ L)
- Σιφώνια (20 και 25 ml)
- Πλαστικές κυψελίδες (3 ml) μιας χρήσης για φασματοφωτομετρικές μετρήσεις
- Φίλτρα μεμβράνης με πόρους διαμέτρου 0.22  $\mu$ m (Millex-τύπου GV)
- Πλαστικές σύριγγες (5 ml)
- Ογκομετρικοί κύλινδροι (10 και 100 ml)

#### **4.3 ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ - ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΠΕΧΑΜΕΤΡΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ**

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής πραγματοποιήθηκαν ποτενσιομετρικές μετρήσεις. Συγκεκριμένα, έγιναν μετρήσεις του pH με τη βοήθεια πεχαμετρικού συστήματος, που αποτελείτο από εκλεκτικό ηλεκτρόδιο υάλου συνδεδεμένο με πεχάμετρο, σε κλίμακα mV. Η βαθμονόμηση του πεχαμετρικού συστήματος ήταν μια διαδικασία που λάμβανε χώρα κάθε φορά πριν από την οποιαδήποτε χρήση του. Η διαδικασία αυτή ήταν απαραίτητη, έτσι ώστε να γίνεται εφικτή η αντιστοίχιση των δυναμικών (mV) που λαμβάνονταν από το πεχάμετρο με το pH.

Η διαδικασία της βαθμονόμησης του πεχαμετρικού συστήματος πραγματοποιείτο με τη χρήση πρότυπων ρυθμιστικών διαλυμάτων (buffers), για pH 2, 4, 7 και 10 (Merck Co), για τα οποία λαμβάνονταν οι αντίστοιχες τιμές δυναμικών, όπως αυτές καταγράφονταν από το πεχάμετρο. Με τη χρήση των τιμών αυτών κατασκευαζόταν η καμπύλη βαθμονόμησης του πεχαμέτρου. Με βάση τη καμπύλη αυτή, πραγματοποιούνταν οι υπόλοιπες μετρήσεις pH που έπρεπε να γίνουν για κάθε πειραματική εργασία. Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται μια ενδεικτική καμπύλη βαθμονόμησης του πεχαμετρικού συστήματος.





Σχήμα 4.1: Καμπύλη βαθμονόμησης πεχαμετρικού συστήματος

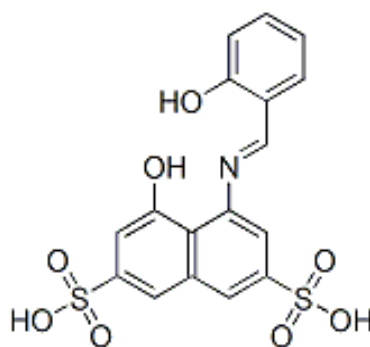
#### 4.4 ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ Β(III)

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης Β(III) στα φυσικά υδατικά συστήματα και υγρά βιομηχανικά απόβλητα που είναι επιβαρυνμένα με το εν λόγω χημικό στοιχείο, μπορεί να επιτευχθεί διαμέσου διάφορων μεθόδων ανάλυσης. Οι τεχνικές ανάλυσης που χρησιμοποιούνται για το σκοπόν αυτόν ταξινομούνται σε δυο βασικές κατηγορίες, τις κλασικές (ποτενσιομετρία) και τις ενόργανες (ατομική φασματοσκοπία, φθορισμομετρία, φασματοφωτομετρία και νετρονιακή ενεργοποίηση). Οι κλασικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης Β(III) σε υδατικά συστήματα και βιομηχανικά λύματα πλεονεκτούν έναντι των ενόργανων, λόγω του ότι απαιτούν λιγότερες διεργασίες προετοιμασίας του δείγματος και επιπλέον είναι πιο φθηνές σε κόστος. Από την άλλη, οι ενόργανες τεχνικές ανάλυσης που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Β(III) στα υδατικά συστήματα και λύματα, είναι σχετικά πιο γρήγορες και εμφανίζουν χαμηλότερα όρια ανιχνευσιμότητας σε σχέση με τις κλασικές μεθόδους. Αξίζει ακόμη να αναφερθεί ότι τα αποτελέσματα που δίνουν οι κλασικές μέθοδοι προσδιορισμού συγκέντρωσης βορίου είναι άμεσα για το μετρούμενο μέγεθος ενώ στην περίπτωση των ενόργανων τεχνικών προκύπτουν έπειτα από τη σύγκριση με πρότυπα διαλύματα και καμπύλες βαθμονόμησης [Sah & Brown, 1997].

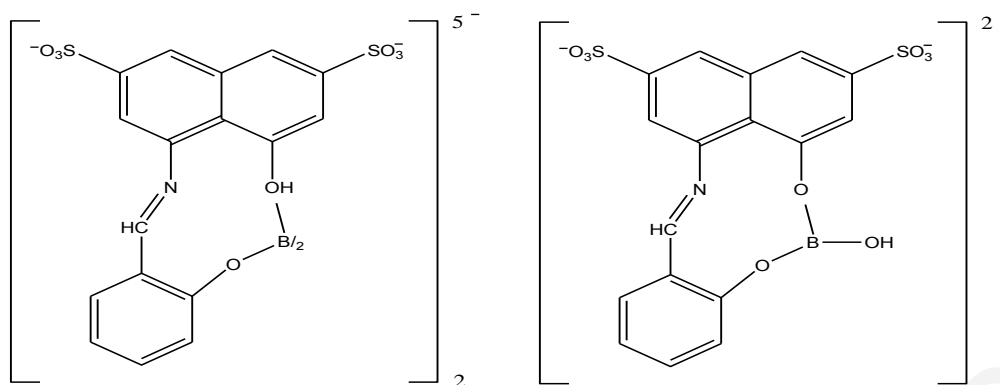
Στις κλασικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης βορίου σε υδατικά συστήματα και απόνερα, συγκαταλέγεται κυρίως η ποτενσιομετρική τιτλοδότηση με καυστικό νάτριο. Όσον αφορά τις ενόργανες μεθόδους ανάλυσης, αυτές που χρησιμοποιούνται συνήθως για τον προσδιορισμό του εν λόγω χημικού στοιχείου στα

προαναφερθέντα συστήματα είναι η φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) και η φθορισμομετρία, με τη χρήση χρωμοφώρων αντιδραστηρίων ή αντιδραστηρίων που φθορίζουν, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του βορίου με φασματοσκοπία UV-Vis, χρησιμοποιούνται τα χρωμοφόρα αντιδραστήρια αζομεθίνη-H, curcumin, quinalizarine, arsenazo, methylene blue και crystal violet (σχηματισμός έγχρωμων συμπλόκων), ενώ για το προσδιορισμό του με φθορισμομετρία τα αντιδραστήρια Alizarin Red S και chromotropic acid (σχηματισμός προϊόντων που φθορίζουν) [Anarez & Mir, 1984; Sah & Brown, 1997; Wimmer & Goldbach, 1999].

Το βόριο, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, είναι ένα από τα χημικά στοιχεία που παρουσιάζει τη μικρότερη ευαισθησία, όσον αφορά τον προσδιορισμό των επιπέδων συγκέντρωσης του, με φασματοσκοπία UV-Vis. Συνεπώς, δεν καθίσταται εφικτός ο απευθείας προσδιορισμός του με αυτήν τη φασματοσκοπική τεχνική [Spencer & Erdmann, 1979]. Συγκεκριμένα, ο φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός του βορίου, επιτυγχάνεται διαμέσου της συμπλοκοποίησης του με τη χρωμοφόρα ένωση αζομεθίνη-H. Η μέθοδος με το αντιδραστήριο αζομεθίνη-H είναι η πιο εύχρηστη φασματοσκοπική τεχνική για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης βορίου σε υδατικά διαλύματα και υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει αυτή η τεχνική σε σχέση με άλλες φωτομετρικές μεθόδους, εστιάζονται στο γεγονός ότι είναι μια πιο απλή, γρήγορη και αξιόπιστη μέθοδος και επιπλέον έχει λιγότερες παρεμβολές. Η τεχνική προσδιορισμού του βορίου με το αντιδραστήριο αζομεθίνη-H πρωτοδημοσιεύτηκε το 1947 [Harp, 1997] και βασίζεται στη δημιουργία ενός έγχρωμου συμπλόκου με το βορικό οξύ ( $H_3BO_3$ ), σε pH 5.10, που απορροφά στα 414 nm. Η απορρόφηση είναι γραμμική για συγκεντρώσεις βορίου που κυμαίνονται από 0.5-10  $mg.l^{-1}$ . Στο Σχήμα 4.2, παρουσιάζεται η δομή του αντιδραστηρίου αζομεθίνη-H. Οι δύο πιθανές δομές του συμπλόκου Β(ΙΙΙ)-αζομεθίνη-H, φαίνονται στο Σχήμα 4.3 [Oxspring et al. 1995].



Σχήμα 4.2: Δομή αντιδραστηρίου αζομεθίνης-H [Oxspring et al., 1995]



Σχήμα 4.3 Πιθανές δομές συμπλόκου B(III)-αζομεθίνη-H [Oxspring et al., 1995]

#### 4.5 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ B(III)-ΑΖΟΜΕΘΙΝΗ-H

Για τη βαθμονόμηση του φωτομετρικού συστήματος B(III)-αζομεθίνη-H αλλά και για το μετέπειτα προσδιορισμό της ελεύθερης συγκέντρωσης βορίου στα υπό μελέτη συστήματα προσρόφησης καθώς και στα φυσικά υδατικά δείγματα που συλλέχθηκαν, καθίστατο απαραίτητη η παρασκευή των ακόλουθων διαλυμάτων [Watson, 1999]:

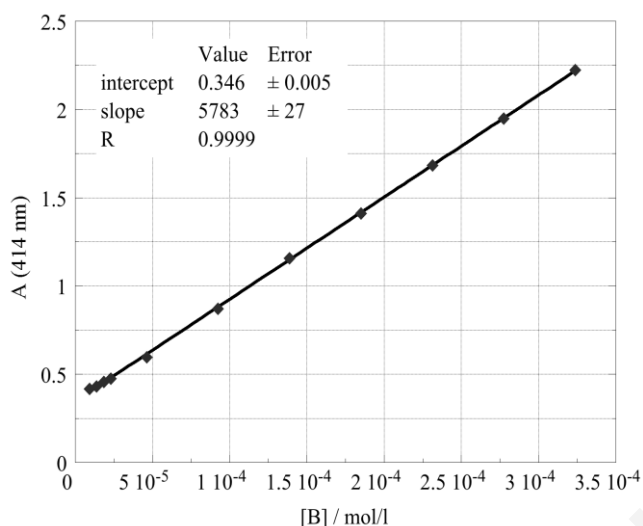
- Διάλυμα Αζομεθίνης-H:** 1g ένυδρου άλατος νατρίου αζομεθίνης-H ( $C_{17}H_{12}NNaO_8S_2$ ) και 3g L-ασκορβικού οξέος ( $C_6H_8O_6$ ) διαλύονται με απιονισμένο νερό σε ογκομετρική φιάλη των 100ml. Ακολούθως, το διάλυμα που προέκυπτε, φυλασσόταν σε πλαστική φιάλη και τοποθετείτο μέσα στο ψυγείο, όπου παρέμενε σταθερό για περίπου μια βδομάδα.
- Ρυθμιστικό Διάλυμα (Buffer) (pH = 5.9):** 8ml διαλύματος θειϊκού οξέος ( $H_2SO_4$ ) (29% w/w), 0.5ml διαλύματος φωσφορικού οξέος ( $H_3PO_4$ ) (85% w/w), 25g οξικού αμμωνίου ( $CH_3COONH_4$ ), 0.1g κιτρικού οξέος ( $C_6H_8O_7$ ) και 100mg ένυδρου άλατος EDTA ( $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot H_2O$ ) διαλύονται σε 30 ml απιονισμένου νερού.
- Διάλυμα Αντιδραστηρίου (Reagent Solution):** Το διάλυμα αυτό προέκυπτε έπειτα από ανάμιξη ίσων όγκων των διαλυμάτων αζομεθίνης-H και του ρυθμιστικού διαλύματος. Μετά την παρασκευή του, το εν λόγω διάλυμα φυλασσόταν μέσα στο ψυγείο και παρέμενε σταθερό για περίπου μια βδομάδα.

Πριν τον υπολογισμό της ελεύθερης συγκέντρωσης βορίου στα άγνωστα διαλύματα, γινόταν βαθμονόμηση του συστήματος B(III)-αζομεθίνη-H, με πρότυπα δείγματα αναφοράς. Η διαδικασία βαθμονόμησης του συστήματος B(III)-αζομεθίνη-H με πρότυπα δείγματα αναφοράς, αποσκοπούσε αφενός στη βαθμονόμηση του φωτομετρικού συστήματος και αφετέρου στον προσδιορισμό του μοριακού συντελεστή απόσβεσης ( $\epsilon_\lambda$ ), του συμπλόκου B(III)-αζομεθίνη-H. Ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης ( $\epsilon_\lambda$ ) του συμπλόκου B(III)-αζομεθίνη-H, υπολογίζεται βάση του νόμου του Lambert-Beer που δίδεται από την ακόλουθη σχέση (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001):

$$A = \epsilon_\lambda \cdot d \cdot C \quad (\text{Εξίσωση 4.1})$$

όπου: A είναι η απόσβεση,  $\epsilon_\lambda$  είναι ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), C είναι η συγκέντρωση της προς ανάλυση ουσίας και d το πλάτος της κυψελίδας

Στα πλαίσια της βαθμονόμησης του φωτομετρικού συστήματος B(III)-αζομεθίνη-H, με πρότυπα δείγματα αναφοράς, χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα βορίου με συγκεντρώσεις 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6 και 7  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Για τη διεξαγωγή του πειράματος, 1.5 ml δείγματος αναμειγνύετο με 0.6 ml διάλυματος αντιδραστηρίου και 0.9 ml απιονισμένου νερού, σε πλαστική κυψελίδα των 3 ml. Ακολούθως, τα υπό μελέτη δείγματα φυλάσσονταν σε σκοτεινό μέρος για 20 ώρες. Στη συνέχεια, μετρείτο η απορρόφηση του συμπλόκου B(III)-αζομεθίνη-H για κάθε δείγμα ξεχωριστά, στα 414 nm (στατική μέτρηση). Από το διάγραμμα της απόσβεσης ως προς τη συγκέντρωση,  $A = f(C)$ , και συγκεκριμένα από την κλίση του εν λόγω διαγράμματος, υπολογίστηκε ο συντελεστής απόσβεσης του συμπλόκου B(III)-αζομεθίνη-H. Το πλάτος της κυψελίδας για τα συγκεκριμένα πειράματα ισούτο με 1 cm. Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζεται μια αντιπροσωπευτική καμπύλη βαθμονόμησης του συστήματος B(III)-αζομεθίνη-H, όπως αυτή προέκυψε από τα πειραματικά δεδομένα της βαθμονόμησης. Η τιμή του συντελεστή απόσβεσης ( $\epsilon_\lambda$ ) του συμπλόκου B(III)-αζομεθίνη-H και για τις τρεις ιοντικές ισχύες ( $I = 0.0 \text{ M}$ ,  $0.1 \text{ M}$  και  $1.0 \text{ M NaClO}_4$ ) που μελετήθηκαν, βρέθηκε να ισούται με  $5783 \pm 27 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .



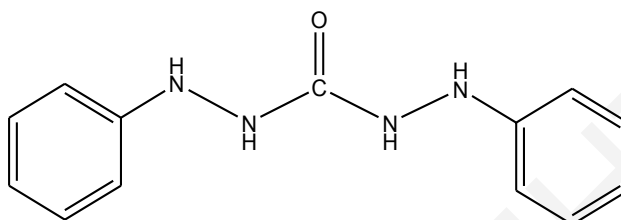
**Σχήμα 4.4:** Καμπύλη βαθμονόμησης συστήματος B(III)-αζομεθίνη-H

#### 4.6 ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ Cr(VI)

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα μπορεί να λάβει χώρα με τη βοήθεια διαφόρων τεχνικών όπως η ηλεκτροθερμική φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (ETAAS) [Kotas & Stasicka, 2000], η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS), η ατομική φασματοσκοπία εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES), η ιοντική χρωματογραφία (IC) καθώς επίσης και η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), με τη χρήση χρωμοφόρων αντιδραστηρίων [Bardiya et al., 2004]. Τα συνήθη χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για το φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό του Cr(VI) είναι το leukomethylene blue, το cyclam, το p-amino-N,N-dimethylamine, το variamine blue το 1,5-diphenylcarbazine (DPC) και το iodide. Η χρήση χρωμοφόρων ενώσεων στη φωτομετρική ανίχνευση του Cr(VI) είναι απαραίτητη λόγω του ότι το μεταλλοϊόν δεν εμφανίζει ισχυρές κορυφές απορρόφησης στην περιοχή υπεριώδους-ορατού [Real et al., 2007].

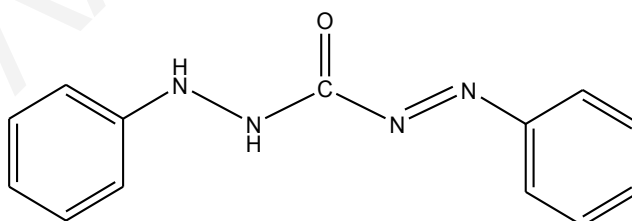
Στην παρούσα εργασία, η ελεύθερη συγκέντρωση Cr(VI) στα υπό μελέτη δείγματα προσδιορίστηκε φωτομετρικά και συγκεκριμένα μέσω της συμπλοκοποίησης του μεταλλοϊόντος με τον υποκαταστάτη DPC. Η τεχνική αυτή αποτελεί, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, την πιο διαδεδομένη μέθοδο που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των χρωμικών σε υδατικά διαλύματα [Pettine & Capri, 2005]. Το DPC, είναι μια χρωμοφόρα ένωση η οποία χρησιμοποιείται ευρέως για το φωτομετρικό προσδιορισμό και διαφόρων άλλων ιόντων μετάλλων όπως του υδραργύρου (Hg), οσμίου (Os), βαναδίου (V),

κασσιτέρου (Sn) [Ramirez et al., 1996] και χαλκού (Cu) [Grespo et al., 2005]. Η επιλογή του αντιδραστηρίου DPC για το φωτομετρικό προσδιορισμό του Cr(VI) αποδίδεται, σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, στην υψηλή εκλεκτικότητα και ευαισθησία που παρουσιάζει το αντιδραστήριο για το συγκεκριμένο μεταλλοϊόν [Hoshi et al., 1998; Crespo et al., 2005]. Στο Σχήμα 4.5 φαίνεται η δομή του αντιδραστηρίου DPC [Ramirez et al., 1996].



**Σχήμα 4.5:** Δομή αντιδραστηρίου DPC [Ramirez et al., 1996]

Η συμπλοκοποίηση του Cr(VI) με το αντιδραστήριο DPC σε όξινες συνθήκες, οδηγεί στο σχηματισμό συμπλόκου μέσω δύο αντιδράσεων. Αρχικά, το Cr(VI) ανάγεται σε Cr(III) από το DPC, το οποίο οξειδώνεται ταυτόχρονα σε 1,5-diphenylcarbazone (DPCO). Ακολούθως, το DPCO αντιδρά με το Cr(III) σχηματίζοντας σύμπλοκο του τύπου 1:1. Το σύμπλοκο αυτό εμφανίζει ιώδες χρώμα με κορυφή απορρόφησης στα 543 nm [Padaruskas et al., 1998; Real et al., 2007]. Στο Σχήμα 4.6 φαίνεται η δομή του μορίου DPCO [Ramirez et al., 1996].



**Σχήμα 4.6:** Δομή μορίου DPCO [Ramirez et al., 1996]

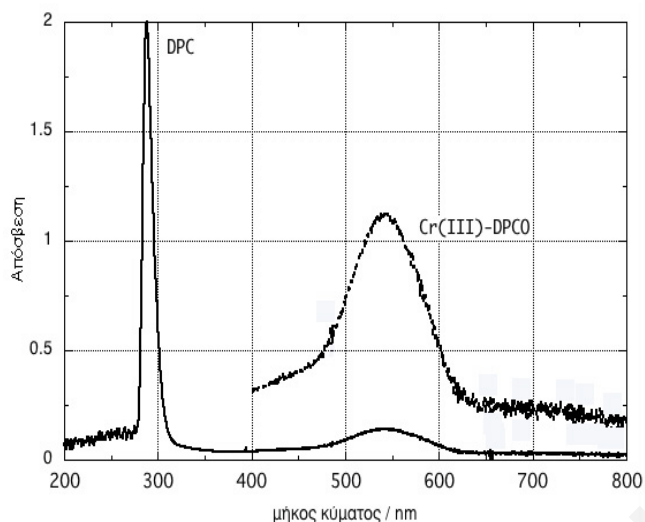
Παρά το γεγονός ότι η δομή του χηλικού συμπλόκου Cr(III)-DPCO που σχηματίζεται παραμένει ακόμη άγνωστη, εντούτοις, είναι προφανές ότι το εν λόγω σύμπλοκο είναι κατιοντικό [Luo et al., 1997].

#### 4.7 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ Cr(VI) - DPC

Του υπολογισμού της ελεύθερης συγκέντρωσης χρωμικών στα άγνωστα διαλύματα προηγήθηκε, όπως και στην περίπτωση του B(III), βαθμονόμηση του συστήματος Cr(VI)-DPC, με πρότυπα δείγματα αναφοράς. Η διαδικασία βαθμονόμησης του συστήματος Cr(VI)-DPC με πρότυπα δείγματα αναφοράς αποσκοπούσε στη βαθμονόμηση του φωτομετρικού συστήματος και στον προσδιορισμό του μοριακού συντελεστή απόσβεσης ( $\epsilon$ ) του συμπλόκου Cr(III)-DPCO, που υπολογίζεται σύμφωνα με το νόμο του Lambert - Beer (Εξίσωση 4.1).

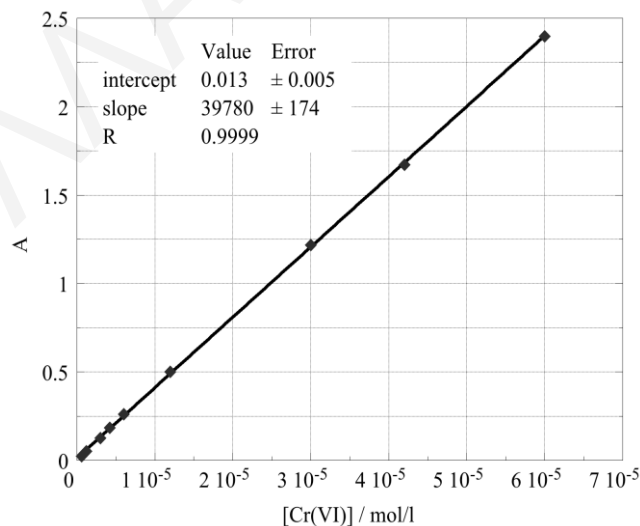
Για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης του εν λόγω φωτομετρικού συστήματος, λαμβανόταν φάσμα UV-Vis για κάθε δείγμα αναφοράς Cr(VI)-DPC και μετρείτο η αντίστοιχη απόσβεση στα 543 nm. Η τιμή της απόσβεσης για κάθε δείγμα αναφοράς αντιστοιχούσε σε ένα σημείο της καμπύλης βαθμονόμησης. Από το διάγραμμα της απόσβεσης ως προς τη συγκέντρωση,  $A = f(C)$ , και συγκεκριμένα από την κλίση του διαγράμματος αυτού, υπολογιζόταν ο συντελεστής απόσβεσης ( $\epsilon$ ) του συμπλόκου Cr(III)-DPCO. Το πλάτος της κυψελίδας για τα συγκεκριμένα πειράματα ισούτο με 1 cm. Παρασκευάζοντας έτσι διαλύματα Cr(VI)-DPC γνωστής συγκέντρωσης και μετρώντας τα φωτομετρικά σε καθορισμένο μήκος κύματος (543 nm), ήταν εφικτός ο προσδιορισμός του συντελεστή απόσβεσης ( $\epsilon$ ) του συμπλόκου Cr(III) - DPCO.

Όσον αφορά τη διαδικασία βαθμονόμησης του φωτομετρικού συστήματος Cr(VI)-DPC με πρότυπα δείγματα αναφοράς, χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα Cr(VI) με συγκεντρώσεις  $1 \cdot 10^{-4}$  M,  $7 \cdot 10^{-5}$  M,  $5 \cdot 10^{-5}$  M και  $2 \cdot 10^{-5}$  M, έπειτα από αραιώση πρότυπου διαλύματος χρωμικών, συγκέντρωσης 0.01 M καθώς επίσης και διαλύματα Cr(VI) με συγκεντρώσεις  $1 \cdot 10^{-5}$  M,  $7 \cdot 10^{-6}$  M,  $5 \cdot 10^{-5}$  M,  $2 \cdot 10^{-6}$  M και  $1 \cdot 10^{-6}$  M, έπειτα από αραιώση πρότυπου διαλύματος χρωμικών, συγκέντρωσης 0.001 M. Οι αραιώσεις των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση απιονισμένου νερού. Για τη διεξαγωγή του πειράματος, 1.8 ml διαλύματος Cr(VI) αναμειγνύετο με 120 μl διάλυματος DPC 0.25%, σε όξινες συνθήκες ( $H_2SO_4$  1 M). Η κατώτατη συγκέντρωση ανίχνευσης χρωμικών με την τεχνική της φασματοσκοπίας UV-Vis ήταν της τάξης των  $10^{-6}$  M. Στο Σχήμα 4.7, παρουσιάζεται η μορφή ενός χαρακτηριστικού φάσματος UV-Vis, όπως αυτό λαμβανόταν κατά τη διαδικασία βαθμονόμησης.



**Σχήμα 4.7:** Φάσμα υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) του συμπλόκου Cr(III)-DPCO

Στο φάσμα εμφανίζονται δύο κορυφές. Η πρώτη κορυφή στα 288 nm αντιστοιχεί στον ελεύθερο υποκαταστάτη DPC και η δεύτερη κορυφή στα 543 nm στο σύμπλοκο Cr(III)-DPCO. Το ύψος της κορυφής του συμπλόκου αντιστοιχεί στην απόσβεση του κάθε δείγματος. Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζεται μια αντιπροσωπευτική καμπύλη βαθμονόμησης του συστήματος Cr(VI)-DPC, όπως αυτή προέκυψε από τα πειραματικά δεδομένα βαθμονόμησης.



**Σχήμα 4.8:** Καμπύλη βαθμονόμησης συστήματος Cr(VI)-DPC

Η τιμή του συντελεστή απόσβεσης ( $\epsilon$ ) του συμπλόκου Cr(III)-DPCO, η οποία ισχύει και για τις τρεις ιοντικές ισχύες ( $I = 0.0 \text{ M}$ ,  $0.1 \text{ M}$  και  $1 \text{ M NaClO}_4$ ) που μελετήθηκαν, βρέθηκε ίση με  $39780 \pm 174 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Η τιμή αυτή είναι σχετικά κοντά με την αντίστοιχη που



αναφέρεται στη βιβλιογραφία και η οποία ισούται με  $42000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  [Padaruskas et al., 1998].

#### 4.8 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΕΤΡΩΜΑΤΟΣ ΔΟΥΝΙΤΗ

Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός της επιφάνειας του πετρώματος δουνίτη που χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητής του B(III) στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε με οξεοβασική τιτλομέτρηση, ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου ( $\text{N}_2$ ), φασματοσκοπικές (FTIR, XRD και XRF) και μικροσκοπικές τεχνικές (SEM-EDX).

##### 4.8.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΗΜΕΙΟΥ ΜΗΔΕΝΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΜΕ ΟΞΕΟΒΑΣΙΚΗ ΤΙΤΛΟΜΕΤΡΗΣΗ

Η τιμή pH στην οποία τα θετικά φορτία της επιφάνειας ενός στερεού ισούνται με τα αρνητικά φορτία, είναι χαρακτηριστική για κάθε στερεό και ονομάζεται σημείο μηδενικού φορτίου (point of zero charge, pzc). Στα πλαίσια προσδιορισμού του σημείου μηδενικού φορτίου του δουνίτη διεξήχθησαν οξεοβασικές τιτλομετρήσεις, σε τρεις διαφορετικές ιοντικές ισχύες ( $I = 0.0 \text{ M}$ ,  $0.1 \text{ M}$  και  $1.0 \text{ M NaClO}_4$ ). Συγκεκριμένα, σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε  $25 \text{ ml}$  απιονισμένο νερό προστίθετο  $1 \text{ g}$  δουνίτη. Το διάλυμα αναδευόταν συνεχώς και ταυτόχρονα μετρείτο το pH με τη βοήθεια πεχαμέτρου που βρισκόταν μόνιμα τοποθετημένο μέσα στο ποτήρι ζέσεως. Ακολούθως, προστίθονταν σταθερές ποσότητες υδροξειδίου του νατρίου ( $0.1 \text{ M NaOH}$ ) σε ίσα περίπου χρονικά διαστήματα και καταγραφόταν το pH του διαλύματος έως ότου η τιμή του έφτανε περίπου σε pH 12. Μετά το τέλος των μετρήσεων αυτών, παρασκευαζόταν ξανά διάλυμα δουνίτη και νερού με τις ίδιες αναλογίες που αναφέρονται πιο πάνω, προστίθετο υδροχλωρικό οξύ ( $0.1 \text{ M HCl}$ ), παρόμοια όπως στην περίπτωση της προσθήκης βάσης και καταγραφόταν το pH του διαλύματος έως ότου η τιμή του έφτανε περίπου σε pH 2. Η όλη πειραματική διαδικασία της προσθήκης βάσης ( $0.1 \text{ M NaOH}$ ) και οξέος ( $0.1 \text{ M HCl}$ ) που περιγράφεται πιο πάνω επαναλήφθηκε και σε διαλύματα που περιείχαν  $1 \text{ g}$  δουνίτη και  $25 \text{ ml}$  υπερχλωρικού νατρίου ( $\text{NaClO}_4$ )  $0.1$  και  $1 \text{ M}$ , αντίστοιχα. Η επιλογή του  $\text{NaClO}_4$  ως υποστρωματικός ηλεκτρολύτης στηρίχθηκε στο γεγονός ότι είναι "αδρανής" αναφορικά με την προσρόφηση στην υπό μελέτη επιφάνεια του στερεού.

Οι μετρήσεις pH πραγματοποιούνται με ηλεκτρόδιο υάλου (Hanna Instruments, HI 8314, membrane pHmeter).

#### 4.8.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΡΙΘΜΟΥ ΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΟΜΑΔΩΝ ΜΕ ΟΞΕΟΒΑΣΙΚΗ ΤΙΤΛΟΜΕΤΡΗΣΗ

Ο προσδιορισμός των ενεργών κέντρων της επιφάνειας δουνίτη έλαβε χώρα με όξινες και βασικές τιτλοδοτήσεις του στερεού, με όξινα (0.1 M HCl) και βασικά διαλύματα (0.1M NaOH). Συγκεκριμένα, σε κωνική φιάλη που περιείχε 100 ml διαλύματος NaOH 0.1 M προστίθετο 1 g δουνίτη. Το διάλυμα αναδεύονταν για μιάμιση ώρα και στη συνέχεια διηθείτο. Ακολούθως, συγκεκριμένη ποσότητα του διηθήματος (25 ml) τιτλοδοτείτο με διάλυμα HCl 0.1 M. Κατά τη διεξαγωγή της όξινης τιτλομέτρησης χρησιμοποιείται ως δείκτης η φαινολοφθαλείνη (2 σταγόνες).

Ακριβώς η ίδια πειραματική διαδικασία ακολουθείται και στην περίπτωση όπου 1 g δουνίτη αναμειγνύεται με διάλυμα οξέος (HCl 0.1 M) και μέρος της διηθημένης ποσότητας τιτλομετρείται με βάση (NaOH 0.1 M). Λόγω της σταδιακής αλλαγής χρωμάτων που παρατηρείται στο διάλυμα κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της βασικής τιτλομέτρησης (αρχικά το διάλυμα χρωματιζόταν κίτρινο, έπειτα πορτοκαλί, κεραμιδί και τελικά κόκκινο), δεν καθίστατο εφικτός ο προσδιορισμός της ποσότητας της βάσης που απαιτείται για την εξουδετέρωση της περίσσειας του οξέος. Για αυτόν το λόγο, η βασική τιτλομέτρηση έλαβε χώρα με τη χρήση ηλεκτροδίου του υάλου (Hanna Instruments, HI 8314, membrane pHmeter), χωρίς την προσθήκη δείκτη.

#### 4.8.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ( $S_{BET}$ ), ΟΓΚΟΥ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΜΕΣΗΣ ΔΙΑΜΕΤΡΟΥ ΠΟΡΩΝ ΜΕ ΙΣΟΘΕΡΜΙΚΗ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΑΖΩΤΟΥ ( $N_2$ )

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) του δουνίτη πραγματοποιήθηκε με ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου ( $N_2$ ). Συγκεκριμένα, 0.5 g του υπό μελέτη δείγματος τοποθετούνται σε ειδικό σφαιρικό (στη μια άκρη) σωληνάριο και μετά σε ειδική εισδοχή στη συσκευή Micromeritics ASAP 2010 (Accelerated Surface Area Porosimetry). Ακολούθως, γινόταν απαέρωση του δείγματος στους 110 °C για 24 ώρες, υπό κενό ( $P = 1.3 \times 10^{-4}$  bar). Η απαέρωση του δείγματος θεωρείται απαραίτητη πριν από κάθε ανάλυση για μέτρηση της ισόθερμου, έτσι ώστε να αφαιρούνται τυχόν προσροφημένες ουσίες (π.χ. μόρια νερού) και να ενεργοποιείται η επιφάνεια. Στη συνέχεια, το δείγμα μεταφερόταν στο χώρο ανάλυσης, ο οποίος βρισκόταν υπό κενό και ακολούθως με τη βοήθεια ειδικών βαλβίδων γέμιζε με το προσροφούμενο αέριο (άζωτο). Οι μετρήσεις των ισόθερμων προσρόφησης αζώτου των δειγμάτων γίνονταν στη

θερμοκρασία του υγρού αζώτου (77 K). Γνωρίζοντας το βάρος του δουνίτη, τον όγκο του αερίου που προσροφήθηκε και την πίεση ισορροπίας, η ειδική επιφάνεια του στερεού υπολογιζόταν από την γραμμική μορφή της εξίσωσης BET (Brunauer - Emmett - Teller). Ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας του στερεού, του όγκου των πόρων και της μέσης διαμέτρου των πόρων, γινόταν αυτόματα από το λογισμικό που ήταν συνδεδεμένο με τον αυτόματο αναλυτή.

Οι μετρήσεις αυτές, διεξήχθησαν στο εργαστήριο Πορώδων Υλικών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου.

#### **4.8.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΟΣ - ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΥΝΙΤΗ**

##### **4.8.4.1 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ FOURIER**

##### **(FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY, FTIR)**

Η τεχνική της υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier ήταν μία από τις φασματοσκοπικές μεθόδους που εφαρμόστηκαν για την ανίχνευση και ταυτοποίηση των διαφόρων λειτουργικών ομάδων που απαντώνται στην επιφάνεια του δουνίτη. Το φάσμα υπέρυθρου του δουνίτη λήφθηκε με φασματόμετρο FTIR 8000 Series (Shimadzu). Για την αιώρηση των στερεών σωματιδίων του υπό μελέτη στερεού, ακολουθήθηκε η μέθοδος της παρασκευής δισκίου με βρωμιούχο κάλιο (KBr), το οποίο είναι διαπερατό στην υπέρυθρη ακτινοβολία. Συγκεκριμένα, για την παρασκευή του δισκίου αναμειγνύονταν περίπου 3 g ξηρής σκόνης KBr με 2-3 mg λειοτριβιμένου στερεού. Η μίξη γινόταν σε ειδικό γουδί. Το δείγμα που προέκυπτε από την ανάμειξη συμπιεζόταν για 5 λεπτά κάτω από υψηλή πίεση (περίπου 8 atm), έτσι ώστε να σχηματιστεί ένα σχετικά λεπτό και διαφανές δισκίο το οποίο στη συνέχεια τοποθετείτο σε ειδική κυψελίδα του φασματογράφου. Αξίζει να σημειωθεί ότι, πριν από κάθε μέτρηση, λαμβανόταν το υπόστρωμα στο οποίο εμφανίζονταν κορυφές που αντιστοιχούσαν σε απορροφήσεις του νερού (H<sub>2</sub>O), από την υγρασία και σε διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), από τον αέρα. Το φάσμα FTIR του δουνίτη συλλέχθηκε με ρυθμό 1 σάρωση/s και διακριτική ικανότητα 1 cm<sup>-1</sup>, στην περιοχή συχνοτήτων 400-4000 cm<sup>-1</sup>.

Οι μετρήσεις αυτές, πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Πορώδων Υλικών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου.

#### 4.8.4.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (X-RAY DIFFRACTION, XRD)

Ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών και άμορφων φάσεων του δουνίτη καθώς επίσης και ο υπολογισμός του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του στερεού, πραγματοποιήθηκε με κρυσταλλογραφία περίθλασης ακτίνων-X. Για το σκοπό αυτό, καθορισμένη ποσότητα του υπό εξέταση δείγματος κονιοποιείται και τοποθετείται σε ειδικές πλάκες κατασκευασμένες από αλουμίνιο. Μετά από λείανση της επιφάνειας του δείγματος, η ειδική πλάκα με το δείγμα τοποθετείται στη συσκευή XRD και άρχισε η ανάλυση. Για την καταγραφή των διαγραμμάτων XRD χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο Shimadzu XRD-6000 Series, με πηγή ακτινοβολίας CuK $\alpha$ , μήκους κύματος 1.5418 Å, τάση ακτινοβολίας 40 kV και ένταση ρεύματος 30 mA. Η μελέτη της δομής του στερεού έγινε στην περιοχή 10-80° 2 $\theta$  και ταχύτητα σάρωσης 2°/min. Για την ταυτοποίηση των κυριότερων κορυφών του δουνίτη χρησιμοποιήθηκαν δημοσιευμένες αναφορές που περιλαμβάνουν μελέτες με περίθλαση ακτίνων-X.

Ο υπολογισμός του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του δουνίτη ( $\bar{d}_{hkl}$ ) που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο <hkl>, πραγματοποιήθηκε με χρήση της εξίσωσης Scherrer:

$$\bar{d}_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Εξίσωση 4.2})$$

όπου:  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος της πηγής (στη συγκεκριμένη περίπτωση ισούτο με 1.5418 Å), K είναι η σταθερά Scherrer (συνήθως λαμβάνεται ίση με τη μονάδα),  $\beta$  είναι το εύρος της κορυφής που αντιστοιχεί στο μισό της μέγιστης έντασης σήματος (FWHM) και  $\theta$  είναι η αντίστοιχη γωνία συμβολής των περιθλωμένων από ένα υλικό ακτίνων-X (λαμβάνει ακριβώς καθορισμένες τιμές χαρακτηριστικές για κάθε υλικό).

#### 4.8.4.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (X-RAY FLUORESCENCE, XRF)

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του δουνίτη. Με την τεχνική αυτή όλα τα στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο ή ίσο του νατρίου (Na) προσδιορίζονται ταυτόχρονα. Η μέθοδος ανάλυσης στηρίζεται στη διέγερση των ατόμων του δείγματος από ακτινοβολία κατάλληλου μήκους

κύματος και στην ανίχνευση των ακτίνων-X που εκπέμπονται από το δείγμα κατά τη μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στη βασική τους κατάσταση. Για την ανάλυση του δείγματος, ποσότητα 1 g από το στερεό σε μορφή σκόνης, τοποθετείτο σε ειδικά δοχεία από πολυαιθυλένιο (PE) με παράθυρο από διάφανη πλαστική μεμβράνη (Mylar foil). Ακολούθως, το δοχείο τοποθετείτο σε περιστρεφόμενο δίσκο που μετέφερε το δείγμα στο σημείο ανάλυσης. Ο χρόνος ανάλυσης ήταν 30 sec και κατά τη διάρκεια της μέτρησης το ρεύμα και η τάση της λυχνίας ήταν 1 mA και 27 kV, αντίστοιχα. Το οπτικό φίλτρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν Pd Thick και η πρωτογενής πηγή ήταν το ράδιο (Ra).

Η μέτρηση αυτή, έγινε στο Τμήμα Γεωλογικής Επισκόπησης του Υπουργείου Γεωργίας Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, που στεγάζεται στη Λευκωσία.

#### **4.8.4.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ - ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (SCANNING ELECTRON MICROSCOPY - ENERGY DISPERSIVE X-RAY ANALYSIS SEM-EDX)**

Η μελέτη της μορφολογίας και χημικής σύστασης του δουνίτη πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Οι σχετικές αναλύσεις διεξήχθησαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), συνδυασμένο με μικροαναλύτη ακτίνων-X (EDX). Για τη λήψη μικροφωτογραφιών SEM, χρησιμοποιήθηκε τάση (HV) 20 KV, ρεύμα εκπομπής 110  $\mu$ A, πίεση θαλάμου  $3.4 \times 10^{-2}$  Pa και πίεση στήλης  $< 9 \times 10^{-3}$  Pa. Η απόσταση μεταξύ του αντικειμενικού φακού και του δείγματος (WD, working distance) ήταν 20 mm. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων (SE) και ο ανιχνευτής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE).

Τα δείγματα του στερεού, υπό μορφή σκόνης, τοποθετούνταν αρχικά σε κολλητική ταινία άνθρακα (carbon adhesive tape) και στη συνέχεια σε κατάλληλο υποδοχέα αλουμινίου (Al sample holder) στο θάλαμο του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Ακολούθως, για τη διασφάλιση κενού λάμβανε χώρα αφαίρεση του αέρα από το θάλαμο του οργάνου με τη χρήση συστήματος αντλιών (μηχανικής και τουρμπομοριακής). Στη συνέχεια, εφαρμοζόταν τάση στο ινίδιο βολφραμίου (W-filament) για παραγωγή δέσμης ηλεκτρονίων και βομβαρδισμό του δείγματος. Έπειτα, έλαβε χώρα ανάλυση των δειγμάτων, η οποία βασίστηκε στη λήψη μεγάλου αριθμού μικροφωτογραφιών SEM από διάφορες περιοχές της επιφάνειας τους και στη μελέτη της χημικής σύστασης στις περιοχές αυτές.

Οι μετρήσεις αυτές, διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Μίκρο- και Νάνο- Συστημάτων του Τμήματος Μηχανολόγων της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Κύπρου.

#### **4.9 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ B(III) ΚΑΙ Cr(VI) ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΟΞΕΙΔΙΑ ΑΛΟΥΜΙΝΑ, ΜΑΓΝΗΣΙΑ ΚΑΙ (ΟΞΥ)ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ**

Για τη μελέτη της προσροφητικής και ανταγωνιστικής συμπεριφοράς των B(III) και Cr(VI) σε επιφάνεια αλουμίνας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), μαγνήσιας (MgO) και (όξυ)υδροξειδίου του σιδήρου ( $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ ), πραγματοποιήθηκαν αρχικά “κλασσικά” πειράματα προσρόφησης του κάθε χημικού στοιχείου ξεχωριστά στα υπό μελέτη στερεά, με απώτερο στόχο τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών προσρόφησης και διεξαγωγής των μετέπειτα πειραμάτων ανταγωνισμού. Τα “κλασσικά” πειράματα προσρόφησης B(III) και Cr(VI) στις επιφάνειες των εν λόγω μεταλλοξειδίων διεξήχθησαν σε υδατικά διαλύματα, κάτω από κανονική ατμόσφαιρα, στους  $22 \pm 3$  °C, σε τρεις διαφορετικές ιοντικές ισχύες ( $I = 0.0$  M,  $I = 0.1$  M και  $I = 1.0$  M  $\text{NaClO}_4$ ), pH 8, για τα μεταλλοξείδια  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$  και pH 10, για τη MgO. Οι ιοντικές ισχύες 0.1 M και 1.0 M  $\text{NaClO}_4$  στα διαλύματα, ρυθμίστηκαν με προσθήκη υπερχλωρικού νατρίου ( $\text{NaClO}_4$ , Merck) ενώ η ιοντική ισχύς 0.0 M, αναφέρεται σε διαλύματα χωρίς υποστρωματικό ηλεκτρολύτη. Για την ετοιμασία των υπό μελέτη συστημάτων προσρόφησης χρησιμοποιήθηκε πρότυπο διάλυμα βορίου ( $1000 \pm 4$  mg.l<sup>-1</sup>, Aldrich Co). Τα στερεά υποστρώματα προσρόφησης  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO και  $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ , χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία και καθαρισμό. Το κλάσμα σωματιδίων μεγέθους της  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και MgO ισούτο με 150 και -325 mesh, αντίστοιχα. Για το  $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ , το μέγεθος αυτό κυμαινόταν από 50-80 mesh.

Ο όγκος των διαλυμάτων κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων αυτών ήταν σταθερός και ίσος με 100 ml. Τα πειράματα προσρόφησης πραγματοποιούνταν σε κλειστά δοχεία πολυαιθυλενίου (Batch Type Adsorption Experiments). Επιπλέον, έγιναν και “λευκά” πειράματα, τα οποία έδειξαν ότι κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, η προσρόφηση B(III) και Cr(VI) στα τοιχώματα των δοχείων είναι αμελητέα. Για διασφάλιση της αποκατάστασης ισορροπίας, το σύστημα υγρού-στερεού παρέμενε κλειστό για τρεις μέρες, βρισκόταν κάτω από συνθήκες συνεχούς ανάδευσης για μια μέρα και στη συνέχεια αφηνόταν σε ηρεμία για άλλες δυο μέρες. Ακολούθως, γινόταν διήθηση των διαλυμάτων με ειδικά φίλτρα (0.22 μm Millex, τύπου GV). Για σκοπούς σύγκρισης, γίνονταν παράλληλες μετρήσεις σε διαλύματα πανομοιότυπης σύστασης, απουσία προσροφητή (διαλύματα αναφοράς).

Η ελεύθερη συγκέντρωση B(III) στα υπό μελέτη συστήματα προσρόφησης, προσδιοριζόταν με φασματοσκοπία UV-Vis και χρήση της χρωμοφόρας ένωσης αζομεθίνη-H. Συγκεκριμένα, 1.5 ml φιλτραρισμένου δείγματος, αναμειγνύετο με 0.6 ml διαλύματος αντιδραστηρίου και 0.9 ml απιονισμένου νερού, σε πλαστική κυψελίδα των 3 ml. Στη συνέχεια, τα υπό μελέτη δείγματα φυλάσσονταν σε σκοτεινό μέρος για 20 ώρες. Ακολούθως, μετρείτο η απορρόφηση του συμπλόκου B(III)-αζομεθίνη-H, για κάθε δείγμα ξεχωριστά στα 414 nm (στατική μέτρηση). Από την τιμή αυτή, που αντιστοιχούσε στην απόσβεση στο μέγιστο της κορυφής του συμπλόκου B(III)-αζομεθίνη-H, υπολογιζόταν η συγκέντρωση του B(III) στο διάλυμα ( $C_e$ ) (Εξίσωση 4.1).

Ο προσδιορισμός της ελεύθερης συγκέντρωσης Cr(VI) στα υπό εξέταση συστήματα λάμβανε χώρα φωτομετρικά, με χρήση της χρωμοφόρας ένωσης DPC. Για το σκοπό αυτόν, 1.8 ml φιλτραρισμένου δείγματος από τα υπό μελέτη διαλύματα μεταφερόταν σε φωτομετρική κυψελίδα μαζί με 120 μl διαλύματος DPC 0.25%, 300 μl διαλύματος  $H_2SO_4$  1M και 780 μl απιονισμένου νερού. Από το φάσμα που προέκυπτε, υπολογιζόταν η απόσβεση στο μέγιστο της κορυφής του συμπλόκου Cr(III)-DPCO και ακολούθως η συγκέντρωση των χρωμικών στο διάλυμα ( $C_e$ ) (Εξίσωση 4.1).

Οι υπολογισμοί για τον προσδιορισμό της προσροφούμενης ποσότητας B(III) και Cr(VI) στα υπό μελέτη στερεά διεξήχθησαν με βάση την ακόλουθη εξίσωση:

$$C_{ads} = C_{tot} - C_e \quad (\text{Εξίσωση 4.3})$$

όπου:  $C_{ads}$ , η συγκέντρωση του χημικού στοιχείου που προσροφήθηκε στο στερεό ( $mol.l^{-1}$ ),  $C_{tot}$ , η αρχική συγκέντρωση του χημικού στοιχείου που προσροφάται στο διάλυμα ( $mol.l^{-1}$ ) και  $C_e$ , η ελεύθερη συγκέντρωση του χημικού στοιχείου στο διάλυμα μετά την προσρόφηση ( $mol.l^{-1}$ ).

Στα πλαίσια της μελέτης προσρόφησης B(III) και Cr(VI) σε αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, διεξήχθησαν τέσσερις κατηγορίες πειραμάτων για κάθε χημικό στοιχείο ξεχωριστά, στα οποία εξετάστηκε η επίδραση διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων που επηρεάζουν την προσρόφηση. Στα πειράματα αυτά, μεταβαλλόταν κάθε φορά η υπό μελέτη φυσικοχημική παράμετρος ενώ οι υπόλοιπες παρέμεναν σταθερές. Επιπλέον, τα εν λόγω πειράματα προσρόφησης επαναλήφθηκαν δυο φορές και αφού

βρέθηκε ότι υπήρχε επαναληψιμότητα των δεδομένων, λήφθηκε ο μέσος όρος των πειραματικών τιμών. Οι φυσικοχημικές παράμετροι που μελετήθηκαν στα πλαίσια της προσρόφησης B(III) και Cr(VI) στα στερεά αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου είναι το pH, η ιοντική ισχύς, η αρχική συγκέντρωση βορίου ( $[B(III)]_0$ ) και χρωμικών ( $[Cr(VI)]_0$ ), η μάζα προσροφητή και η θερμοκρασία.

#### **4.10 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ B(III) ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΟΞΕΙΔΙΑ ΑΛΟΥΜΙΝΑ, ΜΑΓΝΗΣΙΑ ΚΑΙ (ΟΞΥ)ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ**

##### **4.10.1 ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ pH**

Η μελέτη επίδρασης του pH στην προσρόφηση B(III) στα στερεά  $Al_2O_3$ , MgO και Fe(O)OH πραγματοποιήθηκε με πειράματα μεταβολής του pH σε υδατικά διαλύματα των στερεών, σε τρεις διαφορετικές ιοντικές ισχύες ( $I = 0.0 M, 0.1 M$  και  $1.0 M NaClO_4$ ). Για τη μελέτη αυτής της παραμέτρου, παρασκευάζονταν υδατικά διαλύματα συνολικού όγκου 100 ml και 1 g προσροφητή. Στα πειράματα προσρόφησης βορίου σε  $Al_2O_3$ , MgO και Fe(O)OH, η συγκέντρωση του υπό μελέτη χημικού στοιχείου ήταν ίση με 2.2, 2.2 και 0.55 mg.l<sup>-1</sup>, αντίστοιχα. Το pH των διαλυμάτων ρυθμιζόταν ξεχωριστά από 4 έως 12, για τα πειράματα προσρόφησης σε  $Al_2O_3$  και Fe(O)OH και από 9 έως 12, για τα πειράματα προσρόφησης σε MgO. Η ρύθμιση του pH γινόταν με την προσθήκη διαλύματος βάσης (NaOH, Sigma Aldrich) ή οξέος (HClO<sub>4</sub>, Sigma Aldrich) στα δείγματα. Ακολουθώντας, τα διαλύματα αναδεύονταν καλά για μια μέρα και αφήνονταν σε ηρεμία για άλλες δυο, για αποκατάσταση της ισορροπίας στο σύστημα προσρόφητη-προσροφούμενου είδους. Στη συνέχεια, πραγματοποιείτο μέτρηση της συγκέντρωσης B(III) με φασματοσκοπία UV-Vis και χρήση του αντιδραστηρίου αζομεθίνη-H, σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε πιο πάνω (Κεφάλαιο 4.9, σελ. 74). Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου ( $22 \pm 3$  °C).

##### **4.10.2 ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΒΟΡΙΟΥ ( $[B(III)]_0$ )**

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης βορίου ( $[B(III)]_0$ ) στην προσρόφηση B(III) σε επιφάνεια  $Al_2O_3$ , MgO και Fe(O)OH, εξετάστηκε μέσα από πειράματα μεταβολής της συγκέντρωσης του υπό εξέταση χημικού στοιχείου σε διαλύματα των μεταλλοξειδίων. Για την ιοντική ισχύ ( $I = 0.1 M NaClO_4$ ) που μελετήθηκε, παρασκευάστηκαν διαλύματα συνολικού όγκου 100 ml με σταθερή ποσότητα στερεού (1 g). Τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου ( $22 \pm 3$  °C) και συνθήκες pH 8 (στην περίπτωση της  $Al_2O_3$  και του Fe(O)OH) και 10 (στην περίπτωση της MgO). Η προσρόφηση βορίου στα



μεταλλοξείδια αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, μελετήθηκε για τις εξής συγκεντρώσεις [B(III)]<sub>0</sub>: 0.1 mg.l<sup>-1</sup>, 0.3 mg.l<sup>-1</sup>, 0.5 mg.l<sup>-1</sup>, 0.7 mg.l<sup>-1</sup>, 0.9 mg.l<sup>-1</sup>, 1.0 mg.l<sup>-1</sup>, 2.0 mg.l<sup>-1</sup>, 3.0 mg.l<sup>-1</sup>, 4.0 mg.l<sup>-1</sup>, 5.0 mg.l<sup>-1</sup>, 6.0 mg.l<sup>-1</sup> και 7.0 mg.l<sup>-1</sup>.

#### 4.10.3 ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΜΑΖΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ

Για τη μελέτη επίδρασης της μάζας προσροφητή στην προσρόφηση B(III) στα μεταλλοξείδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO και Fe(O)OH, παρασκευάζονταν διαλύματα συνολικού όγκου 100 ml για την ιοντική ισχύ (I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>) που εξετάστηκε, με σταθερή συγκέντρωση βορίου. Στα πειράματα που αφορούσαν προσρόφηση βορίου στις επιφάνειες Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και MgO, η συγκέντρωση B(III) ήταν ίση με 2.2 mg.l<sup>-1</sup> και το pH των διαλυμάτων ρυθμιζόταν στο 8 και 10, αντίστοιχα. Στα πειράματα προσρόφησης βορίου σε επιφάνεια Fe(O)OH, η συγκέντρωση B(III) ήταν ίση με 0.55 mg.l<sup>-1</sup> και το pH των διαλυμάτων ρυθμιζόταν στο 8. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου (22 ± 3 °C). Η προσρόφηση μελετήθηκε για τις ακόλουθες m<sub>adsorbent</sub>: 0.05 g, 0.1g, 0.3 g, 0.5 g, 0.7 g, 0.9 g, 1.0 g, 1.2 g, 1.4 g, 1.6 g, 1.8 g, 2.2 g και 2.5 g.

#### 4.10.4 ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση B(III) σε επιφάνεια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO και Fe(O)OH μελετήθηκε με πειράματα προσρόφησης του υπό μελέτη χημικού στοιχείου στα προαναφερθέντα στερεά, σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, παρασκευάζονταν διαλύματα ίδιου όγκου (100 ml) για τις τρεις ιοντικές ισχύες (I = 0.0 M, 0.1 M και 1.0 M NaClO<sub>4</sub>), που μελετήθηκαν με συγκεκριμένη ποσότητα στερεού (1 g) και συγκεντρώσεις βορίου 0.55 (στην περίπτωση του Fe(O)OH) και 2.2 mg.l<sup>-1</sup> (στην περίπτωση της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και MgO). Για τα πειράματα προσρόφησης B(III) σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Fe(O)OH, το pH των διαλυμάτων ρυθμιζόταν στο 8 ενώ για τα αντίστοιχα πειράματα σε MgO, στο 10. Στη συνέχεια, τα διαλύματα για κάθε σύστημα προσρόφησης ξεχωριστά, τοποθετούνταν σε θερμοστατημένο θάλαμο με ανάδευση, σε καθορισμένη θερμοκρασία, για μια μέρα. Ακολούθως, παρέμεναν στο θερμοστατημένο θάλαμο για ακόμα δυο μέρες, χωρίς ανάδευση. Οι θερμοκρασίες που εξετάστηκαν ήταν οι 25 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C και 70 °C. Για κάθε θερμοκρασία παρασκευάζονταν νέα διαλύματα με σκοπό την επικράτηση ίδιων συνθηκών σε όλα τα δείγματα.

#### 4.10.5 ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ

Για τη μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση B(III) σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO και  $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ , τα πειράματα στα οποία εξετάστηκε η επίδραση του pH και της θερμοκρασίας, διεξήχθησαν σε ιοντική ισχύ 0.0 M, 0.1 M και 1.0 M. Τα πειράματα προσρόφησης στα οποία μελετήθηκε η επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης βορίου ( $[\text{B}(\text{III})]_0$ ) και της μάζας προσροφητή, διεξήχθησαν σε ιοντική ισχύ 0.1 M. Η αλλαγή της ιοντικής ισχύος γινόταν έπειτα από προσθήκη κατάλληλης ποσότητας πρότυπου υπερχλωρικού νατρίου ( $\text{NaClO}_4$ , Merck), στα υπό μελέτη διαλύματα.

#### 4.11 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ B(III) ΣΤΟ ΠΕΤΡΩΜΑ ΔΟΥΝΙΤΗΣ

Στα πλαίσια της μελέτης της προσροφητικής συμπεριφοράς του βορίου σε πετρώματα πραγματοποιήθηκαν “κλασσικά” πειράματα προσρόφησης του υπό μελέτη χημικού στοιχείου στο δουνίτη. Όπως προαναφέρθηκε (Κεφάλαιο 3.2.2, σελ. 40), η επιλογή του συγκεκριμένου πετρώματος, έγινε λόγω του ότι απαντάται σε μεγάλη αφθονία στην Κύπρο και επίσης η αλουμίνα, η μαγνήσια και το (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου αποτελούν τα βασικά μεταλλοξείδια που το συνιστούν. Οι πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων προσρόφησης βορίου στο πέτρωμα αυτό καθώς επίσης και οι φυσικοχημικές παράμετροι που μελετήθηκαν, ήταν οι ίδιες με αυτές των “κλασσικών” προσρόφησης βορίου στα στερεά αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου. Επίσης, πριν από τη χρήση του δουνίτη στα πειράματα προσρόφησης βορίου, το στερεό κονιοποιήθηκε και χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα σωματιδίων μεγέθους 80 mesh, χωρίς οποιαδήποτε περαιτέρω επεξεργασία.

Όλα τα πειράματα προσρόφησης βορίου στο δουνίτη διεξήχθησαν σε υδατικά διαλύματα, κάτω από κανονική ατμόσφαιρα, στους  $22 \pm 3$  °C, σε τρεις διαφορετικές ιοντικές ισχύες ( $I = 0.0$  M,  $I = 0.1$  M και  $I = 1.0$  M  $\text{NaClO}_4$ ), σε δυο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις B(III) (0.55 και 2.2  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ), μάζα προσροφητή ίση με 1 g και pH 8. Η μελέτη επίδρασης του pH στην προσρόφηση βορίου στο εν λόγω πέτρωμα πραγματοποιήθηκε με πειράματα μεταβολής του pH των υδατικών διαλυμάτων στο εύρος τιμών pH 4-12. Οι αρχικές συγκεντρώσεις βορίου ( $[\text{B}(\text{III})]_0$ ), μάζας προσροφητή και θερμοκρασίας που εξετάστηκαν ήταν οι ίδιες με αυτές που αναφέρονται στα πειράματα προσρόφησης του υπό μελέτη χημικού στοιχείου στα μεταλλοξείδια αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου (Κεφάλαιο 4.10.2, σελ. 76, Κεφάλαιο 4.10.3, σελ. 77 και Κεφάλαιο 4.10.4, σελ. 77). Για σκοπούς σύγκρισης, γίνονταν παράλληλες μετρήσεις σε διαλύματα

πανομοιότυπης σύστασης, απουσία προσροφητή (διαλύματα αναφοράς). Τα πειράματα προσρόφησης βορίου στο δουνίτη επαναλήφθηκαν δυο φορές και αφού βρέθηκε ότι υπήρχε επαναληψιμότητα των δεδομένων, λήφθηκε ο μέσος όρος των πειραματικών τιμών.

## 4.12 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΩΝ ΕΙΔΩΝ Β(III)-ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ

### 4.12.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ RAMAN

Η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στο σκεδασμό του φωτός όταν το δείγμα διεγείρεται με μονοχρωματική ακτινοβολία (laser). Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ευρύτατα στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση ανόργανων, οργανικών και βιολογικών συστημάτων. Τα φάσματα Raman που λαμβάνονται στην περίπτωση των ανόργανων συστημάτων παρέχουν πληροφορίες σχετικές με τη σύσταση, δομή και σταθερότητα των συμπλόκων ενώσεων. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι η τεχνική αυτή πλεονεκτεί έναντι της φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR), καθότι τα φάσματα που λαμβάνονται παρουσιάζουν λιγότερες κορυφές σε σχέση με τα φάσματα υπερύθρου και συνεπώς η αλληλεπικάλυψη των κορυφών στα δείγματα είναι λιγότερο πιθανή. Επιπλέον, η παρουσία υγρασίας δεν παρεμποδίζει τη μέτρηση [Skoog, 2002].

Στην παρούσα εργασία, η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται κατά την προσρόφηση βορίου σε αλουμίνα, κάτω από κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες,  $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ ,  $\text{pH } 8$ ,  $m_{\text{adsorbent}} = 1 \text{ g}$ ,  $[\text{B(III)}]_0 = 0.1\text{-}7.0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  και  $T = 22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Τα φάσματα Raman μετρήθηκαν με τη χρήση του alpha300 confocal Raman microscope, WITec, εξοπλισμένου με iCCD κάμερα. Ο φασματογράφος απόδιδε φασματική ανάλυση  $\Delta\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$ , χρησιμοποιώντας μήκος κύματος  $\lambda_{\text{laser}} = 532 \text{ nm}$ . Με τη χρήση ομοεστιακού μικροσκοπίου Raman, η δέσμη laser και ως εκ τούτου η λήψη φασμάτων, εστιαζόταν στην επιφάνεια του υπό μελέτη δείγματος. Τα φάσματα Raman, συλλέγονταν από διάφορα σημεία της επιφάνειας του δείγματος και σε κάθε σημείο η εστίαση διαρκούσε 30 s έτσι ώστε να ληφθεί φάσμα με βέλτιστο λόγο σήματος/θόρυβο (S/N).

Οι μετρήσεις αυτές, διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Potsdam στη Γερμανία.

#### 4.12.2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ (DENSITY FUNCTIONAL THEORY, DFT)

Ο χαρακτηρισμός των προσροφημένων ειδών B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, που σχηματίζονται ως αποτέλεσμα της προσρόφησης βορίου στο εν λόγω στερεό, σε pH 8 και ιοντική ισχύ 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, πραγματοποιήθηκε και με θεωρητικούς υπολογισμούς (DFT). Οι θεωρητικοί υπολογισμοί που έγιναν, αποσκοπούσαν στην επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν από τις μετρήσεις με φασματοσκοπία Raman. Στα πλαίσια διεξαγωγής των θεωρητικών υπολογισμών, χρησιμοποιήθηκε ένα απλό μοντέλο με δύο κέντρα-Al (διμερές του Al(OH)<sub>3</sub>) για να προσομοιώσει την επιφάνεια της άμορφης αλουμίνας. Οι υπολογισμοί διεξήχθησαν στο θεωρητικό επίπεδο B3LYP/6-31G(d) του προγράμματος Gaussian 03 [Gaussian et al., 2004]. Η ανάλυση των δονήσεων του υπό μελέτη συστήματος (με προσέγγιση των αρμονικών ταλαντωτών), έδειξε ότι τα στατικά σημεία είναι ελάχιστα στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας.

Οι μετρήσεις αυτές, διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου.

#### 4.13 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ Cr(VI) ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΟΞΕΙΔΙΑ ΑΛΟΥΜΙΝΑ, ΜΑΓΝΗΣΙΑ ΚΑΙ (ΟΞΥ)ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

##### 4.13.1 ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ pH

Για τη μελέτη επίδρασης του pH στην προσρόφηση Cr(VI) σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO και Fe(O)OH διεξήχθησαν πειράματα μεταβολής του pH σε υδατικά διαλύματα των στερεών. Συγκεκριμένα, παρασκευάζονταν υδατικά διαλύματα συνολικού όγκου 100 ml, συγκέντρωσης Cr(VI) 5.10<sup>-5</sup> M και 0.05 g στερεού προσροφητή. Το pH των διαλυμάτων στα πειράματα προσρόφησης Cr(VI) σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Fe(O)OH, ρυθμιζόταν ξεχωριστά από το 2 έως το 10, με την προσθήκη διαλύματος βάσης (NaOH, Sigma Aldrich) ή οξέος (HClO<sub>4</sub>, Sigma Aldrich) στα δείγματα. Στα πειράματα προσρόφησης Cr(VI) σε MgO, το pH των διαλυμάτων ρυθμιζόταν ξεχωριστά από το 8 έως το 12, με την προσθήκη και πάλι βάσης (NaOH, Sigma Aldrich) ή οξέος (HClO<sub>4</sub>, Sigma Aldrich) στα δείγματα. Στη συνέχεια, τα διαλύματα αναδεύονταν καλά για μια μέρα και αφήνονταν σε ηρεμία για άλλες δυο, για αποκατάσταση της ισορροπίας στο σύστημα προσρόφησης. Ακολούθως, πραγματοποιείτο μέτρηση της συγκέντρωσης Cr(VI) με εφαρμογή της φασματοσκοπίας UV-Vis και χρήση του χρωμοφόρου αντιδραστηρίου DPC, σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε πιο πάνω (Κεφάλαιο 4.9, σελ. 74). Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (22 ± 3 °C). Για σκοπούς σύγκρισης, γίνονταν παράλληλες

μετρήσεις σε διαλύματα πανομοιότυπης σύστασης, απουσία προσροφητή (διαλύματα αναφοράς).

#### 4.13.2 ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ( $[\text{Cr(VI)}]_0$ )

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης χρωμικών ( $[\text{Cr(VI)}]_0$ ) στην προσρόφηση Cr(VI) στα μεταλλοξειδία  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO και Fe(O)OH, εξετάστηκε με πειράματα μεταβολής της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος, σε διαλύματα των υπό μελέτη στερεών. Για την ιοντική ισχύ ( $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ ) που εξετάστηκε, παρασκευάζονταν διαλύματα συνολικού όγκου 100 ml και σταθερή ποσότητα στερεού, ίση με 0.05 g. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου ( $22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ) και συνθήκες pH 8 (στην περίπτωση της  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και του Fe(O)OH) και 10 (στην περίπτωση της MgO). Η προσρόφηση χρωμικών μελετήθηκε για τις ακόλουθες συγκεντρώσεις  $[\text{Cr(VI)}]_0$ :  $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $7 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $7 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  και  $7 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

#### 4.13.3 ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΜΑΖΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ

Για τη μελέτη επίδρασης της μάζας προσροφητή στην προσρόφηση Cr(VI) σε επιφάνεια  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO και Fe(O)OH, παρασκευάζονταν διαλύματα συνολικού όγκου 100 ml για την ιοντική ισχύ ( $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ ) που εξετάστηκε, με σταθερή συγκέντρωση χρωμικών ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ). Το pH των διαλυμάτων ρυθμιζόταν στο 8, για τα πειράματα προσρόφησης σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και Fe(O)OH) και στο 10, για τα πειράματα προσρόφησης στη MgO. Όλα τα πειράματα επίδρασης της μάζας προσροφητή διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου ( $22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Η προσρόφηση μελετήθηκε για τις εξής  $m_{\text{adsorbent}}$ : 0.001 g, 0.003 g, 0.005 g, 0.007 g, 0.009 g, 0.01 g, 0.03 g, 0.05 g, 0.07 g, 0.09 g και 0.1 g.

#### 4.13.4 ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Η μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση Cr(VI) στα μεταλλοξειδία  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO και Fe(O)OH πραγματοποιήθηκε με πειράματα προσρόφησης του μεταλλοϊόντος στις προαναφερθείσες επιφάνειες των στερεών, σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, παρασκευάζονταν διαλύματα ίδιου όγκου (100 ml) για τις τρεις ιοντικές ισχύες (0.0 M, 0.1 M και 1.0 M  $\text{NaClO}_4$ ) που μελετήθηκαν, με συγκεκριμένη ποσότητα στερεού (0.05 g) και συγκέντρωση Cr(VI) ίση με  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . Για τα πειράματα προσρόφησης B(III) στην επιφάνεια  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και Fe(O)OH, το pH των διαλυμάτων ρυθμιζόταν στο 8 και για τα αντίστοιχα πειράματα σε MgO, στο 10.

Ακολούθως, τα διαλύματα για κάθε πείραμα ξεχωριστά τοποθετούνταν σε θερμοστατημένο θάλαμο με ανάδευση, σε καθορισμένη θερμοκρασία για μια μέρα. Στη συνέχεια, παρέμεναν στο θερμοστατημένο θάλαμο για ακόμα δυο μέρες, χωρίς ανάδευση. Οι θερμοκρασίες που εξετάστηκαν ήταν οι 25 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C και 70 °C. Για κάθε θερμοκρασία, παρασκευάζονταν νέα διαλύματα με σκοπό την επικράτηση ίδιων συνθηκών σε όλα τα δείγματα.

#### 4.13.5 ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ

Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Cr(VI) σε  $Al_2O_3$ , MgO και Fe(O)OH εξετάστηκε με πειράματα μεταβολής της παραμέτρου αυτής στα υπό εξέταση διαλύματα. Συγκεκριμένα, τα πειράματα προσρόφησης στα οποία μελετήθηκε η επίδραση του pH και της θερμοκρασίας, έλαβαν χώρα σε τρεις διαφορετικές ιοντικές ισχύες, 0.0 M, 0.1 M και 1.0 M. Τα πειράματα προσρόφησης στα οποία εξετάστηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης χρωμικών ( $[Cr(VI)]_0$ ) και της μάζας προσροφητή, διεξήχθησαν σε ιοντική ισχύ 0.1 M. Η αλλαγή της ιοντικής ισχύος, όπως και στα πειράματα προσρόφησης B(III) στις επιφάνειες των εν λόγω μεταλλοξειδίων, γινόταν έπειτα από προσθήκη κατάλληλης ποσότητας πρότυπου υπερχλωρικού νατρίου ( $NaClO_4$ , Merck) στα υπό μελέτη διαλύματα.

#### 4.1.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΜΟΥ B(III)-Cr(VI) ΚΑΙ Cr(VI)-B(III)

Ο ανταγωνισμός B(III)-Cr(VI) και Cr(VI)-B(III) για τις ενεργές θέσεις δέσμευσης της  $Al_2O_3$ , της MgO και του Fe(O)OH, μελετήθηκε μέσα από πειράματα προσρόφησης σε υδατικά διαλύματα των μεταλλοξειδίων, κάτω από κανονική ατμόσφαιρα, θερμοκρασία  $22 \pm 3$  °C, σε τρεις διαφορετικές ιοντικές ισχύες (0.0 M, 0.1 M και 1.0 M  $NaClO_4$ ) και συνθήκες pH,  $[B(III)]_0$ ,  $[Cr(VI)]_0$  και μάζας προσροφητή τις βέλτιστες, όπως αυτές προσδιορίστηκαν από τα “κλασσικά” πειράματα προσρόφησης βορίου και χρωμικών στα εν λόγω στερεά. Η επιλογή των χρωμικών ως ανταγωνιστικά ιόντα, έγινε λόγω του ότι το Cr(VI) αποτελεί ένα περιβαλλοντικό ρύπο με ξεχωριστό ενδιαφέρον. Επίσης, το Cr(VI) ως ανιοντικό είδος, είναι ένα σχετικά απλό σύστημα του οποίου η σειρά υδρόλυσης δεν είναι πολύπλοκη. Επιπλέον, το γεγονός ότι είναι χρωμοφόρο του επιτρέπει να μελετηθεί από μόνο του ή με τη βοήθεια άλλων χρωστικών.

Τα πειράματα ανταγωνιστικής προσρόφησης πραγματοποιούνταν σε κλειστά δοχεία πολυαιθυλενίου (Batch Type Adsorption Experiments). Στα υπό μελέτη συστήματα ανταγωνιστικής προσρόφησης, χρησιμοποιήθηκε πρότυπο διάλυμα βορίου

( $1000 \pm 4 \text{ mg.l}^{-1}$ ) και άλας χρωμικού καλίου ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , BDH). Το pH των διαλυμάτων ρυθμιζόταν ξεχωριστά με την προσθήκη διαλύματος οξέος ( $\text{HClO}_4$ , Sigma Aldrich) ή βάσης ( $\text{NaOH}$ , Sigma Aldrich) στα δείγματα. Τα στερεά υποστρώματα προσρόφησης,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.9%, 150 mesh, Aldrich Co),  $\text{MgO}$  (99.5%, -125 mesh, Aldrich Co) και  $\text{Fe(O)OH}$  (99.9%, 50-80 mesh, Aldrich Co), χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία και καθαρισμό.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια με αυτήν των “κλασικών” πειραμάτων προσρόφησης, με τη μόνη διαφορά ότι μετά το πέρας της αποκατάστασης της ισορροπίας, στο κάθε ένα από τα κορεσμένα με B(III) ή Cr(VI) συστήματα προσρόφησης, εξαιρουμένου του συστήματος αναφοράς, προστίθετο καθορισμένη ποσότητα διαλύματος βορίου ή χρωμικών γνωστής συγκέντρωσης, ανάλογα με το ποιο από τα δυο χημικά στοιχεία είχε το ρόλο του ανταγωνιστικού είδους. Για διασφάλιση της αποκατάστασης ισορροπίας, το σύστημα υγρού-στερεού παρέμενε κλειστό για τρεις μέρες, αναδεύονταν συνεχώς για μια μέρα και αφηνόταν σε ηρεμία για άλλες δυο μέρες. Στη συνέχεια, γινόταν διήθηση των διαλυμάτων με ειδικά φίλτρα ( $0.22 \mu\text{m}$  Millex, τύπου GV). Ο προσδιορισμός της ελεύθερης συγκέντρωσης B(III) και Cr(VI) στα υπό μελέτη συστήματα ανταγωνιστικής προσρόφησης γινόταν παράλληλα, με φασματοσκοπία UV-Vis και χρήση των χρωμοφόρων αντιδραστηρίων αζομεθίνη-H και DPC, αντίστοιχα. Τα πειράματα ανταγωνισμού, όπως και τα “κλασικά” πειράματα προσρόφησης, επαναλήφθηκαν δυο φορές και αφού βρέθηκε ότι υπήρχε επαναληψιμότητα των δεδομένων, λήφθηκε ο μέσος όρος των πειραματικών τιμών.

#### **4.14.1 ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ B(III)-Cr(VI) ΣΕ ΑΛΟΥΜΙΝΑ, ΜΑΓΝΗΣΙΑ ΚΑΙ (ΟΞΥ)ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ**

Για τη μελέτη της ανταγωνιστικής προσρόφησης B(III)-Cr(VI) στα μεταλλοξείδια  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  και  $\text{Fe(O)OH}$ , πραγματοποιήθηκαν πειράματα στα οποία τα χρωμικά είχαν το ρόλο του ανταγωνιστικού ιόντος. Συγκεκριμένα, παρασκευάζονταν υδατικά διαλύματα συνολικού όγκου 100 ml και μάζας προσροφητή 1 g. Η αρχική συγκέντρωση βορίου στα πειράματα με προσροφητές τα μεταλλοξείδια  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{MgO}$  ήταν ίση με  $2.2 \text{ mg.l}^{-1}$ . Στα αντίστοιχα πειράματα με  $\text{Fe(O)OH}$ , η αρχική συγκέντρωση βορίου ήταν ίση με  $0.55 \text{ mg.l}^{-1}$ . Το pH των διαλυμάτων ρυθμιζόταν στο 8, για τα συστήματα προσρόφησης B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  και B(III)- $\text{Fe(O)OH}$  και στο 10 για το σύστημα B(III)- $\text{MgO}$ . Μετά την αποκατάσταση ισορροπίας (τρεις μέρες) στο σύστημα προσροφητή-προσροφούμενου

είδους, λάμβανε χώρα διήθηση των διαλυμάτων, με ειδικά φίλτρα (0.22  $\mu\text{m}$  Millex, τύπου GV). Ο προσδιορισμός της ελεύθερης συγκέντρωσης B(III) στα διαλύματα γινόταν φωτομετρικά, με χρήση του αντιδραστηρίου αζομεθίνη-H. Στη συνέχεια, στο κάθε ένα από τα κορεσμένα με B(III) συστήματα προσρόφησης, εξαιρουμένου του συστήματος “αναφοράς”, προστίθετο καθορισμένη ποσότητα διαλύματος Cr(VI) (1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 και 11 ml), συγκέντρωσης ίσης με  $220 \text{ mg.l}^{-1}$ , για τα συστήματα B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και B(III)-MgO και  $55 \text{ mg.l}^{-1}$  για το σύστημα B(III)-Fe(O)OH. Μετά το πέρας της αποκατάστασης ισορροπίας (τρεις μέρες) στο σύστημα στερεού-υγρού, ακολουθούσε διήθηση των υπό μελέτη διαλυμάτων, με ειδικά φίλτρα (0.22  $\mu\text{m}$  Millex, τύπου GV). Τέλος, λάμβανε χώρα ταυτόχρονος προσδιορισμός της ελεύθερης συγκέντρωσης B(III) και Cr(VI) με UV-Vis, όπως ακριβώς και στα “κλασσικά” πειράματα προσρόφησης.

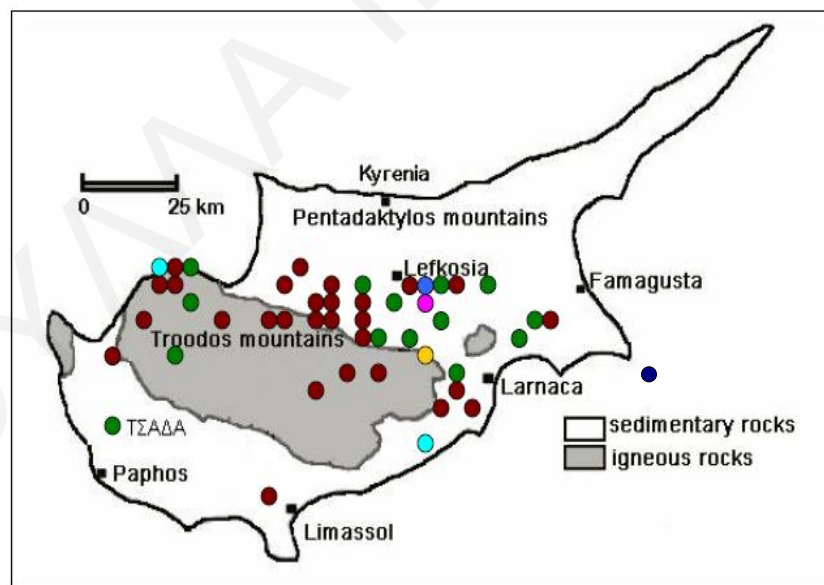
#### **4.14.2 ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ Cr(VI)-B(III) ΣΕ ΑΛΟΥΜΙΝΑ, ΜΑΓΝΗΣΙΑ ΚΑΙ (ΟΞΥ)ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ**

Στα πλαίσια της μελέτης του ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις ενεργές θέσεις δέσμευσης των στερεών Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO και Fe(O)OH, πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης, στα οποία το B(III) είχε το ρόλο του ανταγωνιστικού ιόντος. Συγκεκριμένα, παρασκευάζονταν υδατικά διαλύματα συνολικού όγκου 100 ml, αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) ίσης με  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  και μάζας προσροφητή 0.05g. Το pH των διαλυμάτων ρυθμιζόταν στο 8, για τα συστήματα προσρόφησης Cr(VI)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Cr(VI)-Fe(O)OH και στο 10, για το σύστημα Cr(VI)-MgO. Μετά τη διασφάλιση της αποκατάστασης ισορροπίας (τρεις μέρες) στο σύστημα προσροφητή-προσροφούμενου είδους, γινόταν διήθηση των διαλυμάτων με ειδικά φίλτρα (0.22  $\mu\text{m}$  Millex, τύπου GV). Ο προσδιορισμός της ελεύθερης συγκέντρωσης Cr(VI) γινόταν με φασματοσκοπία UV-Vis και χρήση του αντιδραστηρίου DPC. Ακολούθως, στα υπό μελέτη διαλύματα, με εξαίρεση το σύστημα “αναφοράς”, προστίθετο καθορισμένη ποσότητα (1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 και 11 ml) διαλύματος B(III), αρχικής συγκέντρωσης  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ . Της αποκατάστασης ισορροπίας (τρεις μέρες) στο σύστημα στερεού-υγρού, ακολουθούσε και πάλι διήθηση των υπό μελέτη διαλυμάτων, με ειδικά φίλτρα (0.22  $\mu\text{m}$  Millex, τύπου GV). Τέλος, λάμβανε χώρα ταυτόχρονος φωτομετρικός προσδιορισμός της ελεύθερης συγκέντρωσης Cr(VI) και B(III) με UV-Vis, όπως ακριβώς στα “κλασσικά” πειράματα προσρόφησης.



#### 4.15 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ pH, ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ B(III) ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Μετά το πέρας της διεξαγωγής των πειραμάτων ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) στα στερεά αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, έλαβε χώρα η συλλογή δειγμάτων νερού από διάφορες περιοχές της Κύπρου και της Βορείου Ελλάδας. Βασικός στόχος της συλλογής αυτής ήταν ο προσδιορισμός των επιπέδων συγκέντρωσης B(III) σε φυσικά υδατικά δείγματα. Για τον σκοπόν αυτόν, λήφθηκαν δείγματα νερού από υπόγεια (γεωτρήσεις) και επιφανειακά (βρύσες, ποτάμια, λίμνες, θάλασσες και όξινες απορροές μεταλλείων) υδατικά συστήματα του νησιού μας. Υδατικά δείγματα λήφθηκαν επίσης και από διαφορετικά βάθη της θαλάσσιας περιοχής του Κάβο Γκρέκο. Στο Σχήμα 4.9 φαίνεται η χαρτογράφηση των περιοχών της Κύπρου από τις οποίες λήφθηκαν τα διαφορετικά είδη δειγμάτων νερού. Όσον αφορά τη δειγματοληψία στην Ελλάδα, αυτή περιορίστηκε στη συλλογή νερού από γεωτρήσεις των περιοχών Αγίου Ιωάννη, Λουτρά (Θέρμη), Απολλώνια, Λαγκάδα, Ποζάτ-Αριδαία καθώς και διαφόρων τμημάτων της Πτολεμαΐδας. Στους Πίνακες 9.4 και 9.5 του Παραρτήματος (Κεφάλαιο 9.3.4, σελ. 207), φαίνονται οι περιοχές της Κύπρου από τις οποίες λήφθηκαν τα δείγματα νερού.



Σχήμα 4.9: Χαρτογράφηση των περιοχών της Κύπρου από τις οποίες λήφθηκαν τα δείγματα νερού

(● Βρύσες ● Γεωτρήσεις ● Ποτάμια ● Λίμνες ● Θάλασσες ● Βάθη θαλασσών ● Όξινες απορροές)

Ακολούθως, έγιναν μετρήσεις pH (πεχάμετρο, Hanna Instruments, HI 8314, membrane pHmeter) και αγωγιμότητας (αγωγιμόμετρο, Lutron CD-4303), σε κάθε υδατικό δείγμα ξεχωριστά. Οι μετρήσεις pH αποσκοπούσαν στον προσδιορισμό της αλκαλικότητας ή οξύτητας των δειγμάτων. Οι μετρήσεις αγωγιμότητας αποσκοπούσαν στον προσδιορισμό της αλατότητας των δειγμάτων. Στα θαλάσσια υδατικά δείγματα, λόγω της αυξημένης αλατότητας που παρουσιάζουν, προηγήθηκε αραίωση (1:100), ώστε η τιμή της αγωγιμότητας να φθάνει σε επίπεδα που να είναι μετρήσιμα. Στη συνέχεια, έλαβε χώρα φωτομετρικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης B(III) στα υπό εξέταση δείγματα, με φασματοσκοπία UV-Vis και χρήση του χρωμοφόρου αντιδραστηρίου αζομεθίνη-Η. Πριν το φωτομετρικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης B(III) στα υπό μελέτη δείγματα νερού, έγινε διήθηση τους, με ειδικά φίλτρα (0.22 μm Millex, τύπου GV). Όλες οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν δυο φορές και αφού βρέθηκε ότι υπήρχε επαναληψιμότητα των δεδομένων, λήφθηκε ο μέσος όρος των πειραματικών τιμών.

#### **4.16 ΕΠΟΧΙΑΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ pH, ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ B(III) ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ**

Στα πλαίσια της διεξαγωγής εποχιακών μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης B(III) σε υδατικά δείγματα, έλαβε χώρα η συλλογή υπόγειων και θαλάσσιων νερών από συγκεκριμένες περιοχές της Κύπρου. Οι περιοχές που επιλέγηκαν για το σκοπό αυτόν ήταν η Ξυλοτύμβου, η Αθηαίνου, η Λακατάμεια, ο Κύκκος και ο Πύργος Τηλλυρίας. Οι μετρήσεις αυτές είχαν ως στόχο τη μελέτη των προαναφερθέντων παραμέτρων με τη μεταβολή της θερμοκρασίας καθώς και την εξαγωγή συμπερασμάτων αναφορικά με την εποχιακή συγκέντρωση βορίου στα υπόγεια νερά της Κύπρου. Συγκεκριμένα, για τη χρονική περίοδο Ιούλιος 2010 - Μάρτιος 2011, πραγματοποιείτο εποχιακή δειγματοληψία νερού από καθορισμένες γεωτρήσεις των περιοχών Ξυλοτύμβου, Αθηαίνου, Λακατάμειας και Κύκκου καθώς επίσης και θαλάσσιου νερού από τον Πύργο Τηλλυρίας. Ακολούθως, στα υπό μελέτη υδατικά δείγματα πραγματοποιούνται μετρήσεις pH (πεχάμετρο, Hanna Instruments, HI 8314, membrane pHmeter), αγωγιμότητας (αγωγιμόμετρο, Lutron CD-4303) και συγκέντρωσης B(III). Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης B(III) γινόταν με φασματοσκοπία UV-Vis, με τη βοήθεια του αντιδραστηρίου αζομεθίνη-Η. Επίσης, όλες οι μετρήσεις pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης βορίου, επαναλήφθηκαν δυο φορές και αφού βρέθηκε ότι υπήρχε επαναληψιμότητα των δεδομένων, λήφθηκε ο μέσος όρος των πειραματικών τιμών.

#### **4.17 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ Β(III) ΣΤΑ ΣΤΕΡΕΑ ΑΛΟΥΜΙΝΑ, ΜΑΓΝΗΣΙΑ, (ΟΞΥ)ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΔΟΥΝΙΤΗ ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ**

Η παρούσα μελέτη ολοκληρώθηκε με πειράματα προσρόφησης Β(III) στα μεταλλοξειδία  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  και  $Fe(O)OH$  καθώς και στο πέτρωμα δουνίτης, σε φυσικά υδατικά δείγματα. Στόχος των πειραμάτων αυτών, ήταν ο έλεγχος της αποτελεσματικότητας των στερεών που χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητές στην εργασία αυτήν, για την αφαίρεση βορίου από φυσικά υδατικά συστήματα και βιομηχανικά λύματα, επιβαρυνόμενα με το υπό μελέτη χημικό στοιχείο. Για το σκοπό αυτόν, επιλέχθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν πέντε υπόγεια υδατικά δείγματα των οποίων η συγκέντρωση βορίου ήταν σε υψηλότερα επίπεδα σε σχέση με τα υπόλοιπα που εξετάστηκαν (Πίνακας 9.42, Κεφάλαιο 9.4.9, σελ. 240). Τα υπόγεια δείγματα νερού που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια αυτών των πειραμάτων ήταν από γεωτρήσεις της Ξυλοτύμβου, Αθηαίνου, Λακατάμειας, Στροβόλου και Αγλαντζιάς. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και οι πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής των συγκεκριμένων πειραμάτων ήταν οι ίδιες με αυτές που προαναφέρθηκαν για τα “κλασικά” πειράματα προσρόφησης Β(III) στα υπό εξέταση μεταλλοξειδία (Κεφάλαιο 4.10, σελ. 76) και στο δουνίτη (Κεφάλαιο 4.11, σελ. 78). Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης βορίου έγινε με φασματοσκοπία UV-Vis και χρήση του αντιδραστηρίου αζομεθίνη-Η. Τα πειράματα προσρόφησης επαναλήφθηκαν δυο φορές και αφού βρέθηκε ότι υπήρχε επαναληψιμότητα των δεδομένων, λήφθηκε ο μέσος όρος των πειραματικών τιμών.

## 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στα κεφάλαια που ακολουθούν παρουσιάζονται και συζητούνται τα δεδομένα των πειραματικών μετρήσεων που έγιναν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Τα κεφάλαια αυτά διακρίνονται ανάλογα με τον τύπο των πειραμάτων που διεξήχθησαν και είναι τα ακόλουθα:

### 5.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός πετρώματος δουνίτη

### 5.2 Προσρόφηση B(III) στα μεταλλοξείδια $Al_2O_3$ , MgO και $Fe(O)OH$

- 📌 Επίδραση pH και ιοντικής ισχύος
- 📌 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης βορίου  $[B(III)]_0$
- 📌 Επίδραση μάζας προσροφητή
- 📌 Επίδραση θερμοκρασίας

### 5.3 Προσρόφηση B(III) στο πέτρωμα δουνίτης

- 📌 Επίδραση pH και ιοντικής ισχύος
- 📌 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης βορίου  $[B(III)]_0$
- 📌 Επίδραση μάζας προσροφητή
- 📌 Επίδραση θερμοκρασίας

### 5.4 Σταθερές σχηματισμού επιφανειακών συμπλόκων B(III)

### 5.5 Μελέτη και χαρακτηρισμός προσροφημένων ειδών B(III) σε $Al_2O_3$

- 📌 Μετρήσεις Raman
- 📌 Θεωρητικοί Υπολογισμοί (DFT)

### 5.6 Προσρόφηση Cr(VI) στα μεταλλοξείδια $Al_2O_3$ , MgO και $Fe(O)OH$

- 📌 Επίδραση pH και ιοντικής ισχύος
- 📌 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης χρωμικών  $[Cr(VI)]_0$
- 📌 Επίδραση μάζας προσροφητή
- 📌 Επίδραση θερμοκρασίας

### 5.7 Ανταγωνιστική προσρόφηση B(III) - Cr(VI) σε $Al_2O_3$ , MgO και $Fe(O)OH$

### 5.8 Ανταγωνιστική προσρόφηση Cr(VI) - B(III) σε $Al_2O_3$ , MgO και $Fe(O)OH$

### 5.9 Μετρήσεις pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης B(III), σε φυσικά υδατικά δείγματα

### 5.10 Εποχιακές μετρήσεις pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης B(III), σε φυσικά υδατικά δείγματα

### 5.11 Προσρόφηση B(III) στις επιφάνειες $Al_2O_3$ , MgO, $Fe(O)OH$ και δουνίτη, σε φυσικά υδατικά δείγματα

## 5.1 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΕΤΡΩΜΑΤΟΣ ΔΟΥΝΙΤΗ

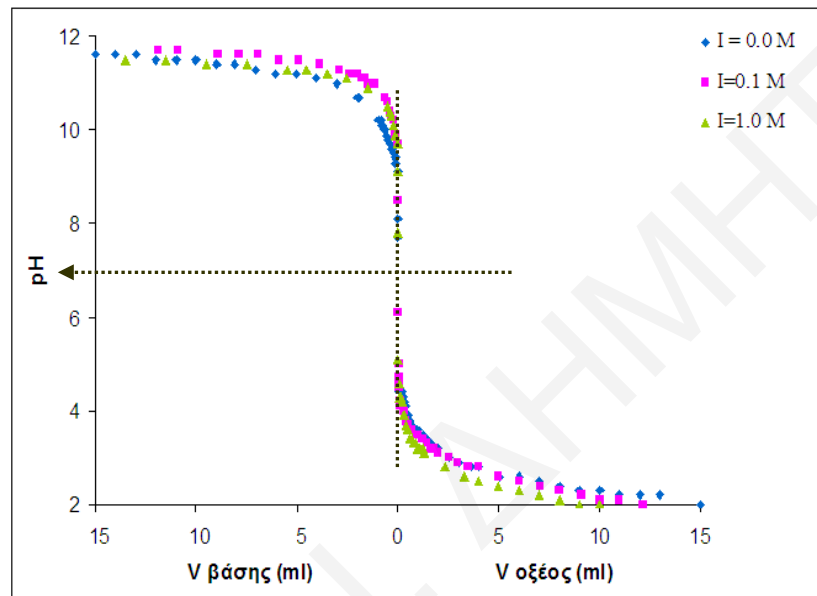
Με απώτερο σκοπό τον εκτενή χαρακτηρισμό του πετρώματος δουνίτη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ως υπόστρωμα προσρόφησης του B(III), εφαρμόστηκαν διάφορες χημικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν οξεοβασικές τιτλοδοτήσεις για τον προσδιορισμό του σημείου μηδενικού φορτίου (pzc) του στερεού, σε τρεις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος. Οξεοβασικές τιτλομετρήσεις διεξήχθησαν επίσης και για τον προσδιορισμό του αριθμού των διαθέσιμων ενεργών κέντρων του στερεού για προσρόφηση B(III). Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις BET με ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας και των πόρων του στερεού. Η ταυτοποίηση των λειτουργικών ομάδων που διαθέτει το πέτρωμα και οι οποίες εμπλέκονται στην προσρόφηση του B(III) έγινε φασματοσκοπικά, με χρήση της φασματοσκοπίας υπερύθρου, με παρασκευή δισκίου KBr. Ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών και άμορφων φάσεων του πετρώματος καθώς επίσης και ο υπολογισμός του μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών του πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων-X (XRD). Η ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του στερεού έγινε με τη χρήση της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X (XRF). Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός του δουνίτη ολοκληρώθηκε με τη λήψη μικροφωτογραφιών του πετρώματος, με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και μικροανάλυσης ακτίνων-X (SEM-EDX), για τον προσδιορισμό της μορφολογίας και της χημικής του σύστασης.

Στη συνέχεια των υποκεφαλαίων, παρουσιάζονται και συζητούνται τα πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν στα πλαίσια του χαρακτηρισμού του πετρώματος δουνίτη με χημικές μεθόδους.

### 5.1.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΗΜΕΙΟΥ ΜΗΛΕΝΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΜΕ ΟΞΕΟΒΑΣΙΚΗ ΤΙΤΛΟΜΕΤΡΗΣΗ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς του δουνίτη σε όξινο και βασικό περιβάλλον, έχουν πραγματοποιηθεί οξεοβασικές τιτλομετρήσεις. Οι καμπύλες τιτλοδότησης του εν λόγω πετρώματος, σε τρεις διαφορετικές ιοντικές ισχύες (0.0 M, 0.1 M και 1 M NaClO<sub>4</sub>), φαίνονται στο Σχήμα 5.1.

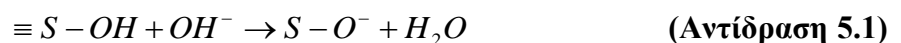
Από το Σχήμα 5.1 είναι εμφανές ότι το σημείο μηδενικού φορτίου (pzc) του στερεού, που αντιστοιχεί στο σημείο τομής των τριών καμπύλων τιτλοδότησης εντοπίζεται στην περιοχή του ουδέτερου pH, γύρω στο 7.0. Το pzc του υπό μελέτη πετρώματος είναι παραπλήσιο με το αντίστοιχο pzc άλλων μεταλλοξειδίων και συγκεκριμένα της αλουμίνιας (7.5) [Zhijun et al., 2004] και του οξειδίου του τιτανίου (6.5-7) [Bhutani et al., 1992; Olsson et al., 2003; Tel et al., 2004; Vandeborre et al., 2007].



**Σχήμα 5.1:** Καμπύλες τιτλοδότησης αιωρήματος δουνίτη σε υδατικό διάλυμα και τρεις διαφορετικές ιοντικές ισχύες (0.0 M, 0.1 M και 1.0 M NaClO<sub>4</sub>)

### 5.1.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΡΙΘΜΟΥ ΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΟΜΑΔΩΝ ΜΕ ΟΞΕΟΒΑΣΙΚΗ ΤΙΤΛΟΜΕΤΡΗΣΗ

Στο αιώρημα του υπό μελέτη στερεού προστίθεται περίσσεια ισχυρής βάσης (NaOH) που αντιδρά με τα ενεργά κέντρα, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Το υπόλοιπο της βάσης, τιτλομετρείται με όξινη τιτλοδότηση και από τον αριθμό των OH<sup>-</sup> που καταναλώνεται, προσδιορίζεται έμμεσα ο αριθμός των όξινων ενεργών κέντρων του στερεού. Ο αριθμός των ενεργών κέντρων δουνίτη που υπολογίστηκε από την όξινη τιτλοδότηση του εν λόγω στερεού, βρέθηκε να ισούται με 0.0264 mmol/g δουνίτη.

Αντίστοιχη είναι και η διαδικασία που ακολουθήθηκε με την προσθήκη ισχυρού οξέος (HCl). Σε αυτήν την περίπτωση λαμβάνει χώρα η πιο κάτω αντίδραση:



Ο αριθμός των ενεργών κέντρων δουνίτη που υπολογίστηκε από τη βασική τιτλοδότηση του υπό μελέτη στερεού, βρέθηκε να ισούται με 0.41 mmoles/g δουνίτη.

Μεταξύ των τιμών ενεργών κέντρων του δουνίτη που προσδιορίστηκαν με όξινη και βασική τιτλομέτρηση είναι φανερό ότι υπάρχει σημαντική διαφορά. Η σχετικά μεγάλη τιμή των βασικών ενεργών κέντρων του δουνίτη που προσδιορίστηκε με όξινη τιτλοδότηση πιθανόν να οφείλεται στη μερική διαλυτοποίηση των αλκαλικών οξειδίων (μαγνησίου και σιδήρου) που υπάρχουν στο μικό πέτρωμα. Επίσης, λόγω της σχετικά μεγάλης διαφοράς που υπάρχει μεταξύ των δυο τιμών ενεργών κέντρων του δουνίτη, η τεχνική της οξεοβασικής τιτλομέτρησης δεν μπορεί να θεωρηθεί αξιόπιστο μέτρο για τον προσδιορισμό του αριθμού των διαθέσιμων ενεργών κέντρων του στερεού για προσρόφηση βορίου (B(III)).

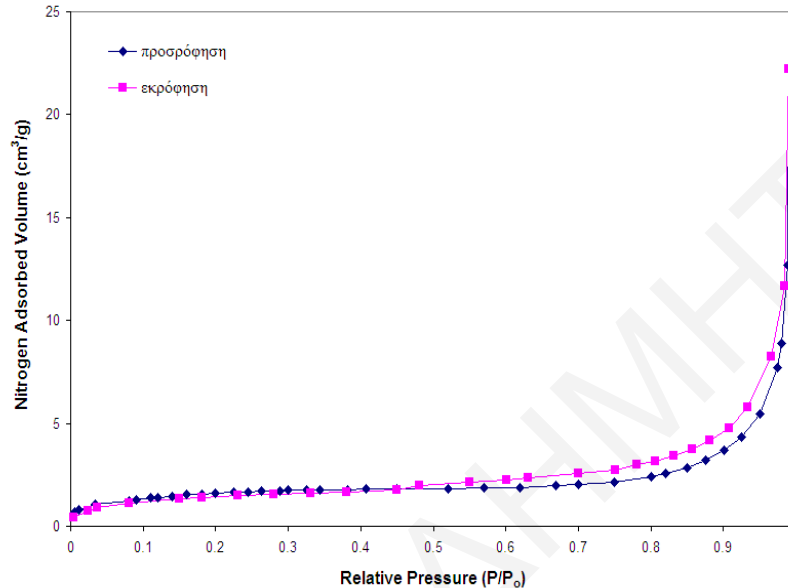
### 5.1.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ( $S_{\text{BET}}$ ), ΟΓΚΟΥ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΜΕΣΗΣ ΔΙΑΜΕΤΡΟΥ ΠΟΡΩΝ

Γνωρίζοντας το βάρος του υπό μελέτη στερεού (περίπου 0.5 g), τον όγκο του αερίου ( $N_2$ ) που προσροφήθηκε και την πίεση ισορροπίας, η επιφάνεια πετρώματος δουνίτη μπορεί να υπολογισθεί από τη γραμμική μορφή της εξίσωσης BET, που φαίνεται πιο κάτω [Theocharis, 1993]:

$$\frac{(P/P_o)}{V[1-(P/P_o)]} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m}(P/P_o) \quad (\text{Εξίσωση 5.1})$$

Η σταθερά C και η τιμή  $V_m$  μπορούν να εξαχθούν από τη κλίση και την αποτέμνουσα του γραφήματος  $\frac{(P/P_o)}{V[1-(P/P_o)]} = f(P/P_o)$  με τη βοήθεια του αυτοματοποιημένου συστήματος που είναι ενσωματωμένο στο όργανο της προσρόφησης. Από την τιμή του  $V_m$  μπορεί να

υπολογιστεί το εμβαδόν της επιφάνειας BET, θεωρώντας ότι τα μόρια του αζώτου βρίσκονται σε συμπαγή συσσώρευση πάνω στην επιφάνεια και ότι το καθένα καλύπτει επιφάνεια ίση με  $0.162 \text{ nm}^2$ . Ένα χαρακτηριστικό φάσμα ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης BET του δουνίτη φαίνεται στο Σχήμα 5.2.



**Σχήμα 5.2:** Φάσμα ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης BET δουνίτη

Η επιφάνεια BET του δουνίτη βρέθηκε να ισούται με  $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , υποδεικνύοντας ότι το υπό μελέτη πέτρωμα έχει πολύ μικρή επιφάνεια και ουσιαστικά δεν είναι πορώδες. Η τιμή αυτή, σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, είναι πολύ κοντά με την αντίστοιχη τιμή του πηλώδους ορυκτού μοσχοβίτη ( $5.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) και αρκετά μεγαλύτερη από του γρανίτη ( $0.21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), του βασάλτη ( $0.58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), του καλσίτη ( $1.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) και του χλωρίτη ( $2.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) [Ticknor & Saluga, 1990]. Ο όγκος και η μέση διάμετρος πόρου του δουνίτη, βρέθηκαν να ισούνται με  $0.01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  και  $8.4 \text{ nm}$ , αντίστοιχα. Αξίζει να αναφερθεί ότι η ισόθερμος προσρόφησης του δουνίτη είναι τύπου II με βρόγχο υστέρησης τύπου H4.

#### 5.1.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΟΣ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

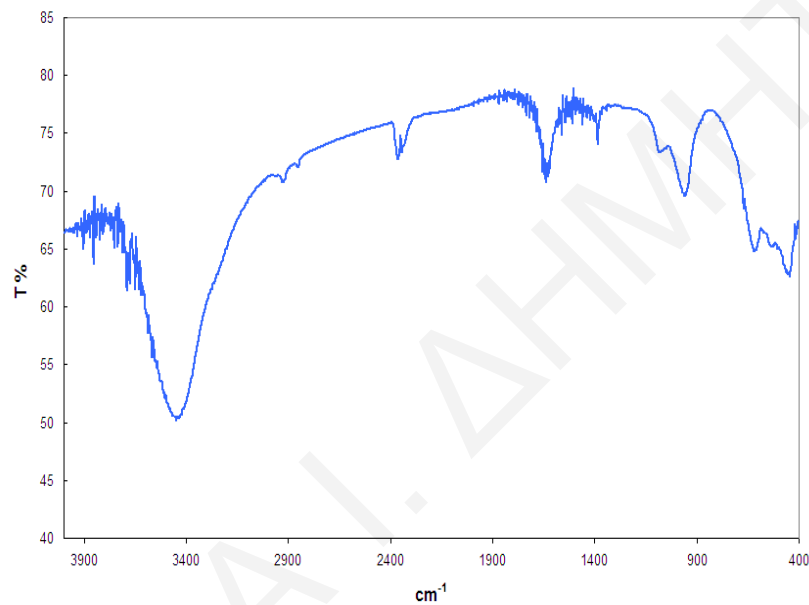
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του πετρώματος δουνίτη που χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητής στην εργασία αυτήν, πραγματοποιήθηκε με υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR), περίθλασης ακτίνων-X (XRD) και φθορισμού ακτίνων-X (XRF). Ο μικροσκοπικός χαρακτηρισμός του υπό



μελέτη πετρώματος, διεξήχθη με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και μικροανάλυση ακτίνων-X (SEM-EDX).

#### 5.1.4.1 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ FOURIER (FTIR)

Η ταυτοποίηση των λειτουργικών ομάδων του δουνίτη που ενδέχεται να εμπλέκονται στην προσρόφηση βορίου έγινε με χρήση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier. Ένα χαρακτηριστικό υπέρυθρο φάσμα δουνίτη φαίνεται στο Σχήμα 5.3.

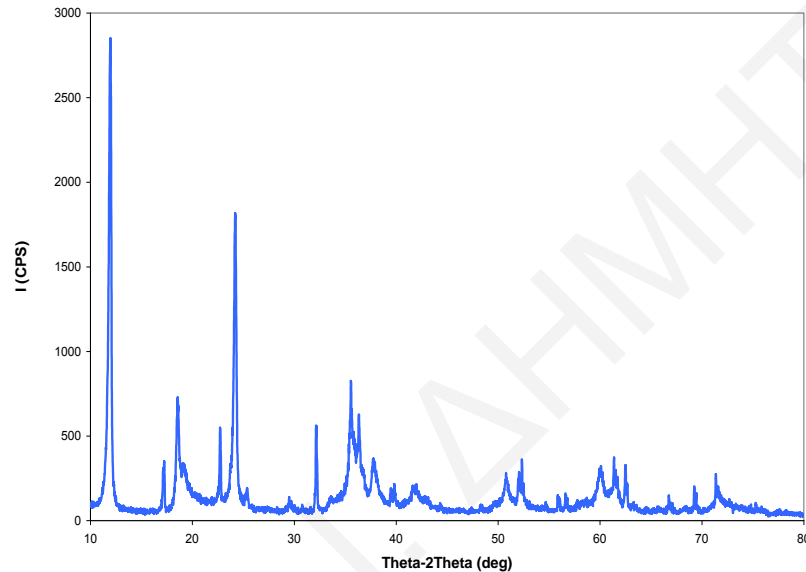


Σχήμα 5.3: Φάσμα FTIR δουνίτη

Στο φάσμα διακρίνεται μια ευρεία κορυφή στα  $3450\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης των υδροξυλίων (-OH) που υπάρχουν στην επιφάνεια του στερεού. Οι δύο κορυφές στην περιοχή των  $2360$  και  $2330\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στο ελεύθερο  $\text{CO}_2$  που υπάρχει στην ατμόσφαιρα και συγκεκριμένα στο συντονισμό που παρουσιάζει το μόριο αυτό. Η κορυφή που διακρίνεται στα  $1632\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στην κάμψη του δεσμού H-O-H του μορίου του  $\text{H}_2\text{O}$ . Τέλος, οι κορυφές που παρατηρούνται κάτω από τους  $1000\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν σε δονήσεις M-O του πλέγματος [Pappas et al., 2008].

#### 5.1.4.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (XRD)

Η φασματοσκοπία XRD χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των άμορφων και κρυσταλλικών φάσεων του πετρώματος δουνίτη καθώς και για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του. Στο Σχήμα 5.4 φαίνεται ένα χαρακτηριστικό περιθλασόγραμμα XRD δουνίτη το οποίο λήφθηκε στην περιοχή  $2\theta$  10-80°.



Σχήμα 5.4: Φάσμα XRD δουνίτη

Οι κορυφές που εμφανίζονται στο διάγραμμα XRD του Σχήματος 5.4, είναι χαρακτηριστικές διαφόρων οξειδίων όπως της σίλικας ( $\text{SiO}_2$ ), της αλουμίνας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), της μαγνήσιας ( $\text{MgO}$ ) και του οξειδίου του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) που περιέχονται στο στερεό, επιβεβαιώνοντας ότι ο δουνίτης είναι μίγμα οξειδίων. Οι κορυφές που εμφανίζονται σε  $2\theta = 24, 32, 38$  και  $42$  (deg), πιθανόν να ανήκουν στη  $\text{SiO}_2$  [Tsilika & Komninou, 2007], στο  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [Baldi et al., 1998], στην  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Akande et al., 2005] και στο  $\text{MgO}$  [Hon et al., 2008], αντίστοιχα. Επίσης, είναι φανερό ότι κάποιες κορυφές του φάσματος είναι οξείες και κάποιες άλλες ευρείες. Αυτό οφείλεται στο διαφορετικό βαθμό κρυσταλλικότητας των διαφόρων φάσεων των οξειδίων που συνιστούν το στερεό.

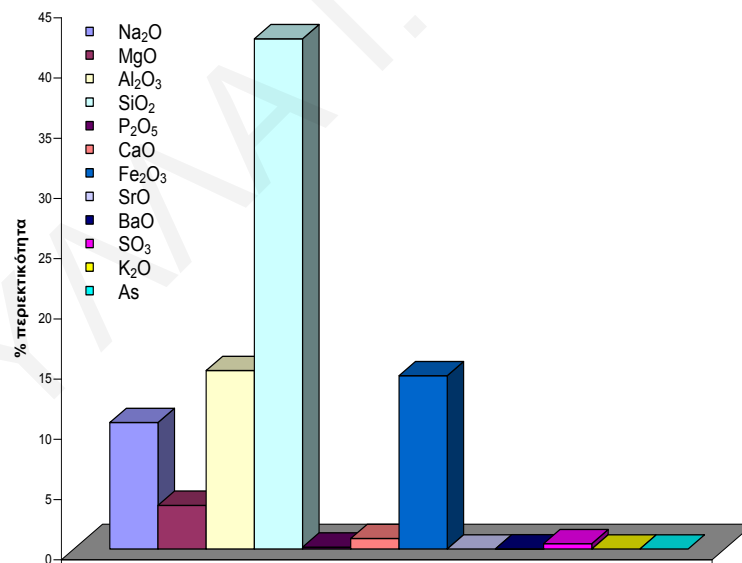
Από το γράφημα XRD του δουνίτη υπολογίστηκε επίσης το μέσο μέγεθος των κρυσταλλίτων  $\left(\bar{d}\right)_{hkl}$  του χρησιμοποιώντας την κορυφή με τη μεγαλύτερη ένταση ( $2\theta = 12 \text{ deg}$ ), σύμφωνα με την εξίσωση Scherrer:

$$\bar{d}_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Εξίσωση 5.2})$$

Με αντικατάσταση των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Scherrer βρέθηκε ότι το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του δουνίτη ισούται με 27 nm.

#### 5.1.4.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (XRF)

Με την εφαρμογή της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X έγινε ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της σύστασης του πετρώματος δουνίτη. Στο ραβδόγραμμα του Σχήματος 5.5, δίνεται η περιεκτικότητα των διαφόρων οξειδίων από τα οποία συνίσταται το στερεό.

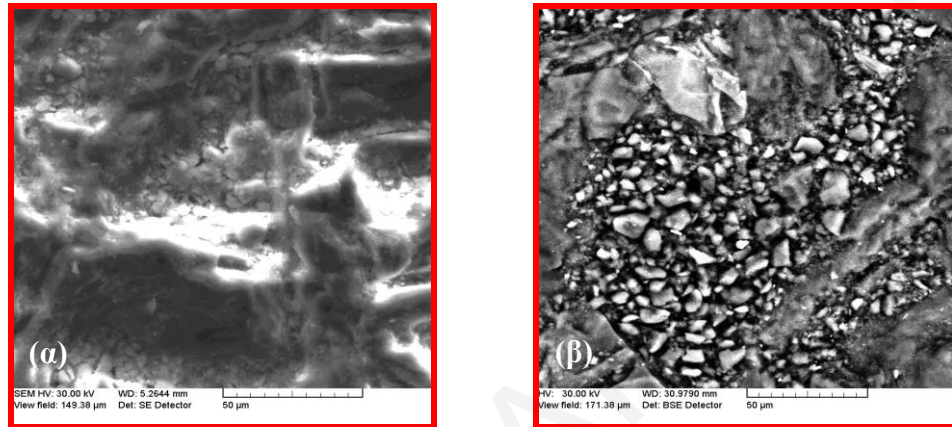


Σχήμα 5.5: Στοιχειακή ανάλυση XRF δουνίτη

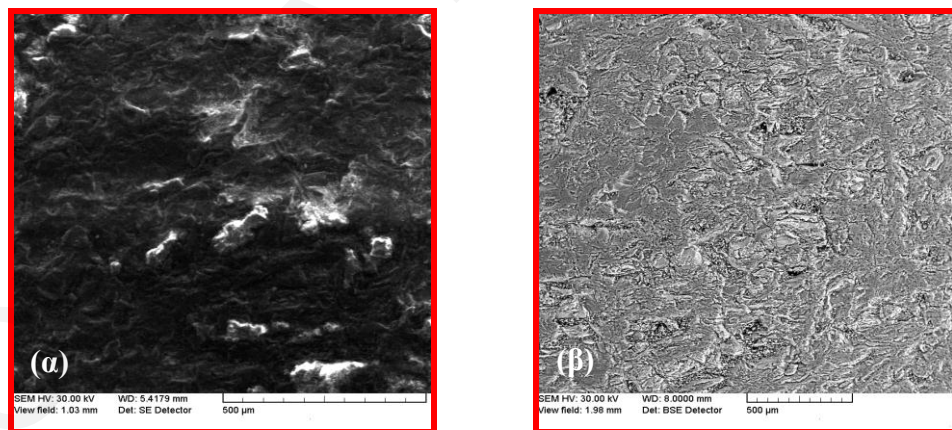
Όπως και στην περίπτωση του φασματοσκοπικού χαρακτηρισμού με XRD, έτσι και εδώ, επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι ο δουνίτης είναι μίγμα διαφόρων οξειδίων. Τα βασικά οξείδια του δουνίτη, που χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητής του B(III) στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, είναι η SiO<sub>2</sub> (42.4%), η Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14.8%), το Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14.4%) και σε μικρότερη περιεκτικότητα το Na<sub>2</sub>O (10.5%) και το MgO (3.6%).

#### 5.1.4.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ - ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (SEM - EDX)

Για τη μελέτη της μορφολογίας και της χημικής σύστασης του δουνίτη, λήφθηκαν φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Στα Σχήματα 5.6 και 5.7, παρουσιάζονται μικροφωτογραφίες SEM που λήφθηκαν σε δείγμα σκόνης δουνίτη, με ανιχνευτή δευτερογενών (SE) και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE).



**Σχήμα 5.6:** Μικροφωτογραφίες SEM δείγματος πετρώματος δουνίτη με ανιχνευτή (α) SE και (β) BSE, με μεγέθυνση 50  $\mu\text{m}$

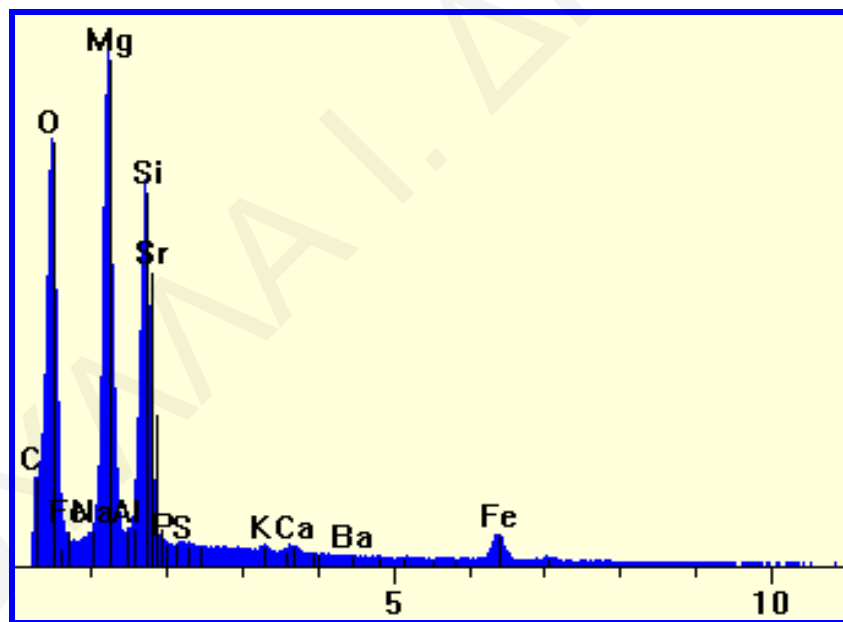


**Σχήμα 5.7:** Μικροφωτογραφίες SEM δείγματος πετρώματος δουνίτη με ανιχνευτή (α) SE και (β) BSE, με μεγέθυνση 500  $\mu\text{m}$

Από την εικόνα (α) του Σχήματος 5.6 φαίνεται ότι ο δουνίτης αποτελείται από κόκκους διαφορετικού μεγέθους με κοιλότητες στην επιφάνεια των μεγάλων κόκκων. Επίσης, στην επιφάνεια των σωματιδίων του στερεού διαφαίνεται έντονη μορφολογία και μικροδομή (ύπαρξη μικρών κρυσταλλιτών). Στην εικόνα (β) του Σχήματος 5.6 δεν διακρίνονται έντονες χρωματικές διακυμάνσεις, υποδεικνύοντας την ύπαρξη μιας φάσης στην περιοχή της επιφάνειας του στερεού που μελετήθηκε. Το φαινόμενο αυτό πιθανόν να οφείλεται στο

ότι στη συγκεκριμένη περιοχή του δείγματος δουνίτη που εξετάστηκε, υπάρχουν μεταλλοξείδια των οποίων τα κεντρικά άτομα μετάλλου έχουν μικρή διαφορά ατομικού αριθμού (π.χ. CaO και MgO), χωρίς να αποκλείεται και η πιθανή παρουσία μικτών οξειδίων. Στην εικόνα (α) του Σχήματος 5.7, φαίνεται και πάλι ότι στην επιφάνεια δουνίτη υπάρχουν πολλές κοιλότητες. Εμφανής είναι επίσης και η ανομοιογένεια της επιφάνειας του στερεού. Στην εικόνα (β) του Σχήματος 5.7, ισχύει ότι ακριβώς και στην εικόνα του Σχήματος 5.6.

Ένα χαρακτηριστικό φάσμα EDX του δουνίτη που λήφθηκε με μικροανάλυση ακτίνων-X, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.8. Από το εν λόγω φάσμα, φαίνεται ότι το υπό μελέτη στερεό συνίσταται από οξυγόνο και διάφορα άλλα στοιχεία όπως πυρίτιο (Si), μαγνήσιο (Mg), αργίλιο (Al) και σίδηρο (Fe). Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν με φασματοσκοπία XRF.



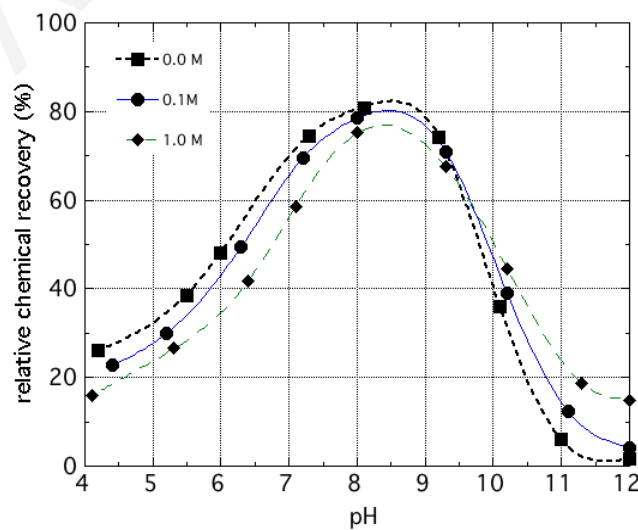
Σχήμα 5.8: Φάσμα EDX δείγματος δουνίτη

## 5.2 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΒΟΡΙΟΥ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΟΞΕΙΔΙΑ ΑΛΟΥΜΙΝΑ, ΜΑΓΝΗΣΙΑ ΚΑΙ (ΟΞΥ)ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αξιολόγηση και συζήτηση των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν από τα ‘‘κλασσικά’’ πειράματα προσρόφησης B(III) στα στερεά  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  και  $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ . Τα πειράματα αυτά διεξήχθησαν με τη μέθοδο batch και χρήση της φασματοσκοπίας UV-Vis. Ειδικότερα, στο κεφάλαιο αυτό εξετάζεται η επίδραση του pH και της ιοντικής ισχύος στα σχετικά ποσοστά προσρόφησης, της αρχικής συγκέντρωσης B(III) στο διάλυμα, της μάζας προσροφητή και της θερμοκρασίας. Απώτερος σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν αφενός η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών προσρόφησης των συστημάτων B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , B(III)- $\text{MgO}$  και B(III)- $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$  για τη διεξαγωγή των μετέπειτα πειραμάτων ανταγωνισμού με τα Cr(VI) και αφετέρου η κατανόηση των μηχανισμών που εμπλέκονται στις εν λόγω αντιδράσεις προσρόφησης.

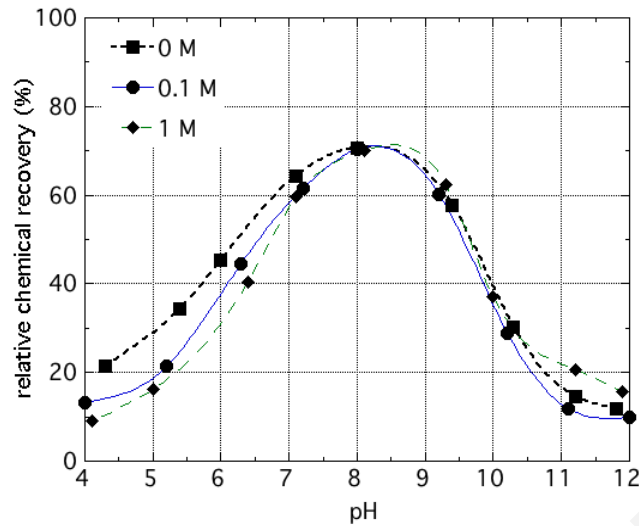
### 5.2.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ pH - ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ

Το pH, διαδραματίζει κυρίαρχο ρόλο στις αντιδράσεις προσρόφησης, λόγω του ότι καθορίζει τη χημική συμπεριφορά του προσροφούμενου είδους στο διάλυμα (από διαγράμματα κατανομής ειδών) αλλά και το βαθμό διάστασης των λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας του προσροφητή (φορτίο επιφάνειας). Στα Σχήματα 5.9 και 5.10 παρουσιάζονται τα γραφήματα της σχετικής εκατοστιαίας προσρόφησης B(III) σε αλουμίνα και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, αντίστοιχα, συναρτήσει του pH.



**Σχήμα 5.9:** Επίδραση pH και I στη σχετική % προσρόφηση B(III) σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$

( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0 \text{ M}$ ,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100 \text{ ml}$ ,  $m = 1 \text{ g}$ ,  $[\text{B}(\text{III})]_0 = 2.2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $T = 22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 3 \text{ days}$ )



**Σχήμα 5.10:** Επίδραση pH και I στη σχετική % προσρόφηση B(III) σε Fe(O)OH

( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0$  M,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $m = 1$  g,  $[B(III)]_0 = 0.55$  mg.l<sup>-1</sup>,  $T = 22 \pm 3$  °C,  $t = 3$  days)

Από τα γραφήματα των Σχημάτων 5.9 και 5.10, είναι προφανές ότι τα μεταλλοξείδια  $Al_2O_3$  και Fe(O)OH, επιδεικνύουν παρόμοια συμπεριφορά ως προς την προσρόφηση βορίου. Συγκεκριμένα, το βέλτιστο pH προσρόφησης βορίου στην επιφάνεια  $Al_2O_3$  και Fe(O)OH κυμαίνεται μεταξύ 7 και 9 με μέγιστο περίπου το 8, στις τρεις ιοντικές ισχύες ( $I = 0.0$  M, 0.1 και 1.0 M  $NaClO_4$ ) που μελετήθηκαν. Αυτές οι τιμές pH βρίσκονται σε συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές pH που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και αφορούν προσρόφηση βορίου σε επιφάνεια άμορφης και κρυσταλλικής αλουμίνας (βέλτιστο pH 6-8) [Su & Suarez, 1995; Goldberg 1997, Goldberg, 1999; Konstantinou et al., 2006] καθώς επίσης και σε διάφορα οξείδια σιδήρου (βέλτιστο pH 7-9) [Goldberg 1997, Goldberg, 1999]. Στον Πίνακα 5.1, παρουσιάζονται οι βέλτιστες τιμές pH της προσρόφησης βορίου σε διάφορα μεταλλοξείδια και προσροφητικά στερεά, που περιέχουν οξείδια αργιλίου και σιδήρου, όπως αυτές αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

Το γεγονός ότι η βέλτιστη τιμή pH είναι κοντά στα σημεία μηδενικού φορτίου ( $pZC_{Al_2O_3} = 7.0$  και  $pZC_{Fe(O)OH} = 8.0$ ) της επιφάνειας των υπό μελέτη στερεών και κάπως μικρότερη από το  $pK_a$  (9.2) του βορικού οξέος, υποδεικνύει ότι οι βέλτιστες συνθήκες αφαίρεσης βορίου με προσρόφηση σε  $Al_2O_3$  και Fe(O)OH, επιτυγχάνονται όταν οι επιφάνειες των μεταλλοξειδίων δεν φέρουν φορτίο και το  $H_3BO_3$  είναι το προεξάρχον είδος βορίου στο διάλυμα. Οι μεταβολές που παρατηρούνται στη σχετική εκατοστιαία προσρόφηση βορίου στα μεταλλοξείδια  $Al_2O_3$  και Fe(O)OH σε σχέση με το pH, αποδίδονται τόσο σε αλλαγές στην κατανομή των ειδών βορίου στο διάλυμα όσο και σε αλλαγές του φορτίου της επιφάνειας των στερεών που σχετίζονται με το σημείο μηδενικού

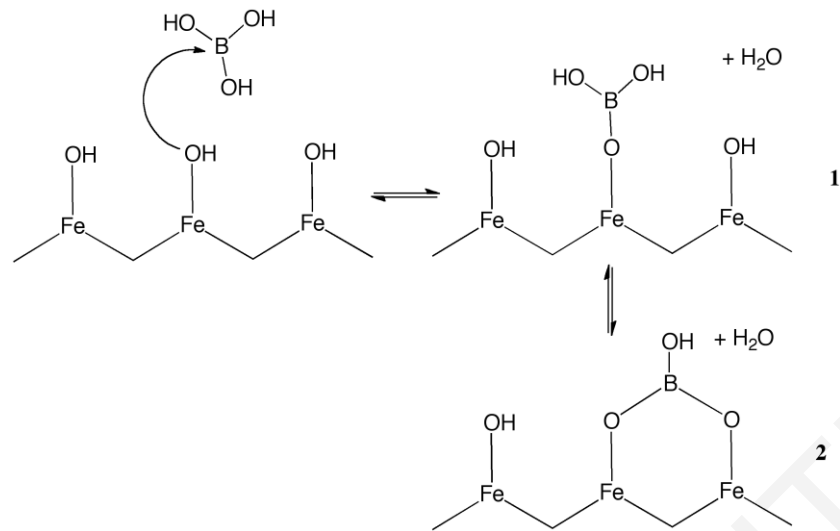
τους φορτίου (pzc). Όσον αφορά την επίδραση της ιοντικής ισχύος, φαίνεται ότι η αύξηση της δε μεταβάλλει σημαντικά τη σχετική εκατοστιαία προσρόφηση βορίου στις επιφάνειες των στερεών  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ , υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας [McBride, 1997].

**Πίνακας 5.1** Βέλτιστες τιμές pH προσρόφησης B(III) σε μεταλλοξείδια και διάφορα προσροφητικά στερεά που περιέχουν οξείδια αργιλίου και σιδήρου

Στερεός Προσροφητής	Βέλτιστο pH	Βιβλιογραφία
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8.0	Goldberg, 1999
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8.0	Konstantinou et al., 2006
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8.3	Bouguerra et al., 2008
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	8.0	Goldberg & Glaubig, 1985
ένυδρο $\text{Al}_2\text{O}_3$	8.5	De Bussetti et al., 1995
αλλοφάνη ( $\text{Al}_2\text{O}$ )	8.0	Su & Suarez, 1995
am- $\text{Al}(\text{OH})_3$	7.5	Su & Suarez, 1995
Al-WTRs ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ )	8.3	Irawan et al., 2011
am- $\text{Fe}(\text{OH})_3$	8.0	Su & Suarez, 1995
am- $\text{Fe}_2\text{O}_3$	8.0	Goldberg & Glaubig, 1985
κόκκινη λάσπη (οξείδια Fe(III))	7.0	Gengelglu et al., 2007
$\text{CeO}_2$	8.0	Ozturk & Kavak, 2008
$\text{ZrO}_2$	6.0	Kluczka et al., 2007
am- $\text{ZrO}_2$	8.0	Kluczka, 2015

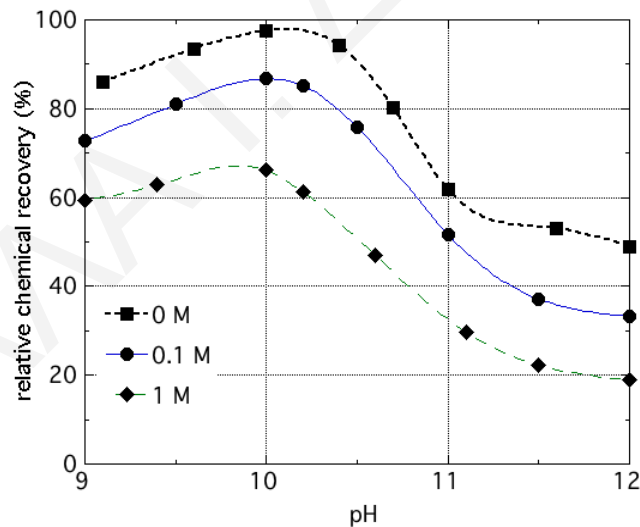
Στο Σχήμα 5.11 δίνεται ο προτεινόμενος μηχανισμός της προσρόφησης βορίου στην επιφάνεια του (όξυ)υδροξειδίου του σιδήρου, που χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητής στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Όπως και στην περίπτωση της προσρόφησης βορίου στα στερεά αλουμίνα, καολινίτη, αιματίτη και γκαιτίτη, ο εν λόγω μηχανισμός περιλαμβάνει αντίδραση οξέος-βάσεως κατά Lewis μεταξύ του  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (οξύ κατά Lewis) και των ενεργών ομάδων (-OH) της επιφάνειας του προσροφητή (βάση κατά Lewis), με αποτέλεσμα το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας [Goldberg 1999; Konstantinou et al., 2006; Lemarchand et al., 2007]. Σύμφωνα με τον προτεινόμενο μηχανισμό, η προσρόφηση βορίου σε (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, οδηγεί στο σχηματισμό δυο πιθανών τύπων επιφανειακών συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας, του μονοδοντικού (Σχήμα 5.11.1) και του διδοντικού (Σχήμα 5.11.2).





**Σχήμα 5.11:** Προτεινόμενος μηχανισμός προσρόφησης B(III) σε Fe(O)OH

Τα αποτελέσματα της μελέτης επίδρασης του pH και της ιοντικής ισχύος στη σχετική εκατοστιαία προσρόφηση B(III) σε επιφάνεια μαγνήσιας, φαίνονται στο Σχήμα 5.12.



**Σχήμα 5.12:** Επίδραση pH και I στη σχετική % προσρόφηση B(III) σε MgO

( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0$  M,  $V_{\delta/\tau_{05}} = 100$  ml,  $m = 1$  g,  $[B(III)]_0 = 2.2$  mg.l<sup>-1</sup>,  $T = 22 \pm 3$  °C,  $t = 3$  days)

Από το Σχήμα 5.12 είναι εμφανές ότι η σχετική εκατοστιαία προσρόφηση βορίου στη MgO είναι μέγιστη σε pH 10, και για τις τρεις ιοντικές ισχύες ( $I = 0.0$  M,  $0.1$  M και  $1.0$  M NaClO<sub>4</sub>) που μελετήθηκαν. Η τιμή αυτή, βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές pH που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και αφορούν προσρόφηση βορίου στην ίδια επιφάνεια προσροφητή [Garcia-Soto & Camacho, 2006, Konstantinou et al., 2006]. Με αύξηση της ιοντικής ισχύος, η σχετική εκατοστιαία προσρόφηση βορίου

ελαττώνεται, υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας. Ο σχηματισμός συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας ως αποτέλεσμα της προσρόφησης βορίου σε μαγνήσια επιβεβαιώνεται και από μετρήσεις Raman των προσροφημένων ειδών B(III)-MgO. Οι μετρήσεις Raman λήφθηκαν για δυο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις βορίου, 1 και 7 mg.l<sup>-1</sup>, pH 10 και ιοντική ισχύ 0.1 M NaClO<sub>4</sub>. Συγκεκριμένα, στα φάσματα Raman των προσροφημένων ειδών B(III)-MgO, φαίνεται ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης βορίου, δεν οδηγεί σε αλλαγή των φασματικών γραμμών, υποδεικνύοντας ότι στην επιφάνεια του υπό μελέτη στερεού δεν παρατηρείται οποιαδήποτε μετατόπιση ή μεταβολή του λόγου των κορυφών λόγω της αντίδρασης προσρόφησης. Το γεγονός ότι στο σύστημα προσρόφησης B(III)-MgO, η γεωμετρία και γενικά η μορφολογία των προσροφημένων ειδών δεν διαφοροποιείται με αύξηση της συγκέντρωσης του βορίου, είναι ενδεικτική της παρουσίας ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων και συνεπώς του σχηματισμού συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας. Τα σχετικά φάσματα Raman παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.6 του Παραρτήματος (Κεφάλαιο 9.4.2.1, σελ. 210).

Η αύξηση της σχετικής εκατοστιαίας προσρόφησης που παρατηρείται στο εύρος τιμών pH 9.5-10.2, οφείλεται στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ενεργών κέντρων της θετικής φορτισμένης επιφάνειας της μαγνήσιας (=MgOH<sub>2</sub><sup>+</sup>) και των βορικών ανιόντων (B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>) που είναι τα προεξάρχοντα είδη βορίου στο διάλυμα, κάτω από τις δεδομένες συνθήκες pH. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε και σε άλλη μελέτη που αναφέρεται στη βιβλιογραφία και αφορά προσρόφηση βορίου στο ίδιο προσροφητικό υλικό [Garcia-Soto & Camacho, 2009]. Η μη αναμενόμενη ελάττωση της σχετικής εκατοστιαίας προσρόφησης βορίου, που παρατηρείται στο εύρος τιμών pH 10.2-12, μπορεί να αποδοθεί, στην αυξημένη παρουσία ανθρακικών ιόντων (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) στο σύστημα και συγκεκριμένα στον ανταγωνισμό των ιόντων αυτών με τα B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, για τις ενεργές θέσεις δέσμευσης της μαγνήσιας. Για pH > 10, η συγκέντρωση των ανθρακικών ιόντων αυξάνει δραματικά στο διάλυμα, λόγω της παρουσίας διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) (τα πειράματα προσρόφησης διεξήχθησαν σε κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες) και της τιμής pK<sub>a</sub> της αντίδρασης αποπρωτονίωσης των όξινων ανθρακικών ιόντων (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> → CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + H<sup>+</sup>), που ισούται με 10.2 [Van Geen et al., 1994].

Λαμβάνοντας υπόψη την τιμή της μέγιστης σχετικής εκατοστιαίας προσρόφησης βορίου, στο βέλτιστο pH και κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, η σειρά αύξησης της προσροφητικής ικανότητας των μεταλλοξειδίων που μελετήθηκαν για βόριο είναι η εξής: Fe(O)OH < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < MgO. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από

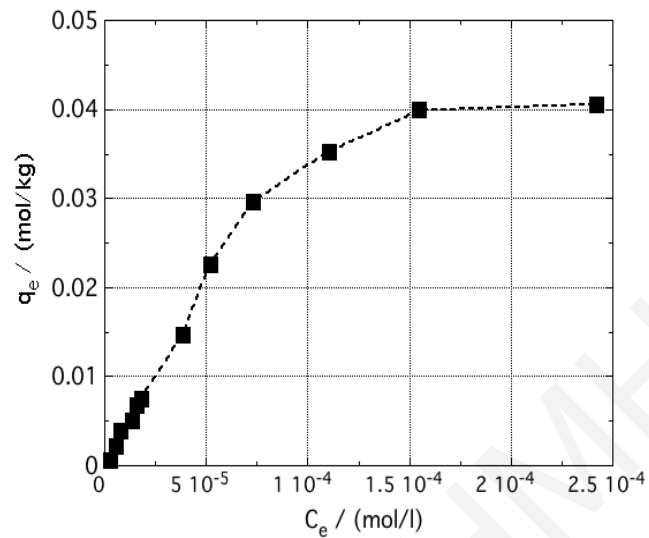
βιβλιογραφικά δεδομένα προσρόφησης βορίου στις ίδιες επιφάνειες των στερεών [Sulaymoon et al., 2013].

Επιπρόσθετα, στα πλαίσια της μελέτης επίδρασης του pH και της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση βορίου στα προαναφερθέντα στερεά, υπολογίστηκε και ο συντελεστής κατανομής  $K_d$ , που εκφράζει τη χημική συγγένεια του χημικού στοιχείου ως προς τις επιφάνειες στις οποίες προσροφάται και κατ' επέκταση την ικανότητα προσρόφησης του σε αυτές. Οι συντελεστές κατανομής  $K_d$ , υπολογίστηκαν σύμφωνα με την εξίσωση 3.1 (Κεφάλαιο 3.4.1.1, σελ. 45). Γενικά, τα διαγράμματα του λογαρίθμου των συντελεστών κατανομής ( $\log K_d$ ) της προσρόφησης βορίου στα τρία υπό μελέτη μεταλλοξείδια, παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τις καμπύλες της σχετικής εκατοστιαίας προσρόφησης βορίου στις επιφάνειες των στερεών αυτών, συναρτήσει του pH (Σχήματα 5.9, 5.10 και 5.12). Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στον παράγοντα  $K_d$  είναι σημαντική μόνο για την προσρόφηση βορίου στη μαγνήσια, υποδεικνύοντας και πάλι το σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας στο σύστημα. Οι μέγιστες τιμές του παράγοντα  $K_d$  των αντιδράσεων προσρόφησης, εντοπίζονται στις βέλτιστες τιμές pH και για τις τρεις ιοντικές ισχύες ( $I = 0.0 \text{ M}$ ,  $0.1 \text{ M}$  και  $1.0 \text{ M NaClO}_4$ ) που εξετάστηκαν. Συγκεκριμένα, ο μέσος όρος του συντελεστή κατανομής  $K_d$  για τα συστήματα προσρόφησης B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B(III)-MgO και B(III)-Fe(O)OH, στις βέλτιστες τιμές pH και σε τρεις διαφορετικές ιοντικές ισχύες (0.0 M, 0.1 M και 1.0 M NaClO<sub>4</sub>), βρέθηκε να ισούται με 0.36, 0.80 και 0.24, αντίστοιχα. Τα σχετικά διαγράμματα του  $\log K_d = f(\text{pH})$  (Σχήματα 9.3, 9.4 και 9.5) καθώς επίσης και τα πρωτογενή δεδομένα (Πίνακες 9.6, 9.7 και 9.8) των διαγραμμάτων αυτών, παρατίθενται στο Παράρτημα (Κεφάλαιο 9.4.2.1, σελ. 210).

### 5.2.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΒΟΡΙΟΥ ([B(III)]<sub>0</sub>)

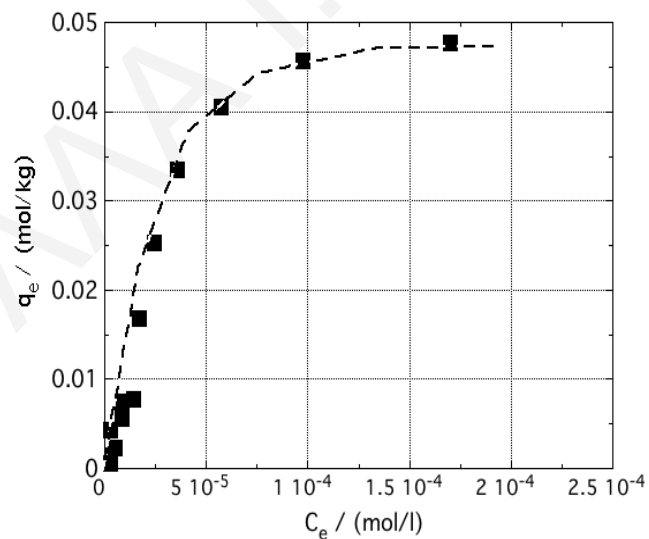
Στο υποκεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης βορίου στην προσρόφηση του σε επιφάνεια αλουμίνας, μαγνήσιας και (όξυ)υδροξειδίου του σιδήρου. Η μελέτη της φυσικοχημικής αυτής παραμέτρου θεωρείται σημαντική, γιατί με την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σε διάφορα μοντέλα ισοθέμων, καθίσταται εφικτός ο προσδιορισμός της μέγιστης χωρητικότητας προσρόφησης των στερεών προσροφητών για το προσροφούμενο είδος και παράλληλα λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με τους μηχανισμούς προσρόφησης που λαμβάνουν χώρα στα συστήματα που εξετάζονται.

Οι πειραματικοί ισόθερμοι προσρόφησης βορίου στα μεταλλοξείδια αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, σε ιοντική ισχύ 0.1 M NaClO<sub>4</sub> και pH 8, 10 και 8 αντίστοιχα, δίνονται στα γραφήματα των Σχημάτων 5.13, 5.14 και 5.15.



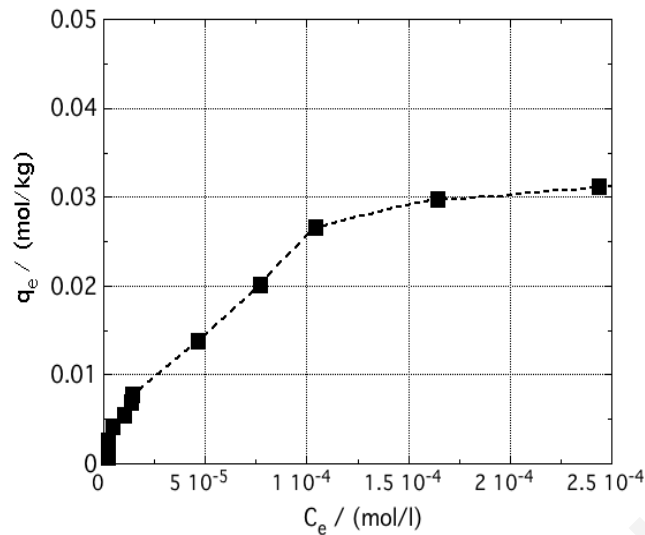
**Σχήμα 5.13:** Ισόθερμος προσρόφησης B(III) σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 8, m = 1 g, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, T = 22 ± 3 °C t = 3 days)



**Σχήμα 5.14:** Ισόθερμος προσρόφησης B(III) σε MgO

(I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 10, m = 1 g, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)



**Σχήμα 5.15:** Ισόθερμος προσρόφησης B(III) σε Fe(O)OH

(I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 8, m = 1 g, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)

Σύμφωνα με τα γραφήματα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.13, 5.14 και 5.15, η ποσότητα βορίου που προσροφάται στα υπό μελέτη μεταλλοξείδια αυξάνεται με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του προσροφούμενου είδους στο διάλυμα. Επιπλέον, παρατηρείται ότι σε υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις βορίου, οι τιμές της χωρητικότητας των υπό μελέτη προσροφητικών στερεών εμφανίζουν ή τείνουν να εμφανίσουν πλατό. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί σε κορεσμό των διαθέσιμων ενεργών κέντρων προσρόφησης της επιφάνειας των στερεών, καθιστώντας έτσι δυνατό τον προσδιορισμό της τιμής μέγιστης χωρητικότητάς προσρόφησης ( $q_{\max}$ ) τους για βόριο.

Οι πειραματικές τιμές της μέγιστης χωρητικότητας προσρόφησης ( $q_{\max}$ ) βορίου σε αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου φαίνονται στον Πίνακα 5.2.

**Πίνακας 5.2:** Πειραματικές τιμές μέγιστης χωρητικότητας ( $q_{\max}$ ) προσρόφησης βορίου σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO και Fe(O)OH

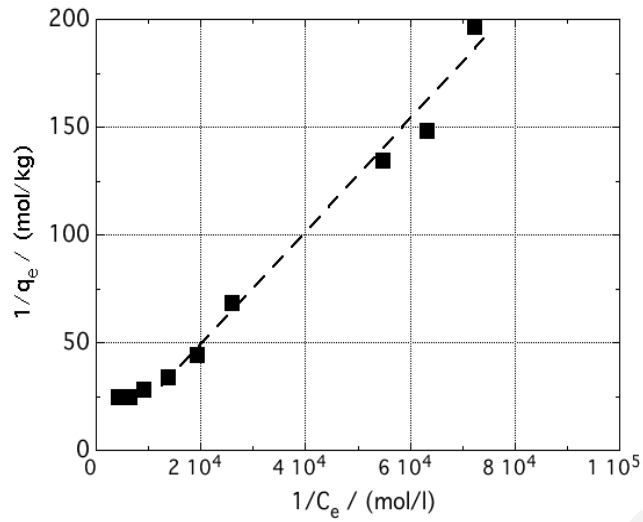
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		MgO		Fe(O)OH	
	mol.kg <sup>-1</sup>	mg.g <sup>-1</sup>	mol.kg <sup>-1</sup>	mg.g <sup>-1</sup>	mol.kg <sup>-1</sup>	mg.g <sup>-1</sup>
$q_{\max}$ -B(III)	0.04	0.43	0.05	0.54	0.03	0.32

Από τα πειραματικά δεδομένα που αναγράφονται στον Πίνακα 5.2, φαίνεται ότι από τα τρία μεταλλοξείδια που μελετήθηκαν, μεγαλύτερη χωρητικότητα προσρόφησης ( $q_{\max}$ ) για βόριο, παρουσιάζει η μαγνήσια. Η σειρά αύξησης της μέγιστης χωρητικότητας

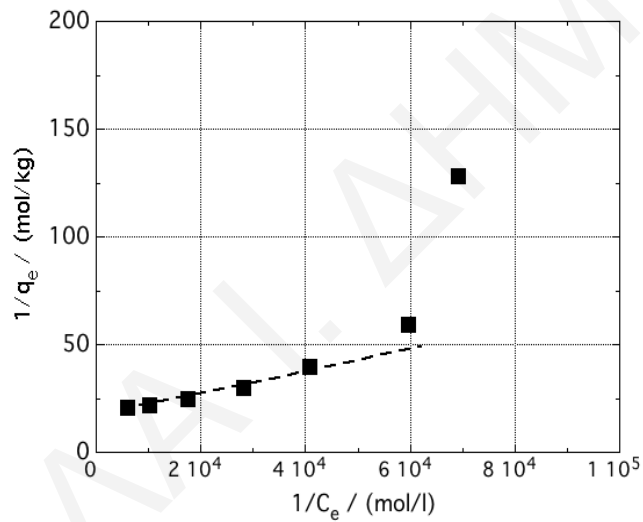
προσρόφησης βορίου για τα μεταλλοξειδία που χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητές στην παρούσα εργασία, είναι η ακόλουθη:  $\text{Fe(O)OH} < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{MgO}$ .

Τα πειραματικά δεδομένα των συστημάτων προσρόφησης  $\text{B(III)-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B(III)-MgO}$  και  $\text{B(III)-Fe(O)OH}$ , προσομοιώθηκαν με το μοντέλο της ισόθερμου Langmuir, με πολύ καλά αποτελέσματα, λαμβάνοντας υπόψη την τιμή που υπολογίστηκε για τους συντελεστές συσχέτισης ( $r^2$ ). Η ικανοποιητική προσαρμογή (fitting) των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Langmuir, υποδεικνύει ότι η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης των εν λόγω μεταλλοξειδίων για βόριο, καθορίζεται από τον αριθμό των ενεργών κέντρων της επιφάνειας τους και συγκεκριμένα από τις ομάδες των υδροξυλίων (-OH) που υπάρχουν σε αυτήν. Όπως έχει ήδη αναφερθεί (Κεφάλαιο 3.4.1.3, σελ. 47), το εμπειρικό μοντέλο της ισόθερμου Langmuir περιγράφει μονοστρωματική προσρόφηση, με καθορισμένο αριθμό θέσεων δέσμευσης ( $q_{\max}$ ), των οποίων η ενέργεια είναι ισοδύναμη [Bradl et al, 2004]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης βορίου σε οξειδία αργιλίου, σιδήρου και μαγνησίου, έχουν προσαρμοστεί με το εμπειρικό μοντέλο Langmuir ή Freundlich [Goldberg, 1997; Kasseta & Pashalidis, 2004; Dionisiou et al., 2006; Konstantinou et al., 2006].

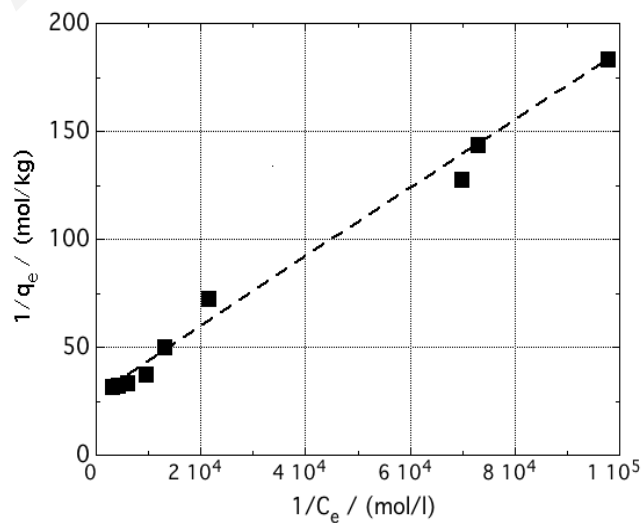
Στα Σχήματα 5.16, 5.17 και 5.18, δίνονται οι ισόθερμοι προσρόφησης βορίου σε αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, αντίστοιχα, έπειτα από προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης στο εμπειρικό μοντέλο Langmuir. Στον Πίνακα 5.3, συνοψίζονται οι σταθερές μέγιστης χωρητικότητας προσρόφησης ( $q_{\max}$ ) καθώς και οι θερμοδυναμικές σταθερές Langmuir ( $K_L$ ), για τα συστήματα  $\text{B(III)-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B(III)-MgO}$  και  $\text{B(III)-Fe(O)OH}$ . Οι σταθερές  $q_{\max}$  και  $K_L$  της προσρόφησης βορίου σε αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου που φαίνονται στον Πίνακα 5.3, υπολογίστηκαν από την αποτέμνουσα και την κλίση, αντίστοιχα, των γραφημάτων  $1/q_e = f(1/C_e)$ , με χρήση της εξίσωσης (εξίσωση 3.6) της γραμμικής μορφής της ισόθερμου (Κεφάλαιο 3.4.1.3, σελ. 49). Οι τιμές  $q_{\max}$  που προκύπτουν μετά από προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης στο μοντέλο Langmuir βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.



Σχήμα 5.16: Ισόθερμος Langmuir της προσρόφησης B(III) σε  $Al_2O_3$



Σχήμα 5.17: Ισόθερμος Langmuir της προσρόφησης B(III) σε  $MgO$



Σχήμα 5.18: Ισόθερμος Langmuir της προσρόφησης B(III) σε  $Fe(O)OH$

**Πίνακας 5.3:** Προσομοίωση πειραματικών δεδομένων προσρόφησης βορίου σε αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου στην ισόθερμο Langmuir

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Fe(O)OH}$
$q_{\max} (\text{mol.kg}^{-1})$	0.04	0.05	0.03
$K_L (\text{l.kg}^{-1})$	$10.4 \times 10^3$	$28.2 \times 10^3$	$20.8 \times 10^3$
$r^2$	0.997	0.998	0.999

Στον Πίνακα 5.4 δίνονται οι τιμές  $q_{\max}$  και  $K_L$  της προσρόφησης βορίου σε διάφορα μεταλλοξείδια, όπως αυτές αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

**Πίνακας 5.4:** Σταθερές Langmuir της προσρόφησης βορίου σε μεταλλοξείδια

Στερεός Προσροφητής	$q_{\max} (\text{mol.kg}^{-1})$	$K_L (\text{l.kg}^{-1})$	Βιβλιογραφία
ένυδρο $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.03	$1.03 \times 10^3$	Bussetti et al., 1995
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.18	$1.07 \times 10^3$	Kluczka et al., 2007a
$\text{MgO}$	0.42	$7.0 \times 10^3$	Dionisiou et al., 2006
am- $\text{ZrO}_2$	0.26	$12.0 \times 10^3$	Kluczka, 2015
$\text{ZrO}_2$	0.04	$0.9 \times 10^3$	Kluczka et al., 2007a

Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.4, η τιμή  $q_{\max}$  που προσδιορίστηκε για το σύστημα B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  στα πλαίσια της εργασίας αυτής, είναι ίση με την τιμή μέγιστης χωρητικότητας προσρόφησης του κρυσταλλικού διοξειδίου του ζirkονίου για βόριο, πολύ κοντά με την αντίστοιχη τιμή που αφορά προσρόφηση βορίου σε ένυδρο οξείδιο του αργιλίου [Bussetti et al., 1995] και αρκετά μικρότερη από την τιμή μέγιστης χωρητικότητας της  $\gamma$ -αλουμίνας [Kluczka et al., 2007a]. Όσον αφορά την τιμή  $q_{\max}$  που προσδιορίστηκε για τη μαγνήσια, είναι πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή που αναφέρεται στη βιβλιογραφία, για το ίδιο στερεό [Dionisiou et al., 2006]. Οι τιμές της σταθεράς  $K_L$  που προσδιορίστηκαν για τα συστήματα B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , B(III)- $\text{MgO}$  και B(III)- $\text{Fe(O)OH}$  είναι πολύ μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές που αφορούν προσρόφηση βορίου στους στερεούς προσροφητές του Πίνακα 5.4.

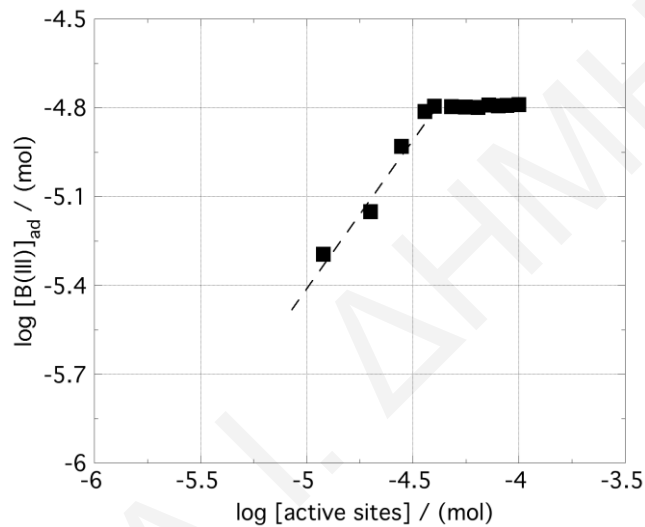
### 5.2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΑΖΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ

Σε αυτό το υποκεφάλαιο, γίνεται παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τη μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή, στην αντίδραση προσρόφησης του βορίου στα υπό μελέτη μεταλλοξείδια. Στα Σχήματα 5.19, 5.20 και 5.21 δίνονται τα διαγράμματα της προσρόφησης βορίου σε αλουμίνα, μαγνήσια και



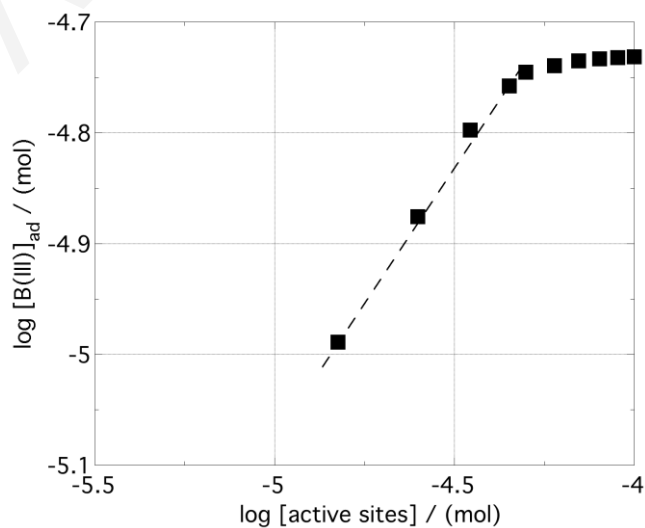
(όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η προσροφούμενη ποσότητα βορίου σε λογαριθμική κλίμακα ως συνάρτηση του αριθμού των διαθέσιμων για προσρόφιση ενεργών κέντρων του προσροφητή (active sites), επίσης σε λογαριθμική κλίμακα. Ο διαθέσιμος αριθμός των ενεργών κέντρων του κάθε προσροφητή ξεχωριστά, υπολογίστηκε βάση της μέγιστης ποσότητας βορίου που προσροφάται σε αυτόν ( $q_{\max}$ ) και δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\text{active sites} = m(\text{kg}) \cdot q_{\max} (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad (\text{Εξίσωση 5.3})$$



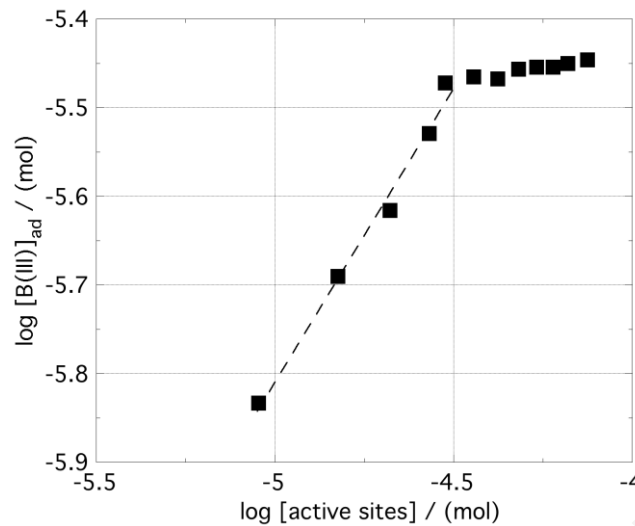
**Σχήμα 5.19:** Επίδραση μάζας προσροφητή στην προσρόφιση B(III) σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$

( $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ ,  $\text{pH} 8$ ,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100 \text{ ml}$ ,  $[\text{B(III)}]_0 = 2.2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $T = 22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 3 \text{ days}$ )



**Σχήμα 5.20:** Επίδραση μάζας προσροφητή στην προσρόφιση B(III) σε  $\text{MgO}$

( $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ ,  $\text{pH} 10$ ,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100 \text{ ml}$ ,  $[\text{B(III)}]_0 = 2.2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $T = 22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 3 \text{ days}$ )



**Σχήμα 5.21:** Επίδραση μάζας προσροφητή στην προσρόφηση B(III) σε Fe(O)OH (I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 8, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, [B(III)]<sub>ο</sub> = 0.55 mg.l<sup>-1</sup>, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)

Από τα γραφήματα των Σχημάτων 5.19, 5.20 και 5.21, φαίνεται καθαρά ότι η αύξηση της ποσότητας του προσροφητή, οδηγεί σε γραμμική αύξηση της προσρόφησης βορίου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση της ποσότητας του στερεού που προστίθεται στο διάλυμα, αυξάνεται η επιφάνεια προσρόφησης και κατ' επέκταση ο αριθμός των ενεργών κέντρων του στερεού που είναι διαθέσιμα για προσρόφηση. Επιπλέον, στα υπό μελέτη συστήματα προσρόφησης B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B(III)-MgO και B(III)-Fe(O)OH, η γραμμική αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας βορίου που παρατηρείται με αύξηση της μάζας του προσροφητή, φθάνει μέχρι ενός σημείου, όπου παρατηρείται πλατό. Η παρουσία πλατό, αποτελεί ένδειξη, ότι η προσρόφηση βορίου έχει φθάσει σε οριακή τιμή, λόγω ποσοτικής δέσμευσης του εν λόγω χημικού στοιχείου στα υπό μελέτη στερεά. Παρόμοια συμπεριφορά αναφέρεται και σε άλλες εργασίες της βιβλιογραφίας στις οποίες μελετήθηκε η προσρόφηση βορίου σε διάφορα ανόργανα στερεά όπως μεταλλοξειδία (π.χ. am-ZrO<sub>2</sub> και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [Otzurk & Kavak, 2004; Bouguerra et al, 2008; Sulaymoon 2013; Kluczka, 2015], υδροξειδία Mg-Al διπλοστοιβάδας [Jiang et al., 2007] και υδροταλκίτες Mg-Al-NO<sub>3</sub> [Ay et al., 2007].

Χαρακτηριστική είναι επίσης η γραμμική συσχέτιση που παρατηρείται μεταξύ της ποσότητας του προσροφούμενου βορίου και του ποσού των διαθέσιμων για προσρόφηση ενεργών κέντρων της επιφάνειας των στερεών (κλίση ~ 1), για τα συστήματα B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και B(III)-Fe(O)OH. Το γεγονός αυτό, υποδεικνύει ένα και μόνο τρόπο δέσμευσης του βορίου στα στερεά αλουμίνα και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου καθώς επίσης και το σχηματισμό συμπλόκων 1:1, μεταξύ του H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> και των ενεργών κέντρων της επιφάνειας

των υπό μελέτη μεταλλοξειδίων. Ο σχηματισμός συμπλόκων τύπου 1:1 ως αποτέλεσμα της προσρόφησης βορίου σε μεταλλοξείδια αργιλίου και σιδήρου επιβεβαιώνεται και από βιβλιογραφικά δεδομένα [Goldberg et al., 1993; Konstantinou et al., 2006]. Όσον αφορά το σύστημα B(III)-MgO, η γραμμική σχέση που παρατηρείται μεταξύ της ποσότητας του βορίου που προσροφάται και του ποσού των διαθέσιμων για προσρόφηση ενεργών κέντρων του στερεού, υποδεικνύει την άμεση συσχέτιση μεταξύ των βορικών ανιόντων ( $\text{BO}_4^-$ ) και των ενεργών ομάδων (-OH) της επιφάνειας.

#### 5.2.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Στα πλαίσια της μελέτης των διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων που καθορίζουν την προσρόφηση βορίου σε επιφάνειες ανόργανων στερεών, μελετήθηκε και η επίδραση της θερμοκρασίας, για να εκτιμηθούν οι αντίστοιχες θερμοδυναμικές σταθερές της προσρόφησης, ενθαλπία ( $\Delta H^\circ$ ), εντροπία ( $\Delta S^\circ$ ) και ελεύθερη ενέργεια Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ). Ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών σταθερών έγινε βάση των πιο κάτω εξισώσεων:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{2.303.R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303.R.T} \quad (\text{Εξίσωση 5.4})$$

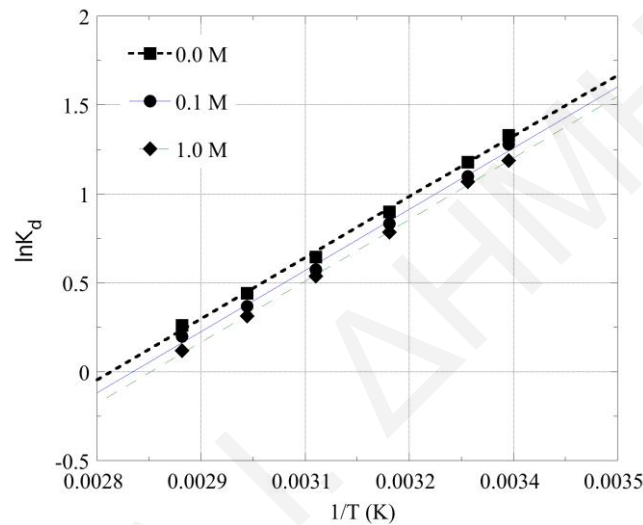
$$K_d = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (\text{Εξίσωση 5.5})$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (\text{Εξίσωση 5.6})$$

όπου, T: η θερμοκρασία σε Kelvin, R: η παγκόσμια σταθερά αερίων ( $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$ ),  $\Delta H^\circ$ : η ενθαλπία του συστήματος,  $\Delta S^\circ$ : η εντροπία του συστήματος ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ ),  $\Delta G^\circ$ : η ελεύθερη ενέργεια Gibbs του συστήματος ( $\text{k.J.mol}^{-1}$ ),  $K_d$ : η πειραματική σταθερά ισορροπίας της προσρόφησης,  $C_{ads}$ : η συγκέντρωση B(III) που προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) και  $C_e$ : η συγκέντρωση ισορροπίας του B(III) στο διάλυμα ( $\text{mol.l}^{-1}$ ).

Στα Σχήματα 5.22 και 5.23 δίνονται τα γραφήματα της πειραματικής σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης ( $\ln K_d$ ) συναρτήσει της θερμοκρασίας ( $1/T$ ), για την προσρόφηση βορίου στα στερεά αλουμίνα και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, αντίστοιχα. Στους Πίνακες 5.5 και 5.6, συνοψίζονται οι αντίστοιχες θερμοδυναμικές παράμετροι ενθαλπίας ( $\Delta H^\circ$ ), εντροπίας ( $\Delta S^\circ$ ) και ελεύθερης ενέργειας Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), των συστημάτων προσρόφησης B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$

και B(III)-Fe(O)OH. Οι θερμοδυναμικές σταθερές  $\Delta H^\circ$  και  $\Delta S^\circ$ , λήφθηκαν από την κλίση και αποτέμνουσα, αντίστοιχα, των γραφημάτων  $\ln K_d = f(1/T)$ . Η θερμοδυναμική σταθερά  $\Delta G^\circ$  και ο παράγοντας  $K_d$ , υπολογίστηκαν με τη χρήση των εξισώσεων 5.4 και 5.6. Στην προκειμένη περίπτωση, λόγω του ότι δεν είναι επακριβώς γνωστός ο μηχανισμός της προσρόφησης για τα υπό μελέτη συστήματα και ως σταθερά ισορροπίας χρησιμοποιείται ο παράγοντας  $K_d$ , οι παράμετροι αυτοί δεν αντιστοιχούν σε μια συγκεκριμένη αντίδραση αλλά στην κατανομή του προσροφούμενου είδους στις δύο φάσεις που βρίσκονται σε επαφή.

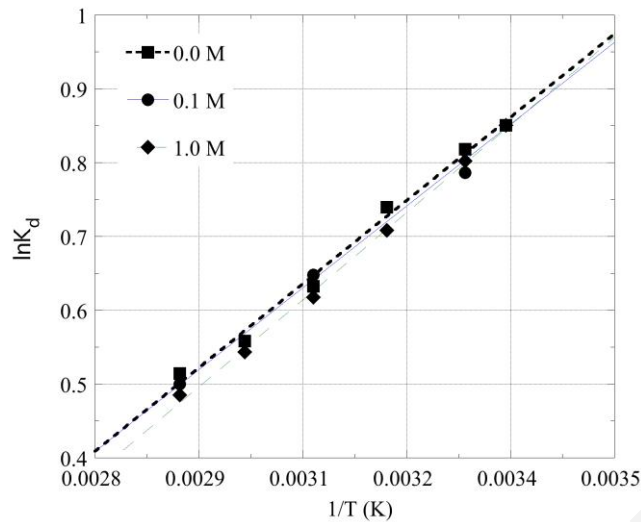


**Σχήμα 5.22:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση B(III) σε  $Al_2O_3$

( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0$  M  $NaClO_4$ , pH 8,  $m = 1$  g,  $V_{\delta/\tau o\varsigma} = 100$  ml,  $[B(III)]_o = 2.2$  mg.l<sup>-1</sup>,  $t = 3$  days)

**Πίνακας 5.5:** Θερμοδυναμικές παράμετροι προσρόφησης B(III) σε επιφάνεια  $Al_2O_3$  και pH 8

$\ln K_d$ (25 °C)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/K.mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)					
			298 K	303 K	313 K	323 K	333 K	343 K
1.2	-47	-134	-1.8	-1.8	-1.9	-2.0	-2.0	-2.1



**Σχήμα 5.23:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση B(III) σε Fe(O)OH

( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0$  M NaClO<sub>4</sub>, pH 8,  $m = 1$  g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $[B(III)]_o = 0.55$  mg.l<sup>-1</sup>,  $t = 3$  days)

**Πίνακας 5.6:** Θερμοδυναμικές παράμετροι προσρόφησης B(III) σε επιφάνεια Fe(O)OH και pH 8

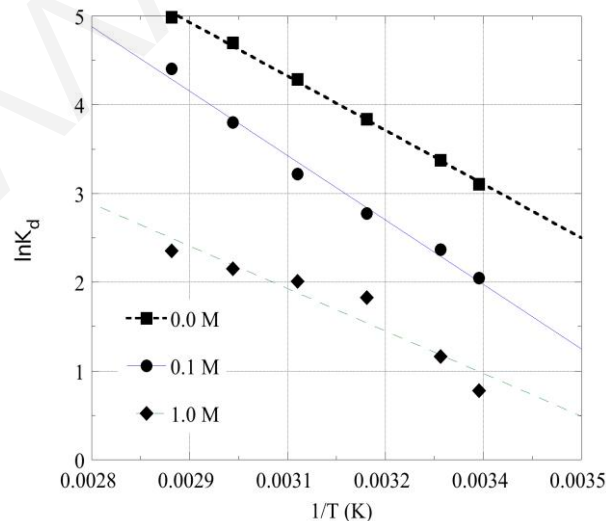
lnK <sub>d</sub> (25 °C)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/K.mol)	ΔG° (kJ/mol)					
			298 K	303 K	313 K	323 K	333 K	343 K
0.8	-15.6	-36.4	-1.7	-1.7	-1.8	-1.8	-1.9	-1.9

Από τα γραφήματα των Σχημάτων 5.22 και 5.23, είναι εμφανές ότι η επίδραση της θερμοκρασίας στα συστήματα προσρόφησης B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και B(III)-Fe(O)OH, είναι όπως και στην περίπτωση της μελέτης επίδρασης του pH και της ιοντικής ισχύος (Κεφάλαιο 5.2.1, σελ. 98), πολύ παρόμοια. Συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας από 25 σε 70 °C έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της πειραματικής σταθεράς ισορροπίας (lnK<sub>d</sub>) της προσρόφησης και συνεπώς την ελάττωση της ποσότητας του βορίου που προσροφάται στις επιφάνειες των μεταλλοξειδίων αλουμίνα και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου. Παρόμοια συμπεριφορά αναφέρεται και σε μια άλλη μελέτη της βιβλιογραφίας που αφορά προσρόφηση βορίου σε οξείδιο του ζirkονίου [Kluczka, 2015]. Επιπλέον, η ιοντική ισχύς δεν φαίνεται να επηρεάζει καθόλου τον παράγοντα K<sub>d</sub>, υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας στα συστήματα προσρόφησης B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και B(III)-Fe(O)OH.

Για τον υπολογισμό των φαινομενικών θερμοδυναμικών παραμέτρων ΔH° και ΔS° στα συστήματα B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και B(III)-Fe(O)OH, λήφθηκε ο μέσος όρος τιμών της κλίσης και αποτέμνουσας, αντίστοιχα, των γραφημάτων lnK<sub>d</sub>=f(1/T) και για τις τρεις ιοντικές ισχύες

( $I = 0.0 \text{ M}$ ,  $0.1 \text{ M}$  και  $1.0 \text{ M NaClO}_4$ ) που μελετήθηκαν. Σύμφωνα με τα δεδομένα που παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.5 και 5.6, η προσρόφηση βορίου στα στερεά αλουμίνα και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου είναι μια αυθόρμητη ( $\Delta G^\circ < 0$ ) και εξώθερμη ( $\Delta H^\circ < 0$ ) διαδικασία. Τα αποτελέσματα αυτά, βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με μια άλλη εργασία που αναφέρεται στη βιβλιογραφία και αφορά προσρόφηση βορίου σε αλουμίνα [Konstantinou et al., 2006]. Η αρνητική τιμή του εντροπιακού παράγοντα ( $\Delta S < 0$ ) που προσδιορίστηκε για τα συστήματα B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  και B(III)- $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ , υποδεικνύει ότι η προσρόφηση βορίου στις επιφάνειες των στερεών αλουμίνα και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, οδηγεί σε ένα πιο οργανωμένο σύστημα λόγω μείωσης του βαθμού ελευθερίας των προσροφημένων ειδών. Το φαινόμενο αυτό, παρατηρήθηκε και από άλλους ερευνητές κατά τη μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση βορίου σε αλουμίνα [Seki et al., 2006] και άμορφο οξείδιο του ζirkονίου [Kluczka, 2015]. Επιπρόσθετα, η μέση τιμή της πειραματικής σταθεράς ισορροπίας ( $\ln K_d$ ) της αντίδρασης για τα συστήματα προσρόφησης B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  και B(III)- $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ , βρέθηκε ίση με 1.2 και 0.8, αντίστοιχα.

Στο γράφημα του Σχήματος 5.24 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση βορίου σε μαγνήσια και στον Πίνακα 5.7 συνοψίζονται οι αντίστοιχες θερμοδυναμικές παράμετροι για το σύστημα αυτό.



**Σχήμα 5.24:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση B(III) σε MgO

( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0 \text{ M NaClO}_4$ ,  $\text{pH } 10$ ,  $m = 1 \text{ g}$ ,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100 \text{ ml}$ ,  $[\text{B(III)}]_0 = 2.2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $t = 3 \text{ days}$ )

**Πίνακας 5.7:** Θερμοδυναμικές παράμετροι προσρόφησης B(III) σε επιφάνεια MgO και pH 10

	lnK <sub>d</sub> (25 °C)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/K.mol)	ΔG° (kJ/mol)					
				298K	303K	313K	323K	333K	343K
<b>0.0 M</b>	3.2	83.0	339.0	-10.0	-10.2	-10.5	-10.9	-11.2	-11.5
<b>0.1 M</b>	4.9	99.3	371.5	-7.7	-7.8	-8.1	-8.3	-8.6	-8.8
<b>1.0 M</b>	1.0	65.7	239.3	-4.2	-4.3	-4.5	-4.6	-4.8	-4.9

Σύμφωνα με το γράφημα του Σχήματος 5.24, σε αντίθεση με τα συστήματα B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και B(III)-Fe(O)OH, η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας από 25 σε 70 °C, αυξάνει τον παράγοντα K<sub>d</sub> και επομένως την ποσότητα βορίου που προσροφάται στη μαγνήσια, και για τις τρεις ιοντικές ισχύες (I = 0.0 M, 0.1 M και 1.0 M NaClO<sub>4</sub>) που εξετάστηκαν. Τα αποτελέσματα αυτά, βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με μια άλλη εργασία προσρόφησης βορίου στο υπό μελέτη στερεό, στην οποία οι ερευνητές αναφέρουν ότι με αύξηση της θερμοκρασίας από 20 σε 72 °C, το ποσοστό του βορίου που προσροφάται στη συγκεκριμένη επιφάνεια, αυξάνεται κατά 80% [Okay et al., 1985]. Επιπλέον, η ιοντική ισχύς φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τον παράγοντα K<sub>d</sub>, υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας στο σύστημα. Λόγω της επίδρασης της ιοντικής ισχύος στον παράγοντα K<sub>d</sub> του συστήματος προσρόφησης B(III)-MgO, οι θερμοδυναμικές παράμετροι της ενθαλπίας (ΔH°), εντροπίας (ΔS°) και ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG°), υπολογίστηκαν ξεχωριστά, για κάθε ιοντική ισχύ που μελετήθηκε.

Με βάση τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.7, φαίνεται ότι η προσρόφηση βορίου στη μαγνήσια είναι μια αυθόρμητη (ΔG < 0) και ενδόθερμη διαδικασία (ΔH° > 0), η οποία καθορίζεται από τον εντροπιακό παράγοντα, και για τις τρεις ιοντικές ισχύες (I = 0.0 M, 0.1 M και 1.0 M NaClO<sub>4</sub>) που μελετήθηκαν. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα προσρόφησης βορίου στην ίδια επιφάνεια στερεού [Kasseta & Pashalidis, 2004; Konstantinou et al., 2006]. Η σχετικά μεγάλη τιμή της εντροπίας, σχετίζεται με την αύξηση των βαθμών ελευθερίας στο υπό εξέταση σύστημα προσρόφησης, λόγω διατάραξης της στοιβάδας ενυδάτωσης των ιόντων και απελευθέρωσης μορίων νερού στο διάλυμα.

Το γεγονός ότι στο σύστημα B(III)-MgO η αντίδραση προσρόφησης είναι ενδόθερμη και επιπλέον τα ποσοστά βορίου που προσροφούνται στο υπό μελέτη στερεό αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας, πιθανόν να οφείλεται στην καλύτερη αλληλεπίδραση μεταξύ του προσροφητή και του προσροφούμενου είδους [Auta & Hameed, 2012], στη

δημιουργία νέων θέσεων δέσμευσης στο μεταλλοξείδιο λόγω ενεργοποίησης της επιφάνειας καθώς επίσης και στην αυξημένη διάχυση, η οποία υποκινείται με αύξηση της θερμοκρασίας [Rajamohan & Al-Sinani, 2016]. Οι τιμές της πειραματικής σταθεράς ισορροπίας ( $\ln k_d$ ) της προσρόφησης που υπολογίστηκαν, διαφέρουν λόγω της επίδρασης της ιοντικής ισχύος στο υπό μελέτη σύστημα. Για ιοντική ισχύ 0.0 M, 0.1 M και 1.0 M  $\text{NaClO}_4$ , οι πειραματικές σταθερές ισορροπίας ( $\ln k_d$ ) της προσρόφησης βορίου σε μαγνήσια, βρέθηκαν να ισούνται με 3.2, 4.9 και 1.0, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές, για ιοντική ισχύ 0.0 M και 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ , είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές που προσδιορίστηκαν για τα συστήματα προσρόφησης B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  και B(III)- $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ .

### 5.3 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΕΛΟΜΕΝΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ B(III) ΣΤΟ ΠΕΤΡΩΜΑ ΔΟΥΝΙΤΗ

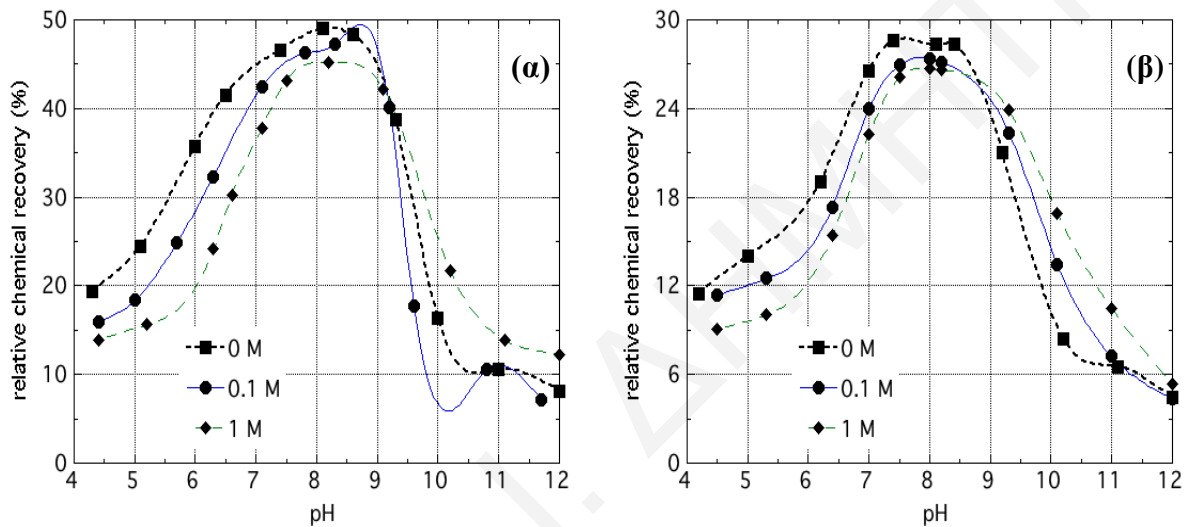
Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων (pH, ιοντικής ισχύος,  $[\text{B}(\text{III})]_0$ , μάζας προσροφητή και θερμοκρασίας) στην προσρόφηση βορίου στο πέτρωμα δουνίτης. Η επιλογή του πετρώματος αυτού έγινε για δυο βασικούς λόγους. Ο πρωταρχικός λόγος επιλογής του, αποδίδεται στο γεγονός ότι με βάση τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τις φασματοσκοπικές τεχνικές XRF και EDX, η αλουμίνα, η μαγνήσια και το (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου είναι τα κύρια μεταλλοξείδια που το συνιστούν και παίζουν σημαντικό ρόλο αναφορικά με την προσρόφηση χημικών στοιχείων στην επιφάνεια του. Επιπλέον, η αλουμίνα και το (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, αποτελούν τα κύρια συστατικά φυσικών πετρωμάτων και εδαφών. Ο δεύτερος και εξίσου σημαντικός λόγος επιλογής του δουνίτη ως προσροφητή του βορίου στην εργασία αυτήν, είναι ότι απαντάται σε μεγάλη αφθονία στην Κύπρο.

Στα υποκεφάλαια που ακολουθούν, γίνεται αναφορά και συζήτηση των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν από τη διεξαγωγή των “κλασσικών” πειραμάτων προσρόφησης βορίου σε δουνίτη, στα οποία μελετήθηκε η επίδραση των ίδιων φυσικοχημικών παραμέτρων όπως και στα συστήματα B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , B(III)- $\text{MgO}$  και B(III)- $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ , με χρήση της φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδης (UV-Vis), κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες που προαναφέρθηκαν (Κεφάλαιο 5.2, σελ. 98). Τα “κλασσικά” πειράματα προσρόφησης βορίου στο πέτρωμα δουνίτης, διεξήχθησαν για δυο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις B(III), 0.55 και 2.2  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Στόχος των πειραμάτων αυτών, ήταν ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών προσρόφησης B(III) στην επιφάνεια του υπό μελέτη στερεού, σε σχέση με την κατεργασία υδατικών συστημάτων και βιομηχανικών λυμάτων, επιβαρυσμένων με το εν λόγω χημικό στοιχείο.



### 5.3.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ pH - ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ

Στο Σχήμα 5.25 δίνονται τα διαγράμματα της σχετικής προσρόφησης B(III) σε επιφάνεια δουνίτη συναρτήσει του pH, για δυο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις βορίου, 0.55 (Σχήμα 5.25.α) και 2.2 mg.l<sup>-1</sup> (Σχήμα 5.25.β). Η αντίδραση της προσρόφησης και στις δυο περιπτώσεις, έλαβε χώρα στο εύρος τιμών pH 4-12, με σκοπό την εύρεση της βέλτιστης τιμής pH καθώς και την κατανόηση της χημικής συμπεριφοράς του βορίου σε διάφορες περιοχές της κλίμακας pH.



**Σχήμα 5.25:** Επίδραση pH και I στη σχετική εκατοστιαία προσρόφηση B(III) σε δουνίτη

(α) [B(III)]<sub>0</sub> = 0.55 mg.l<sup>-1</sup> και (β) [B(III)]<sub>0</sub> = 2.2 mg.l<sup>-1</sup>

(I = 0.0, 0.1 και 1.0 M, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, m = 1 g, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)

Από τα διαγράμματα του Σχήματος 5.25.α και 5.25.β, φαίνεται καθαρά ότι η προσρόφηση βορίου σε δουνίτη, με αρχικές συγκεντρώσεις του προσροφούμενου είδους 0.55 και 2.2 mg.l<sup>-1</sup>, είναι πολύ παρόμοια. Η μέγιστη σχετική εκατοστιαία προσρόφηση βορίου και στις δυο περιπτώσεις κυμαίνεται από pH 7-9, με μέγιστη τιμή το 8, και για τις τρεις ιοντικές ισχύες (I = 0.0 M, 0.1 M και 1.0 M NaClO<sub>4</sub>) που μελετήθηκαν. Η τιμή αυτή βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές pH που προσδιορίστηκαν για τα συστήματα B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και B(III)-Fe(O)OH. Επιπλέον, είναι πολύ κοντά με τις βέλτιστες τιμές pH που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και αφορούν προσρόφηση βορίου στα πηλώδη ορυκτά γκαιτίτη (βέλτιστο pH 8.5) [Goli et al., 2011] και καολινίτη (βέλτιστο pH 9) [Su & Suarez, 1995]. Στον Πίνακα 5.8, δίνονται οι βιβλιογραφικές βέλτιστες τιμές pH, της προσρόφησης βορίου σε διάφορα πετρώματα και πηλώδη ορυκτά.

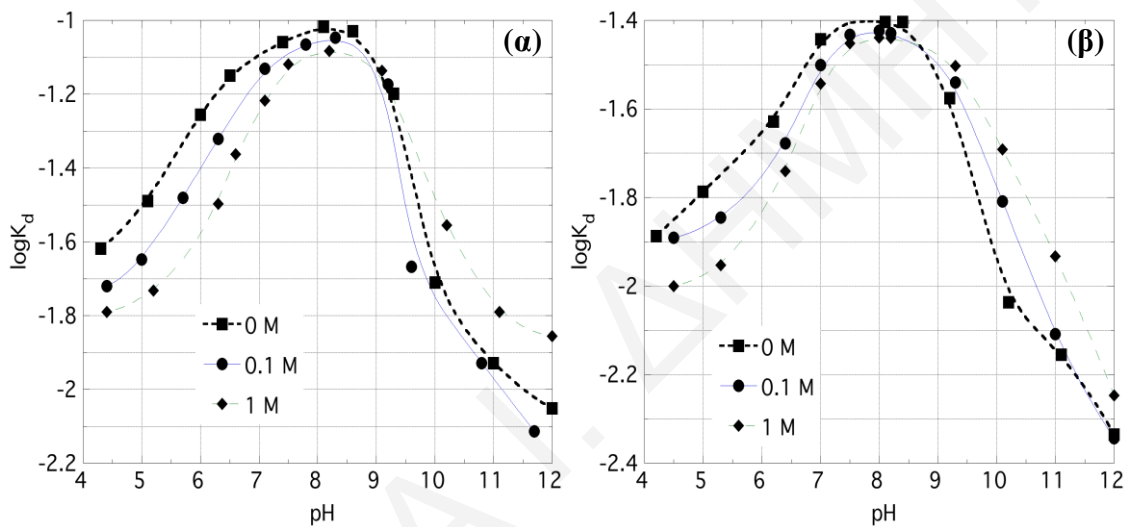
**Πίνακας 5.8** Βέλτιστες τιμές pH προσρόφησης B(III) σε πετρώματα και πηλώδη ορυκτά

<b>Στερεός Προσροφητής</b>	<b>Βέλτιστο pH</b>	<b>Βιβλιογραφία</b>
γκαιίτης	8.5	Goli et al., 2011
βωξίτης	8.0	Choi & Chen, 1979
καολινίτης	9.0	Jalali et al., 2016
γυψίτης	8.0	Goldberg et al., 1993
μοντομοριλλονίτης	9.0	Goldberg, 2005
ιλλίτης	9.0	Goldberg, 1999
μπεντονίτης	8.0	Karahan et al., 2006
σεπιολίτης	8.7	Karahan et al. 2006
ζεόλιθος	10.0	Yuksel & Urum, 2010
πυρωμένος αλουνίτης	10.0	Kavak, 2009

Η βέλτιστη τιμή pH της προσρόφησης B(III) σε δουνίτη είναι κάπως μικρότερη από το  $pK_a$  (9.2) του βορικού οξέος και κοντά στο σημείο μηδενικού φορτίου του δουνίτη ( $pzc = 7$ ), γεγονός που υποδεικνύει ότι οι βέλτιστες συνθήκες αφαίρεσης του B(III) με προσρόφηση στο πέτρωμα αυτό, επιτυγχάνονται όταν το  $H_3BO_3$  είναι το κυρίαρχο είδος βορίου στο διάλυμα και η επιφάνεια του στερεού δεν φέρει φορτίο. Συγκεκριμένα, σε χαμηλά pH ( $pH < 7$ ), οι ορυκτολογικές φάσεις που συνιστούν το πέτρωμα με  $pzc < 7$  είναι θετικά φορτισμένες, η διάσταση του βορικού οξέος είναι πολύ απίθανο να παρατηρηθεί και συνεπώς η απόδοση της σχετικής εκατοστιαίας προσρόφησης βορίου ελαττώνεται. Σε ψηλά pH ( $pH > 9$ ), η επιφάνεια του πετρώματος είναι αρνητικά φορτισμένη (το μεγαλύτερο μέρος των ορυκτολογικών φάσεων που αποτελούν το δουνίτη είναι αρνητικά φορτισμένο) και απωθεί τα  $BO_4^-$ , που είναι τα προεξάρχοντα είδη βορίου στο διάλυμα στις δεδομένες συνθήκες pH, με αποτέλεσμα την ελάττωση και πάλι της σχετικής εκατοστιαίας προσρόφησης βορίου. Αυτά τα αποτελέσματα, υποδεικνύουν ότι η προσρόφηση B(III) στο δουνίτη, όπως και στα στερεά αλουμίνα και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, επηρεάζεται τόσο από την κατανομή των ειδών βορίου στο διάλυμα όσο και από τον τύπο ή /και τον αριθμό των διαθέσιμων για προσρόφηση ενεργών κέντρων του προσροφητή που ενδέχεται να ποικίλει με αλλαγές του pH. Όπως αναμένεται, τα ποσοστά της σχετικής προσρόφησης βορίου στο δουνίτη είναι μεγαλύτερα όταν η αρχική συγκέντρωση του προσροφούμενου είδους ισούται με  $0.55 \text{ mg.l}^{-1}$ . Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι στο βέλτιστο pH και αρχική συγκέντρωση βορίου  $0.55 \text{ mg.l}^{-1}$ , η σχετική εκατοστιαία προσρόφηση του υπό μελέτη χημικού στοιχείου στο στερεό είναι μεγαλύτερη κατά ~20%, σε σύγκριση με τη σχετική εκατοστιαία προσρόφηση του για αρχική συγκέντρωση βορίου

$2.2 \text{ mg.l}^{-1}$ . Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση βορίου στο δουνίτη και για τις δύο αρχικές συγκεντρώσεις του προσροφούμενου είδους που μελετήθηκαν είναι σχετικά μικρή, σε όλο το εύρος της περιοχής του pH που εξετάστηκε, υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας στο συγκεκριμένο σύστημα.

Στα γραφήματα (α) και (β) του Σχήματος 5.26, φαίνεται η επίδραση του pH και της ιοντικής ισχύος, στην τιμή του παράγοντα  $K_d$ , της προσρόφησης βορίου σε δουνίτη. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η μεταβολή του συντελεστή κατανομής  $K_d$  σε λογαριθμική κλίμακα ως συνάρτηση του pH.



**Σχήμα 5.26:** Επίδραση pH και I στον παράγοντα  $K_d$  της προσρόφησης B(III) σε δουνίτη

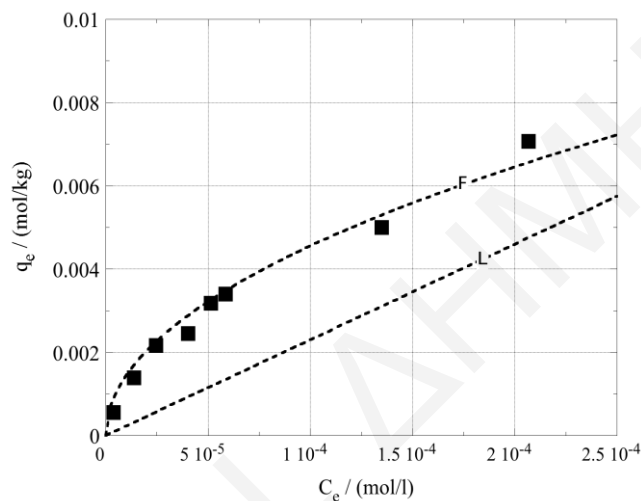
(α)  $[B(III)]_0 = 0.55 \text{ mg.l}^{-1}$  και (β)  $[B(III)]_0 = 2.2 \text{ mg.l}^{-1}$

( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0 \text{ M}$ ,  $V_{\delta/\text{τος}} = 100 \text{ ml}$ ,  $m = 1 \text{ g}$ ,  $T = 22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$   $t = 3 \text{ days}$ )

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.26, τα γραφήματα του λογαρίθμου του συντελεστή κατανομής ( $\log K_d$ ) της προσρόφησης B(III) στο δουνίτη για αρχικές συγκεντρώσεις βορίου  $0.55$  και  $2.2 \text{ mg.l}^{-1}$ , παρουσιάζουν, όπως και στην περίπτωση της αντίδρασης προσρόφησης B(III) σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  και  $\text{Fe(O)OH}$ , παρόμοια συμπεριφορά με τις καμπύλες της σχετικής εκατοστιαίας προσρόφησης του υπό μελέτη χημικού στοιχείου στο στερεό, συναρτήσει του pH (Σχήμα 5.25 (α) και (β)). Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στον παράγοντα  $K_d$  είναι ασήμαντη σε όλη την περιοχή του pH που μελετήθηκε. Ο παράγοντας  $K_d$ , λαμβάνει τη μέγιστη του τιμή, στο βέλτιστο pH προσρόφησης του βορίου στο δουνίτη. Για αρχική συγκέντρωση βορίου  $0.55$  και  $2.2 \text{ mg.l}^{-1}$ , ο μέσος όρος του συντελεστή κατανομής  $K_d$ , βρέθηκε να ισούται με  $11.2$  και  $26.3 \text{ l.g}^{-1}$ , αντίστοιχα, για τις τρεις ιοντικές ισχύες ( $I = 0.0 \text{ M}, 0.1 \text{ M}$  και  $1.0 \text{ M NaClO}_4$ ) που εξετάστηκαν.

### 5.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΒΟΡΙΟΥ ( $[B(III)]_0$ )

Ο προσδιορισμός της μέγιστης χωρητικότητας προσρόφησης αποτελεί μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους αξιολόγησης της προσροφητικής ικανότητας ενός στερεού για διάφορα χημικά στοιχεία. Η χωρητικότητα προσρόφησης ενός προσροφητή εξαρτάται κυρίως από το εμβαδόν της επιφάνειας του αλλά και την αρχική συγκέντρωση του προσροφούμενου είδους [Kluczka, 2015]. Στο γράφημα του Σχήματος 5.27 δίνεται η ισόθερμος προσρόφησης του B(III) στο δουνίτη, σε pH 8 και ιοντική ισχύ 0.1 M NaClO<sub>4</sub>.



**Σχήμα 5.27:** Ισόθερμος προσρόφησης B(III) σε δουνίτη

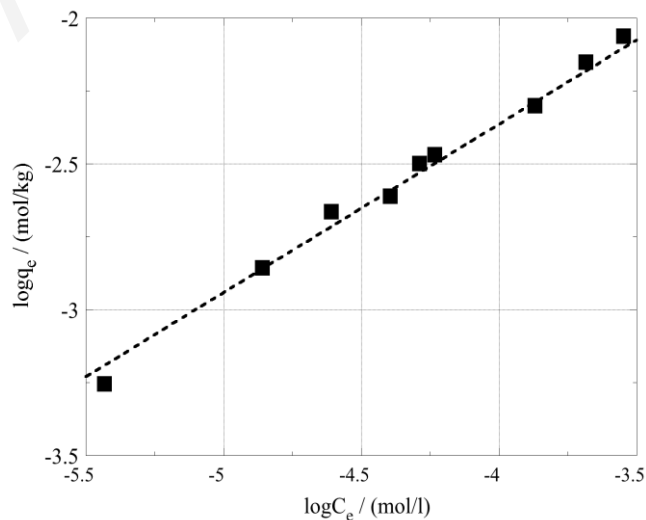
(I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 8, m = 1 g, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)

Από το γράφημα του Σχήματος 5.27, είναι εμφανές ότι η προσροφούμενη ποσότητα βορίου στην επιφάνεια του δουνίτη αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του υπό μελέτη χημικού στοιχείου στο διάλυμα. Παρόμοια συμπεριφορά αναφέρεται και στη βιβλιογραφία, σε μια εργασία που αφορά προσρόφηση βορίου στους πηλούς sarooj [Rajamohan & Al-Sinani, 2016]. Σε αντίθεση με τα συστήματα προσρόφησης B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B(III)-MgO και B(III)-Fe(O)OH, με αύξηση της συγκέντρωσης βορίου στο διάλυμα, δεν επέρχεται κορεσμός (απουσία πλατό) της επιφάνειας του υπό εξέταση πετρώματος με το προσροφούμενο είδος. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις βορίου, το προσροφούμενο είδος υφίσταται διμερισμό στην επιφάνεια του δουνίτη ή αλλάζει ο τρόπος δέσμευσης του με τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα του στερεού προσροφητή.

Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης βορίου στο δουνίτη προσομοιώθηκαν με το μοντέλο της ισόθερμου Freundlich με πολύ καλά αποτελέσματα, λαμβάνοντας υπόψη την

τιμή του συντελεστή συσχέτισης ( $r^2$ ). Όπως προαναφέρθηκε, η ισόθερμος Freundlich μπορεί να περιγράψει ένα προσροφητικό σύστημα στο οποίο τα ενεργά κέντρα του προσροφητή χαρακτηρίζονται από ανομοιογένεια/ετερογένεια όσον αφορά τη δέσμευση του προσροφούμενου είδους στην επιφάνεια του στερεού (Κεφάλαιο 3.4.1.2, σελ. 46). Ακριβώς αυτό συμβαίνει και με την προσρόφηση βορίου στο πέτρωμα δουνίτης. Συγκεκριμένα, ο εν λόγω στερεός προσροφητής αποτελεί, σύμφωνα με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τις μετρήσεις XRD (Κεφάλαιο 5.1.4.2, σελ. 94), XRF (Κεφάλαιο 5.1.4.3, σελ. 95) και EDX (Κεφάλαιο 5.1.4.4, σελ. 96), μίγμα διαφόρων οξειδίων. Συνεπώς, η επιφάνεια του υπό μελέτη στερεού, παρουσιάζει ανομοιογένεια ως προς τη δέσμευση βορίου. Δεδομένου αυτού, τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης βορίου σε δουνίτη δεν μπορούν να προσομοιωθούν με την ισόθερμο Langmuir. Ας σημειωθεί ότι στις πλείστες μελέτες προσρόφησης βορίου σε επιφάνειες πετρωμάτων και πηλωδών ορυκτών (π.χ. πυρωμένο αλουνίτη, καλσίτη, μπεντονίτη και σεπιολίτη) που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [Goldberg, 1997; Karahan et al., 2006, Kavak et al., 2009], τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώνονται με το μοντέλο της ισόθερμου Freundlich.

Στο Σχήμα 5.28, παρουσιάζεται η ισόθερμος της προσρόφησης βορίου στο δουνίτη, σε pH 8 και ιοντική ισχύ 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, έπειτα από προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων στο εμπειρικό μοντέλο Freundlich. Η χωρητικότητα ( $K_F$ ) και η ισχύς ( $n$ ) της προσρόφησης βορίου στο υπό μελέτη πέτρωμα, λήφθηκαν από την αποτέμνουσα και κλίση, αντίστοιχα, του γραφήματος  $\log q_e = f(\log C_e)$ , σύμφωνα με τη γραμμική εξίσωση (εξίσωση 3.3) της ισόθερμου Freundlich (Κεφάλαιο 3.4.1.2, σελ. 46).



**Σχήμα 5.28:** Ισόθερμος Freundlich της προσρόφησης Β(III) σε δουνίτη (I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 8, m = 1 g, V<sub>δ/τοξ</sub> = 100 ml, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)

Η χωρητικότητα προσρόφησης ( $K_F$ ) βορίου στο δουνίτη και η ισχύς ( $n$ ) της εν λόγω αντίδρασης, βρέθηκαν να ισούνται με  $0.9 \text{ mol.kg}^{-1}$  και 1.72, αντίστοιχα. Το γεγονός ότι η σταθερά  $n > 1$ , υποδηλώνει ότι η προσρόφηση βορίου στο υπό εξέταση στερεό είναι μια ευνοϊκή αντίδραση. Στον Πίνακα 5.10 δίνονται οι βιβλιογραφικές τιμές των σταθερών Freundlich,  $K_F$  και  $n$ , της προσρόφησης βορίου σε διάφορα πετρώματα και πηλώδη ορυκτά.

**Πίνακας 5.10:** Σταθερές Freundlich της προσρόφησης B(III) σε πετρώματα και πηλώδη ορυκτά

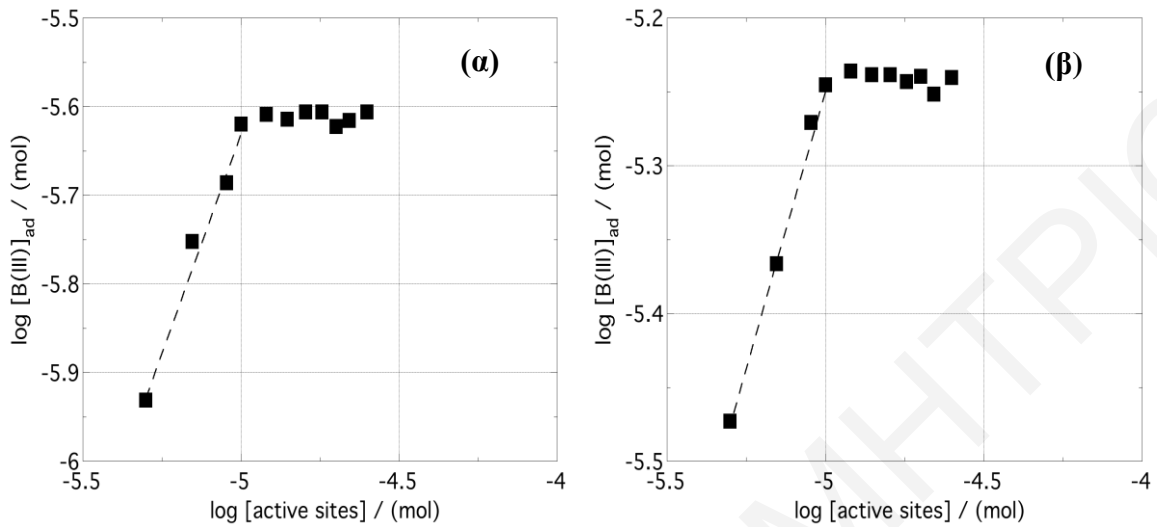
Στερεός Προσροφητής	$K_F (\text{mol.kg}^{-1})$	$n$	Βιβλιογραφία
πυρωμένος αλουνίτης	0.003	0.12	Kavak, 2009
ιλλίτης	0.058	0.61	Karahan et al., 2006
μπεντονίτης	0.120	1.09	Karahan et al., 2006
σεπιολίτης	0.034	2.36	Karahan et al., 2006
πηλοί sajoo	1.194	3.20	Rajamohan, 2016

Από τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.10, φαίνεται ότι η τιμή της σταθεράς  $K_F$  που προσδιορίστηκε για το σύστημα B(III)-δουνίτη είναι πολύ μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές χωρητικότητας προσρόφησης του πυρωμένου αλουνίτη [Kavak, 2009], ιλλίτη, μπεντονίτη και σεπιολίτη, για βόριο [Karahan et al., 2006]. Όσον αφορά την τιμή της σταθεράς  $n$  που προσδιορίστηκε για το υπό μελέτη σύστημα προσρόφησης, είναι μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες τιμές που αφορούν προσρόφηση βορίου στις επιφάνειες πυρωμένου αλουνίτη [Kavak, 2009], ιλλίτη και μπεντονίτη και μικρότερη από τις αντίστοιχες τιμές που υπολογίστηκαν για το σεπιολίτη [Karahan et al., 2006] και τους πηλούς sajoo [Rajamohan, 2016].

### 5.3.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΑΖΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ

Τα αποτελέσματα της μελέτης επίδρασης της μάζας του δουνίτη στην προσρόφηση βορίου στην επιφάνεια του στερεού, για δύο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις βορίου ( $0.55$  και  $2.2 \text{ mg.l}^{-1}$ ), pH 8 και ιοντική ισχύ  $0.1 \text{ M NaClO}_4$ , παρουσιάζονται στα γραφήματα (α) και (β) του Σχήματος 5.29. Σύμφωνα με τα γραφήματα (α) και (β) του Σχήματος 5.29, η αύξηση της μάζας του δουνίτη, αυξάνει γραμμικά την ποσότητα του βορίου που προσροφάται στην επιφάνεια του πετρώματος και για τις δύο αρχικές συγκεντρώσεις του προσροφούμενου είδους που μελετήθηκαν ( $0.55$  και  $2.2 \text{ mg.l}^{-1}$ ), μέχρι το σημείο που παρατηρείται πλατό. Η ίδια ακριβώς συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στα συστήματα προσρόφησης B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , B(III)- $\text{MgO}$  και B(III)- $\text{Fe(O)OH}$  (Κεφάλαιο 5.2.3, σελ. 108)

καθώς επίσης και στα συστήματα B(III)-πηλοί sarooj [Rajamohan & Al-Sinani, 2016] και B(III)-πυρωμένου αλουμίτη, που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [Kavak, 2009].



**Σχήμα 5.29:** Επίδραση μάζας προσροφητή στην προσρόφηση B(III) σε δουνίτη

(α)  $[B(III)]_o = 0.55 \text{ mg.l}^{-1}$  και (β)  $[B(III)]_o = 2.2 \text{ mg.l}^{-1}$

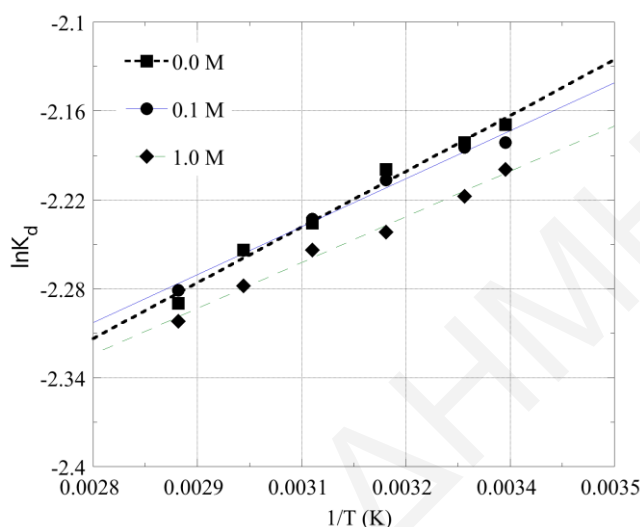
( $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ ,  $\text{pH} = 8$ ,  $V_{\delta/\tau_{05}} = 100 \text{ ml}$ ,  $T = 22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 3 \text{ days}$ )

Η γραμμική σχέση που παρατηρείται μεταξύ των moles του βορίου που προσροφάται και των moles των διαθέσιμων ενεργών θέσεων του δουνίτη για δέσμευση του προσροφούμενου είδους, εμφανίζει κλίση κοντά στη μονάδα και είναι ενδεικτική του σχηματισμού συμπλόκων 1:1, στο υπό μελέτη σύστημα προσρόφησης. Η παρουσία πλατό στα γραφήματα αποδίδεται, όπως και στην περίπτωση των συστημάτων B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  και B(III)- $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ , στο γεγονός ότι η προσρόφηση βορίου στην επιφάνεια του στερεού έχει φθάσει σε οριακή τιμή λόγω της ποσοτικής δέσμευσης του προσροφούμενου είδους σε αυτήν. Η ποσοτική δέσμευση βορίου στο υπό μελέτη πέτρωμα επιτυγχάνεται όταν ο αριθμός (moles) των διαθέσιμων ενεργών κέντρων του στερεού για προσρόφηση ισούται με τον αριθμό (moles) του  $\text{H}_3\text{BO}_3$  που προσροφάται σε αυτό.

### 5.3.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας είναι σημαντική σε όλες τις αντιδράσεις προσρόφησης λόγω του ότι δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού των θερμοδυναμικών σταθερών  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$  του υπό εξέταση συστήματος. Στο Σχήμα 5.30 παρουσιάζεται το γράφημα του  $\ln K_d = f(1/T)$  και στον Πίνακα 5.10 οι θερμοδυναμικές σταθερές  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$  καθώς επίσης και η πειραματική σταθερά ισορροπίας ( $\ln K_d$ ), της προσρόφησης

βορίου σε δουνίτη. Οι θερμοδυναμικές σταθερές  $\Delta H^\circ$  και  $\Delta S^\circ$ , προσδιορίστηκαν από το μέσο όρο της κλίσης και αποτέμνουσας, αντίστοιχα, του γραφήματος  $\ln K_d = f(1/T)$  και για τις τρεις ιοντικές ισχύες ( $I = 0.0 \text{ M}$ ,  $0.1 \text{ M}$  και  $1.0 \text{ M NaClO}_4$ ) που μελετήθηκαν. Ο υπολογισμός της θερμοδυναμικής σταθεράς  $\Delta G^\circ$  καθώς και της πειραματικής σταθεράς ισορροπίας ( $\ln K_d$ ) της προσρόφησης, έγινε σύμφωνα με τις εξισώσεις 5.4 και 5.6 (Κεφάλαιο 5.2.4, σελ. 111).



**Σχήμα 5.30:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση B(III) σε δουνίτη

( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0 \text{ M NaClO}_4$ ,  $\text{pH } 8$ ,  $m = 1 \text{ g}$ ,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100 \text{ ml}$ ,  $[\text{B(III)}]_0 = 2.2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $t = 3 \text{ days}$ )

**Πίνακας 5.10:** Θερμοδυναμικές παράμετροι προσρόφησης B(III) σε επιφάνεια δουνίτη και  $\text{pH } 8$

$\ln K_d$ (25 °C)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/K.mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)					
			298 K	303 K	313 K	323 K	333 K	343 K
- 2.2	- 4.6	- 57.4	5.4	5.5	5.7	5.9	6.1	6.3

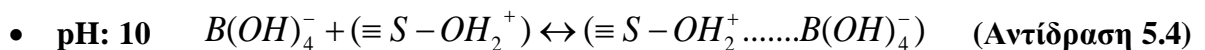
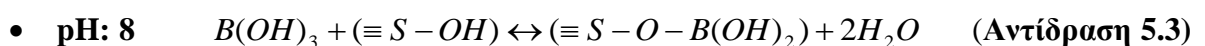
Η προσρόφηση βορίου στο δουνίτη, σύμφωνα με το γράφημα του Σχήματος 5.30, ελαττώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και για τις τρεις ιοντικές ισχύες ( $I = 0.0 \text{ M}$ ,  $0.1 \text{ M}$  και  $1.0 \text{ M NaClO}_4$ ) που μελετήθηκαν. Επιπλέον, η αύξηση της ιοντικής ισχύος δεν φαίνεται να επηρεάζει την πειραματική σταθερά ισορροπίας ( $\ln K_d$ ) του υπό μελέτη συστήματος προσρόφησης, υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας. Τα αποτελέσματα αυτά, βρίσκονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα που αναφέρθηκαν πιο πάνω, για την προσρόφηση βορίου στα μεταλλοξειδία αλουμίνα και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου (Κεφάλαιο 5.2.4, σελ. 111). Από τα δεδομένα των θερμοδυναμικών σταθερών που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.9, φαίνεται ότι η



αντίδραση προσρόφησης βορίου στο δουνίτη είναι μια μη αυθόρμητη ( $\Delta G^\circ > 0$ ) και εξώθερμη ( $\Delta H < 0$ ) διαδικασία, για όλο το εύρος των θερμοκρασιών που μελετήθηκε. Η αρνητική τιμή του εντροπιακού παράγοντα ( $\Delta S^\circ < 0$ ), είναι ενδεικτική της μείωσης της αταξίας του συστήματος προσροφητή-προσροφούμενου είδους, που παρατηρείται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης προσρόφησης. Συγκεκριμένα, η αρνητική τιμή της εντροπίας υποδεικνύει, όπως και στα συστήματα B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και B(III)-Fe(O)OH, τη μείωση του βαθμού ελευθερίας των προσροφημένων ειδών [Seki et al., 2006; Kavak, 2009; Kluczka, 2015]. Τα αποτελέσματα επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση βορίου σε δουνίτη, βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με τα αντίστοιχα άλλων μελετών, που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και αφορούν προσρόφηση βορίου σε πυρωμένο αλουνίτη [Kavak, 2009] και φυσικό κλινοπιλόλιθο [Kluczka et al., 2013]. Επιπρόσθετα, οι τιμές των θερμοδυναμικών σταθερών  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$  της αντίδρασης προσρόφησης βορίου σε δουνίτη στους 25°C, είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, για το σύστημα B(III)-πυρωμένου αλουνίτη ( $\Delta S^\circ = -0.078 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^\circ = 0.423 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Από την άλλη, οι τιμές της θερμοδυναμικής σταθεράς  $\Delta H^\circ$  και της πειραματικής σταθεράς ισορροπίας ( $\ln K_d$ ) του συστήματος B(III)-δουνίτη στην ίδια θερμοκρασία, είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές που προσδιορίστηκαν για το σύστημα προσρόφησης B(III)-πυρωμένου αλουνίτη ( $\Delta H^\circ = -22.94 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $\ln K_d = -0.08$ ) [Kavak, 2009].

#### 5.4 ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ B(III)

Μια πολύ σημαντική παράμετρος, η οποία δίνει πληροφορίες σχετικά με τη χημική συγγένεια του προσροφημένου είδους για το υπόστρωμα προσρόφησης, είναι η σταθερά σχηματισμού επιφανειακών συμπλόκων ( $\log \beta^*$ ). Για τα δεδομένα pH, στα οποία έχουν διεξαχθεί τα “κλασσικά” πειράματα προσρόφησης βορίου σε αλουμίνα, μαγνήσια, (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου και δουνίτη, οι αλληλεπιδράσεις του υπό μελέτη χημικού στοιχείου με τις ενεργές ομάδες (-OH) της επιφάνειας των στερεών, μπορούν να περιγραφούν με τις πιο κάτω χημικές αντιδράσεις:



Για σταθερό pH (pH 8 και 10), οι αντιδράσεις 5.3 και 5.4 μπορούν να αναγραφούν υπό τη μορφή εξισώσεων ως ακολούθως:

$$\beta^* = \frac{[ \equiv S - O - B(OH)_2 ]}{[ B(OH)_3 ] [ \equiv S - OH ]} \quad (\text{Εξίσωση 5.7})$$

$$\beta^* = \frac{[ \equiv S - OH_2^+ \dots B(OH)_2 ]}{[ B(OH)_4^- ] [ \equiv S - OH_2^+ ]} \quad (\text{Εξίσωση 5.8})$$

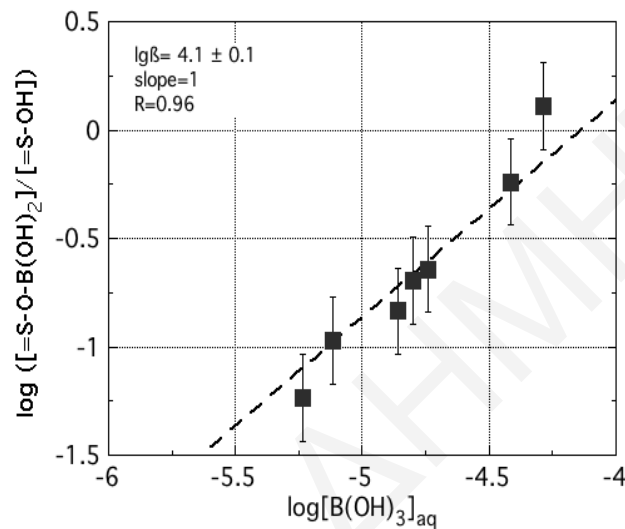
όπου,  $\beta^*$  είναι η πειραματική σταθερά σχηματισμού επιφανειακών συμπλόκων,  $[ \equiv S - O - B(OH)_2 ]$  ή  $[ \equiv S - OH_2^+ \dots B(OH)_4^- ]$  είναι η συγκέντρωση του προσροφημένου βορίου και ισούται με την ολική συγκέντρωση βορίου ( $[B(III)]_{\text{tot}}$ ) αφαιρουμένης της ελεύθερης συγκέντρωσης βορίου στο διάλυμα ( $[B(III)]_{\text{aq}}$ ), όπως αυτή προσδιορίζεται φωτομετρικά. Η ελεύθερη συγκέντρωση B(III) είναι ίση με τη συγκέντρωση του  $H_3BO_3$  ή  $B(OH)_4^-$  στο διάλυμα, ανάλογα ποιο είναι το προεξάρχον είδος βορίου κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες. Ο όρος  $[ \equiv S - OH ]$  ή  $[ \equiv S - OH_2^+ ]$  ισούται με τη συγκέντρωση όλων των ενεργών κέντρων του στερεού που είναι διαθέσιμα για προσρόφηση βορίου, όπως αυτή προσδιορίζεται από τις ισόθερμους Langmuir ( $q_{\text{max}}$ ) ή Freundlich ( $K_F$ ), αφαιρουμένης της συγκέντρωσης των ενεργών κέντρων του στερεού στα οποία έχει δεσμευτεί το υπό μελέτη χημικό στοιχείο ( $[ \equiv S - O - B(OH)_2 ]$  ή  $[ \equiv S - OH_2^+ \dots B(OH)_4^- ]$ ).

Η πειραματική σταθερά σχηματισμού των επιφανειακών συμπλόκων B(III)- $Al_2O_3$ , B(III)-Fe(O)OH, B(III)-MgO και B(III)-δουνίτη, μπορεί να προσδιορισθεί από τις γραμμικές σχέσεις που δίνονται στις εξισώσεις 5.9 και 5.10 (προκύπτουν μετά από λογαρίθμηση των εξισώσεων 5.7 και 5.8) και τα σχετικά πειραματικά δεδομένα. Η τιμή της αποτέμνουσας, αντιστοιχεί στο λογάριθμο της πειραματικής σταθεράς σχηματισμού επιφανειακών συμπλόκων ( $\log \beta^*$ ) και η τιμή της κλίσης, στη στοιχειομετρία της αντίδρασης.

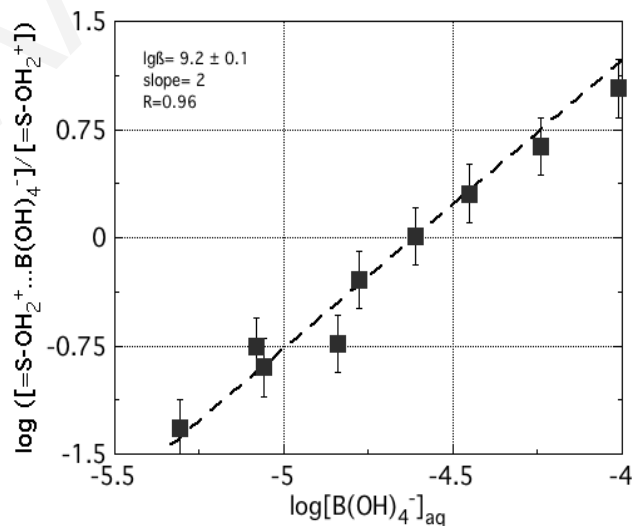
$$\log \left( \frac{[ \equiv S - O - B(OH)_2 ]}{[ \equiv S - OH ]} \right) = \log \beta^* + n \log([ B(OH)_3 ]) \quad (\text{Εξίσωση 5.9})$$

$$\log \left( \frac{[ \equiv S - OH_2^+ \dots B(OH)_4^- ]}{[ \equiv S - OH_2^+ ]} \right) = \log \beta^* + n \log([ B(OH)_4^- ]) \quad (\text{Εξίσωση 5.10})$$

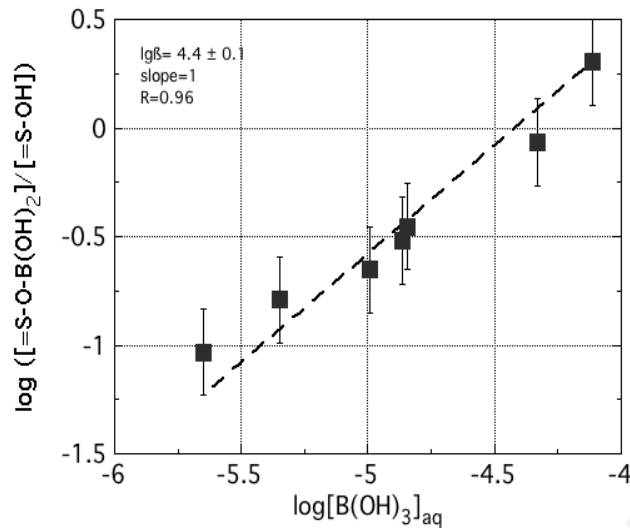
Στα διαγράμματα των Σχημάτων 5.31, 5.32, 5.33 και 5.34, φαίνεται η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης βορίου για τις ενεργές θέσεις δέσμευσης των στερεών προσροφητών αλουμίνα, μαγνήσια, (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου και δουνίτη, αντίστοιχα. Η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων, έγινε βάση των εξισώσεων 5.9 και 5.10, σε ιοντική ισχύ 0.1 M NaClO<sub>4</sub> και pH 8, 10, 8 και 8, αντίστοιχα, για τα συστήματα προσρόφησης B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B(III)-MgO, B(III)-Fe(O)OH και B(III)-δουνίτη.



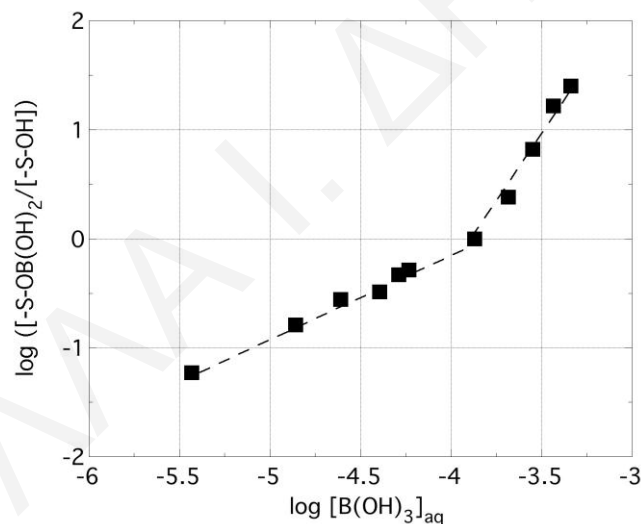
**Σχήμα 5.31:** Διάγραμμα συσχέτισης του  $\log([=S-O-B(OH)_2]/[=S-OH])$  με το  $\log[B(OH)_3]_{aq}$  του πειράματος προσρόφησης B(III) για τις θέσεις δέσμευσης της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 8, m = 1 g, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, [B(III)]<sub>0</sub> = 0.1-7 mg.l<sup>-1</sup>, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)



**Σχήμα 5.32:** Διάγραμμα συσχέτισης του  $\log([=S-OH_2^+ \dots B(OH)_4^-]/[=S-OH_2^+])$  με το  $\log[B(OH)_4^-]_{aq}$  του πειράματος προσρόφησης B(III) για τις θέσεις δέσμευσης της MgO (I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 10, m = 1 g, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, [B(III)]<sub>0</sub> = 0.1-7 mg.l<sup>-1</sup>, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)



**Σχήμα 5.33:** Διάγραμμα συσχέτισης του  $\log([=S-O-B(OH)_2]/[=S-OH])$  με το  $\log[B(OH)_3]_{aq}$  του πειράματος προσρόφησης B(III) για τις θέσεις δέσμευσης του Fe(O)OH ( $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ ,  $\text{pH } 8$ ,  $m = 1 \text{ g}$ ,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100 \text{ ml}$ ,  $[B(III)]_o = 0.1-7 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $T = 22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 3 \text{ days}$ )



**Σχήμα 5.34:** Διάγραμμα συσχέτισης του  $\log([=S-OB(OH)_2]/[=S-OH])$  με το  $\log[B(OH)_3]_{aq}$  του πειράματος προσρόφησης B(III) για τις θέσεις δέσμευσης του δουνίτη ( $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ ,  $\text{pH } 8$ ,  $m = 1 \text{ g}$ ,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100 \text{ ml}$ ,  $[B(III)]_o = 0.1-7 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $T = 22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 3 \text{ days}$ )

Από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης με γραμμική παλινδρόμηση, υπολογίστηκε ο λογάριθμος της σταθεράς σχηματισμού των επιφανειακών συμπλόκων ( $\log\beta^*_{B(III)}$ ) για τα συστήματα B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B(III)-MgO και B(III)-Fe(O)OH, ο οποίος βρέθηκε να ισούται με 4.1, 9.2, 4.4, αντίστοιχα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι τιμές της σταθεράς  $\log\beta^*_{B(III)}$  που προσδιορίστηκαν για τα συστήματα προσρόφησης B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και B(III)-Fe(O)OH είναι πολύ παρόμοιες. Το φαινόμενο αυτό είναι ενδεικτικό του

παρόμοιου τύπου επιφανειακών συμπλόκων (π.χ. σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας) που σχηματίζουν τα δύο μεταλλοξείδια με το βόριο αλλά και της παρόμοιας χημικής συγγένειας που επιδεικνύουν οι εν λόγω στερεοί προσροφητές για το χημικό αυτό στοιχείο.

Όσον αφορά το σύστημα B(III)-δουνίτη, στο γράφημα του Σχήματος 5.34 εμφανίζονται δυο ευθείες, που αντιστοιχούν στην προσρόφηση βορίου στο υπό μελέτη στερεό σε χαμηλές και υψηλές συγκεντρώσεις του προσροφούμενου είδους. Οι τιμές της αποτέμνουσας των ευθειών αυτών, αντιστοιχούν σε φαινομενικές σταθερές σχηματισμού ( $\log\beta^*_{B(III)}$ ) και αποτελούν ένα μέτρο για τη σταθερότητα των επιφανειακών συμπλόκων που σχηματίζονται στο εν λόγω σύστημα. Ο λογάριθμος της σταθεράς σχηματισμού ( $\log\beta^*_{B(III)}$ ) επιφανειακών συμπλόκων στο σύστημα προσρόφησης B(III)-δουνίτη, για χαμηλές και υψηλές συγκεντρώσεις βορίου, βρέθηκε να ισούται με 3.0 και 10.6, αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 5.11 παρουσιάζονται οι ενδογενείς σταθερές σχηματισμού ( $\log K_{B(int)}$ ) των επιφανειακών συμπλόκων που σχηματίζονται κατά την προσρόφηση βορίου σε διάφορα μεταλλοξείδια, πετρώματα και πηλώδη ορυκτά, όπως αυτές αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Ο υπολογισμός των σταθερών αυτών ( $\log K_{B(int)}$ ), έγινε έπειτα από προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο σταθερής χωρητικότητας (CCM, Constant Capacitance Model) [Goldberg et al, 1993; Goldberg, 1999].

**Πίνακας 5.11:** Ενδογενείς σταθερές σχηματισμού ( $K_{B(int)}$ ) επιφανειακών συμπλόκων βορίου με διάφορα μεταλλοξείδια, πετρώματα και πηλώδη ορυκτά

Στερεός Προσροφητής	$\log K_{B(int)}$	Βιβλιογραφία
am-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.92	Goldberg, 1999
δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.22	Goldberg, 1999
am-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.63	Goldberg, 1999
αιματίτης (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4.71	Goldberg, 1999
γκαιτίτης (FeOOH)	4.94	Goldberg et al., 1993
γυνίτης Al(OH) <sub>3</sub>	4.92	Goldberg et al, 1993
καολινίτης (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> )	4.98	Goldberg et al, 1993
ιλλίτης (Al, Mg, Fe) <sub>2</sub> (SiAl) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]	3.52	Goldberg, 1999

Σύμφωνα με τα δεδομένα που αναγράφονται στον Πίνακα 5.11, η σταθερά σχηματισμού ( $\log\beta^*_{B(III)}$ ) των επιφανειακών συμπλόκων που προσδιορίστηκε για το υπό μελέτη σύστημα προσρόφησης B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, είναι μικρότερη αλλά πολύ κοντά με τις αντίστοιχες

βιβλιογραφικές τιμές που αφορούν προσρόφηση βορίου στους στερεούς προσροφητές, am-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Goldberg, 1999], γυψίτη (Al(OH)<sub>3</sub>) [Goldberg et al., 1993] και δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Goldberg, 1999]. Όσον αφορά τη σταθερά σχηματισμού επιφανειακών συμπλόκων ( $\log\beta^*_{B(III)}$ ) που προσδιορίστηκε για το σύστημα B(III)-Fe(O)OH, είναι παρόμοια με τη βιβλιογραφική τιμή που δίνεται για την προσρόφηση βορίου στο στερεό Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή σε επιφάνεια am-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Goldberg, 1999]. Η τιμή της σταθεράς σχηματισμού των επιφανειακών συμπλόκων ( $\log\beta^*_{B(III)}$ ) του συστήματος B(III)-δουνίτη, για χαμηλές συγκεντρώσεις του προσροφούμενου είδους, εμπίπτει στα πλαίσια της βιβλιογραφικής τιμής που αφορά προσρόφηση βορίου σε ιλλίτη [Goldberg, 1999] και είναι μικρότερη από τις αντίστοιχες τιμές προσρόφησης βορίου στα στερεά γκαιτίτη, καολινίτη και γυψίτη [Goldberg et al., 1993].

Από τις τιμές του  $\log\beta^*_{B(III)}$  που προσδιορίστηκαν για τις υπό μελέτη επιφάνειες των μεταλλοξειδίων φαίνεται ότι η MgO παρουσιάζει μεγαλύτερη χημική συγγένεια προς το βόριο σε σχέση με την Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και το Fe(O)OH. Η χημική συγγένεια του βορίου για τα μεταλλοξείδια που μελετηθήκαν στην εργασία αυτήν, ακολουθεί την εξής σειρά: B(III)-MgO > B(III)-Fe(O)OH > B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η τιμή της κλίσης για τα συστήματα προσρόφησης B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και B(III)-Fe(O)OH, βρέθηκε ίση με 1, υποδεικνύοντας ότι η στοιχειομετρία της αντίδρασης μεταξύ των ενεργών κέντρων της επιφάνειας των στερεών και του H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> είναι 1:1. Για το σύστημα προσρόφησης B(III)-MgO, η κλίση βρέθηκε να ισούται με 2, υποδεικνύοντας αντίδραση 1:2 μεταξύ των B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> και των ενεργών κέντρων της θετικά φορτισμένης επιφάνειας του στερεού. Το φαινόμενο αυτό δεν μπορεί να ερμηνευθεί με κάποιο απλό μοντέλο, ειδικά λαμβάνοντας υπόψη ότι στο εν λόγω σύστημα αναμένεται σχηματισμός συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας. Η τιμή της κλίσης στο σύστημα B(III)-δουνίτη, για χαμηλές συγκεντρώσεις βορίου, βρέθηκε να είναι κοντά στη μονάδα, υποδεικνύοντας το σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων 1:1. Για υψηλές συγκεντρώσεις βορίου, η κλίση στο σύστημα προσρόφησης B(III)-δουνίτη, βρέθηκε να ισούται περίπου με 2, υποδεικνύοντας το σχηματισμό διδοντικών επιφανειακών συμπλόκων.

## 5.5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΩΝ ΕΙΔΩΝ B(III) ΣΕ ΑΛΟΥΜΙΝΑ

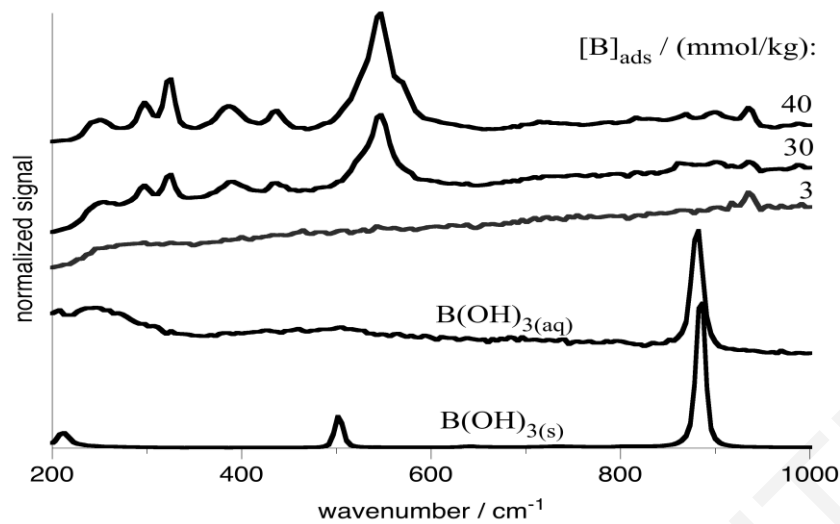
Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, διεξήχθησαν μελέτες αναφορικά με το χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται κατά την προσρόφηση βορίου σε αλουμίνα. Οι μελέτες αυτές περιλάμβαναν λήψη φασμάτων Raman καθώς

επίσης και πραγματοποίηση DFT/B3LYP (Density Functional Theory) θεωρητικών υπολογισμών σε επίπεδο 6-31G(d). Στόχος των μελετών αυτών, ήταν η εξέταση των μηχανιστικών όψεων της προσρόφησης βορίου στο στερεό αλουμίνα, σε μοριακό επίπεδο και συγκεκριμένα του τρόπου δέσμευσης (μονοδοντικά ή διδοντικά) του βορικού οξέος με τις ενεργές ομάδες (-OH) της επιφάνειας του μεταλλοξειδίου. Η επίτευξη του πιο πάνω στόχου είναι ουσιαστικής σημασίας αφενός για την κατανόηση της προσρόφησης βορίου σε επιφάνειες ανόργανων στερεών (μεταλλοξειδίων και πετρωμάτων) και αφετέρου για την ανάπτυξη τεχνολογιών απορρύπανσης υδατικών συστημάτων και βιομηχανικών λυμάτων, επιβαρυσμένων με το υπό μελέτη χημικό στοιχείο.

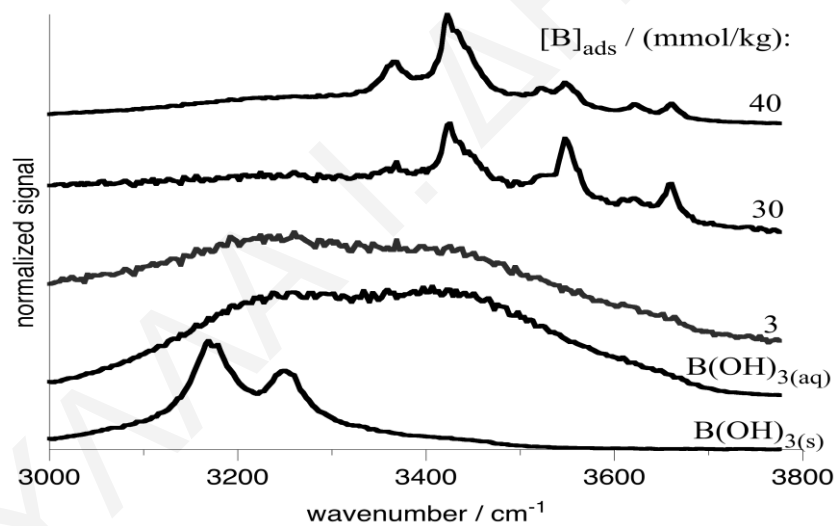
### 5.5.1 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ RAMAN

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρατίθενται και συζητούνται τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τη μελέτη της προσρόφησης βορίου σε επιφάνεια αλουμίνας με φασματοσκοπία Raman. Η φασματοσκοπία Raman, είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη και αποδοτική τεχνική για το χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών λόγω του ότι μπορεί να δώσει άμεσες πληροφορίες για τις χημικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ του προσροφούμενου είδους και της επιφάνειας των στερεών προσροφητών.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί (Κεφάλαιο 4.12.1, σελ. 79), τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών του συστήματος B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με φασματοσκοπία Raman, προέκυψαν έπειτα από τη διεξαγωγή “κλασσικών” πειραμάτων προσρόφησης του υπό μελέτη χημικού στοιχείου στο εν λόγω μεταλλοξείδιο, κάτω από κανονικές συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 8, m = 1 g, [B(III)]<sub>0</sub> = 0.1-7 mg.l<sup>-1</sup> και T = 22 ± 3 °C. Επιπλέον, αξ σημειωθεί ότι το εύρος των συγκεντρώσεων βορίου που επιλέχθηκε και χρησιμοποιήθηκε στις μελέτες χαρακτηρισμού των προσροφημένων ειδών του συστήματος B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, αποκλείει κάθε πιθανότητα πολυμερισμού του υπό εξέταση χημικού στοιχείου που οδηγεί σε σχηματισμό πολυπυρηνικών ιόντων [Baes & Mesmer, 1976; Toshiyuki et al., 1979; Garcia-Soto & Camacho, 2006]. Στα Σχήματα 5.35 και 5.36, δίνονται τα φάσματα Raman του προσροφημένου βορίου ([B]<sub>ads</sub>) στην αλουμίνα (pH 8, I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, [B(III)]<sub>ads</sub> = 3, 30 και 40 mmol.kg<sup>-1</sup>), του βορικού οξέος στη στερεά φάση (B(OH)<sub>3(s)</sub>) καθώς επίσης και του βορικού οξέος σε υδατικό διάλυμα (B(OH)<sub>3(aq)</sub>), στην περιοχή συχνοτήτων 200-1000 cm<sup>-1</sup> και 3000-3800 cm<sup>-1</sup>, αντίστοιχα. Τα φάσματα Raman του βορικού οξέος στη στερεά φάση (B(OH)<sub>3(s)</sub>) και σε υδατικό διάλυμα (B(OH)<sub>3(aq)</sub>), λήφθηκαν για σκοπούς σύγκρισης.



**Σχήμα 5.35:** Φάσματα Raman του προσροφημένου  $B(OH)_3$  στην  $Al_2O_3$  ( $pH\ 8$ ,  $I = 0.1\ M\ NaClO_4$ ,  $[B(III)]_{ads} = 3, 30$  και  $40\ mmol.kg^{-1}$ ), του  $B(OH)_3$  στη στερεά μορφή ( $B(OH)_3(s)$ ) και του  $B(OH)_3$  σε υδατικό διάλυμα ( $B(OH)_3(aq)$ ), στο εύρος συχνοτήτων  $200 - 1000\ cm^{-1}$



**Σχήμα 5.36:** Φάσματα Raman του προσροφημένου  $B(OH)_3$  στην  $Al_2O_3$  ( $pH\ 8$ ,  $I = 0.1\ M\ NaClO_4$ ,  $[B(III)]_{ads} = 3, 30$  και  $40\ mmol.kg^{-1}$ ), του  $B(OH)_3$  στη στερεά μορφή ( $B(OH)_3(s)$ ) και του  $B(OH)_3$  σε υδατικό διάλυμα ( $B(OH)_3(aq)$ ), στο εύρος συχνοτήτων  $2900 - 3750\ cm^{-1}$

Από τα φάσματα Raman που φαίνονται στο Σχήμα 5.36 αλλά και τα δεδομένα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και αφορούν ενώσεις του βορίου, οι κορυφές που παρατηρούνται στο εύρος συχνοτήτων  $3300-3700\ cm^{-1}$ , αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης O-H των ομάδων B-OH [Servoss & Clark; 1957; Maya, 1976; Bertoluzza et al., 1980; Su & Suarez, 1995; Peak et al., 2003]. Όσον αφορά τα είδη βορίου σε διάλυμα ( $B(OH)_3(aq)$ ), οι κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα Raman και που αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των O-H δεν είναι αρκετά ευδιάκριτες. Σε αντίθεση με τα είδη βορίου σε διάλυμα



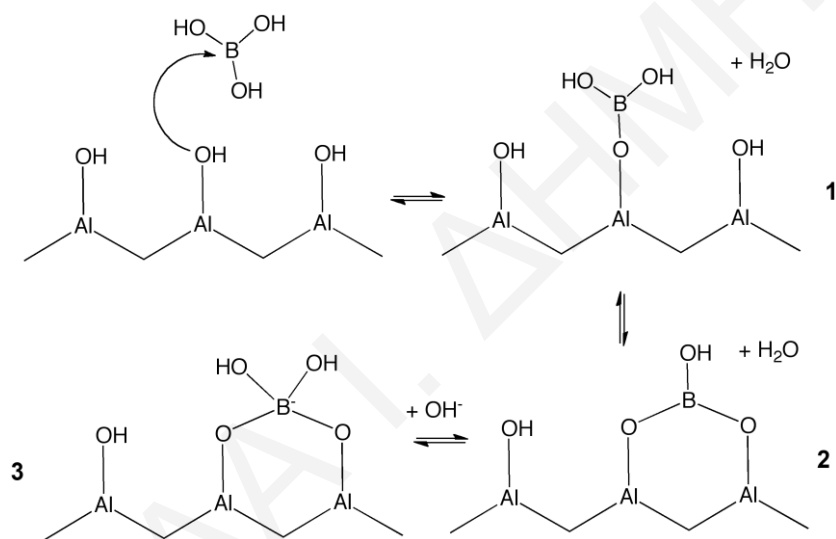
( $\text{B}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ ), τα προσροφημένα είδη βορίου ( $[\text{B}]_{\text{ads}}$ ) καθώς επίσης και οι ενώσεις του βορίου στη στερεά μορφή ( $\text{B}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ ), εμφανίζουν σχετικά ισχυρές, αρκετά ευδιάκριτες κορυφές, που αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των O-H. Το φαινόμενο αυτό, οφείλεται στην περιορισμένη αλληλεπίδραση των O-H ομάδων του βορικού οξέος στη στερεά ( $\text{B}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ ) και προσροφημένη μορφή ( $[\text{B}]_{\text{ads}}$ ) με τα μόρια νερού, διαμέσου γεφυρών υδρογόνου, που έχει ως αποτέλεσμα τη διεύρυνση ή ακόμα εξαφάνιση των σχετικών κορυφών Raman.

Οι ισχυρές κορυφές που παρατηρούνται στους  $547 \text{ cm}^{-1}$  στο φάσμα Raman των προσροφημένων ειδών βορίου ( $[\text{B}]_{\text{ads}}$ ) σε αλουμίνα (Σχήμα 5.35), πιθανόν να οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών Al-O-B. Επιπρόσθετα, οι κορυφές που παρατηρούνται στην περιοχή συχνοτήτων μεταξύ  $800$  και  $1000 \text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν στις συμμετρικές δονήσεις τάσης των O-BOH. Συγκρίνοντας το φάσμα Raman του βορικού οξέος στη στερεά μορφή ( $\text{H}_3\text{BO}_{3(\text{s})}$ ) και σε υδατικό διάλυμα ( $\text{H}_3\text{BO}_{3(\text{aq})}$ ), με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν για το προσροφημένο  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $[\text{B}]_{\text{ads}}$ ) σε επιφάνεια  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , είναι φανερό ότι η εκφυλισμένη συμμετρική δόνηση τάσης των δεσμών B-O (γύρω στους  $890 \text{ cm}^{-1}$ ), διαχωρίζεται σε τρεις δονήσεις στους  $869$ ,  $900$  και  $935 \text{ cm}^{-1}$ , αντίστοιχα (Πίνακας 9.24, Κεφάλαιο 9.4.5, σελ. 224). Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται λόγω μείωσης της συμμετρίας του βορικού οξέος από  $D_{3h}$  σε  $C_{2v}$ , ως αποτέλεσμα της προσρόφησης του στην αλουμίνα.

Αν υποθέσουμε ότι η προσρόφηση βορίου σε αλουμίνα οδηγεί στο σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας, τότε το υπό μελέτη χημικό στοιχείο μπορεί να δεσμεύεται μονοδοντικά ή διδοντικά με τις ενεργές ομάδες (-OH) της επιφάνειας του μεταλλοξειδίου. Από την πολλαπλότητα της συμμετρικής δόνησης τάσης των δεσμών B-O που παρατηρείται στο φάσμα Raman του προσροφημένου βορίου ( $[\text{B}]_{\text{ads}}$ ) σε αλουμίνα, δεν μπορεί να εξαχθεί κανένα συμπέρασμα αναφορικά με το σχηματισμό μονοδοντικών ή διδοντικών επιφανειακών ειδών, λόγω του ότι και οι δυο τύποι συμπλόκων έχουν συμμετρία  $C_{2v}$  και συνεπώς πανομοιότυπη πολλαπλότητα κορυφών. Μια ενδελεχής όμως ανάλυση των δονήσεων τάσης των ομάδων O-H του προσροφημένου βορίου ( $[\text{B}]_{\text{ads}}$ ) δίνει επιπρόσθετη πληροφορία (Σχήμα 5.36). Από τα φάσματα Raman του προσροφημένου βορίου ( $[\text{B}]_{\text{ads}}$ ) σε αλουμίνα που λήφθηκαν σε  $\nu > 3000 \text{ cm}^{-1}$  μπορούν να ταυτοποιηθούν δυο διαφορετικά επιφανειακά είδη, με διακριτά φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά. Για συγκέντρωση βορίου  $30 \text{ mmol.kg.l}^{-1}$ , τα προσροφημένα είδη B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  με κορυφές στους  $3660$ ,  $3547$  και  $3422 \text{ cm}^{-1}$  είναι κυρίαρχα ενώ στο φάσμα

Raman των προσροφημένων ειδών B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με συγκέντρωση βορίου 40 mmol.kg.l<sup>-1</sup>, οι κορυφές που αντιστοιχούν στους 3621, 3522 και 3365 cm<sup>-1</sup> γίνονται σημαντικές. Προφανώς και τα δυο είδη (μονοδοντικά και διδοντικά) επιφανειακών συμπλόκων B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> υπάρχουν στα υπό εξέταση δείγματα και η αύξηση της συγκέντρωσης του βορίου ευνοεί το σχηματισμό ενός μόνο προσροφημένου είδους.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η προσρόφηση βορίου στην αλουμίνα οδηγεί στο σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας [Konstantinou et al., 2006]. Η αντίδραση προσρόφησης και οι τρεις διαφορετικοί τρόποι δέσμευσης του βορικού οξέος με τις ενεργές ομάδες (-OH) της επιφάνειας της αλουμίνας φαίνονται στο Σχήμα 5.37.



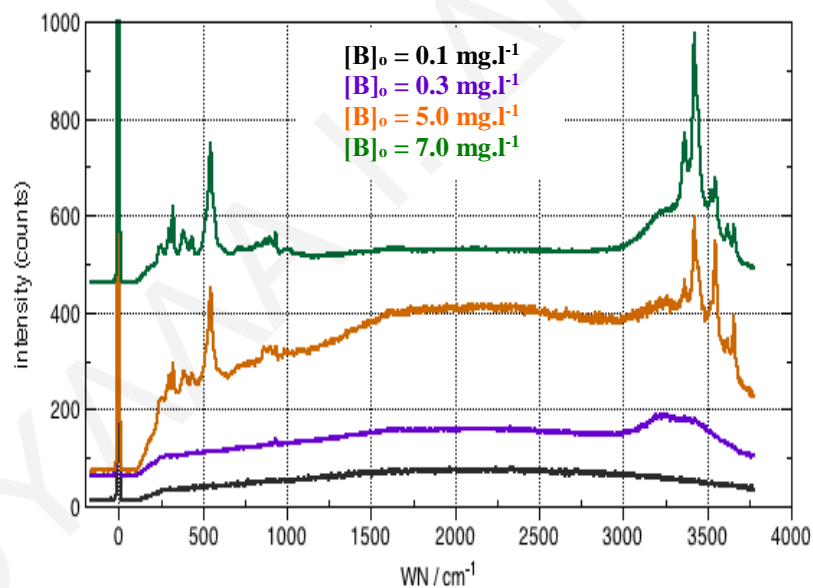
Σχήμα 5.37: Σχηματική απεικόνιση της δέσμευσης B(III) στην επιφάνεια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Από τα τρία διαφορετικά επιφανειακά σύμπλοκα B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.37, τα επιφανειακά σύμπλοκα 1 και 2 αναμένονται να είναι τα προεξάρχοντα είδη σε pH 8. Όσον αφορά το επιφανειακό σύμπλοκο 3, αναμένεται να είναι το κυρίαρχο είδος σε συνθήκες pH > 9. Στην παρούσα μελέτη, το επιφανειακό αυτό σύμπλοκο δεν λαμβάνεται υπόψη λόγω του ότι τα “κλασσικά” πειράματα προσρόφησης του συστήματος B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> διεξήχθησαν σε pH 8.

Στην περίπτωση του χαρακτηρισμού των προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται κατά την προσρόφηση χρωμικών στο στερεό γκαιτίτης παρατηρήθηκε, σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, ότι σε αυξημένες συγκεντρώσεις του μεταλλοϊόντος ευνοείται ο σχηματισμός διδοντικών συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας [Weerasooriya & Tobschall,

2000]. Ως εκ τούτου, αντιστοιχήσαμε τις κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα Raman του προσροφημένου βορικού οξέος ( $[B]_{\text{ads}} = 30 \text{ mmol.kg}^{-1}$ ) (Σχήμα 5.36) στους 3657, 3547 και 3425  $\text{cm}^{-1}$ , στο τριγωνικό μονοδοντικό σύμπλοκο εσωτερικής στοιβάδας (1). Το τριγωνικό μονοδοντικό σύμπλοκο εσωτερικής στοιβάδας (1), είναι το προεξάρχον είδος σε σχετικά χαμηλή επιφανειακή κάλυψη. Σε σχετικά υψηλή επιφανειακή κάλυψη, ενοείται ο σχηματισμός του τριγωνικού διδοντικού συμπλόκου εσωτερικής στοιβάδας (2) και συνεπώς οι κορυφές στους 3624, 3524 και 3370  $\text{cm}^{-1}$ , αντιστοιχούν σε αυτό το προσροφημένο είδος.

Το γεγονός ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις βορίου ενοείται ο σχηματισμός τριγωνικών διδοντικών επιφανειακών συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας στο σύστημα προσρόφησης B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , επιβεβαιώνεται με συμπληρωματικές μετρήσεις Raman, για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του προσροφούμενου είδους. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.38.



**Σχήμα 5.38:** Φάσμα Raman της προσρόφησης B(III) στην επιφάνεια  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του προσροφούμενου είδους, στους 0 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  (pH 8, I = 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ ,  $V_{\delta/\text{τος}} = 100 \text{ ml}$ ,  $m = 1 \text{ g}$ ,  $[B(\text{III})]_0 = 0.1, 0.3, 5.0 \text{ και } 7.0 \text{ mg.l}^{-1}$ )

Σύμφωνα με τα φάσματα Raman του Σχήματος 5.38, από τις έξι κορυφές που αναμένονται θεωρητικά (Πίνακας 9.24, Κεφάλαιο 9.4.5, σελ. 224) για τη συγκεκριμένη γεωμετρία προσροφημένων ειδών, παρατηρούνται τρεις διπλές οξείες κορυφές, οι οποίες είναι ελαφρά μετατοπισμένες και αντιστοιχούν στα δυο διαφορετικά είδη (μονοδοντικά και διδοντικά) επιφανειακών συμπλόκων που αναμένονται να σχηματίζονται κατά την

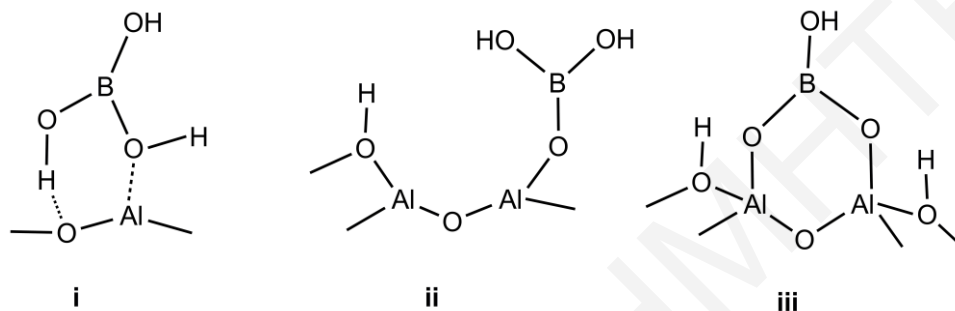
προσρόφηση βορίου σε αλουμίνα. Προφανώς, οι σε χαμηλότερη σε ενέργεια μετατοπισμένες κορυφές, αντιστοιχούν στο διδοντικό είδος. Συγκεκριμένα, οι δύο ισχυρές κορυφές που παρατηρούνται στους 3344 και 3406  $\text{cm}^{-1}$ , στο φάσμα Raman των προσροφημένων ειδών B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  για  $[\text{B}]_0 = 7.0 \text{ mg.l}^{-1}$ , αντιστοιχούν στα μονοδοντικά (3406  $\text{cm}^{-1}$ ) και διδοντικά (3344  $\text{cm}^{-1}$ ) επιφανειακά είδη που σχηματίζονται. Τα δυο αυτά επιφανειακά είδη βρίσκονται σε ισορροπία στο υπό μελέτη σύστημα προσρόφησης και ανάλογα με τη συγκέντρωση του βορίου, η ισορροπία μετατοπίζεται και ευνοείται ο σχηματισμός του ενός προσροφημένου είδους, με μεταβολή της αντίστοιχης κορυφής και συνεπώς του λόγου της έντασης των κορυφών που αντιστοιχούν στα μονοδοντικά και διδοντικά σύμπλοκα. Από τα φάσματα Raman του Σχήματος 5.38, είναι εμφανές, ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του βορίου από 5.0 σε 7.0  $\text{mg.l}^{-1}$  στο σύστημα προσρόφησης B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , η ένταση της κορυφής που αντιστοιχεί στο σχηματισμό των διδοντικών επιφανειακών συμπλόκων (3344  $\text{cm}^{-1}$ ), αυξάνεται. Ο σχηματισμός τριγωνικών, διδοντικών επιφανειακών συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας στο σύστημα B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ευνοείται σε υψηλές συγκεντρώσεις βορίου, πιθανό λόγω βέλτιστης διευθέτησης των προσροφημένων ειδών στην επιφάνεια του υπό μελέτη στερεού.

### 5.5.2 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΥΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ (DFT)

Οι θεωρητικοί υπολογισμοί (DFT) που έλαβαν χώρα στα πλαίσια του χαρακτηρισμού των προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται κατά την προσρόφηση βορίου στην επιφάνεια αλουμίνας, αποσκοπούσαν στην περαιτέρω επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν, έπειτα από αξιολόγηση των μετρήσεων Raman. Για το σκοπό αυτόν, έγινε μοντελοποίηση της προσρόφησης του βορικού οξέος στην αλουμίνα, διαμέσου θεωρητικών υπολογισμών DFT/B3LYP σε επίπεδο 6-31G(d), όπως αυτό απαντάται στο πρόγραμμα Gaussian03 [Gaussian 03, 2004]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι θεωρητικοί υπολογισμοί που έγιναν στο βορικό οξύ ( $\text{B}(\text{OH})_3$ ), στη συζυγή βάση του βορικού οξέος ( $(\text{HO})_2\text{BO}^-$ ) και στα βορικά ανιόντα ( $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ), με τις μεθόδους B3LYP, HF, MP2 και QCISD του προγράμματος Gaussian03 και του λογισμικού PQS, έδειξαν ότι η χαμηλότερη σε ενέργεια διαμόρφωση του βορικού οξέος έχει συμμετρία  $\text{C}_{3h}$ . Επιπρόσθετα, η ενθαλπία σχηματισμού των  $\text{B}(\text{OH})_3$ ,  $(\text{HO})_2\text{BO}^-$  και  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , βρέθηκε να ισούται με -236.3, -242.9 και 320.8  $\text{kcal.mol}^{-1}$ , αντίστοιχα. [Stefani et al., 2008].

Για τη διεξαγωγή των θεωρητικών υπολογισμών στο σύστημα προσρόφησης B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ως προσομοιωτής της επιφάνειας του στερεού προσροφητή, χρησιμοποιήθηκε ένα απλό

μοντέλο με δύο κέντρα-Al (διμερές του  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Στο Σχήμα 5.39, φαίνονται οι διαφορετικοί τρόποι δέσμευσης του βορικού οξέος στην αλουμίνα, που οδηγούν στο σχηματισμό σχετικά σταθερών επιφανειακών συμπλόκων, όπως αυτοί προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς B3LYP/6-31G(d) του προγράμματος Gaussian03. Οι σχετικές ενθαλπίες σχηματισμού των επιφανειακών συμπλόκων που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.39, υπολογίστηκαν στο θεωρητικό επίπεδο B3LYP/6-31G(d) και δίνονται στον Πίνακα 5.12.



**Σχήμα 5.39:** Τρόποι δέσμευσης  $\text{B}(\text{OH})_3$  στην επιφάνεια της  $\text{Al}_2\text{O}_3$  προς σχηματισμό σταθερών επιφανειακών ειδών

**Πίνακας 5.12:** Σχετικές ενθαλπίες επιφανειακών συμπλόκων B(III)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  που υπολογίστηκαν στο θεωρητικό επίπεδο B3LYP/6-31G(d)

Επιφανειακά Σύμπλοκα $\text{B}(\text{OH})_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\Delta\text{H}$ ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ )
i	0.0 <sup>a</sup>
ii	-6.9
iii	-5.8

<sup>a</sup>relative to -1192.5712 a.u

Αρχικά, η προσέγγιση ενός μορίου  $\text{H}_3\text{BO}_3$  στην επιφάνεια της αλουμίνας, αναμένεται να οδηγήσει στο σχηματισμό του συμπλόκου i (Σχήμα 5.39). Στην αέρια φάση, αυτή η διαδικασία αναμένεται να είναι εξώθερμη κατά  $18.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Το σύμπλοκο i μπορεί να ισομερειωθεί στη μονοδοντική μορφή του συμπλόκου ii, με μια διαδικασία που προβλέπεται να είναι εξώθερμη κατά  $6.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Ο ισομερισμός του συμπλόκου i στη διδοντική μορφή του συμπλόκου iii είναι μια ελαφρώς λιγότερο εξώθερμη διαδικασία ( $5.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) (Πίνακας 5.12).

Όπως αναμένεται, από τις πανομοιότυπες γεωμετρίες που παρατηρούνται γύρω από το άτομο του βορίου, οι δονήσεις τάσης των O-H που υπολογίστηκαν για τα επιφανειακά

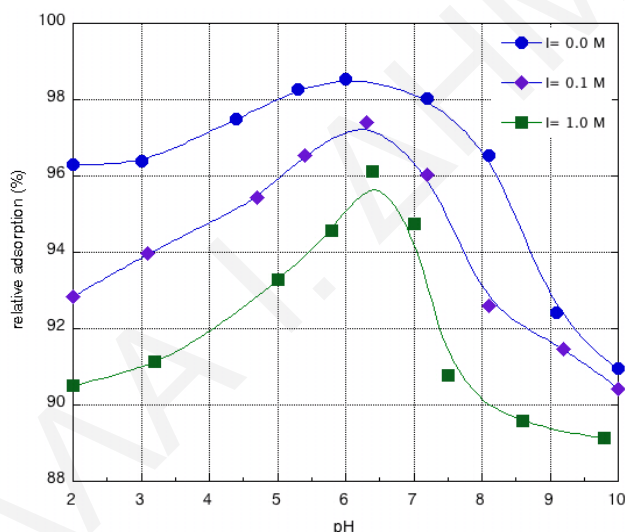
σύμπλοκα ii και iii είναι πολύ παρόμοιες και απαντώνται στους 3790-3890  $\text{cm}^{-1}$ . Για σκοπούς σύγκρισης, αναφέρεται ότι η δόνηση τάσης των O-H του βορικού οξέος που υπολογίστηκε, απαντάται στους 3801  $\text{cm}^{-1}$  και είναι περίπου 100  $\text{cm}^{-1}$  υψηλότερη σε σχέση με την αντίστοιχη που παρατηρείται στην αέρια φάση. Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών για τα προσροφημένα είδη B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι σύμφωνα με τα αποτελέσματα Raman, επιβεβαιώνοντας το σχηματισμό τριγωνικών μονοδοντικών και διδοντικών επιφανειακών συμπλόκων στο υπό μελέτη σύστημα. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με τις ενθαλπίες σχηματισμού που υπολογίστηκαν για τα επιφανειακά είδη ii και iii (Πίνακας 5.12), ο σχηματισμός του μονοδοντικού συμπλόκου ii είναι θερμοδυναμικά μια πιο ευνοϊκή διεργασία. Ωστόσο, τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών της παρούσας εργασίας διαφέρουν από τα αποτελέσματα που αναφέρονται σε μια πρόσφατη μελέτη προσρόφησης βορίου σε γκαιτίτη. Συγκεκριμένα, στη μελέτη αυτήν, τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται με το θεωρητικό μοντέλο CD-MUSIC και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση βορίου σε γκαιτίτη, οδηγεί στο σχηματισμό κυρίως τριγωνικών, διδοντικών επιφανειακών συμπλόκων, εσωτερικής στοιβάδας [Goli et al., 2011]. Αυτή η διαφωνία που υπάρχει μεταξύ των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας και της συγκεκριμένης μελέτης, μπορεί να αποδοθεί στη σχετικά μικρή διαφορά των ενθαλπιών σχηματισμού που υπολογίστηκαν για τα επιφανειακά είδη ii και iii (Πίνακας 5.12).

## **5.6 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΕΛΟΜΕΝΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ Cr(VI) ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΟΞΕΙΔΙΑ ΑΛΟΥΜΙΝΑ, ΜΑΓΝΗΣΙΑ ΚΑΙ (ΟΞΥ)ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ**

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τη μελέτη επίδρασης διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων (pH, ιοντικής ισχύος, [Cr(VI)]<sub>0</sub>, μάζας προσροφητή και θερμοκρασίας), στην απόδοση της προσρόφησης χρωμικών στα μεταλλοξείδια αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου. Η μελέτη επίδρασης των φυσικοχημικών αυτών παραμέτρων έγινε, όπως και στην περίπτωση της προσρόφησης βορίου στα εν λόγω στερεά, με τη διεξαγωγή ‘‘κλασσικών’’ πειραμάτων προσρόφησης (μέθοδος batch) και χρήση της φασματοσκοπίας UV-Vis. Βασικός στόχος των πειραμάτων αυτών, ήταν ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών προσρόφησης των συστημάτων Cr(VI)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr(VI)-MgO και Cr(VI)-Fe(O)OH, για τη διεξαγωγή των μετέπειτα πειραμάτων ανταγωνισμού με το βόριο.

### 5.6.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ pH - ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρατίθενται και συζητούνται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη επίδρασης του pH και της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση χρωμικών σε αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το pH αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους στις αντιδράσεις προσρόφησης. Η εξάρτηση της προσρόφησης χρωμικών σε επιφάνειες ανόργανων στερεών (μεταλλοξειδίων και πετρωμάτων) από τη φυσικοχημική αυτή παράμετρο, είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ειδοκατανομή του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα αλλά και με το φορτίο της επιφάνειας του προσροφητή [Mor et al., 2007]. Στο διάγραμμα του Σχήματος 5.40 φαίνεται η επίδραση του pH και της ιοντικής ισχύος στη σχετική προσρόφηση Cr(VI) στην αλουμίνα. Η αντίδραση της προσρόφησης μελετήθηκε στο εύρος τιμών pH 2-10.



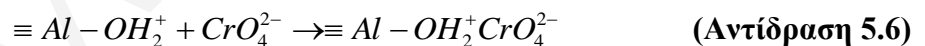
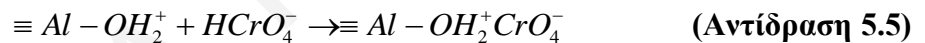
**Σχήμα 5.40:** Επίδραση pH και I στη σχετική εκατοστιαία προσρόφηση Cr(VI) σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$

( $I = 0.0, 0.1$  και  $1 \text{ M}$ ,  $V = 100 \text{ ml}$ ,  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 5.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $m = 0.05 \text{ g}$ ,  $T = 22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 3 \text{ days}$ )

Σύμφωνα με το γράφημα του Σχήματος 5.40, η μέγιστη προσρόφηση χρωμικών σε αλούμινα παρατηρείται στην περιοχή pH 5-7, με βέλτιστη τιμή το 6.5, για όλες τις ιοντικές ισχύες ( $I = 0.0 \text{ M}$ ,  $0.1$  και  $1.0 \text{ M NaClO}_4$ ) που μελετήθηκαν. Η τιμή αυτή είναι πολύ κοντά με την αντίστοιχη τιμή pH που αναφέρεται στη βιβλιογραφία και αφορά προσρόφηση χρωμικών σε επιφάνεια γ-αλουμίνας (βέλτιστο pH=7) [Fritzen et al., 2006]. Οι μεταβολές που παρατηρούνται στη σχετική εκατοστιαία προσρόφηση χρωμικών σε σχέση με το pH, αποδίδονται κυρίως στις αλλαγές φορτίου της επιφάνειας του υπό μελέτη μεταλλοξειδίου, που σχετίζονται με το σημείο μηδενικού του φορτίου ( $pzc = 7.0$ ). Σε χαμηλά pH ( $\text{pH} < pzc$ ), η επιφάνεια της αλουμίνας είναι θετικά φορτισμένη και έλκει τα

αρνητικά φορτισμένα χρωμικά είδη (κυρίως  $\text{HCrO}_4^-$ ), με αποτέλεσμα η προσρόφηση του μεταλλοϊόντος να αυξάνεται. Από την άλλη, σε ψηλά pH ( $\text{pH} > \text{pzc}$ ), η επιφάνεια του στερεού είναι αρνητικά φορτισμένη και απωθεί τα  $\text{CrO}_4^{2-}$  που είναι τα κυρίαρχα είδη Cr(VI) σε αυτήν την περιοχή pH, με αποτέλεσμα η προσρόφηση των χρωμικών να ελαττώνεται [Alvarez-Ayuso et al., 2007].

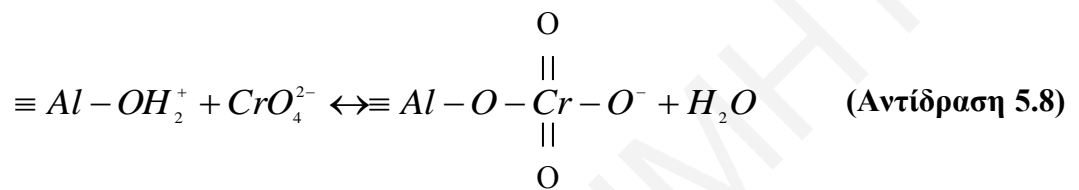
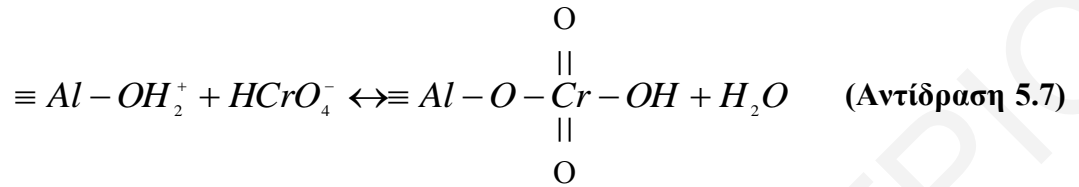
Επιπλέον, είναι εμφανές ότι με αύξηση της ιοντικής ισχύος, η σχετική εκατοστιαία προσρόφηση των χρωμικών ιόντων στην αλουμίνα ελαττώνεται. Παρόμοια συμπεριφορά αναφέρεται και σε μια άλλη εργασία που αφορά προσρόφηση Cr(VI) σε νανοσωματίδια  $\text{MnFeO}_4$  και στην οποία μελετάται η παράμετρος αυτή [Hu et al., 2005]. Η μέγιστη σχετική εκατοστιαία προσρόφηση χρωμικών στην αλουμίνα, για ιοντικές ισχύες 0.0 M, 0.1 M και 1.0 M  $\text{NaClO}_4$ , βρέθηκε να ισούται με 99, 97 και 96 %, αντίστοιχα. Η επίδραση της ιοντικής ισχύος (~2%) στη σχετική εκατοστιαία προσρόφηση χρωμικών στο υπό μελέτη στερεό, υποδεικνύει το σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας στο σύστημα. Ο σχηματισμός συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας μεταξύ των επιφανειακών ομάδων (-OH) της αλουμίνας και του κυρίαρχου είδους χρωμικών σε όξινο ( $\text{HCrO}_4^-$ ) και αλκαλικό περιβάλλον ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), μπορεί να περιγράψει ως ακολούθως:



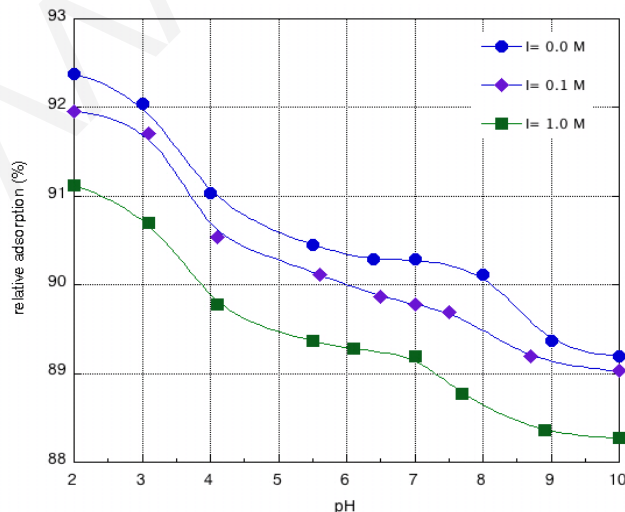
Το ενδεχόμενο της παρουσίας και συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας στο σύστημα προσρόφησης Cr(VI)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί αλλά ούτε και να αποκλεισθεί, σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα της εργασίας αυτής. Το φαινόμενο αυτό, παρατηρήθηκε και σε μια άλλη μελέτη που αναφέρεται στη βιβλιογραφία, όπου η αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από το χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών Cr(VI)- $\gamma$ - $\text{AlO}(\text{OH})$  με τις φασματοσκοπικές τεχνικές ATR-FTIR και EXAFS, έδειξε το σχηματισμό μίγματος συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας, με τα τελευταία να απαντώνται σε μεγαλύτερη αναλογία [Johnston & Chrysochoou, 2015]. Στην περίπτωση όμως του συστήματος Cr(VI)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , λόγω της σχετικά μικρής επίδρασης της ιοντικής ισχύος (~2%) στην απόδοση της προσρόφησης του μεταλλοϊόντος στο υπό μελέτη στερεό, η αναλογία των συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας που ενδέχεται να σχηματίζονται αναμένεται να είναι μεγαλύτερη.



Ο πιθανός σχηματισμός συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας μεταξύ των ενεργών κέντρων προσρόφησης (-OH) της αλουμίνας και των προεξάρχοντων ειδών Cr(VI) σε όξινο ( $\text{HCrO}_4^-$ ) [Lazaridis et al., 2005] και αλκαλικό ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) pH, μπορεί να περιγραφεί από τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης επίδρασης του pH και της ιοντικής ισχύος, στην προσρόφηση χρωμικών στην επιφάνεια του (όξυ)υδροξειδίου του σιδήρου. Στο γράφημα του Σχήματος 5.41, δίνεται η μεταβολή της σχετικής προσρόφησης χρωμικών στο στερεό (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου ως συνάρτηση του pH. Η αντίδραση της προσρόφησης μελετήθηκε στο εύρος τιμών pH 2-10.



**Σχήμα 5.41:** Επίδραση pH και I στη σχετική εκατοστιαία προσρόφηση Cr(VI) σε Fe(O)OH (I = 0.0, 0.1 και 1 M, V = 100 ml,  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ , m = 0.05 g, T =  $22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ , t = 3 days)

Από το γράφημα του Σχήματος 5.41, φαίνεται ότι η σχετική εκατοστιαία προσρόφηση χρωμικών στο (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου είναι μέγιστη σε pH 2 και ισούται με 92.4, 92 και 91%, αντίστοιχα, για τις ιοντικές ισχύες 0.0, 0.1 και 1.0 M NaClO<sub>4</sub> που εξετάστηκαν. Η τιμή του pH στην οποία η προσρόφηση του μεταλλοϊόντος στο υπό μελέτη στερεό είναι μέγιστη, εμπίπτει μέσα στα πλαίσια της αντίστοιχης βιβλιογραφικής τιμής pH που αφορά προσρόφηση χρωμικών σε γκαιτίτη (pH < 4) [Weerassoriya & Tobschall, 2000]. Η σταδιακή αύξηση του pH από 2 έως 10, οδηγεί σε ελάττωση της σχετικής εκατοστιαίας προσρόφησης των χρωμικών από 92 σε 88 % (~4%). Η μέγιστη μεταβολή της σχετικής εκατοστιαίας προσρόφησης χρωμικών στο υπό εξέταση μεταλλοξείδιο, παρατηρείται στην περιοχή pH 3-7 και οφείλεται κυρίως στις σταδιακές αλλαγές του φορτίου της επιφάνειας του στερεού αλλά και στη μετατόπιση της ισορροπίας προς σχηματισμό των CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, σύμφωνα με την πιο κάτω αντίδραση:

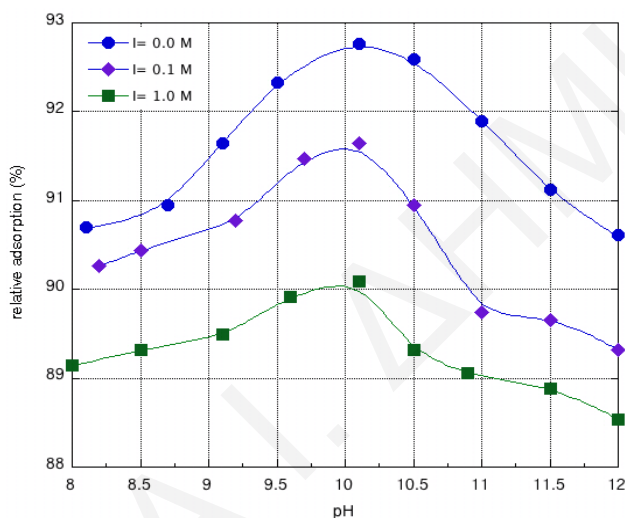


Η αύξηση της ιοντικής ισχύος από 0.0 M σε 1.0 M, έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της σχετικής εκατοστιαίας προσρόφησης των χρωμικών, υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας. Παρόλα αυτά, όπως και στην περίπτωση της προσρόφησης χρωμικών σε αλούμινα, έτσι και στο σύστημα Cr(VI)-Fe(O)OH, η ύπαρξη συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί αλλά ούτε και όμως να αποκλεισθεί. Ο σχηματισμός συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας μεταξύ των επιφανειακών ομάδων (-OH) του στερεού και του κυρίαρχου είδους χρωμικών, σε όξινο (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>) και αλκαλικό pH (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), μπορεί να περιγράψει με τις ίδιες αντιδράσεις (αντιδράσεις 5.5 και 5.6), όπως και στο σύστημα Cr(VI)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Αναφορικά με τον τύπο των συμπλόκων που σχηματίζονται κατά την προσρόφηση χρωμικών σε διάφορα οξείδια του σιδήρου, οι απόψεις της ερευνητικής κοινότητας δίστανται. Συγκεκριμένα, σε βιβλιογραφικές μελέτες που αφορούν προσρόφηση του εν λόγω μεταλλοϊόντος σε επιφάνεια ένυδρου οξειδίου του σιδήρου [Hsia et al., 1993] και γκαιτίτη [Weerassoriya et al., 2000], οι ερευνητές κάνουν λόγο για σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας. Επιπλέον, άλλες εργασίες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και αφορούν μετρήσεις προσροφημένων ειδών Cr(VI)-(όξυ)υδροξείδιου του σιδήρου με τις φασματοσκοπικές τεχνικές Raman [Hu et al., 2005], FTIR και XPS [Hu et al., 2007], υπέδειξαν μόνο την παρουσία συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας. Οι μελέτες προσρόφησης χρωμικών σε αιματίτη (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), υπέδειξαν το σχηματισμό μονοδοντικών

και διδοντικών συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας [Adegoke et al., 2014; Johnston & Chrysochoou, 2014]. Επιπρόσθετα, τα αποτελέσματα μιας πρόσφατης εργασίας, στην οποία μελετήθηκε η προσρόφηση χρωμικών σε φερριδρίτη ((Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).0.5H<sub>2</sub>O), με φασματοσκοπικές και υπολογιστικές μεθόδους, υπέδειξαν το σχηματισμό μονοδοντικών και διδοντικών συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας [Chrysochoou et al., 2013].

Στο γράφημα του Σχήμα 5.42 δίνονται τα αποτελέσματα της μελέτης επίδρασης του pH και της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση χρωμικών σε επιφάνεια μαγνήσιας. Η αντίδραση της προσρόφησης μελετήθηκε στο εύρος τιμών pH 8-12.



**Σχήμα 5.42:** Επίδραση pH και I στη σχετική % προσρόφηση Cr(VI) σε MgO

(I = 0.0, 0.1 και 1 M, V = 100 ml, [Cr(VI)] =  $5 \cdot 10^{-5}$  mol.l<sup>-1</sup>, m = 0.05 g, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)

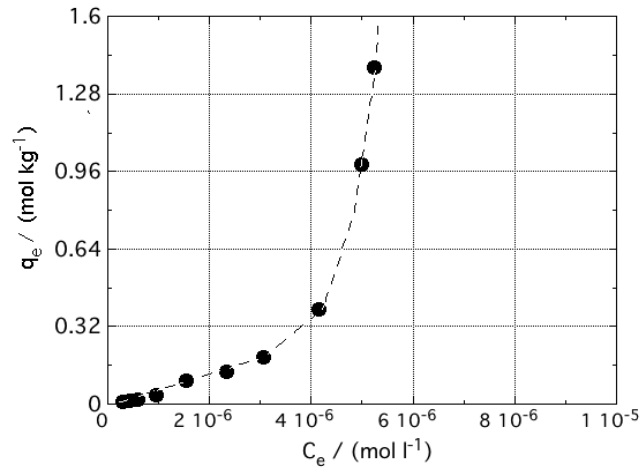
Σύμφωνα με το γράφημα του Σχήματος 5.42, είναι εμφανές ότι για τιμές pH που κυμαίνονται από 8-10.3, η ποσότητα του μεταλλοϊόντος που προσροφάται στην επιφάνεια του υπό μελέτη μεταλλοξειδίου αυξάνεται ενώ για τιμές pH που κυμαίνονται από 10.3-12, παρατηρείται ελάττωση της ποσότητας αυτής και για τις τρεις ιοντικές ισχύες (I = 0.0 M, 0.1 M και 1.0 M NaClO<sub>4</sub>) που μελετήθηκαν. Η αύξηση της σχετικής εκατοστιαίας προσρόφησης χρωμικών στη μαγνήσια αποδίδεται στο φορτίο της επιφάνειας του στερεού. Συγκεκριμένα, στο εύρος τιμών pH 8-10.3, η επιφάνεια της μαγνήσιας που είναι θετικά φορτισμένη (MgOH<sub>2</sub><sup>+</sup>) έλκει τα αρνητικά φορτισμένα χρωμικά είδη CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, με αποτέλεσμα η ποσότητα του μεταλλοϊόντος που προσροφάται σε αυτήν να αυξάνεται. Η μείωση της σχετικής εκατοστιαίας προσρόφησης χρωμικών που παρατηρείται στο εύρος τιμών pH 10.3-12 μπορεί να αποδοθεί, όπως και στην περίπτωση της προσρόφησης βορίου στο υπό μελέτη μεταλλοξείδιο, στην αυξημένη παρουσία ανθρακικών ιόντων (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)

στο σύστημα και συγκεκριμένα στον ανταγωνισμό των ιόντων αυτών με τα  $\text{CrO}_4^{2-}$ , για τις ενεργές θέσεις δέσμευσης της μαγνήσιας. Η σχετική εκατοστιαία προσρόφηση χρωμικών στη μαγνήσια, ελαττώνεται με αύξηση της ιοντικής ισχύος, υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας.

Όσον αφορά την επίδραση της ιοντικής ισχύος στον συντελεστή κατανομής  $K_d$ , φαίνεται ότι στην προσρόφηση χρωμικών σε αλουμίνα είναι ιδιαίτερα σημαντική, ειδικά στην ενδιάμεση περιοχή pH, υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας στο σύστημα. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι με αύξηση της ιοντικής ισχύος από 0.0 σε 1.0 M, η τιμή του παράγοντα  $K_d$  ελαττώνεται από 135 σε 50%, στην τιμή του βέλτιστου pH προσρόφησης. Η ελάττωση της τιμής του  $K_d$  που παρατηρείται με αύξηση της ιοντικής ισχύος από 0.0 M σε 1.0 M  $\text{NaClO}_4$ , είναι αισθητή για την όξινη αλλά και την αλκαλική περιοχή του pH που μελετήθηκε η εν λόγω αντίδραση προσρόφησης. Για την προσρόφηση χρωμικών στα στερεά μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, η επίδραση του pH και της ιοντικής ισχύος στον παράγοντα  $K_d$  είναι λιγότερο αισθητή σε σχέση με την αλουμίνα. Από τα σχετικά διαγράμματα του  $\log K_d = f(\text{pH})$ , υπολογίστηκε ο μέσος όρος του συντελεστή κατανομής  $K_d$ , για κάθε σύστημα προσρόφησης ξεχωριστά, στη βέλτιστη τιμή pH, σε τρεις διαφορετικές ιοντικές ισχύες (0.0 M, 0.1 M και 1.0 M  $\text{NaClO}_4$ ). Συγκεκριμένα, το  $K_d$  βρέθηκε να ισούται με 79.5, 21.7 και 22.5  $\text{l}\cdot\text{g}^{-1}$ , αντίστοιχα, για τα συστήματα προσρόφησης  $\text{Cr(VI)-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr(VI)-MgO}$  και  $\text{Cr(VI)-Fe(O)OH}$ . Οι τιμές αυτές είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές  $K_d$ , που προσδιορίστηκαν για τα συστήματα προσρόφησης  $\text{B(III)-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B(III)-MgO}$  και  $\text{B(III)-Fe(O)OH}$ . Τα σχετικά διαγράμματα του  $\log K_d = f(\text{pH})$  (Σχήματα 9.7, 9.8 και 9.9) καθώς επίσης και τα πρωτογενή δεδομένα (Πίνακες 9.25, 9.26 και 9.27) των διαγραμμάτων αυτών, παρατίθενται στο Παράρτημα (Κεφάλαιο 9.4.6.1, σελ. 225).

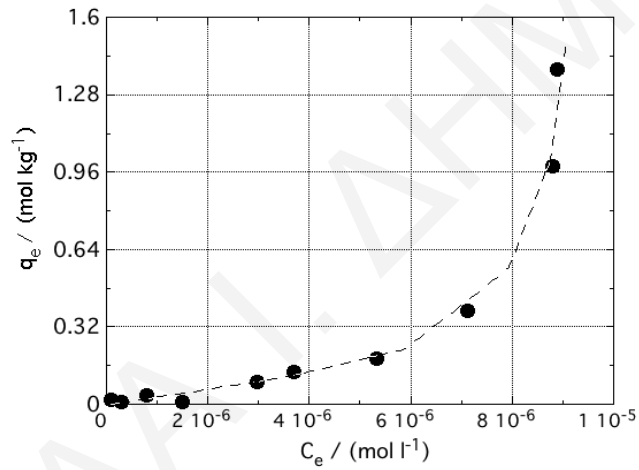
### 5.6.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ( $[\text{Cr(VI)}]_0$ )

Στο υποκεφάλαιο που ακολουθεί, παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη επίδρασης της συγκέντρωσης χρωμικών στις επιφάνειες των στερεών προσροφητών αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου. Οι ισόθερμοι προσρόφησης των χρωμικών στα υπό εξέταση στερεά δίνονται στα γραφήματα των Σχημάτων 5.43, 5.44 και 5.45.



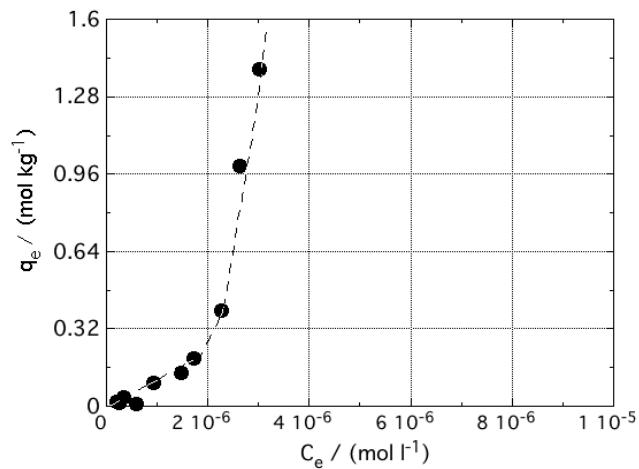
**Σχήμα 5.43:** Ισόθερμος προσρόφησης Cr(VI) σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$

( $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ , pH 8,  $m = 0.05 \text{ g}$ ,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100 \text{ ml}$ ,  $T = 22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 3 \text{ days}$ )



**Σχήμα 5.44:** Ισόθερμος προσρόφησης Cr(VI) σε  $\text{MgO}$

( $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ , pH 10,  $m = 0.05 \text{ g}$ ,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100 \text{ ml}$ ,  $T = 22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 3 \text{ days}$ )



**Σχήμα 5.45:** Ισόθερμος προσρόφησης Cr(VI) σε  $\text{Fe(O)OH}$

( $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ , pH 8,  $m = 0.05 \text{ g}$ ,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100 \text{ ml}$ ,  $T = 22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 3 \text{ days}$ )

Όπως φαίνεται από τα γραφήματα των Σχημάτων 5.43, 5.44 και 5.45, σε αντίθεση με τις ισόθερμους προσρόφησης βορίου σε αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου που εμφανίζουν πλατό, ενδεικτικό του κορεσμού της επιφάνειας των στερεών με το προσροφημένο είδος και περιγράφονται με το μοντέλο Langmuir (Κεφάλαιο 5.2.2, σελ. 101), οι ισόθερμοι προσρόφησης χρωμικών για τα υπό μελέτη μεταλλοξείδια, αυξάνουν εκθετικά με αύξηση της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα. Η συμπεριφορά αυτή είναι διαφορετική από την αντίστοιχη που αναφέρεται στη βιβλιογραφία για προσρόφηση χρωμικών σε επιφάνειες άλλων μεταλλοξειδίων και που περιγράφεται με το εμπειρικό μοντέλο Langmuir ή Freundlich [Tel et al., 2004; Hu et al., 2005; Li et al, 2009].

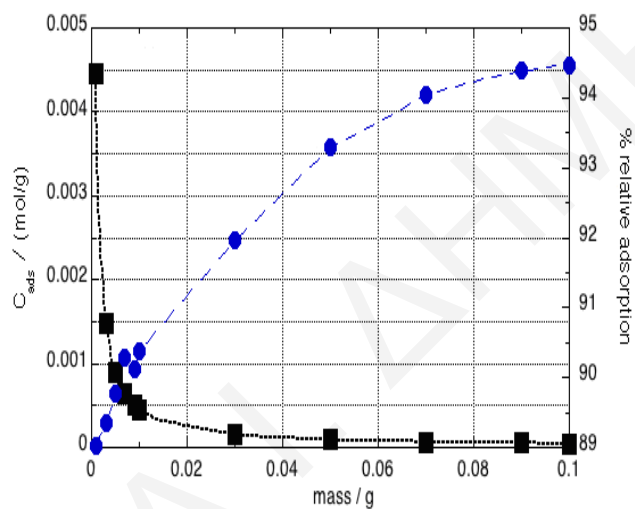
Η εκθετική μορφή που εμφανίζουν οι ισόθερμοι προσρόφησης στα συστήματα Cr(VI)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr(VI)-MgO και Cr(VI)-Fe(O)OH, υποδεικνύει ότι στις επιφάνειες των υπό μελέτη στερεών, λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις, που οδηγούν στη δέσμευση και κατανάλωση χρωμικών ειδών από το διάλυμα. Δεδομένου ότι στα υπό μελέτη συστήματα, δεν αναμένεται αναγωγή του μεταλλοϊόντος στις επιφάνειες των μεταλλοξειδίων αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, υποθέτουμε ότι οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα στερεά υποστρώματα προσρόφησης, σχετίζονται κυρίως με το σχηματισμό πολυπυρηνικών χρωμικών ειδών. Ο πολυμερισμός των χρωμικών σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων [Weckhuysen et al., 1996] και ιονανταλλακτικές ρητίνες [Sengljpta, 1986] περιγράφεται επίσης και στη βιβλιογραφία.

### 5.6.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΑΖΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ

Τα αποτελέσματα της μελέτης επίδρασης της μάζας προσροφητή στη σχετική προσρόφηση χρωμικών στα μεταλλοξείδια αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου παρουσιάζονται, αντίστοιχα, στα γραφήματα των Σχημάτων 5.46, 5.47 και 5.48.

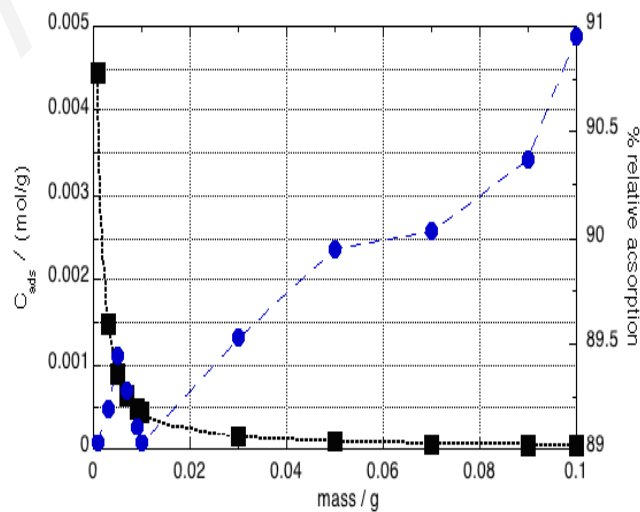
Από τα γραφήματα των Σχημάτων 5.46, 5.47 και 5.48, φαίνεται καθαρά ότι με αύξηση της μάζας του προσροφητή, η ποσότητα χρωμικών που προσροφάται στην επιφάνεια των υπό μελέτη στερεών αυξάνεται, για ιοντική ισχύ 0.1 M NaClO<sub>4</sub>. Ειδικότερα, στα συστήματα προσρόφησης Cr(VI)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Σχήμα 5.46) και Cr(VI)-Fe(O)OH (Σχήμα 5.47), η αύξηση της ποσότητας του προσροφητή από ένα σημείο και μετά επιφέρει κορεσμό, με την εμφάνιση πλατό στα σχετικά γραφήματα. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και σε άλλη μελέτη που αναφέρεται στη βιβλιογραφία και αφορά προσρόφηση χρωμικών σε επιφάνεια άμορφης αλουμίνας [Alvarez-Ayuso et al., 2007]. Στην περίπτωση του

συστήματος Cr(VI)-MgO (Σχήμα 5.47), παρατηρείται μια εκθετική αύξηση της ποσότητας του στερεού που προστίθεται στο διάλυμα συναρτήσει της προσροφούμενης ποσότητας χρωμικών, σε όλο το εύρος των τιμών των ποσοτήτων του στερεού που μελετήθηκαν. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται στη δημιουργία συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας στο σύστημα. Επιπλέον, με αύξηση της ποσότητας του προσροφητή στα υπό μελέτη συστήματα προσρόφησης, η μέγιστη συγκέντρωση χρωμικών που μπορεί να προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας (g) του στερεού, ελαττώνεται. Το φαινόμενο αυτό, μπορεί να αποδοθεί σε συσσωμάτωση των σωματιδίων του προσροφητή κατά τη διάρκεια της προσρόφησης, η οποία οδηγεί σε μείωση της διαθέσιμη επιφάνειας του για τα ανιοντικά χρωμικά είδη.



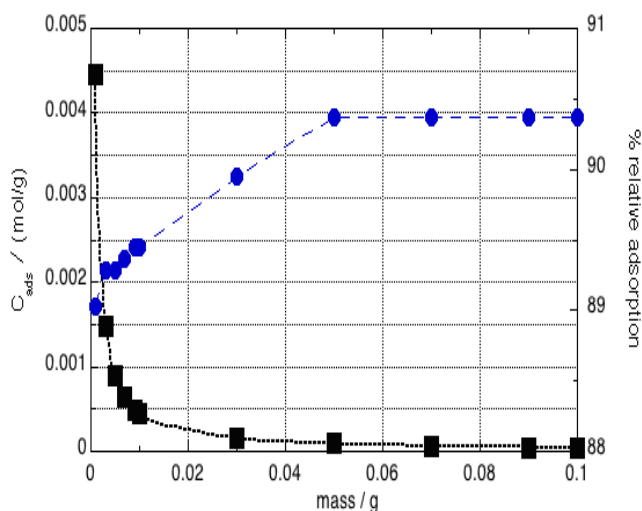
**Σχήμα 5.46:** Επίδραση μάζας προσροφητή στην προσρόφηση Cr(VI) σε  $Al_2O_3$

( $I = 0.1$  M  $NaClO_4$ , pH 8,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $[Cr(VI)]_o = 5 \cdot 10^{-5}$  mol.l $^{-1}$ ,  $T = 22 \pm 3$  °C,  $t = 3$  days)



**Σχήμα 5.47:** Επίδραση μάζας προσροφητή στην προσρόφηση Cr(VI) σε MgO

( $I = 0.1$  M  $NaClO_4$ , pH 10,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $[Cr(VI)]_o = 5 \cdot 10^{-5}$  mol.l $^{-1}$ ,  $T = 22 \pm 3$  °C,  $t = 3$  days)



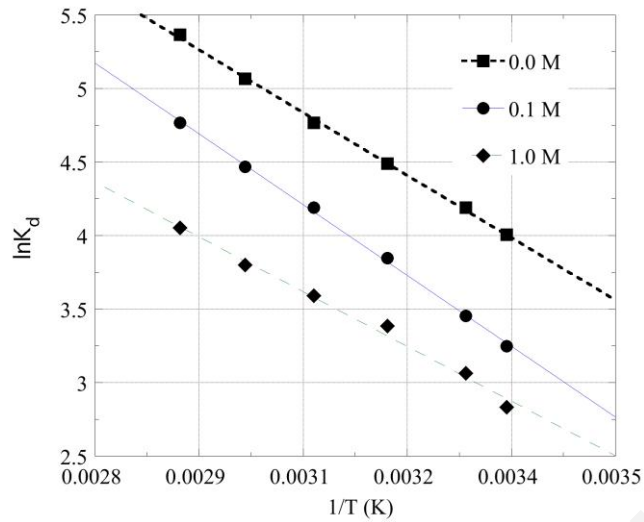
**Σχήμα 5.48:** Επίδραση μάζας προσροφητή στην προσρόφηση Cr(VI) σε Fe(O)OH  
( $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ , pH 8,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100 \text{ ml}$ ,  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 5.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $T = 22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 3 \text{ days}$ )

#### 5.6.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Η μελέτη της επίδρασης των διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων που επηρεάζουν την απόδοση της προσρόφησης χρωμικών σε αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου ολοκληρώθηκε, με την εξέταση της επίδρασης της θερμοκρασίας, στα υπό μελέτη συστήματα. Όπως ακριβώς στην προσρόφηση βορίου στα προαναφερθέντα μεταλλοξείδια, έτσι και σε αυτήν την περίπτωση, υπολογίστηκαν οι θερμοδυναμικές σταθερές της ενθαλπίας ( $\Delta H^\circ$ ), εντροπίας ( $\Delta S^\circ$ ) και ελεύθερης ενέργειας Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), σύμφωνα με τις εξισώσεις 5.4 και 5.6 (Κεφάλαιο 5.2.4, σελ. 111), για τα συστήματα Cr(VI)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cr(VI)-MgO και Cr(VI)-Fe(O)OH, σε τρεις διαφορετικές ιοντικές ισχύες (0.0 M, 0.1 M και 1.0 M  $\text{NaClO}_4$ ) και pH 8, 10 και 8, αντίστοιχα.

Στα Σχήματα 5.49, 5.50 και 5.51, δίνονται τα γραφήματα της πειραματικής σταθεράς ισορροπίας ( $\ln K_d$ ) ως προς τη θερμοκρασία ( $1/T$ ), αντίστοιχα, της προσρόφησης χρωμικών στα στερεά αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου. Στους Πίνακες 5.13, 5.14 και 5.15, συνοψίζονται οι θερμοδυναμικές σταθερές  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  καθώς και η πειραματική σταθερά ισορροπίας ( $\ln K_d$ ), για το κάθε σύστημα προσρόφησης που μελετήθηκε. Λόγω της επίδρασης της αλατότητας στα συστήματα προσρόφησης Cr(VI)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cr(VI)-MgO και Cr(VI)-Fe(O)OH, οι θερμοδυναμικές σταθερές ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$ ), υπολογίστηκαν ξεχωριστά για την κάθε ιοντική ισχύ (0.0 M, 0.1 M και 1.0 M  $\text{NaClO}_4$ ) που εξετάστηκε. Οι θερμοδυναμικές σταθερές  $\Delta H^\circ$  και  $\Delta S^\circ$ , λήφθηκαν από την κλίση και αποτέμνουσα, αντίστοιχα, των γραφημάτων  $\ln K_d = f(1/T)$ .



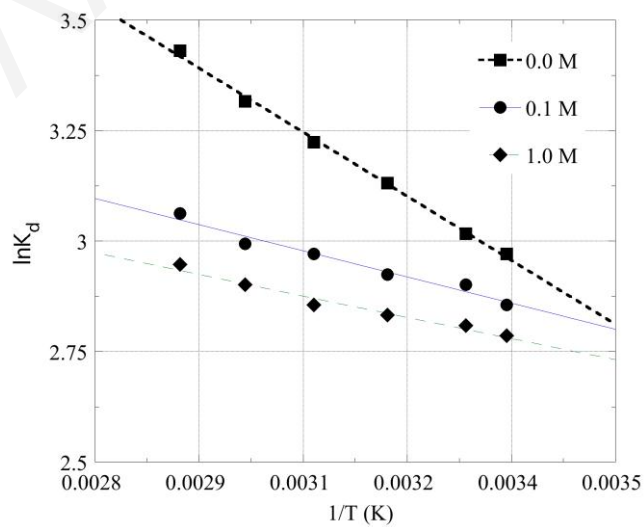


**Σχήμα 5.49:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση Cr(VI) σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$

( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0$  M,  $\text{pH } 8$ ,  $V_{\delta/\text{τος}} = 100$  ml,  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  mol.l $^{-1}$ ,  $m = 0.05$  g,  $t = 3$  days)

**Πίνακας 5.13:** Θερμοδυναμικές παράμετροι προσρόφησης Cr(VI) σε επιφάνεια  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{pH } 8$

	$\ln K_d$ (25 °C)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/K.mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)					
				298K	303K	313K	323K	333K	343K
<b>0.0 M</b>	4.0	58.1	271.7	-9.9	-10.6	-11.7	-12.8	-14.0	-15.3
<b>0.1 M</b>	3.3	65.9	283.6	-8.1	-8.7	-10.0	-11.3	-12.4	-13.6
<b>1.0 M</b>	2.9	50.9	226.1	-7.0	-7.7	-8.8	-9.6	-10.5	-11.5

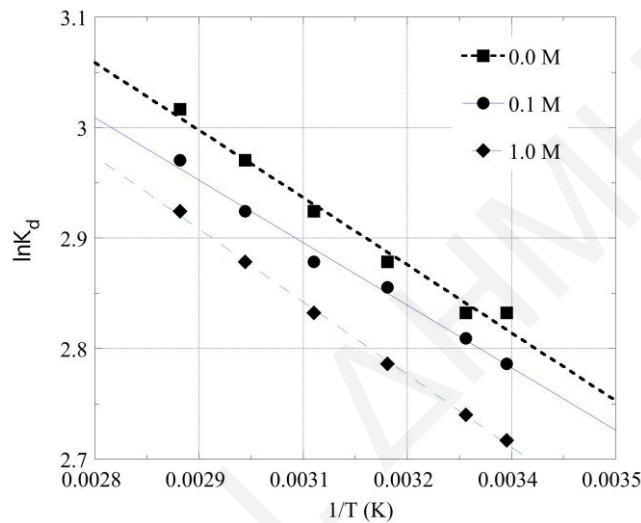


**Σχήμα 5.50:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση Cr(VI) σε  $\text{MgO}$

( $I = 0.0, 0.1$  και  $1$  M,  $\text{pH } 10$ ,  $V = 100$  ml,  $[\text{Cr(VI)}] = 5 \cdot 10^{-5}$  mol.l $^{-1}$ ,  $m = 0.05$  g,  $t = 3$  days)

**Πίνακας 5.14:** Θερμοδυναμικές παράμετροι προσρόφησης Cr(VI) σε επιφάνεια MgO και pH 10

	lnK <sub>d</sub> (25 °C)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/K.mol)	ΔG° (kJ/mol)					
				298K	303K	313K	323K	333K	343K
<b>0.0 M</b>	2.9	19.8	123.1	-7.4	-7.6	-8.2	-8.6	-9.2	-9.8
<b>0.1 M</b>	2.9	8.1	81.9	-7.1	-7.3	-7.6	-8.0	-8.3	-8.7
<b>1.0 M</b>	2.7	6.6	75.5	-6.9	-7.1	-7.4	-7.7	-8.0	-8.4

**Σχήμα 5.51:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση Cr(VI) σε Fe(O)OH

(I = 0.0, 0.1 και 1.0 M, pH 8, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 5.10<sup>-5</sup> mol.l<sup>-1</sup>, m = 0.05 g, t = 3 days)

**Πίνακας 5.15:** Θερμοδυναμικές παράμετροι προσρόφησης Cr(VI) σε επιφάνεια Fe(O)OH και pH8

	lnK <sub>d</sub> (25 °C)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/K.mol)	ΔG° (kJ/mol)					
				298K	303K	313K	323K	333K	343K
<b>0.0 M</b>	2.8	8.4	82.0	-7.0	-7.1	-7.5	-7.8	-8.2	-8.6
<b>0.1 M</b>	2.8	7.7	79.3	-6.9	-7.1	-7.4	-7.7	-8.1	-8.5
<b>1.0 M</b>	2.7	9.0	82.1	-6.7	-6.9	-7.3	-7.6	-8.0	-8.3

Από τα γραφήματα των Σχημάτων 5.49, 5.50 και 5.51, είναι εμφανές ότι στα υπό μελέτη συστήματα προσρόφησης, Cr(VI)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr(VI)-MgO και Cr(VI)-Fe(O)OH, η τιμή της πειραματικής σταθεράς ισορροπίας (lnK<sub>d</sub>) και συνεπώς η ποσότητα των χρωμικών που προσροφάται αυξάνεται, με αύξηση της θερμοκρασίας και για τις τρεις ιοντικές ισχύες (I = 0.0 M, 0.1 M και 1.0 M NaClO<sub>4</sub>) που μελετήθηκαν. Ας σημειωθεί, ότι η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση χρωμικών στα μεταλλοξείδια αλουμίνα, μαγνήσια και

(όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, βρίσκεται σε αντίθεση με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Συγκεκριμένα, σε μελέτες προσρόφησης χρωμικών στο οξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) [Bhutani et al., 1992], μαγγανίου ( $\text{MnO}_2$ ) [Bhutani et al., 1992] και βισμούθιου ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) [Bhutani & Kumari, 1994] που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας, οδηγεί σε ελάττωση της προσροφούμενης ποσότητας του μεταλλοϊόντος στην επιφάνεια των προαναφερθέντων στερεών προσροφητών. Επιπλέον, με αύξηση της ιοντικής ισχύος, η πειραματική σταθερά ισορροπίας ( $\ln K_d$ ) της αντίδρασης προσρόφησης των συστημάτων  $\text{Cr(VI)-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr(VI)-MgO}$  και  $\text{Cr(VI)-Fe(O)OH}$  ελαττώνεται, υποδεικνύοντας και πάλι το σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας. Παρόλα αυτά, σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα, το ενδεχόμενο σχηματισμού και συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας στα υπό μελέτη συστήματα προσρόφησης, δεν μπορεί να αποκλεισθεί.

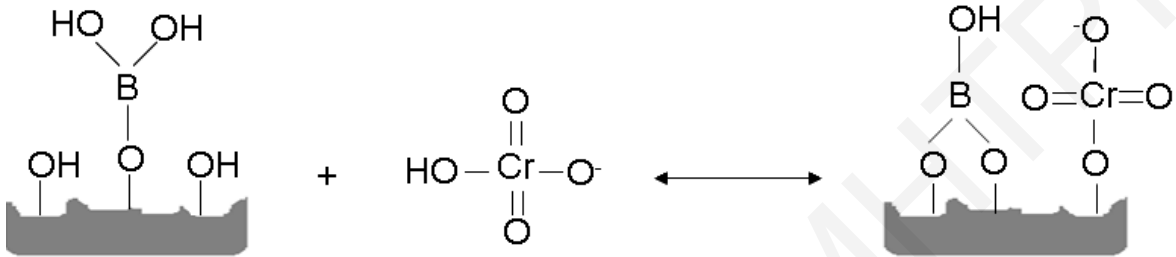
Παρά τις θετικές τιμές του ενθαλπιακού παράγοντα ( $\Delta H^\circ > 0$ ), η προσρόφηση χρωμικών στα στερεά αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου βρέθηκε να είναι μια αυθόρμητη διαδικασία ( $\Delta G < 0$ ), σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών που μελετήθηκε, με τον εντροπιακό παράγοντα να καθορίζει τις αντιδράσεις. Οι θετικές τιμές της ενθαλπίας ( $\Delta H^\circ$ ), υποδεικνύουν ότι οι εν λόγω αντιδράσεις προσρόφησης είναι ενδόθερμες και ευνοούνται με αύξηση της θερμοκρασίας. Η θετική τιμή του εντροπιακού παράγοντα ( $\Delta S^\circ > 0$ ) στα υπό μελέτη συστήματα προσρόφησης, είναι ενδεικτική της αυξημένης αταξίας που παρατηρείται στη διεπιφάνεια προσροφητή-προσροφούμενου είδους κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και πιθανόν να οφείλεται στην απελευθέρωση μορίων νερού. Η απελευθέρωση μορίων νερού, είναι αποτέλεσμα της αφυδάτωσης του μεταλλοϊόντος, λόγω της προσρόφησης του στις επιφάνειες των στερεών. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και σε μια άλλη βιβλιογραφική εργασία, στην οποία μελετήθηκε η προσρόφηση χρωμικών σε μικτά υδροξείδια αργιλίου και μαγνησίου (AMH) [Li et al., 2009]. Επιπρόσθετα, οι τιμές της πειραματικής σταθεράς ισορροπίας ( $\ln K_d$ ) της αντίδρασης, που υπολογίστηκαν για τα συστήματα  $\text{Cr(VI)-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr(VI)-MgO}$  και  $\text{Cr(VI)-Fe(O)OH}$ , είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές  $\ln K_d$  που υπολογίστηκαν για την προσρόφηση βορίου στα ίδια μεταλλοξείδια, υποδεικνύοντας τη μεγαλύτερη χημική συγγένεια των προσροφητών για χρωμικά παρά για βόριο.

### 5.7 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ B(III)-Cr(VI) ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΟΞΕΙΔΙΑ ΑΛΟΥΜΙΝΑ, ΜΑΓΝΗΣΙΑ ΚΑΙ (ΟΞΥ)ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

Η διερεύνηση της επίδρασης της παρουσίας ανταγωνιστικών ειδών (κατιοντικών ή/και ανιοντικών) κρίνεται σημαντική και αναγκαία λόγω του ότι σε ένα πραγματικό σύστημα προσρόφησης, ενδέχεται να υπάρχουν ιόντα ή ενώσεις που δρουν ανταγωνιστικά με το υπό εξέταση χημικό είδος, για τις ενεργές θέσεις δέσμευσης της επιφάνειας του προσροφητή. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στα πλαίσια της μελέτης αυτής, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ανταγωνισμού μεταξύ των ιόντων B(III) και Cr(VI), για τις ενεργές θέσεις δέσμευσης των μεταλλοξειδίων αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου σε υδατικά διαλύματα, σε τρεις διαφορετικές ιοντικές ισχύες (0.0 M, 0.1 M και 1M NaClO<sub>4</sub>) και συνθήκες pH 8, 10 και 8, αντίστοιχα. Στα εν λόγω πειράματα, έλαβε χώρα σταδιακή προσθήκη χρωμικών σε κορεσμένα με βόριο συστήματα προσρόφησης, B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B(III)-MgO και B(III)-Fe(O)OH. Στόχος των πειραμάτων αυτών, ήταν ο προσδιορισμός της σταθεράς ανταγωνισμού ( $K_{B(III)-Cr(VI)}$ ), που αποτελεί ένα άμεσο μέτρο σύγκρισης της χημικής συγγένειας των B(III) και Cr(VI) για τις υπό μελέτη επιφάνειες των στερεών. Οι λόγοι επιλογής των χρωμικών ως ανταγωνιστικά ιόντα αναφέρθηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 4.14.1, σελ. 82).

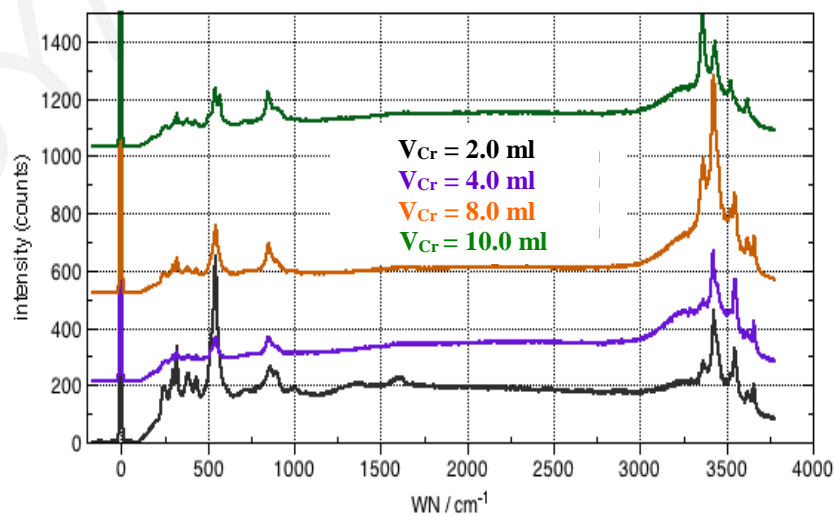
Όσον αφορά τα πειράματα ανταγωνισμού B(III)-Cr(VI) στα οποία τα χρωμικά είχαν το ρόλο του ανταγωνιστικού ιόντος, συναντήσαμε αρκετές δυσκολίες, κυρίως στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης βορίου, μετά τη σταδιακή προσθήκη των χρωμικών. Για τον εν λόγω προσδιορισμό, χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές, όπως η φασματοφωτομετρία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis), η ιοντική χρωματογραφία και η φασματοσκοπία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS). Ο φωτομετρικός προσδιορισμός της ελεύθερης συγκέντρωσης B(III), στα υπό μελέτη συστήματα ανταγωνιστικής προσρόφησης μετά από την προσθήκη Cr(VI), δεν κατέστη εφικτός λόγω του ισχυρού σήματος που εμφάνιζε η κορυφή των χρωμικών στην περιοχή ορατού-υπεριώδες και το οποίο παρεμπόδιζε τη μέτρηση του βορίου. Ανεπιτυχείς ήταν επίσης και οι προσπάθειες προσδιορισμού της ελεύθερης συγκέντρωσης βορίου στα υπό μελέτη συστήματα ανταγωνιστικής προσρόφησης με χρήση ιοντικού χρωματογράφου. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τις μετρήσεις με φασματοσκοπία ICP-MS και τα οποία παρουσιάζονται στους Πίνακες 9.33, 9.34 και 9.35 του παραρτήματος (Κεφάλαιο 9.47, σελ. 231), έδειξαν ότι ενώ υπάρχει δέσμευση των χρωμικών στους στερεούς προσροφητές

των συστημάτων B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B(III)-MgO και B(III)-Fe(O)OH, δεν παρατηρείται αντικατάσταση του βορίου στην επιφάνεια των υπό μελέτη μεταλλοξειδίων και ως εκ τούτου αύξηση της συγκέντρωσης του στο διάλυμα. Στο Σχήμα 5.52, δίνεται παραστατικά η προτεινόμενη αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά τη σταδιακή προσθήκη χρωμικών στα κορεσμένα με βόριο συστήματα προσρόφησης, B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και B(III)-Fe(O)OH.



**Σχήμα 5.52:** Προτεινόμενη αντίδραση προσθήκης Cr(VI) στα κορεσμένα με βόριο συστήματα προσρόφησης B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και B(III)-Fe(O)OH

Ο σχηματισμός διδοντικών επιφανειακών συμπλόκων, που παρατηρείται κατά την προσρόφηση βορίου στην αλουμίνα, σε υψηλές συγκεντρώσεις του προσροφούμενου είδους, επιβεβαιώνεται και μέσα από τα πειράματα ανταγωνισμού του B(III) με Cr(VI). Στο Σχήμα 5.53 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των κορεσμένων με βόριο συστημάτων προσρόφησης B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, στα οποία προστέθηκε συγκεκριμένη ποσότητα χρωμικών, αρχικής συγκέντρωσης 220 mg.l<sup>-1</sup>, σε pH 8 και ιοντική ισχύ 0.1 M NaClO<sub>4</sub>.

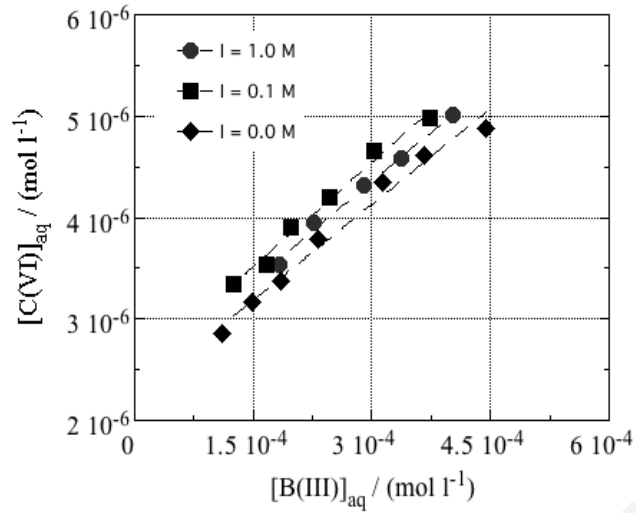


**Σχήμα 5.53:** Φάσματα Raman της ανταγωνιστικής προσρόφησης B(III)-Cr(VI) σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, για διαφορετικές συγκεντρώσεις του ανταγωνιστικού είδους στο διάλυμα, στους 0 - 4000cm<sup>-1</sup> (pH 8, I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, Vδ/τος = 100 ml, m = 1 g, [B(III)]<sub>0</sub> = 2.2 mg.l<sup>-1</sup>, [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 220 mg.l<sup>-1</sup>)

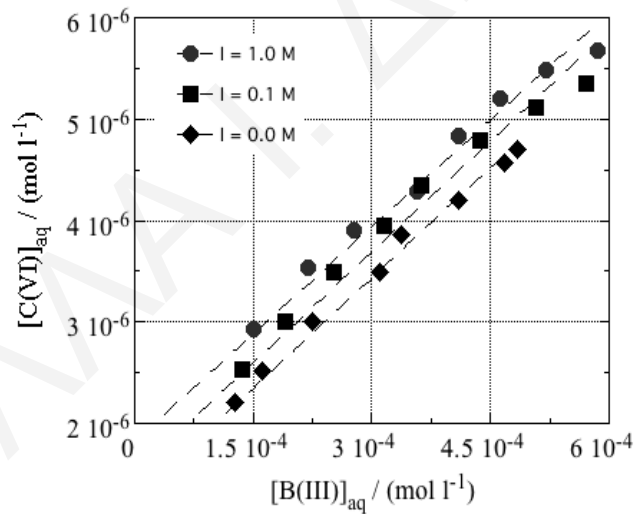
Από τα φάσματα Raman που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.53, φαίνεται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των χρωμικών στο σύστημα ανταγωνιστικής προσρόφησης B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, οδηγεί σε παρόμοια συμπεριφορά, όπως ακριβώς η αύξηση της συγκέντρωσης του βορίου (Κεφάλαιο 5.5.1, σελ. 131), ευνοώντας το σχηματισμό διδοντικών επιφανειακών συμπλόκων. Συγκεκριμένα, η σταδιακή αύξηση της ποσότητας των χρωμικών που προστίθεται στο σύστημα B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της ισορροπίας της αντίδρασης, προς σχηματισμό διδοντικών επιφανειακών συμπλόκων, με μεταβολή της αντίστοιχης κορυφής και ως εκ τούτου του λόγου της έντασης των κορυφών που αντιστοιχούν στα μονοδοντικά και διδοντικά επιφανειακά είδη. Το γεγονός ότι το βόριο διευθετείται στην επιφάνεια της αλουμίνας διαφορετικά (διδοντικά), για να προσροφηθούν και τα χρωμικά, υποδεικνύει ότι έχουμε προσρόφηση ειδών από το διάλυμα και μετατόπιση της ισορροπίας της αντίδρασης προς σχηματισμό διδοντικών επιφανειακών συμπλόκων στο υπό μελέτη σύστημα.

### **5.8 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ Cr(VI)-B(III) ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΟΞΕΙΔΙΑ ΑΛΟΥΜΙΝΑ, ΜΑΓΝΗΣΙΑ ΚΑΙ (ΟΞΥ)ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ**

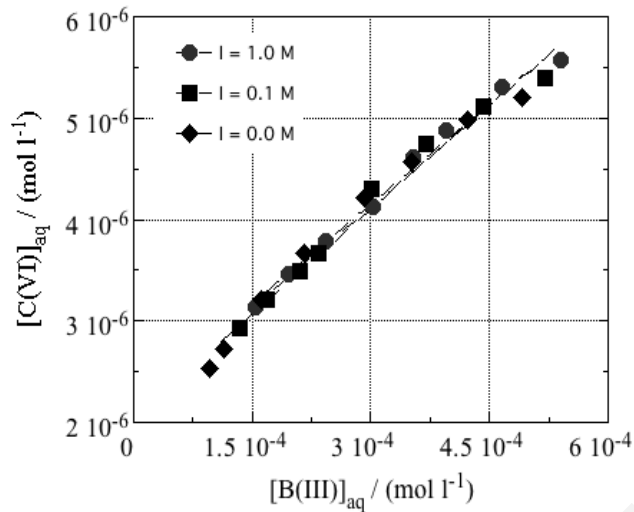
Δεδομένου ότι δεν έγινε κατορθωτός ο έμμεσος προσδιορισμός των σταθερών ανταγωνισμού B(III)-Cr(VI) ( $K_{B(III)-Cr(VI)}$ ), για τις ενεργές θέσεις δέσμευσης των στερεών, αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, προχωρήσαμε στη διεξαγωγή πειραμάτων ανταγωνισμού, όπου το ρόλο του ανταγωνιστικού ιόντος τον είχε το βόριο. Ο ανταγωνισμός των ιόντων Cr(VI) με ιόντα B(III), γινόταν σε περιπτώσεις στις οποίες η επιφάνεια των υπό μελέτη μεταλλοξειδίων ήταν κορεσμένη με χρωμικά. Στόχος των πειραμάτων αυτών, ήταν ο προσδιορισμός της σταθεράς ανταγωνισμού ( $K_{Cr(VI)-B(III)}$ ), που αποτελεί ένα άμεσο μέτρο σύγκρισης της χημικής συγγένειας των Cr(VI) και B(III), για τις υπό εξέταση επιφάνειες των στερεών προσροφητών. Στα Σχήματα 5.54, 5.55 και 5.56 παρουσιάζονται τα πρωτογενή δεδομένα των πειραμάτων ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III), για τις ενεργές θέσεις δέσμευσης των μεταλλοξειδίων αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, αντίστοιχα, σε διαγράμματα συσχέτισης της  $[Cr(VI)]_{aq}$  με την  $[B(III)]_{aq}$ , σε τρεις διαφορετικές ιοντικές ισχύες ( $I = 0.0\text{ M}, 0.1\text{ M}$  και  $1.0\text{ M NaClO}_4$ ) και pH 8, 10 και 8, αντίστοιχα. Οι όροι  $[Cr(VI)]_{aq}$  και  $[B(III)]_{aq}$ , είναι οι ελεύθερες συγκεντρώσεις χρωμικών και βορίου στο διάλυμα, αντίστοιχα, όπως αυτές προσδιορίστηκαν φωτομετρικά.



**Σχήμα 5.54:** Διάγραμμα συσχέτισης  $[\text{Cr(VI)}]_{\text{aq}}$  με  $[\text{B(III)}]_{\text{aq}}$  των πειραμάτων ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης της  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0$  M,  $\text{pH} = 8$ ,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  M,  $[\text{B(III)}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  M,  $m = 0.05$  g)



**Σχήμα 5.55:** Διάγραμμα συσχέτισης  $[\text{Cr(VI)}]_{\text{aq}}$  με  $[\text{B(III)}]_{\text{aq}}$  των πειραμάτων ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης της  $\text{MgO}$  ( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0$  M,  $\text{pH} = 10$ ,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  M,  $[\text{B(III)}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  M,  $m = 0.05$  g)



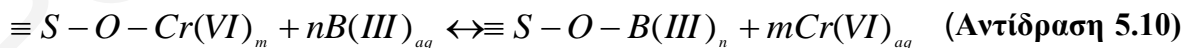
**Σχήμα 5.56:** Διάγραμμα συσχέτισης  $[\text{Cr(VI)}]_{\text{aq}}$  με  $[\text{B(III)}]_{\text{aq}}$  των πειραμάτων ανταγωνισμού

$\text{Cr(VI)-B(III)}$  για τις θέσεις δέσμησης του  $\text{Fe(O)OH}$

( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0 \text{ M}$ ,  $\text{pH } 8$ ,  $V_{\text{δ/τος}} = 100 \text{ ml}$ ,  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{B(III)}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $m = 0.05 \text{ g}$ )

Από τα διαγράμματα των Σχημάτων 5.54, 5.55 και 5.56, είναι εμφανές ότι η σταδιακή προσθήκη βορίου στα κορεσμένα με χρωμικά ιόντα συστήματα προσρόφησης,  $\text{Cr(VI)-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr(VI)-MgO}$  και  $\text{Cr(VI)-Fe(O)OH}$ , οδηγεί στην ελευθέρωση χρωμικών στο διάλυμα και συνεπώς στην αύξηση της συγκέντρωσης τους. Η συγκέντρωση των χρωμικών στο διάλυμα αυξάνεται όσο αυξάνει η ποσότητα του βορίου που προστίθεται στα υπό μελέτη συστήματα. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην αντικατάσταση ιόντων  $\text{Cr(VI)}$  με ιόντα  $\text{B(III)}$ , στις επιφάνειες των υπό εξέταση μεταλλοξειδίων.

Για τα δεδομένα  $\text{pH}$ , η αντίδραση ανταγωνισμού (αντίδραση 5.10) και η αντίστοιχη σταθερά ανταγωνισμού (εξίσωση 5.11) μπορούν να γραφούν στη γενική τους μορφή ως ακολούθως:



$$K_{\text{Cr(VI)-B(III)}} = \frac{[\equiv \text{S-O-B(III)}]_m \cdot [\text{Cr(VI)}_{\text{aq}}]^m}{[\text{B(III)}_{\text{aq}}]^n \cdot [\equiv \text{S-O-Cr(VI)}]_n} \quad (\text{Εξίσωση 5.11})$$

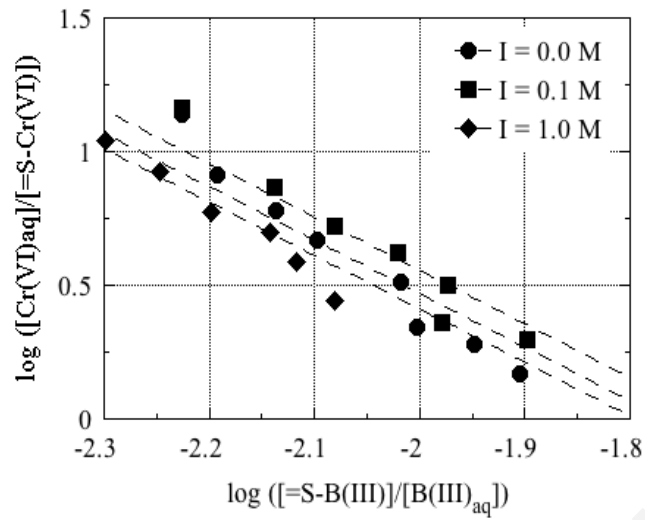


και μετά από λογαρίθμηση της εξίσωσης 5.11:

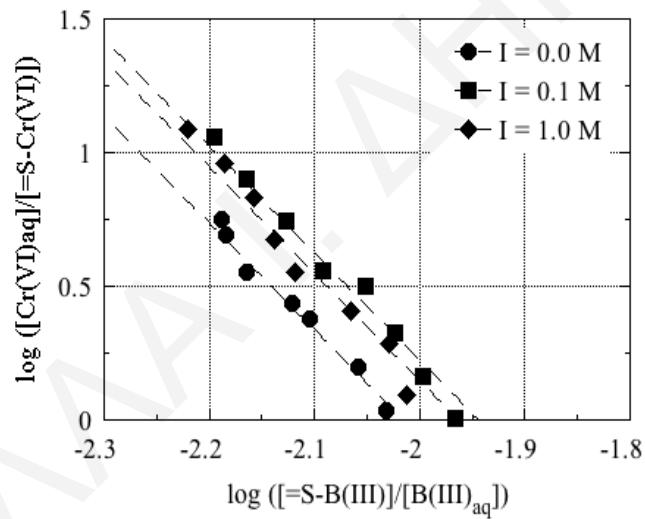
$$n \log \left( \frac{[Cr(VI)]_{aq}}{[=S-O-Cr(VI)]_n} \right) = \log K_{Cr(VI)-B(III)} - m \log \left( \frac{[=S-O-B(III)]_m}{[B(III)]_{aq}} \right)$$

(Εξίσωση 5.12)

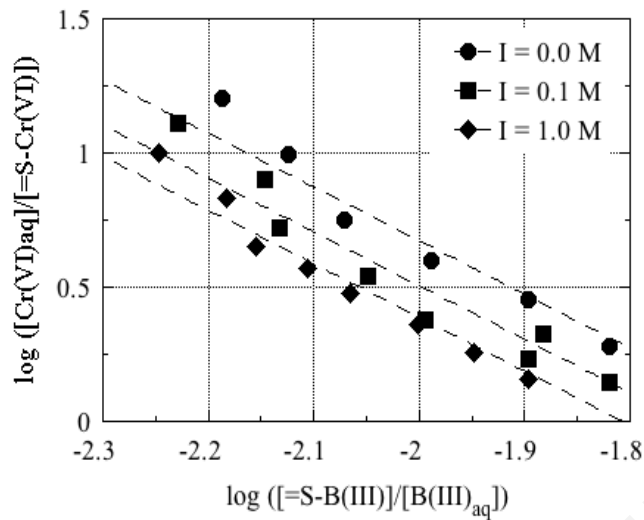
Η σταθερά ανταγωνισμού ( $K_{Cr(VI)-B(III)}$ ) μπορεί να προσδιορισθεί από τη γραμμική σχέση που δίνεται στη εξίσωση 5.12 και τα σχετικά πειραματικά δεδομένα. Η τιμή της αποτέμνουσας (Εξίσωση 5.12), αντιστοιχεί στην σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης ανταγωνισμού ( $K_{Cr(VI)-B(III)}$ ) και η τιμή της κλίσης, στη στοιχειομετρία της αντίδρασης. Ο όρος  $[=S-O-Cr(VI)]$ , αντιστοιχεί στη συγκέντρωση των προσροφημένων χρωμικών και ισούται με την ολική συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος (αρχική συγκέντρωση χρωμικών,  $[Cr(VI)]_{tot}$ ) αφαιρουμένου της συγκέντρωσης του στο διάλυμα ( $[Cr(VI)]_{aq}$ ). Ο όρος  $[=S-O-B(III)]$ , αντιστοιχεί στη συγκέντρωση του προσροφημένου βορίου στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή και θεωρείται ότι ισούται με τη συγκέντρωση των χρωμικών που ανταλλάσσεται στην επιφάνεια αυτήν. Οι συγκεντρώσεις των  $CrO_4^{2-}$ ,  $B(OH)_3$  και  $B(OH)_4^-$ , που είναι και τα προεξάρχοντα είδη Cr(VI) και B(III) στο διάλυμα, για τα συγκεκριμένα pH που διεξάγεται ο ανταγωνισμός των υπό μελέτη χημικών στοιχείων, προσδιορίζονται φωτομετρικά. Οι ποσότητες/συγκεντρώσεις των προσροφημένων ειδών, υπολογίζονται από τη διαφορά των αναλυτικών/ολικών συγκεντρώσεων και των αντίστοιχων συγκεντρώσεων ισορροπίας στο διάλυμα. Η “συγκέντρωση” και συνεπώς ο αριθμός των διαθέσιμων προς συμπλοκοποίηση λειτουργικών ομάδων των προσροφητών θεωρείται ότι παραμένει σταθερός. Επιπρόσθετα, οι όροι n και m αποτελούν τους στοιχειομετρικούς παράγοντες της αντίδρασης ανταγωνισμού (αντίδραση 5.10) των Cr(VI) και B(III), αντίστοιχα. Στα διαγράμματα των Σχημάτων 5.57, 5.58 και 5.59, φαίνεται η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης, σύμφωνα με την εξίσωση 5.12, των πειραμάτων ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III), για τις ενεργές θέσεις δέσμευσης των μεταλλοξειδίων αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, αντίστοιχα, σε τρεις διαφορετικές ιοντικές ισχύες ( $I = 0.0 \text{ M}$ ,  $0.1 \text{ M}$  και  $1.0 \text{ M NaClO}_4$ ).



**Σχήμα 5.57:** Διάγραμμα συσχέτισης  $\log([Cr(VI)_{aq}]/[Cr(VI)_{ads}])$  με  $\log([B(III)_{ads}]/[B(III)_{aq}])$  του πειράματος ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης της  $Al_2O_3$



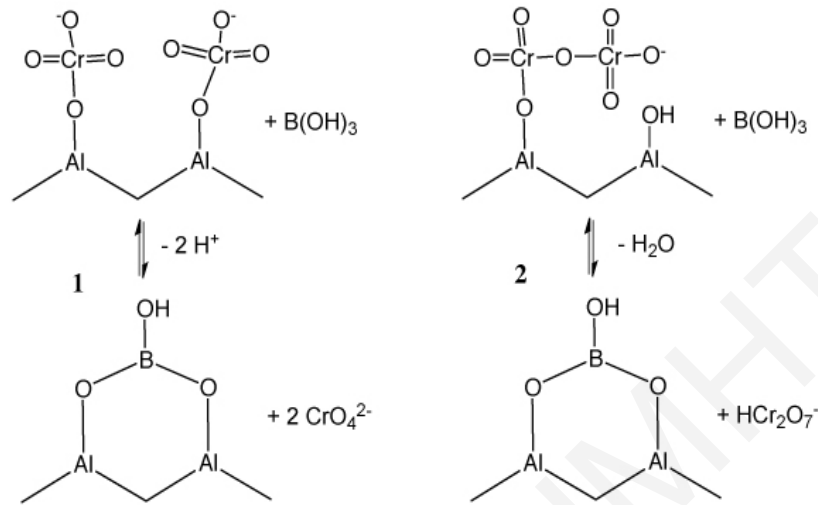
**Σχήμα 5.58:** Διάγραμμα συσχέτισης  $\log([Cr(VI)_{aq}]/[Cr(VI)_{ads}])$  με  $\log([B(III)_{ads}]/[B(III)_{a}])$  του πειράματος ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης της  $MgO$



**Σχήμα 5.59:** Διάγραμμα συσχέτισης  $\log([Cr(VI)_{aq}]/[Cr(VI)_{ads}])$  με  $\log([B(III)_{ads}]/[B(III)_{aq}])$  του πειράματος ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης του Fe(O)OH

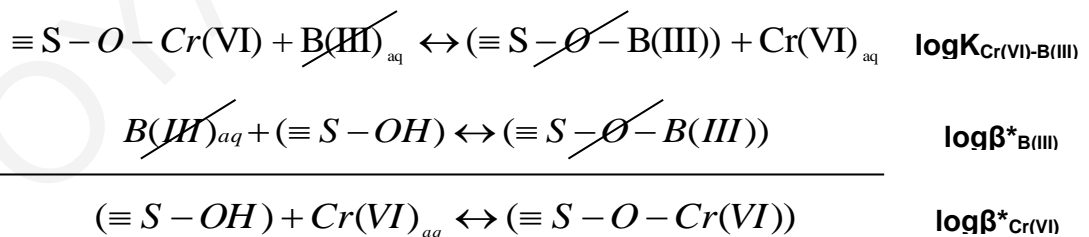
Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων με γραμμική παλινδρόμηση, έδωσε κλίση για τα συστήματα ανταγωνιστικής προσρόφησης Cr(VI)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Cr(VI)-Fe(O)OH, ίση με 2, υποδεικνύοντας ότι ένα ιόν B(III) αντικαθιστά δύο χρωμικά ιόντα (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ή ένα διχρωμικό (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>). Η αντικατάσταση ενός διχρωμικού ιόντος (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) από ένα ιόν βορίου, επιβεβαιώνει το σχηματισμό πολυπυρηνικών χρωμικών ειδών στις επιφάνειες των υπό μελέτη στερεών, φαινόμενο που αναφέρθηκε και περιγράφηκε πιο πάνω (Κεφάλαιο 5.6.2, σελ. 144). Για το σύστημα ανταγωνιστικής προσρόφησης B(III)-MgO, η κλίση βρέθηκε ίση με 4, υποδεικνύοντας ότι τέσσερα ιόντα Cr(VI) αντικαθίστανται από ένα ιόν B(III). Οι τιμές των κλίσεων επιβεβαιώνουν επίσης το σχηματισμό πολυπυρηνικών χρωμικών ειδών στις επιφάνειες των υπό μελέτη στερεών προσροφητών. Ο λογάριθμος της σταθεράς ανταγωνισμού ( $\log K_{Cr(VI)-B(III)}$ ) Cr(VI)-B(III), για τα συστήματα προσρόφησης Cr(VI)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr(VI)-MgO και Cr(VI)-Fe(O)OH, βρέθηκε να ισούται με -3.5, -7.9 και -3.5, αντίστοιχα. Το αρνητικό πρόσημο είναι ενδεικτικό της μεγαλύτερης χημικής συγγένειας που επιδεικνύει η επιφάνεια των στερεών για τα χρωμικά ιόντα σε σχέση με το βόριο. Η μεγαλύτερη χημική συγγένεια που επιδεικνύουν τα υπό μελέτη μεταλλοξείδια για χρωμικά παρά για βόριο, επιβεβαιώνεται και από το γεγονός ότι για την αντικατάσταση των ιόντων Cr(VI) από ιόντα B(III) στις επιφάνειες των εν λόγω στερεών προσροφητών, η αρχική συγκέντρωση βορίου στα πειράματα ανταγωνιστικής προσρόφησης ήταν έως και δυο τάξης μεγέθους μεγαλύτερη από αυτήν των χρωμικών.

Στο Σχήμα 5.60 απεικονίζονται οι δύο προτεινόμενοι μηχανισμοί που θα μπορούσαν να περιγράψουν την αντίδραση ανταγωνισμού των Cr(VI) και B(III) στην αλουμίνα, για τις ενεργές θέσεις δέσμευσης της.



**Σχήμα 5.60:** Απεικόνιση των δυο πιθανών μηχανισμών ανταγωνισμού των CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> και H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> για τις ενεργές θέσεις δέσμευσης της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Με κατάλληλο μαθηματικό συνδυασμό των αντιδράσεων ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) (αντίδραση 5.10) και προσρόφησης βορίου (αντιδράσεις 5.7 και 5.8) και έχοντας εις γνώση τις πειραματικές τους σταθερές (logK<sub>Cr(VI)-B(III)</sub> και logβ\*<sub>B(III)</sub>), υπολογίσαμε τους λογαρίθμους των σταθερών σχηματισμού (logβ\*<sub>Cr(VI)</sub>) των επιφανειακών συμπλόκων Cr(VI)- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr(VI)-MgO και Cr(VI)-Fe(O)OH.



Από το μαθηματικό συνδυασμό των αντιδράσεων ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) και προσρόφησης B(III) που παρουσιάζεται πιο πάνω, έγινε εξαγωγή της ακόλουθης εξίσωσης (εξίσωση 5.13), με την οποία υπολογίστηκαν οι λογάριθμοι των σταθερών σχηματισμού των επιφανειακών συμπλόκων χρωμικών (logβ\*<sub>Cr(VI)</sub>), για την προσρόφηση του μεταλλοϊόντος στα στερεά αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου.

$$\log \beta^*_{Cr(VI)} = \log \beta^*_{B(III)} - \log K_{Cr(VI)-B(III)} \quad \text{(Εξίσωση 5.13)}$$

Οι λογάριθμοι της σταθεράς σχηματισμού των επιφανειακών συμπλόκων χρωμικών, ( $\log\beta^*_{\text{Cr(VI)}}$ ), βρέθηκαν να ισούνται με 7.6, 17.1 και 7.9, για τα συστήματα προσρόφησης Cr(VI)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr(VI)-MgO και Cr(VI)-Fe(O)OH, αντίστοιχα. Η τιμή της σταθεράς σχηματισμού επιφανειακών συμπλόκων  $\log\beta^*_{\text{Cr(VI)}}$ , που υπολογίστηκε για το σύστημα Cr(VI)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, είναι κοντά με την τιμή της ενδογενούς σταθεράς επιφανειακών συμπλόκων του συστήματος Cr(VI)-α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που αναφέρεται στη βιβλιογραφία και δίνεται ως  $\log K_{\text{int}}=5.84$  [Zachara et al., 1988] καθώς επίσης και με την αντίστοιχη τιμή  $\log\beta^*_{\text{Cr(VI)}}$  του συστήματος Cr(VI)-Fe(O)OH.

Από τους  $\log\beta^*_{\text{Cr(VI)}}$  που υπολογίστηκαν για τα υπό μελέτη συστήματα είναι εμφανές ότι η μαγνήσια παρουσιάζει μεγαλύτερη χημική συγγένεια προς τα χρωμικά σε σχέση με την αλουμίνα και το (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου. Η χημική συγγένεια των χρωμικών για τα μεταλλοξείδια που μελετήθηκαν στην εργασία αυτήν ακολουθεί τη σειρά: Cr(VI)-MgO > Cr(VI)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Cr(VI)-Fe(O)OH. Στον Πίνακα 5.16 συνοψίζονται οι πειραματικές σταθερές σχηματισμού ( $\log\beta^*_{\text{B(III)}}$  και  $\log\beta^*_{\text{Cr(VI)}}$ ) των επιφανειακών συμπλόκων καθώς και οι πειραματικές σταθερές ανταγωνισμού ( $\log K_{\text{Cr(VI)-B(III)}}$ ) Cr(VI)-B(III), για τα συστήματα προσρόφησης που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

**Πίνακας 5.16:** Συνοπτικός πίνακας  $\log\beta^*_{\text{B(III)}}$ ,  $\log\beta^*_{\text{Cr(VI)}}$  και  $\log K_{\text{Cr(VI)-B(III)}}$  της προσρόφησης B(III) και Cr(VI) σε αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου

Στερεός Προσροφητής	$\log\beta^*_{\text{B(III)}}$	$\log\beta^*_{\text{Cr(VI)}}$	$\log K_{\text{Cr(VI)-B(III)}}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.1	7.6	-3.5
MgO	9.2	17.1	-7.9
Fe(O)OH	4.4	7.9	-3.5

### 5.9 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΤΙΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ pH, ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ Β(ΠΙ) ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Σε αυτό το υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα των μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης βορίου, σε φυσικά υδατικά δείγματα που συλλέχθηκαν από βρύσες, γεωτρήσεις, ποτάμια, λίμνες, όξινες απορροές μεταλλείων και θάλασσες, από διάφορες περιοχές της Κύπρου (Κεφάλαιο 9.3.4, Πίνακες 9.4 και 9.5, σελ. 207-208). Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν επίσης και σε φυσικά υδατικά δείγματα που λήφθηκαν από γεωτρήσεις της Βορείου Ελλάδας. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών για το κάθε δείγμα ξεχωριστά, συνοψίζονται και παρατίθενται στους Πίνακες 9.42, 9.43, 9.44, 9.45, 9.46 και 9.47 του Παραρτήματος (Κεφάλαιο 9.4.9, σελ. 240).

Σύμφωνα με τα δεδομένα που παρουσιάζονται στους προαναφερθέντες Πίνακες του Παραρτήματος (Κεφάλαιο 9.4.9, σελ. 240), η σειρά αύξησης της συγκέντρωσης βορίου στα δείγματα νερού που συλλέχθηκαν και μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, είναι η ακόλουθη: λίμνες < ποτάμια < βρύσες < γεωτρήσεις < όξινες απορροές < θάλασσα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων συγκέντρωσης βορίου στα διάφορα υδατικά δείγματα που εξετάστηκαν, υποδεικνύουν ότι τα επίπεδα του υπό μελέτη χημικού στοιχείου, επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από το γεωλογικό υπόστρωμα της περιοχής που πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία και ειδικότερα από τον τύπο των πετρωμάτων που το συνιστούν, γεγονός που αναφέρεται και σε άλλη παρόμοια μελέτη της βιβλιογραφίας [Sarrou et al., 2004].

Η μέση τιμή αγωγιμότητας των θαλάσσιων υδατικών δειγμάτων, έπειτα από αραιώση 1:100, βρέθηκε να ισούται με  $3.0 \text{ mS.cm}^{-1}$ . Η υψηλή αγωγιμότητα των δειγμάτων θαλάσσιου νερού αποδίδεται στην υψηλή αλατότητα που τα χαρακτηρίζει. Η μέση τιμή pH και η συγκέντρωση βορίου στα εν λόγω δείγματα νερού, βρέθηκαν να ισούται με 8.0 και  $5.3 \text{ mg.l}^{-1}$ , αντίστοιχα. Στα υδατικά δείγματα που λήφθηκαν από βρύσες, παρατηρείται μια διακύμανση στην τιμή αγωγιμότητας από  $0.29\text{-}1.47 \text{ mS.cm}^{-1}$ , με τη μέση τιμή να εντοπίζεται στα  $0.7 \text{ mS.cm}^{-1}$ . Το pH για τα συγκεκριμένα δείγματα νερού, βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 7.2 και 9.3, με τη μέση τιμή pH να ισούται με 8.2. Επιπλέον, η συγκέντρωση βορίου στα εν λόγω υδατικά δείγματα, κυμαίνεται από  $0.18\text{-}0.58 \text{ mg.l}^{-1}$  και η μέση τιμή βρέθηκε ίση με  $0.38 \text{ mg.l}^{-1}$ . Η αγωγιμότητα των δειγμάτων νερού από γεωτρήσεις, βρέθηκε να κυμαίνεται στο εύρος τιμών  $0.59\text{-}5.29 \text{ mS.cm}^{-1}$ , με τη μέση τιμή

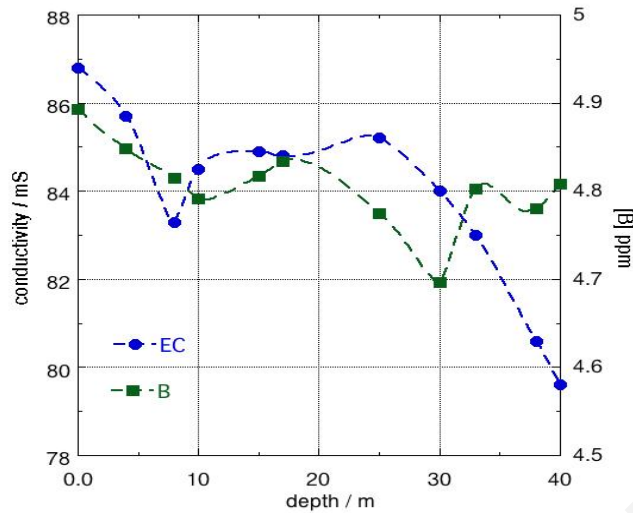
να ισούται με  $2.1 \text{ mS.cm}^{-1}$ . Το pH σε αυτά τα δείγματα νερού, εντοπίζεται στην περιοχή 7.2-8.3, με τη μέση τιμή pH να είναι ίση με 7.7. Επιπρόσθετα, η συγκέντρωση βορίου στα εν λόγω υδατικά δείγματα, κυμαίνεται από  $0.31\text{-}1.21 \text{ mg.l}^{-1}$  και η μέση τιμή ισούται με  $0.54 \text{ mg.l}^{-1}$ . Όσον αφορά την αγωγιμότητα των δειγμάτων νερού από τις όξινες απορροές του μεταλλείου στο Μαθιάτη, βρέθηκε να κυμαίνεται από  $6.28\text{-}6.38 \text{ mS.cm}^{-1}$ , με τη μέση τιμή να είναι ίση με  $6.3 \text{ mS.cm}^{-1}$ . Η σχετικά υψηλή αγωγιμότητα που εμφανίζουν τα δείγματα από τις όξινες απορροές του μεταλλείου στο Μαθιάτη, είναι αποτέλεσμα του χαμηλού pH αλλά και της υψηλής συγκέντρωσης διαλυμένων στερεών (TDS, total dissolved solids) που περιέχονται σε αυτά. Η τιμή του pH για τα δείγματα αυτά βρέθηκε να ισούται με 3. Η συγκέντρωση βορίου στα εν λόγω δείγματα νερού κυμαίνεται στο εύρος τιμών  $4.25\text{-}4.37 \text{ mg.l}^{-1}$  και η μέση τιμή βρέθηκε ίση με  $4.3 \text{ mg.l}^{-1}$ . Η συγκέντρωση βορίου στα υδατικά δείγματα που συλλέχθηκαν από γεωτρήσεις διαφόρων περιοχών της Βορείου Ελλάδας, κυμαίνεται από  $0.49\text{-}2.08 \text{ mg.l}^{-1}$  και η μέση τιμή ισούται με  $0.81 \text{ mg.l}^{-1}$ . Η μέση τιμή pH και αγωγιμότητας των συγκεκριμένων δειγμάτων νερού, βρέθηκαν να ισούνται με 7.7 και 2.1, αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 5.17 συνοψίζονται οι μέσες τιμές pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης βορίου, που προσδιορίστηκαν για τα υπό μελέτη υδατικά δείγματα. Η μέση τιμή της αγωγιμότητας των θαλάσσιων δειγμάτων νερού υπολογίστηκε έπειτα από αραιώση 1:100.

**Πίνακας 5.17:** Μέσες τιμές pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης βορίου σε υδατικά δείγματα από διάφορες περιοχές της Κύπρου και της Βορείου Ελλάδας

Υδατικό Δείγμα	pH	Αγωγιμότητα / ( $\text{mS.cm}^{-1}$ )	[B(III)] / ( $\text{mg.l}^{-1}$ )
θαλάσσιο	8.0	3.0	5.3
όξινες απορροές	3.0	6.3	4.3
βρύσες	8.2	0.7	0.38
γεωτρήσεις	7.7	2.1	0.54
γεωτρήσεις Β. Ελλάδας	7.7	2.1	0.81

Στα πλαίσια της διεξαγωγής των μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης βορίου, σε διάφορους τύπους υδατικών δειγμάτων, μελετήθηκε θαλασσινό νερό από διαφορετικά βάθη της θαλάσσιας περιοχής του Κάβο Γκρέκο. Στο Σχήμα 5.62, δίνεται το γράφημα της μεταβολής της συγκέντρωσης βορίου και αγωγιμότητας των θαλάσσιων δειγμάτων νερού που λήφθηκαν από διάφορα βάθη της θαλάσσιας περιοχής του Κάβο Γκρέκο, ως συνάρτηση του βάθους.



**Σχήμα 5.61:** Μεταβολή της συγκέντρωσης βορίου και της αγωγιμότητας θαλάσσιων υδατικών δειγμάτων που συλλέχθηκαν από διαφορετικά βάθη της θαλάσσιας περιοχής του Κάβο Γκρέκο συναρτήσει του βάθους

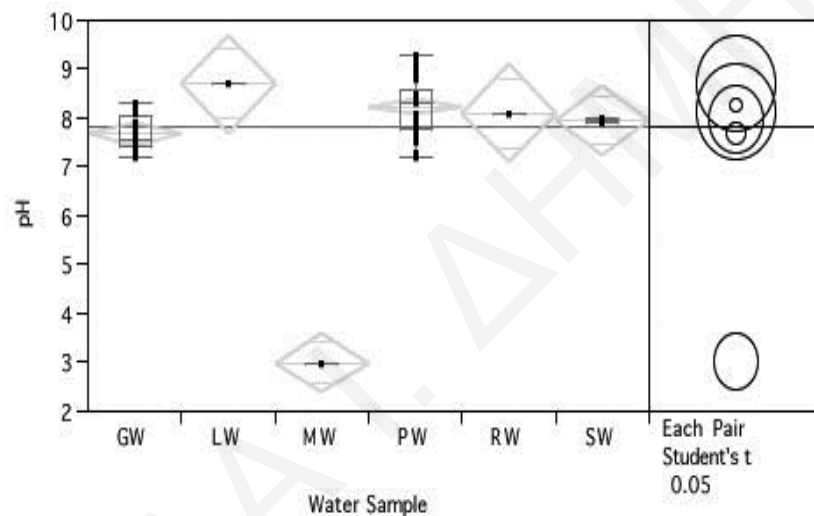
Σύμφωνα με το γράφημα του Σχήματος 5.61, μεταξύ της συγκέντρωσης βορίου, της αγωγιμότητας και του βάθους που πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία, παρατηρείται μια αντιστρόφως ανάλογη σχέση. Συγκεκριμένα, καθώς αυξάνεται το βάθος από το οποίο συλλέχθηκε το δείγμα θαλασσινού νερού, τα επίπεδα συγκέντρωσης βορίου και η αγωγιμότητα, ελαττώνονται. Το φαινόμενο αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι στην επιφάνεια της θάλασσας, η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη και ως εκ τούτου εξατμίζεται γρηγορότερα το νερό, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του βορίου στα ανώτερα στρώματα της επιφάνειας να είναι μεγαλύτερη.

Με την ολοκλήρωση της διεξαγωγής των μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης βορίου στα υπό μελέτη υδατικά δείγματα, οι τιμές που μετρήθηκαν, αξιολογήθηκαν και συγκρίθηκαν μεταξύ τους, με τη βοήθεια του στατιστικού λογισμικού πακέτου JMP (version 4). Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.62, 5.63 και 5.64. Το στατιστικό πρόγραμμα JMP μεταξύ άλλων παρέχει τη δυνατότητα γραφικής σύγκρισης πειραματικών μέσων όρων. Η αλληλεπικάλυψη των κύκλων είναι ενδεικτική της μη ύπαρξης σημαντικής στατιστικής διαφοράς μεταξύ των πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν από τις μετρήσεις pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης βορίου, για τους διάφορους τύπους υδατικών δειγμάτων που εξετάστηκαν. Η μη αλληλεπικάλυψη των κύκλων στα γραφήματα υποδεικνύει ότι η στατιστική διαφορά είναι σημαντική.



### 5.9.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ pH

Στο Σχήμα 5.62 παρουσιάζεται η κατανομή pH για τα διάφορα είδη υπόγειων και επιφανειακών υδατικών δειγμάτων που συλλέχθηκαν και μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Οι συμβολισμοί στον οριζόντιο άξονα, υποδηλώνουν το σημείο από όπου πραγματοποιήθηκε η συλλογή του υδατικού δείγματος και μεταφράζονται ως εξής: GW: υδατικά δείγματα από γεωτρήσεις (ground waters), LW: υδατικά δείγματα από λίμνες (lake waters), MW: υδατικά δείγματα από όξινες απορροές μεταλλείου (mine waters), PW: υδατικά δείγματα από βρύσες (potable waters), RW: υδατικά δείγματα από ποτάμια (river waters) και SW: θαλάσσια υδατικά δείγματα (seawaters).

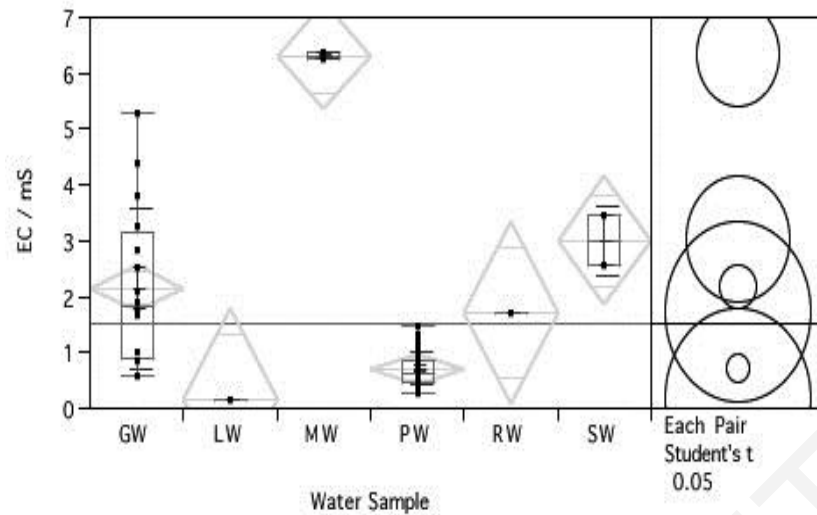


**Σχήμα 5.62:** Κατανομή pH για τα διάφορα είδη υδατικών δειγμάτων

Από τα δεδομένα του Σχήματος 5.62, φαίνεται καθαρά ότι οι τιμές pH είναι σχετικά ψηλές, για όλα τα υδατικά δείγματα που μελετήθηκαν, με εξαίρεση αυτά των όξινων απορροών του μεταλλείου στο Μαθιάτη (MW). Οι σχετικά ψηλές τιμές pH που παρατηρούνται ( $pH > 7$ ), υποδηλώνουν ότι τα υπό μελέτη υδατικά δείγματα που εξετάστηκαν είναι αλκαλικά.

### 5.9.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Η αγωγιμότητα ενός υδατικού διαλύματος αποτελεί μέτρο της περιεκτικότητάς του σε διαλυμένα στερεά (TDS, Total Dissolved Solids). Στο Σχήμα 5.63, δίνεται η κατανομή της αγωγιμότητας για τους διάφορους τύπους υδατικών δειγμάτων που εξετάστηκαν στην εργασία αυτήν.



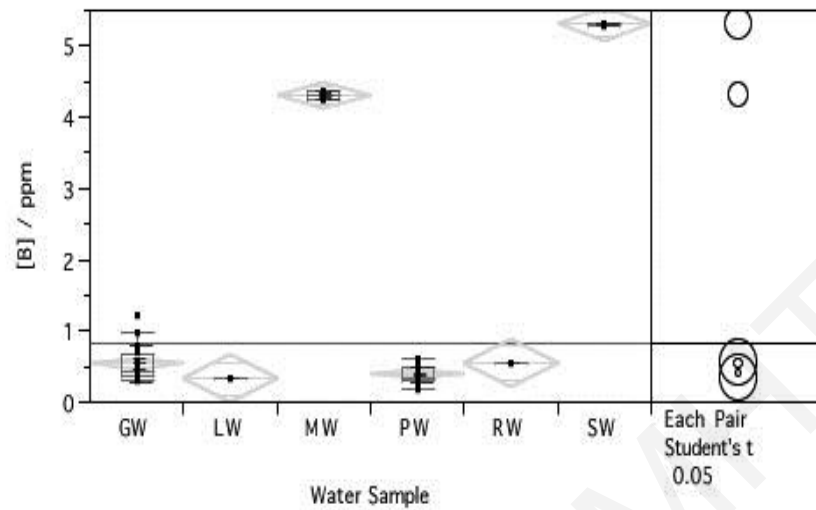
**Σχήμα 5.63:** Κατανομή αγωγιμότητας για τα διάφορα είδη υδατικών δειγμάτων

Σύμφωνα με τα δεδομένα του Σχήματος 5.63, μεγαλύτερη αγωγιμότητα εμφανίζουν τα δείγματα νερού που συλλέχθηκαν από τις όξινες απορροές του μεταλλείου στο Μαθιάτη (MW). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα συγκεκριμένα δείγματα λόγω του χαμηλού τους pH, έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση πρωτονίων ( $H^+$ ). Υψηλά επίπεδα αγωγιμότητας παρουσιάζουν επίσης και τα θαλάσσια δείγματα νερού (SW). Οι μεγάλες διακυμάνσεις που παρατηρούνται στην αγωγιμότητα των υδάτων από γεωτρήσεις (GW), οφείλονται στην προέλευση των δειγμάτων αυτών από γεωλογικά υποστρώματα διαφορετικής σύστασης. Όσον αφορά τα δείγματα νερού από βρύσες (PW), το εύρος διακυμάνσεων της αγωγιμότητας είναι στενό και η αγωγιμότητα μικρότερη των  $1.5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

### 5.9.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ Β(III)

Στο Σχήμα 5.64, δίνεται η κατανομή των επιπέδων συγκέντρωσης βορίου, για τα υπόγεια και επιφανειακά υδατικά δείγματα, που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Από τα δεδομένα του Σχήματος 5.64, είναι εμφανές ότι τα θαλάσσια υδατικά δείγματα (SW) έχουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση βορίου, η οποία ξεπερνά τα  $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Η τιμή αυτή βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα [Hilal et al., 2011; Wang et al., 2014; Bodzek, 2016]. Υψηλή συγκέντρωση βορίου φαίνεται επίσης να παρουσιάζουν τα υδατικά δείγματα που συλλέχθηκαν από τις όξινες απορροές του μεταλλείου στο Μαθιάτη (MW). Στα υπόλοιπα υπόγεια και επιφανειακά υδατικά δείγματα που συλλέχθηκαν από γεωτρήσεις (GW), λίμνες (LW), ποτάμια (RW) και βρύσες (PW), τα επίπεδα συγκέντρωσης βορίου είναι πιο κάτω από  $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Η τιμή αυτή είναι πολύ μικρότερη από την ανώτατη επιτρεπτή τιμή συγκέντρωσης βορίου που συστήνεται από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) για το πόσιμο νερό [WHO, 2011; Guler et al.,

2015]. Εξάιρεση αποτελεί το δείγμα νερού από γεώτρηση της Αθηαίνου, που είναι επιβαρυνμένο με βόριο.



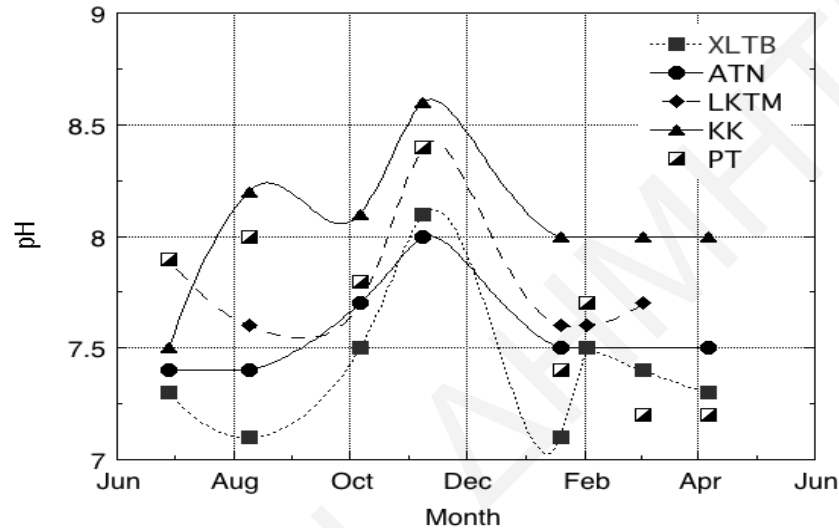
Σχήμα 5.64: Κατανομή συγκέντρωσης B(III) για τα διάφορα είδη υδατικών δειγμάτων

#### 5.10 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΕΠΟΧΙΑΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ pH, ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ B(III) ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί (Κεφάλαιο 4.16, σελ. 86), η διεξαγωγή των εποχιακών μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης βορίου σε συγκεκριμένα υπόγεια και θαλάσσια δείγματα νερού, αποσκοπούσε στη μελέτη των παραμέτρων αυτών με τη μεταβολή της θερμοκρασίας καθώς και στην εξαγωγή συμπερασμάτων αναφορικά με την εποχιακή συγκέντρωση βορίου στα ύδατα της Κύπρου. Οι περιοχές της Κύπρου που επιλέγηκαν για το σκοπόν αυτόν και από τις οποίες γινόταν εποχιακά δειγματοληψία νερού ήταν η Ξυλοτύμβου (GW), η Αθηαίνου (GW), η Λακατάμεια (GW), ο Κύκκος (GW) και ο Πύργος Τηλλυρίας (SW). Η εποχιακή συλλογή δειγμάτων νερού έλαβε χώρα κατά τη χρονική περίοδο Ιούλιος 2010 - Μάρτιος 2011. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών, συνοψίζονται στον Πίνακα 9.46 του Παραρτήματος (Κεφάλαιο 9.4.10, σελ. 243). Οι τιμές του pH, της αγωγιμότητας και των επιπέδων συγκέντρωσης βορίου που μετρήθηκαν στα υπό μελέτη δείγματα νερού, αξιολογήθηκαν και συγκρίθηκαν μεταξύ τους, με τη βοήθεια του στατικού λογισμικού πακέτου JMP.

### 5.10.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΠΟΧΙΑΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ pH

Τα αποτελέσματα των εποχιακών μετρήσεων pH που καταγράφηκαν για τα υπό μελέτη υδατικά δείγματα τη χρονική περίοδο Ιούλιος 2010 - Μάρτιος 2011, παρουσιάζονται στο γράφημα του Σχήματος 5.65. Οι κωδικοί XLTB, ATN, LKTM, KK και PT αντιστοιχούν στα δείγματα νερού των περιοχών Ξυλοτύμβου, Αθηαίνου, Λακατάμειας, Κύκκου και Πύργου Τηλλυρίας, αντίστοιχα.

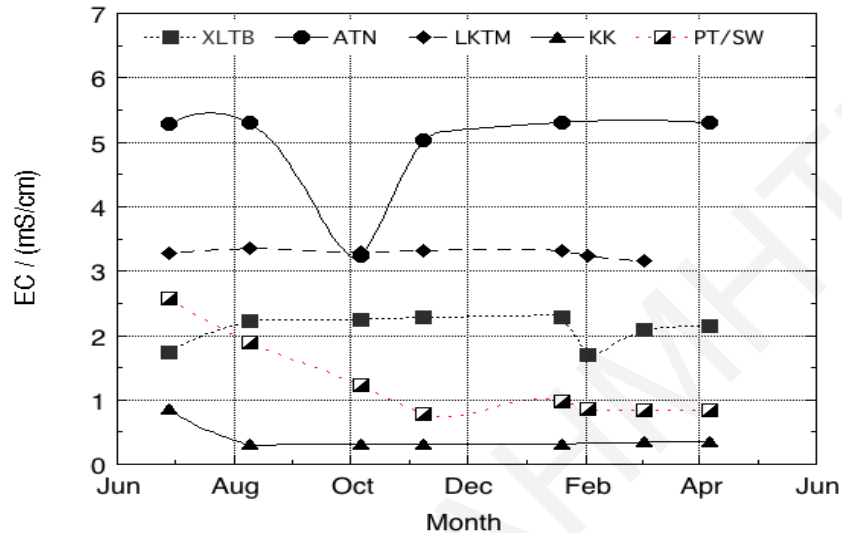


**Σχήμα 5.65:** Γράφημα εποχιακών μετρήσεων pH σε δείγματα νερού από συγκεκριμένες περιοχές της Κύπρου (Ιούλιος 2010 - Μάρτιος 2011)

Σύμφωνα με το γράφημα του Σχήματος 5.65, οι υψηλότερες εποχιακές τιμές pH, καταγράφηκαν για το υπόγειο υδατικό δείγμα του Κύκκου και οι χαμηλότερες για το αντίστοιχο δείγμα της Ξυλοτύμβου. Επιπλέον, σε αντίθεση με τις άλλες δύο παραμέτρους που μελετήθηκαν (συγκέντρωση βορίου και αγωγιμότητα), το pH σε όλα τα υδατικά δείγματα που εξετάστηκαν, παρουσιάζει διακυμάνσεις, με τη μέγιστη τιμή του να παρατηρείται το μήνα Νοέμβριο του 2010.

## 5.10.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΠΟΧΙΑΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Στο γράφημα του Σχήματος 5.66 δίνονται τα αποτελέσματα των εποχιακών μετρήσεων αγωγιμότητας των υπόγειων και θαλάσσιων δειγμάτων νερού που συλλέχθηκαν από συγκεκριμένες περιοχές της Κύπρου, για τη χρονική περίοδο Ιούλιος 2010 - Μάρτιος 2011.

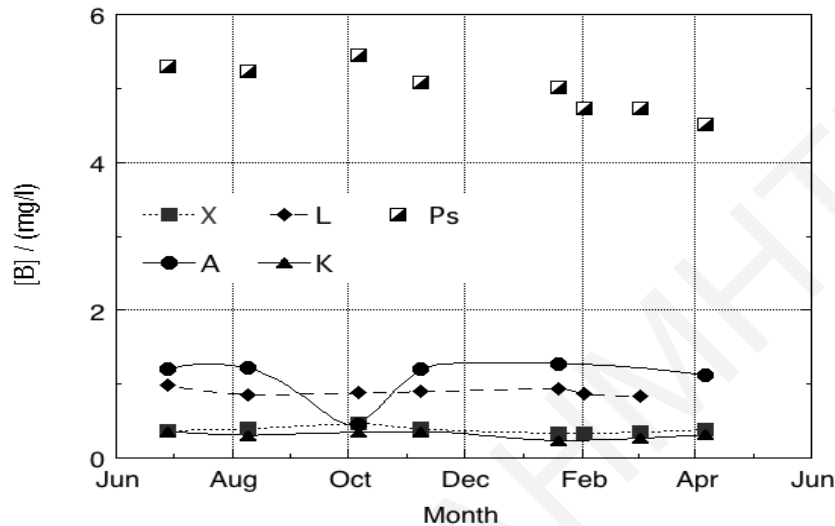


**Σχήμα 5.66:** Γράφημα εποχιακών μετρήσεων αγωγιμότητας σε δείγματα νερού από συγκεκριμένες περιοχές της Κύπρου (Ιούλιος 2010 - Μάρτιος 2011)

Από το γράφημα του Σχήματος 5.66, φαίνεται ότι τα υπόγεια υδατικά δείγματα που συλλέχθηκαν από γεωτρήσεις των περιοχών Ξυλοτύμβου, Κύκκου και Λακατάμειας έχουν σταθερές τιμές αγωγιμότητας, για όλη τη χρονική περίοδο διεξαγωγής των εποχιακών μετρήσεων. Όσον αφορά την αγωγιμότητα του υπόγειου υδατικού δείγματος της Αθηαίνου, εμφανίζει, όπως ακριβώς και στην περίπτωση των επιπέδων συγκέντρωσης βορίου (Σχήμα 5.67), μια απότομη ελάττωση το μήνα Οκτώβριο του 2010. Το φαινόμενο αυτό πιθανόν να οφείλεται στην αραίωση της αλατότητας του δείγματος και συγκεκριμένα στην εισροή νερού με χαμηλά επίπεδα αλάτων στο προσεχές δείγμα. Ας σημειωθεί ότι το δείγμα από τον Πύργο Τηλλυρίας, θα έπρεπε κανονικά στο γράφημα του Σχήματος 5.67 να εμφανίζει τη μεγαλύτερη αγωγιμότητα, δεδομένου ότι πρόκειται για θαλάσσιο νερό. Αυτό όμως δεν παρατηρείται, λόγω του ότι η ορθή τιμή αγωγιμότητας του συγκεκριμένου υδατικού δείγματος, προκύπτει εάν η προσδιοριζόμενη τιμή πολλαπλασιαστεί με 100. Η μαθηματική αυτή πράξη είναι απαραίτητο να γίνει δεδομένου ότι για τον προσδιορισμό της αγωγιμότητας του θαλάσσιου νερού από τον Πύργο Τηλλυρίας πραγματοποιήθηκε αραίωση του δείγματος (1:100).

### 5.10.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΠΟΧΙΑΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ Β(III)

Τα αποτελέσματα των εποχιακών μετρήσεων συγκέντρωσης βορίου των υδατικών δειγμάτων που συλλέχθηκαν από συγκεκριμένες περιοχές της Κύπρου φαίνονται στο γράφημα του Σχήματος 5.67.



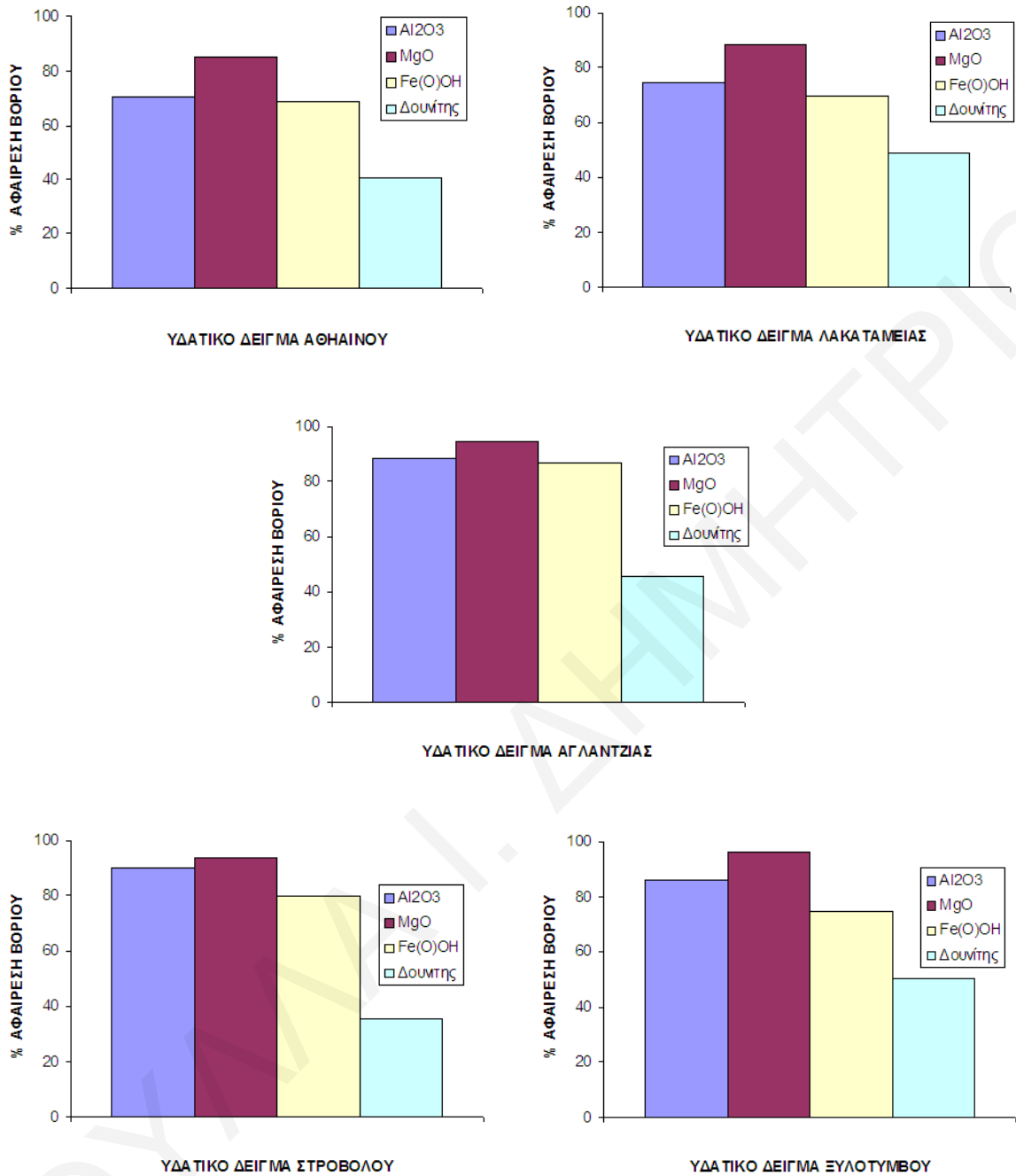
**Σχήμα 5.67:** Γράφημα εποχιακών μετρήσεων συγκέντρωσης Β(III) σε δείγματα νερού από συγκεκριμένες περιοχές της Κύπρου (Ιούλιος 2010 - Μάρτιος 2011)

Σύμφωνα με το γράφημα του Σχήματος 5.68, την υψηλότερη συγκέντρωση βορίου κατά τη χρονική περίοδο Ιούλιος 2010 - Μάρτιος 2011, την έχει το θαλάσσιο δείγμα του Πύργου Τηλλυρίας. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο λόγω του ότι πρόκειται για θαλασσινό νερό. Επιπλέον, τα επίπεδα βορίου στο υπό μελέτη δείγμα, παραμένουν σταθερά και ελαττώνονται ελαφρά, μετά το Δεκέμβριο του 2010, πιθανόν λόγω βροχοπτώσεων. Η σημαντική ελάττωση της συγκέντρωσης βορίου που παρατηρήθηκε στο δείγμα νερού που λήφθηκε από γεώτρηση της περιοχής Αθηαίνου τον Οκτώβριο του 2010, μπορεί να αποδοθεί στην εισροή νερού με χαμηλά επίπεδα βορίου στο σύστημα αυτό (π.χ. από ισχυρή βροχόπτωση στην περιοχή της Αθηαίνου). Τα επίπεδα συγκέντρωσης βορίου στα υδατικά δείγματα που συλλέχθηκαν από γεωτρήσεις των περιοχών Κύκκου και Λακατάμειας δεν παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις με το χρόνο και τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Παρόμοια συμπεριφορά αναφέρεται και σε μια άλλη εργασία της βιβλιογραφίας, στην οποία οι εποχιακές μετρήσεις της συγκέντρωσης βορίου, σε υπόγεια νερά της Λευκωσίας, έδειξαν ότι τα επίπεδα του υπό μελέτη χημικού στοιχείου, σε διαφορετικές χρονικές περιόδους δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά, υποδεικνύοντας ότι ο βασικός παράγοντας που τα καθορίζει είναι το γεωλογικό υπόστρωμα [Sarrou et al., 2004].

### 5.11 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ Β(ΠΙ) ΣΤΑ ΣΤΕΡΕΑ ΑΛΟΥΜΙΝΑ, ΜΑΓΝΗΣΙΑ, (ΟΞΥ)ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΔΟΥΝΙΤΗ, ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκαν “κλασσικά” πειράματα προσρόφησης βορίου στα στερεά αλουμίνα, μαγνήσια, (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου και δουνίτη, σε πραγματικά υδατικά δείγματα, επιβαρυμένα με βόριο. Για το σκοπό αυτόν, επιλέχθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν τα υπόγεια υδατικά δείγματα που συλλέχθηκαν από γεωτρήσεις της Αθηαίνου (Επαρχία Λάρνακας), Λακατάμειας (Επαρχία Λευκωσίας) Στροβόλου (Επαρχία Λευκωσίας), Αγλαντζιάς (Επαρχία Λευκωσίας) και Ξυλοτύμβου (Επαρχία Λάρνακας). Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση βορίου στα υπόγεια υδατικά δείγματα της Αθηαίνου, Λακατάμειας, Στροβόλου, Αγλαντζιάς και Ξυλοτύμβου βρέθηκε ίση με 1.21, 0.98, 0.78, 0.71 και 0.57 mg.l<sup>-1</sup>, αντίστοιχα (Πίνακας 9.42, Κεφάλαιο 9.4.9, σελ. 240). Στόχος των πειραμάτων αυτών, ήταν η μελέτη και εξακρίβωση της αποτελεσματικότητας των εν λόγω στερεών προσροφητών, στην αφαίρεση βορίου από φυσικά υδατικά δείγματα, επιβαρυμένα με το υπό εξέταση χημικό στοιχείο. Στο Σχήμα 5.68, δίνονται στη μορφή ραβδογραμμάτων, τα αποτελέσματα της εφαρμογής της προσρόφησης βορίου στα στερεά αλουμίνα, μαγνήσια, (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου και δουνίτη, σε δείγματα νερού από συγκεκριμένες γεωτρήσεις της Αθηαίνου, Λακατάμειας, Αγλαντζιάς, Στροβόλου και Ξυλοτύμβου.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα ραβδογράμματα του Σχήματος 5.68, σε όλα τα συστήματα προσρόφησης που μελετήθηκαν, φαίνεται ότι ο αποτελεσματικότερος προσροφητής είναι η μαγνήσια, επιβεβαιώνοντας και πάλι τη μεγαλύτερη χημική συγγένεια του μεταλλοξειδίου αυτού ως προς το βόριο, σε σχέση με τα άλλα στερεά. Τα επίπεδα συγκέντρωσης βορίου στα υπό μελέτη δείγματα νερού, μετά από τη διεξαγωγή των “κλασσικών” πειραμάτων προσρόφησης στις επιφάνειες των στερεών προσροφητών αλουμίνα, μαγνήσια, (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου και δουνίτη βρέθηκαν να είναι αρκετά χαμηλότερα σε σχέση με τα αρχικά. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση βορίου μετά την κατεργασία των δειγμάτων με τα υπό εξέταση στερεά, βρέθηκε να κυμαίνεται από 0.2-0.7, 0.1-0.5, 0.05-0.5, 0.04-0.4 και 0.02-0.3 mg.l<sup>-1</sup>, αντίστοιχα, για τα υπόγεια δείγματα νερού της Αθηαίνου, Λακατάμειας, Στροβόλου, Αγλαντζιάς και Ξυλοτύμβου. Συνεπώς, οι στερεοί προσροφητές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, είναι αποτελεσματικοί όσον αφορά την αφαίρεση βορίου από φυσικά υδατικά συστήματα που περιέχουν το χημικό αυτό στοιχείο, σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις.



Σχήμα 5.68: Εκατοστιαία αφαίρεση βορίου από πραγματικά υπόγεια υδατικά δείγματα μετά από προσρόφηση σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Fe(O)OH και δουνίτη



## 6. ΣΥΝΟΨΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από την παρούσα Διδακτορική Διατριβή συνοψίζονται στη συνέχεια και διαχωρίζονται σε αυτά που αφορούν: (α) το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό του πετρώματος δουνίτη, (β) την προσρόφηση βορίου στα μεταλλοξείδια αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου καθώς και στο πέτρωμα δουνίτη, (γ) το χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται κατά την προσρόφηση βορίου σε αλουμίνα με μετρήσεις Raman και θεωρητικούς υπολογισμούς, (δ) την ανταγωνιστική προσρόφηση B(III)-Cr(VI) και Cr(VI)-B(III) σε αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, (ε) τη διεξαγωγή μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης βορίου σε επιφανειακά και υπόγεια υδατικά δείγματα της Κύπρου (ζ) τις εποχιακές μετρήσεις pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης βορίου σε συγκεκριμένα υπόγεια και θαλάσσια δείγματα νερού και (η) την εφαρμογή της προσρόφησης βορίου στα στερεά αλουμίνα, μαγνήσια, (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου και δουνίτη, σε φυσικά υδατικά δείγματα, επιβαρυμένα με βόριο.

Όσον αφορά το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό του πετρώματος δουνίτη, από τις οξεοβασικές τιτλοδοτήσεις, βρέθηκε ότι το ισοσβεστικό του σημείο (pzc) εντοπίζεται στην περιοχή του ουδέτερου pH και συγκεκριμένα γύρω στο 7.0. Ο αριθμός ενεργών κέντρων δουνίτη που υπολογίστηκε από την όξινη και βασική τιτλοδότηση, βρέθηκε ίσος με 0.0264 και 0.41 mmoles, αντίστοιχα. Με την ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου, προσδιορίστηκε το εμβαδό ειδικής επιφάνειας ( $S_{\text{BET}}$ ) του στερεού, που βρέθηκε να ισούται με  $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Οι φασματοσκοπικές και μικροσκοπικές αναλύσεις XRF και SEM-EDX, αντίστοιχα, έδειξαν ότι το οξυγόνο (O), το πυρίτιο (Si), το αργίλιο (Al), ο σίδηρος (Fe) και το μαγνήσιο (Mg), αποτελούν τα κύρια συστατικά του πετρώματος αυτού, που είναι μίγμα διαφόρων οξειδίων. Επίσης, η φασματοσκοπία FTIR έδειξε ότι οι υδροξυλομάδες (-OH) αποτελούν τις ενεργές ομάδες της επιφάνειας, όσον αφορά την προσρόφηση βορίου στο πέτρωμα.

Η αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων, έδειξε ότι η προσρόφηση βορίου σε αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, επηρεάζεται σημαντικά από διάφορες φυσικοχημικές παραμέτρους όπως το pH, την αρχική συγκέντρωση του προσροφούμενου είδους, τη μάζα προσροφητή και τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, η αλουμίνα και το (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου βρέθηκαν να επιδεικνύουν παρόμοια προσροφητική συμπεριφορά ως προς το βόριο. Το βέλτιστο pH προσρόφησης βορίου στην

αλουμίνα και στο (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 7 και 9, με μέγιστη τιμή το 8. Η σχετική εκατοστιαία προσρόφηση βορίου στη μαγνήσια βρέθηκε να είναι μέγιστη σε pH 10. Η επίδραση της ιοντικής ισχύος βρέθηκε να είναι αμελητέα στην απόδοση της προσρόφησης βορίου στα στερεά αλουμίνα και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας. Σε αντίθεση με τα συστήματα B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και B(III)-Fe(O)OH, η αύξηση της ιοντικής ισχύος, βρέθηκε να ελαττώνει την προσρόφηση βορίου στη μαγνήσια, υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας. Ο σχηματισμός συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας στο σύστημα προσρόφησης B(III)-MgO, επιβεβαιώθηκε και από μετρήσεις Raman.

Από τη μελέτη επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης βορίου, βρέθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του στο διάλυμα, οδηγεί σε αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας του στις επιφάνειες των μεταλλοξειδίων αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου. Τα σχετικά πειραματικά δεδομένα για τα συστήματα προσρόφησης B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B(III)-MgO και B(III)-Fe(O)OH, προσομοιώθηκαν με την ισόθερμο Langmuir και βρέθηκε ότι η μαγνήσια παρουσιάζει τη μεγαλύτερη χωρητικότητα προσρόφησης βορίου ανά κιλό στερεού. Με αύξηση της μάζας του προσροφητή, η προσροφούμενη ποσότητα βορίου, βρέθηκε να αυξάνεται γραμμικά, μέχρι το σημείο όπου παρατηρείται πλατό. Η παρουσία πλατό είναι ενδεικτική της ποσοτικής δέσμευσης του βορίου στις επιφάνειες των υπό μελέτη στερεών. Η γραμμική συσχέτιση που παρατηρήθηκε μεταξύ της ποσότητας του προσροφημένου βορίου και του ποσού των διαθέσιμων για προσρόφηση ενεργών κέντρων της αλουμίνας και του (όξυ)υδροξειδίου του σιδήρου, υποδεικνύει το σχηματισμό συμπλόκων 1:1. Στην περίπτωση της προσρόφησης βορίου στη μαγνήσια, η γραμμική αυτή συσχέτιση που παρατηρήθηκε, υποδεικνύει την άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ των βορικών ανιόντων (BO<sub>4</sub><sup>-</sup>) και των ενεργών ομάδων (-OH) της επιφάνειας του στερεού.

Με αύξηση της θερμοκρασίας, παρατηρήθηκε αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας βορίου στις επιφάνειες των στερεών αλουμίνα και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου. Αντίθετη συμπεριφορά παρατηρήθηκε στο σύστημα B(III)-MgO, όπου η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της προσροφούμενης ποσότητας βορίου στην υπό μελέτη επιφάνεια του στερεού. Τα αποτελέσματα του υπολογισμού των θερμοδυναμικών παραμέτρων ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$ ), έδειξαν ότι η προσρόφηση βορίου στην αλουμίνα και στο (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου είναι μια εξώθερμη και αυθόρμητη διαδικασία. Η αρνητική τιμή του εντροπιακού παράγοντα στα συστήματα B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και B(III)-Fe(O)OH, υποδεικνύει ότι η προσρόφηση βορίου στα υπό μελέτη στερεά οδηγεί σε

ένα πιο οργανωμένο σύστημα, λόγω μείωσης του βαθμού ελευθερίας των προσροφημένων ειδών. Από την άλλη, η προσρόφηση βορίου στη μαγνήσια βρέθηκε να είναι μια αυθόρμητη και ενδόθερμη διαδικασία, με τον εντροπιακό παράγοντα να την καθορίζει.

Αναφορικά με τα πειράματα προσρόφησης βορίου στο δουνίτη, το βέλτιστο pH βρέθηκε να κυμαίνεται από 7-9, με μέγιστη τιμή το 8, και για τις δυο αρχικές συγκεντρώσεις του προσροφούμενου είδους που μελετήθηκαν ( $[B(III)]_0 = 0.55$  και  $2.2 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Οι μεταβολές που παρατηρήθηκαν στη σχετική εκατοστιαία προσρόφηση σε σχέση με το pH, αποδίδονται τόσο σε αλλαγές στην κατανομή των ειδών βορίου στο διάλυμα όσο και σε αλλαγές του φορτίου της επιφάνειας του στερεού που σχετίζονται με το σημείο μηδενικού του φορτίου. Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στο σύστημα προσρόφησης B(III)-δουνίτη, βρέθηκε να είναι αμελητέα, υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας.

Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης βορίου σε δουνίτη προσομοιώθηκαν με το εμπειρικό μοντέλο της ισόθερμου Freundlich. Η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης του δουνίτη για βόριο, βρέθηκε να ισούται με  $0.9 \text{ mol.kg}^{-1}$ . Επιπλέον, με αύξηση της μάζας του προσροφητή, η ποσότητα του βορίου που προσροφάται στο υπό μελέτη πέτρωμα, βρέθηκε να αυξάνεται γραμμικά, μέχρι το σημείο που παρατηρείται πλατό, ενδεικτικό της ποσοτικής δέσμευσης του προσροφούμενου είδους. Η γραμμική συσχέτιση που παρατηρήθηκε μεταξύ της ποσότητας του βορίου που προσροφάται και του ποσού των διαθέσιμων για προσρόφηση ενεργών κέντρων του δουνίτη υποδεικνύει, όπως και στην περίπτωση των συστημάτων B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και B(III)-Fe(O)OH, το σχηματισμό συμπλόκων 1:1. Τα αποτελέσματα της μελέτης επίδρασης της θερμοκρασίας, έδειξαν ότι η προσρόφηση βορίου σε δουνίτη είναι μια εξώθερμη και μη αυθόρμητη διαδικασία.

Από τα πειραματικά δεδομένα της μελέτης επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης βορίου, προσδιορίστηκαν οι σταθερές σχηματισμού των επιφανειακών συμπλόκων βορίου ( $\log\beta^*_{B(III)}$ ) με τα στερεά αλουμίνα, μαγνήσια, (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, οι οποίες βρέθηκαν να ισούνται με 4.1, 9.2 και 4.4 αντίστοιχα. Ως εκ τούτου, η χημική συγγένεια του βορίου για τις υπό μελέτη επιφάνειες των μεταλλοξειδίων ακολουθεί τη σειρά: B(III)-MgO > B(III)-Fe(O)OH > B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η στοιχειομετρία της αντίδρασης για τα συστήματα B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B(III)-MgO και B(III)-Fe(O)OH, βρέθηκε ίση με 1:1, 1:2 και 1:1, αντίστοιχα. Για το σύστημα προσρόφησης B(III)-δουνίτη, η σταθερά σχηματισμού των επιφανειακών συμπλόκων ( $\log\beta^*$ ) για χαμηλές και υψηλές συγκεντρώσεις βορίου,

βρέθηκε να ισούται με 3.0 και 10.6, αντίστοιχα. Η τιμή της κλίσης για το σύστημα προσρόφησης B(III)-δουνίτη σε χαμηλές συγκεντρώσεις βορίου, βρέθηκε να είναι ίση περίπου με 1, υποδεικνύοντας το σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων 1:1. Για υψηλές συγκεντρώσεις βορίου, η τιμή της κλίσης στο σύστημα B(III)-δουνίτη, βρέθηκε να ισούται περίπου με 2, υποδεικνύοντας το σχηματισμό διδοντικών επιφανειακών συμπλόκων.

Οι μετρήσεις Raman και οι θεωρητικοί υπολογισμοί (DFT) που έγιναν στα προσροφημένα είδη B(III)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, έδειξαν ότι το τριγωνικό μονοδοντικό σύμπλοκο εσωτερικής στοιβάδας είναι το κυρίαρχο είδος σε χαμηλές συγκεντρώσεις βορίου. Από την άλλη, σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις βορίου, προεξάρχον είδος, βρέθηκε να είναι το τριγωνικό διδοντικό σύμπλοκο εσωτερικής στοιβάδας, ο σχηματισμός του οποίου ευνοείται πιθανόν λόγω βέλτιστης διευθέτησης των προσροφημένων ειδών στην επιφάνεια του υπό μελέτη στερεού.

Η αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων της προσρόφησης Cr(VI) σε αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, έδειξε ότι το βέλτιστο pH προσρόφησης των χρωμικών στα υπό μελέτη στερεά, ισούται με 6.5, 10.3 και 2.0, αντίστοιχα. Στην περίπτωση της προσρόφησης Cr(VI) σε αλουμίνα και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, η ελάττωση της σχετικής εκατοστιαίας προσρόφησης που παρατηρήθηκε σε σχέση με το pH, αποδίδεται σε αλλαγές του φορτίου της επιφάνειας των προσροφητών, ενώ στην περίπτωση της μαγνήσιας, οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης των CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, τα οποία ανταγωνίζονται τα CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> για τις ενεργές θέσεις προσρόφησης του στερεού. Η επίδραση της ιοντικής ισχύος σε όλα τα συστήματα προσρόφησης που μελετήθηκαν, υποδεικνύει το σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας. Ωστόσο, η παρουσία και συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας στα συστήματα Cr(VI)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr(VI)-MgO και Cr(VI)-Fe(O)OH, δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί αλλά ούτε και να αποκλεισθεί από τα πειραματικά δεδομένα της παρούσας εργασίας.

Η εκθετική μορφή που παρουσιάζουν οι ισόθερμοι προσρόφησης χρωμικών στα μεταλλοξείδια αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, αποδίδεται σε πολυμερισμό του μεταλλοϊόντος στην επιφάνεια των υπό μελέτη στερεών. Με αύξηση της μάζας του προσροφητή, η ποσότητα των χρωμικών που προσροφάται στις επιφάνειες των υπό εξέταση μεταλλοξειδίων, βρέθηκε να αυξάνεται ενώ η μέγιστη συγκέντρωση χρωμικών που μπορεί να προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας του στερεού, βρέθηκε να ελαττώνεται, πιθανόν λόγω συσσωμάτωσης των σωματιδίων του προσροφητή. Επίσης, με

αύξηση της θερμοκρασίας, η προσρόφηση χρωμικών και στα τρία μεταλλοξείδια που μελετήθηκαν βρέθηκε να αυξάνεται. Οι θερμοδυναμικές σταθερές ( $\Delta H^\circ$  και  $\Delta G^\circ$ ), έδειξαν ότι η προσρόφηση χρωμικών σε αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, είναι μια αυθόρμητη και ενδόθερμη διαδικασία, η οποία καθορίζεται από τον εντροπιακό παράγοντα.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων ανταγωνισμού B(III)-Cr(VI), όπου το ρόλο του ανταγωνιστικού ιόντος τον είχε το Cr(VI) έδειξαν, ότι ενώ υπάρχει δέσμευση των χρωμικών στα μεταλλοξείδια αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου, δεν παρατηρείται αντικατάσταση του βορίου στις επιφάνειες των υπό μελέτη στερεών και ως εκ τούτου αύξηση της συγκέντρωσης του στο διάλυμα.

Όσον αφορά τα αποτελέσματα της ανταγωνιστικής προσρόφησης Cr(VI)-B(III), όπου το ρόλο του ανταγωνιστικού ιόντος τον είχε το B(III), βρέθηκε ότι η σταδιακή προσθήκη βορίου στα κορεσμένα με χρωμικά ιόντα, συστήματα προσρόφησης Cr(VI)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr(VI)-MgO και Cr(VI)-Fe(O)OH, οδηγεί στην ελευθέρωση χρωμικών στο διάλυμα και συνεπώς στην αύξηση της συγκέντρωσης τους. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην ιον ανταλλακτική αντικατάσταση ιόντων Cr(VI) με ιόντα B(III), στις επιφάνειες των υπό μελέτη στερεών. Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων, έδωσε κλίση για τα συστήματα ανταγωνιστικής προσρόφησης Cr(VI)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Cr(VI)-Fe(O)OH ίση με 2, υποδεικνύοντας ότι ένα ιόν B(III) αντικαθιστά δύο χρωμικά ιόντα (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ή ένα διχρωμικό (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>). Για το σύστημα Cr(VI)-MgO, η κλίση βρέθηκε να ισούται με 4, υποδεικνύοντας ότι τέσσερα Cr(VI) ιόντα αντικαθίστανται από ένα ιόν B(III). Ο λογάριθμος της σταθεράς ανταγωνισμού ( $\log K_{Cr(VI)-B(III)}$ ) για τα συστήματα Cr(VI)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr(VI)-MgO και Cr(VI)-Fe(O)OH, βρέθηκε να ισούται με -3.5, -7.9 και -3.5, αντίστοιχα. Το αρνητικό πρόσημο είναι ενδεικτικό της μεγαλύτερης χημικής συγγένειας που επιδεικνύουν οι επιφάνειες των στερεών για τα χρωμικά ιόντα σε σχέση με το βόριο.

Ο λογάριθμος των πειραματικών σταθερών σχηματισμού ( $\log \beta^*_{Cr(VI)}$ ) των επιφανειακών συμπλόκων Cr(VI), που προσδιορίστηκε έμμεσα μέσω των αντιδράσεων ανταγωνισμού ( $\log K_{Cr(VI)-B(III)}$ ) και προσρόφησης βορίου ( $\log \beta^*_{B(III)}$ ), βρέθηκε να ισούται με 7.6, 17.1 και 7.9, αντίστοιχα, για τα μεταλλοξείδια αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου. Η χημική συγγένεια των χρωμικών για τα υπό μελέτη στερεά ακολουθεί τη σειρά: Cr(VI)-MgO > Cr(VI)-Fe(O)OH > Cr(VI)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Οι μετρήσεις pH που πραγματοποιήθηκαν σε υπόγεια και επιφανειακά υδατικά δείγματα της Κύπρου και της Ελλάδος, έδειξαν ότι όλα τα δείγματα νερού που εξετάστηκαν είναι αλκαλικά, εξαιρουμένου των όξινων απορροών του μεταλλείου στο Μαθιάτη. Η μέση τιμή αγωγιμότητας για όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν κυμαίνεται μεταξύ 0.7 και 6.3 mS.cm<sup>-1</sup>. Η μέση τιμή συγκέντρωσης βορίου στα δείγματα νερού που συλλέχθηκαν από βρύσες (PW), γεωτρήσεις (GW), όξινες απορροές (MW) και θάλασσες (SW) της Κύπρου, βρέθηκε να ισούται με 0.38, 0.54, 4.3 και 5.3 mg.l<sup>-1</sup>, αντίστοιχα.

Οι εποχιακές μετρήσεις pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης βορίου που έγιναν σε συγκεκριμένα υπόγεια και θαλάσσια δείγματα νερού, έδειξαν ότι το pH σε όλα τα υδατικά δείγματα που εξετάστηκαν παρουσιάζει διακυμάνσεις, με τη μέγιστη τιμή του να παρατηρείται το μήνα Οκτώβριο. Όσον αφορά τις εποχιακές μετρήσεις αγωγιμότητας, όλα τα υδατικά δείγματα που μελετήθηκαν παρουσιάζουν σταθερές τιμές, με εξαίρεση το δείγμα νερού από γεώτρηση της Αθηαίνου, του οποίου η αγωγιμότητα ελαττώνεται απότομα το μήνα Οκτώβριο, πιθανόν λόγω αραίωσης της αλατότητας του. Τα επίπεδα συγκέντρωσης βορίου στα δείγματα νερού από γεωτρήσεις των περιοχών Λακατάμειας και Κύκκου δεν βρέθηκαν να παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις με το χρόνο και τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Η ελάττωση της συγκέντρωσης βορίου που παρατηρήθηκε το μήνα Οκτώβριο στο δείγμα νερού από γεώτρηση της Αθηαίνου, αποδίδεται στην εισροή νερού με χαμηλά επίπεδα βορίου στο σύστημα αυτό.

Τέλος, τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από την εφαρμογή της προσρόφησης βορίου στις επιφάνειες αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου και δουνίτη, σε υπόγεια δείγματα νερού, επιβαρυνόμενα με το υπό μελέτη χημικό στοιχείο, έδειξαν ότι τα προσροφητικά στερεά που μελετήθηκαν μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά για την απορρύπανση υδατικών συστημάτων και λυμάτων, με υψηλές συγκεντρώσεις βορίου.

## 7. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής και αξιολόγησης των πειραματικών αποτελεσμάτων, ως μελλοντική εργασία θα μπορούσε να προταθεί:

- ✓ Η λήψη συμπληρωματικών πληροφοριών σε μοριακό επίπεδο, αναφορικά με το χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται κατά την προσρόφηση βορίου στην επιφάνεια της αλουμίνας, μέσα από πειράματα βασισμένα σε σύγχρονες φασματοσκοπικές μεθόδους ακτίνων-Χ (π.χ. EXAFS).
- ✓ Η μελέτη της προσρόφησης βορίου και σε άλλα πετρώματα, παρόμοιας ορυκτολογικής σύστασης με το δουνίτη, με στόχο τη μεταξύ τους σύγκριση, αναφορικά με την αποτελεσματικότητα τους στην αφαίρεση βορίου από υδατικά συστήματα και βιομηχανικά λύματα, επιβαρυμένα με αυτό.
- ✓ Η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης με μηχανιστικά μοντέλα και σύγκριση των αποτελεσμάτων.
- ✓ Η ταυτοποίηση των προσροφημένων ειδών στα συστήματα προσρόφησης B(III)-Fe(O)OH, B(III)-MgO και B(III)-δουνίτης, με φασματοσκοπία Raman και θεωρητικούς υπολογισμούς.
- ✓ Ο προσδιορισμός της οξειδωτικής κατάστασης των προσροφημένων ειδών, που σχηματίζονται κατά την προσρόφηση Cr(VI) στα μεταλλοξείδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO και Fe(O)OH, με φασματοσκοπία XPS.
- ✓ Η μελέτη της ανταγωνιστικής προσρόφησης B(III)-Cr(VI) και Cr(VI)-B(III) στην επιφάνεια του πετρώματος δουνίτη, με τη διεξαγωγή “κλασσικών” πειραμάτων προσρόφησης καθώς επίσης και ο χαρακτηρισμός των προσροφημένων ειδών, με μετρήσεις Raman και θεωρητικούς υπολογισμούς.

## 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Διεθνής Βιβλιογραφία:

- Abdel-Samad H., Watson P.R., 1997. An XPS study of the adsorption of chromate on goethite ( $\alpha$ -FeOOH). *Applied Surface Science* 108, 371-377.
- Adegoke H.I., AmooAdekola F., Fatoki O.S., Ximba B.J., 2014. Adsorption of Cr(VI) on synthetic hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles of different morphologies. *Korean Journal of Chemical Engineering* 31, 142-154.
- Akande A.J., Idem R.O., Dalai A.K., 2005. Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production. *Applied Catalysis A: General* 287, 159-175.
- Aksu Z., Isoglu I.A., 2006. Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials B137*, 418-430.
- Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez A., Querol X., 2007. Adsorption of Cr(VI) from synthetic solutions and electroplating wastewaters on amorphous aluminium oxide. *Journal of Hazardous Materials* 142, 191-198.
- Amini M., Younesi H., Bahramifar N., 2009. Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by *Aspergillus niger*-Response surface methodology and isotherm study. *Chemosphere* 75, 1483-1491.
- Anarez J., Mir J.M., 1984. Spectrophotometric determination of boron with curcumin after extraction with 2-methylpentane-2, 4-diol-chloroform. *Analyst* 109, 183-184.
- Arslan G., Pehlivan E., 2007. Batch removal of chromium (VI) from aqueous solution by Turkish brown coals. *Bioresource Technology* 98, 2836-2845.
- Atkins P.W., 1998. "Physical Chemistry", Sixth Edition, Oxford University Press.
- Auta M., Hameed B.H., 2012. Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 53(2), 409-415.
- Baes C.F., Mesmer C.F., 1976. *The Hydrolysis of Cations*, first edition John Wiley, New York.
- Baldi M., Escribano V.S., Amores J.M.G., Milella F., Busca G., 1998. Characterization of manganese and iron oxides as combustion catalysts for propane and propene. *Applied Catalysis B: Environmental* 17, L175-L182.
- Baran A., Bicak E., Baysal S.H., Onal S., 2006. Comparative studies on the adsorption of Cr(VI) ions on to various sorbents. *Bioresource Technology* 98, 661-665.



- Bardiya N., Hwang Y.W., Bae J.H., 2004. Interference of thiosulfate during colorimetric analysis of hexavalent chromium using 1, 5-diphenylcarbazide. *Anaerobe* 10, 7-11.
- Benhammou A., Yaacoubi A., Nibou L., Tanouti B., 2005. Study of the removal of mercury(II) and chromium(VI) from aqueous solutions by Moroccan stevensite. *Journal of Hazardous Materials B117*, 243-249.
- Bertoluzza A., Monti P., Batiaglia M.A., Bonora S., 1980. Infrared and raman spectra of orthorhombic, monoclinic and cubic metaboric acid and their relation to the "strength" of the hydrogen bond present. *Journal of Molecular Structure* 64, 123-136.
- Bhattacharyya K., Gupta S.S., 2006. Adsorption of chromium(VI) from water by clays. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, 7232-7240.
- Bhutani M.M., Kumari R., 1994. Adsorption of low level  $^{51}\text{Cr(VI)}$  from aqueous solutions by bismuth trioxide: Kinetic and IR study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 180, 145-153.
- Bhutani M.M., Kumari R., Mitra A.K., 1992. Feasibility study of aqueous adsorption of Cr(VI) on titanium dioxide. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles* 159(2), 343-351.
- Bhutani M.M., Mitra A.K., Kumari R., 1992. Kinetic study of Cr(VI) sorption on  $\text{MnO}_2$ . *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles* 157(1), 75-86.
- Bhutani M.M., Reddy P.N., Mitra A.K., Kumari R., 1992. Radiotracer investigation on sorption behavior of chromium(VI) on antimony trioxide: Kinetic and infrared study. *Langmuir* 8, 1974-1979.
- Bingham F.T., Page A.L., Coleman N.T., Flach K., 1971. Boron adsorption characteristics of selected soils from Mexico and Hawaii. *Soil Science Society of American Journal* 35, 546-550.
- Bini C., Maleci L., Romanin A., 2007. The chromium issue in soils of the leather tannery district in Italy. *Journal of Geochemical Exploration* 96, 194-202.
- Blesa M.A., Maroto A.J.G., Regazzoni A.E., 1984. Boric acid adsorption on magnetite and zirconium dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 99, 33-40.
- Blesa M.A., Weisz A.D., Morando P.J., Salfity J.A., Magaz G.E., Regazzoni A.E., 2000. The interaction of metal oxide surfaces with complexing agents dissolved in water. *Coordination Chemistry Reviews* 196, 31-63.
- Bobrowska-Grzesik E., Giba J., Grossman A., Kluczka J., Trojanowska J., Zo<sup>3</sup>otajkin M., 2013. *Chemical elements compendium (2 THETA: Czesky Tesin)*.

- Bodzek M., 2016. The removal of boron from the aquatic environment-state of the art. *Desalination and Water Treatment* 57, 1107-1131.
- Bodzek M., Konieczny K., 2011. Removal of inorganic impurities from water environment by membrane methods, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa (in Polish).
- Bouguerra W., Mnif A., Hamrouni B., Dhahbi M., 2008. Boron removal by adsorption onto activated alumina by reverse osmosis. *Desalination* 223, 31-37.
- Bradl H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277(1), 1-18.
- Campos V., Morais L.C., Buchler P.M., 2007. Removal of chromate from aqueous solutions using treated natural zeolite. *Environmental Geology* 52, 1521-1525.
- Cavaco S.A., Fernandes S., Quina M.M., Ferreira L.M., 2007. Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials* 144, 634-638.
- Charalambides A., 1999. Justification of Quantitative Restrictions Maintained by Cyprus on the Importation and use of boron compounds. Geological Survey Department.
- Choi W.W., Chen K.Y., 1979. Evaluation of boron removal by adsorption on soils. *Environmental Science & Technology* 13, 189-196.
- Chrysochoou M., Machesky M., Johnston C.P., 2013. A new surface complexation model for chromate adsorption on ferrihydrite. Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology, Athens, Greece, 5-7 September 2013.
- Cotton F., Wilkinson G., Murillo C.A., Bochmann M., 1999. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6<sup>th</sup> edition, John Willeys & Sons, Inc. USA, pp 131-133.
- Crew E.S., Anovitz L.M., 1996. Boron Mineralogy, Petrology and Geochemistry, Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington DC (33).
- Dal Bosco S.M., Jimenez R.S., Carvalho W.A., 2005. Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite. *Journal of Colloid and Interface Science* 281, 424-431.
- De Bussetti S.G., Ferreira E.A., Helmy A.K., 1995. Sorption of boron by hydrous Al-oxide. *Clays and Clay Minerals* 43(1), 58-62.
- DGS, 2002. 'The Geology of Cyprus', Publication No. 10 of the Department of Geological Survey-Ministry of Agriculture, Natural Resources and Environment, Nicosia, Cyprus.
- Dionisiou N., Matsi T., Misopolinos N.D., 2006. Use of magnesia for boron removal from irrigation water. *American Society of Agronomy* 35(6), 2222-2228.

- Dupre J.N., Keenan M.J., Hegsted M., Brudevold A.M., 1994. Effects of dietary boron in rats fed a vitamin D-deficient diet. *Environmental Health Perspectives* 7, 55-58.
- Ecchevarria G., Sheppard M.I., Morel J.L., 2001. Effect of pH on the sorption of uranium in soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 53, 257-264.
- Eleftheriou P., 2001. Boron in groundwater of the island of Cyprus. *Journal of Environmental Hydrology* 9, 1-5.
- Erdem M., Altundogan H.S., Tumen F., 2004. Removal of hexavalent chromium by using heat-activated bauxide. *Minerals Engineering* 17, 1045-1052.
- Evans L.J., 1987. Retention of boron by agricultural soils from Ontario. *Canadian Journal Soil Science* 67, 33-42.
- Fendorf S., Eick M.J., Gross P., Sparks D.L., 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environmental Science Technology* 31, 315-320.
- Fendorf S.E., 1995. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma* 67, 55-71.
- Ferreira O.P., Comes de Moraes S., Duran N., Cornejo L., Alves O.L., 2006. Evaluation of boron removal from water by hydrotalcite-like compounds. *Chemosphere* 62, 80-88.
- Fleet M.E.L., 1965. Preliminary investigations into the sorption of boron by clays minerals. *Clays Minerals* 6, 3-16.
- Fritzen M.B., Souza A.J., Silva T.A.G., Souza L., Nome R.A., Fielder H.D., Nome F., 2006. Distribution of hexavalent Cr species across the clay mineral surface-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 465-471.
- Gallios G.P., Vaclavikova M., 2007. Removal of chromium (VI) from water streams: a thermodynamic study. *Environmental Chemistry Letters*, Springer-Verla, doi: 10.107/s10311-007-0128-8.
- Garcia-Soto M.M., Camacho E.M., 2006. Boron removal by means of adsorption with magnesium oxide. *Separation and Purification Technology* 48, 36-44.
- Garcia-Soto M.M., Camacho E.M., 2009. Boron removal by means of adsorption processes with magnesium oxide-Modelization and mechanism. *Desalination* 249, 626-634.
- Garcia-Soto M.M.F., Camacho E.M., 2005. Boron removal by processes of chemisorption. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 23, 741-757.
- Gaussian 03, Revision C.02, 2004. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M.,

- Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A., Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Gazco L.G., 2001. The key microbial processes in the removal of toxic metals and radionuclides from the environment. *GEJOEM* 7(3-4), 219-232.
- Gengelglu Y., Tor A., Arslan G., Ersoz M., Gezgin S., 2007. Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud. *Journal of Hazardous Materials* 142, 412-417.
- Georghiou G., Pashalidis I., 2007. Boron groundwaters of Nicosia (Cyprus) and its treatment by reverse osmosis. *Desalination* 215, 104-110.
- Ghashghae M., Farzaneh V., 2016. Removal of Cr(VI) species from aqueous solution by different nanoporous materials. *Iranian Journal of Toxicology* 10(6), 15-21.
- Goh K.H., Lim T.T., Banas A., Dong Z., 2010. Sorption characteristics and mechanisms of oxyanions and oxyhalides having different molecular properties on Mg/Al layered double hydroxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 179, 818-827.
- Goldberg S., 1997. Reactions of boron with soils. *Plant and Soil* 193, 35-48.
- Goldberg S., 1999. Reanalysis of boron adsorption on soils and soils minerals using the constant capacitance model. *Soil Science Society American Journal* 63, 823-829.
- Goldberg S., 2005. Inconsistency in the triple layer model description of ionic strength dependent boron adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 285, 509-517.
- Goldberg S., Criscenri L.J., 2008. Modeling adsorption of metals and metalloids by soil components, Chapter 6, *Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments*, Edited by Antonio Violante, Pan Ming Huang, and Geoffrey Michael Gadd, Copyright John Wiley & Sons, pp. 216-264.
- Goldberg S., Forster H.S., Heick E.L., 1993a. Temperature effects on boron adsorption by reference minerals and soils. *Soil Science* 156, 316-321.

- Goldberg S., Forster H.S., Heick E.L., 1993b. Boron adsorption mechanism on oxides, clays minerals and soils inferred from ionic strength effects. *Soil Science Society of American Journal* 57, 704-708.
- Goldberg S., Forster H.S., Lesch S.M., Heick E.L., 1996. Influence of anion competition on boron adsorption by clays and soils. *Soil Science* 161(2), 99-103.
- Goldberg S., Glaubig R.A. 1988. Boron and silicon adsorption on an aluminium oxide. *Soil Science Society of American Journal* 52, 87-91.
- Goldberg S., Glaubig R.A., 1985. Boron adsorption on aluminium and iron oxides minerals. *Soil Science Society of American Journal* 49, 1374-1379.
- Goldberg S., Su C., 2007. New advances in boron soil chemistry. *Advances in Plant and Animal Boron Nutrition* 313-330.
- Goli E., Rahnemaie R., Hiemstra T., Malakouti M.J., 2011. The interaction of boron with goethite: Experiments and CD-MUSIC modeling. *Chemosphere* 82, 1475-1481.
- Gomez V. Callao M.P., 2006. Chromium determination and speciation since 2000. *Trends in Analytical Chemistry* 25(10). doi: 10.1016/j.trac.2006.06.010.
- Gowd S.S. Govil P.K., 2008. Distribution of heavy metals in surface water of Ranipet industrial area in Tamil Nadu, India. *Environmental Monitoring and Assessment* 136,197-207.
- Grespo G.A., Andrade F.J., Inon F.A., Tudino M.B., 2005. Kinetic method for the determination of trace amounts of copper(II) in water matrices by its catalytic effect on the oxidation of 1, 5-diphenylcarbazide. *Analytica Chimica Acta* 539, 317-325.
- Guan Z., Lv J., Bai P., Guo X., 2016. Boron removal from aqueous solutions by adsorption - a review. *Desalination* 383, 29-37.
- Guijarro-Aldaco A., Hernandez-Montoya V., Bonilla-Petriciolet A., Montes-Moran M.A., Mendoza-Castillo D.I., 2011. Improving the adsorption of heavy metals from water using commercial carbons modified with eggs shell wastes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50, 9354-9362.
- Guler E., Kaya C. Kabay N., Arda M., 2015. Boron removal from seawater: State-of-the-art review. *Desalination* 356, 85-93.
- Gupta R., Ahuja P., Khan S., Saxena R.K., Mohapatra H., 2000. Microbial biosorbents: Meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solution. *Current Science* 78(8), 967-973.
- Haas J.R., Bailey E.H., Purvis O.W., 1998. Bioaccumulation of metals by lichens: Uptake of aqueous uranium by *Peltigera membranacea* as a function of time and pH. *American Mineralogist* 83, 1494-1502.

- Harada T., Tamai M., 1968. Some factors affecting behaviour of boron in soil: Some soil properties affecting boron adsorption of soil. *Soil Science and Plant Nutrition* 14, 215-224.
- Harp D.L., 1997. Modifications to the azomethine-H method for determining boron in water. *Analytica Chimica Acta* 346, 373-379.
- Hatcher J.T., Bower C.A., Clark M. 1967. Adsorption of boron by soils as influenced by hydroxy aluminium and surface area. *Soil Science* 104, 422-426.
- Hilal N., Kim G.J., Sommerfield C., 2011. Boron removal from saline water: A comprehensive review. *Desalination* 273, 23-35.
- Hobbs M.Y., Reardon E.J., 1999. Effect of pH on boron coprecipitation by calcite: Further evidence for nonequilibrium partitioning for trace elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(7), 1013-1021.
- Hon M.H., Hsu C.C., Wang M.C., 2008. Corrosion of magnesia-chrome brick in molten MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO-Fe<sub>t</sub>O slag. *Materials Chemistry and Physics* 110(2), 247-255.
- Hongxia Z., Zuyi T., 2002. Sorption of uranyl ions on silica: Effects of contact time, pH, ionic strength, concentration and phosphate. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 254(1), 103-107.
- Hoshi S., Konuma K., Sugawara K., Uto M., Akatsuka K., 1998. The simple and rapid spectrophotometric determination of trace chromium(VI) after preconcentration as its colored complex on chitin. *Talanta* 47, 659-653.
- Hsia T.H., Lo S.L., Lee D.Y., 1993. Chemical and spectroscopic evidence for specific adsorption of chromate on hydrous iron oxide. *Chemosphere* 26, 1897-1904.
- Hu J., Lo I.M.C., Chen G., 2005. Fast removal and recovery of Cr(VI) using surface-modified jacobsonite (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles. *Langmuir* 21(24), 11173-11179.
- Hu J., Lo I.M.C., Chen G., 2007. Performance and mechanism of chromate (VI) adsorption by  $\delta$ -FeOOH coated maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles. *Separation and Purification Technology* 58(1), 76-82.
- Huang Y., Ma X., Liang G., Yan Y., Wang S., 2008. Adsorption behavior of Cr(VI) on organic modified-rectorite. *Chemical Engineering* 138, 187-193.
- Irawan C., Liu J.C., Wu C.C., 2011. Removal of boron using aluminium-based water treatment residuals (Al-WTRS). *Desalination* 276, 322-327.
- Ishikawa S.I., Suyama K., Arihara K., Itoh M., 2002. Selective Recovery of Uranium and Thorium ions from dilute aqueous solutions by animal biopolymers. *Biological Trace Element Research* 86(3), 227-236.

- Iyer A., Mody K., Jha B., 2005. Biosorption of heavy metals by a marine bacterium. *Marine Pollution Bulletin* 50, 340-343.
- Jalali M., Rajabi F., Ranjbar F., 2016. The removal of boron from aqueous solutions using natural and chemically modified sorbents. *Desalination and Water Treatment* 57, 8278-8288.
- Jamis, P., Muhr H., Plasari E., 2002. Boron removal from waste solutions using a multiphase coprecipitation processes. In *Proceedings of 15th International Symposium on Industrial Crystallization*. 15-18/09/02. Sorrento, Italy, 975-981.
- Jiang J.Q., Xu Y., Quill K., Simon J., Shettle K., 2007. Laboratory study on boron removal by Mg/Al double-layered hydroxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46(13), 4577-4583.
- Johnston C.P., Chrysochoou 2014. Mechanisms of chromate adsorption on hematite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 138, 146-157.
- Johnston C.P., Chrysochoou 2015. Mechanisms of chromate adsorption on boehmite. *Journal of Hazardous Materials* 281, 56-63.
- Johnston C.P., Chrysochoou M., 2014. Mechanisms of chromate adsorption on hematite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 138, 146-157.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999. *Biogeochemistry of trace elements* (in Polish). (PWN: Warsaw).
- Kabay N., Bryjak M., Schlosser S., Kitis M., Avlonitis S., Matejka Z., Al-Mutaz I., Yuksel M., 2008. Adsorption-membrane filtration (AMF) hybrid process for boron removal from seawater: an overview. *Desalination* 223, 38-48.
- Kabay N., Guler E., Bryjak M., 2010. Boron in seawater and methods of its speciation - a review. *Desalination* 261, 212-217.
- Kalavathy M.H., Miranda L.R., 2010. Comparison of copper adsorption from aqueous solution using modified and unmodified *Hevea brasiliensis* saw dust. *Desalination* 255, 165-174.
- Kameda T., Oba J., Yoshioka T., 2016. Use of Mg-Al oxide for boron removal from an aqueous solution in rotation: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Environmental Management* 165, 280-285.
- Karahan S., Yurdakoc M., Seki Y., Yurdakoc K., 2006. Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. *Journal of Colloid and Interface Science* 293, 36-42.

- Kasseta G., Pashalidis I., 2004. Removal of boron from aqueous solutions by sorption on magnesia (MgO). *Protection and Restoration of the Environment VII, Groundwater and Geo-environmental applications*, Mykonos.
- Kavak D., 2009. Removal of boron from aqueous solutions by batch adsorption on calcined alunite using experimental design. *Journal of Hazardous Materials* 163(1), 308-314.
- Keren R., Bingham F.T., 1985. Boron in water, soils and plants. *Advances in Soil Sciences* 1, 230-276.
- Keren R., Mezuman U., 1981. Boron adsorption by clay minerals using a phenomenological equation. *Clays and Clay Minerals* 29, 198-203.
- Keren R., O' Konor G.A., 1982. Effect of exchangeable ions and ionic strength on boron adsorption by montmorillonite and illite. *Clays and Clay Minerals* 30(5), 341-346.
- Keren R., Sparks D.L., 1994. Effect of pH and ionic strength on boron adsorption by pyrophyllite. *Soil Science Society of American Journal* 58, 1095-1100.
- Khan S.A., Rehman R., Khan M.A., 1995. Adsorption of chromium(III), chromium(VI) and silver(I) on bentonite. *Waste Management* 15(4), 271-282.
- Kimbrough D.E., Cohen Y., Winer A.M., Creelman L., Mabuni C., 1999. A critical assessment of chromium in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 29(1), 1-46.
- Kirk, Othemer D.F., 1989. *Encyclopedia of Chemical Technology* 3<sup>rd</sup> edition (4).
- Kluczka J., 2015. Boron removal from aqueous solutions using an amorphous zirconium dioxide. *International Journal of Environmental Research* 9, 711-720.
- Kluczka J., Ciba J., Trojanowska J., Zolotajkin M., Turek M., Dydo P., 2007. Removal of boron dissolved in water. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 26, 71-77.
- Koilraj P., Srinivasan K., 2011. High sorptive removal of borate from aqueous solutions using calcinated ZnAl layered double hydroxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50(11), 6943-6951.
- Konstantinou M., Kasseta G., Pashalidis I., 2006. Boron adsorption on alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and magnesia (MgO) in aqueous solutions: a comparative study. *International Journal of Environmental Technology and Management* 6(5), 466-479.
- Kotas J., Stasicka Z., 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution* 107, 263-283.
- Krebs R.E., 1922. *The history and use of our earth's chemical elements: a reference guide*, second edition, Greenwood Press, c1998.



- Krishna B.S., Murty D.S.R., Prakash B.S.J., 2001. Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. *Applied Clay Science* 20, 65-71.
- Krishnasamy R., Surendran U., Sudhalakshmi C., Raja M.E., 2007. Boron adsorption on semiarid soils of Tamil Nadu, India. *Advances in Plant and Animal Boron Nutrition*, 331-343.
- Langmuir D., 1997. "Aqueous Environmental Geochemistry", Prentice Hall.
- Lazaridis N.K., Pandi T.A., Matis K.A., 2004. Chromium(VI) removal from aqueous solutions by Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite: Sorption-desorption kinetic and equilibrium studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43, 2209-2215.
- Lemarchand E., Schott J., Caillardet J., 2005. Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and the structure of surface complexes formed. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 3519-3533.
- Li Y., Gao B., Wu T., Sun D., Li X., Wang B., Lu F., 2009. Hexavalent chromium removal from aqueous solutions by adsorption on aluminium magnesium mixed hydroxide. *Water Research* 43(12), 3067-3075.
- Li Z., Bowman R.S., 2001. Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite. *Water Research* 35, 3771-3776.
- Liao X., Lu Z., Du X., Liu X., Shi B., 2004. Collagen fiber immobilized Myrica rubra tannin and its adsorption to UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. *Environmental Science & Technology* 38, 324-328.
- Liu D., Zou J., Wang M., Jiang W., 2008. Hexavalent chromium uptake and its effects on mineral uptake, antioxidant defence system and photosynthesis in *Amarathus vividis* L. *Bioresource Technology* 99, 2628-2636.
- Luo Y., Nakano S., Holman D.A., Ruzicka J., Christian G.D., 1997. Sequential injection wetting film extraction applied to the spectrophotometric determination of chromium(VI) and chromium(III) in water. *Talanta* 44, 1563-1571.
- Majdan M., Maryuk O., Pikus S., Olszewska E., Kwiatkowski R., Skrzypek H., 2005. Equilibrium FTIR, scanning electron microscopy and small wide angle X-Ray scattering studies of chromates adsorption on modified bentonite. *Journal of Molecular Structure* 740, 203-211.
- Majidi A., Rahnemaie R., Hassani A., Malakouti M.J., 2010. Adsorption and desorption processes of boron in calcareous soils. *Chemosphere* 80, 733-739.
- Marjanovic V., Lazarevic I., Jankovic-Castvan I., Potkonjak B., Janackovic D., Petrovic R., 2011. Chromium (VI) removal from aqueous solutions using mercaptosilane functionalized sepiolites. *Chemical Engineering Journal* 166(11), 198-206.

- Maya L., 1976. Identification of polyborate and fluoropolyborate ions in solution by Raman spectroscopy. *Inorganic Chemistry* 15, 2179-2184.
- McBride M.B., 1997. A critique of diffuse double layer models applied to colloid and surface chemistry. *Clays and Clay Minerals* 29, 198-203.
- McPhail M., Page A.L., Bingham F.T., 1972. Adsorption interactions of monosilic and boric acid on hydrous oxides of iron and aluminium. *Soil Science Society of America* 36(3), 510-514.
- Mesuer K., Fish W., 1992. Chromate and oxalate adsorption on goethite. 1. Calibration of surface complexation models. *Environmental Science Technology* 26(12), 2357-2364.
- Mifflin A.L., Gerth K.A., Weiss B.M., Geiger F.M., 2003. Surface studies of chromate binding to fused quartz/Water interfaces. *The Journal of Physical Chemistry A* 107, 6212-6217.
- Mishra S.P., Singh S.N., 1987. Radiotracer technique in adsorption study - Part VI. Adsorption of chromate ions on chromium(VI) oxide powder. *Applied Radiation and Isotopes* 38, 541-548.
- Mohamed A.A., Mubarak A.T., Marstani Z.M.H., Fawy K.F., 2006. A novel kinetic determination of dissolved chromium species in natural and industrial waste water. *Talanta* 70, 460-467.
- Mor S., Ravinda K., Bishnoi N.R., 2007. Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal. *Bioresource Technology* 98(4), 954-957.
- Mustafa S., Bashir H., Rehana N., Naeem A., 1997. Selectivity reversal and dimerization of chromate in the edxchanger Amberlite IRA-400. *Reactive & Functional Polymers* 34, 135-144.
- Namasivayam C., Sureshkumar M.V., 2008. Removal of chromium (VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent. *Bioresource Technology* 99, 2218-2225.
- Nataraj S.K., Hosamani K.M., Aminabhavi T.M., 2007. Potential application of an electrodialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal. *Desalination* 217, 181-190.
- Nedim Ay., Zumreoglu-Karan B., Temel A., 2007. Boron removal by hydrotalcite-like, carbonate-free Mg-Al-NO<sub>3</sub>-LDH and a rationale on the mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials* 98, 1-5.

- Newnham R.E., 1994. Essentiality of boron for healthy bones and joints. *Environmental Health Perspectives* 7, 83-85.
- Nielsen F.H., 1994. Biochemical and physiologic consequences of boron deprivation in humans. *Environmental Health Perspectives* 7, 59-63.
- Okay O., Guglu E., Balkas T., 1985. Boron pollution in the Simav River, Turkey and various methods of boron removal. *Water Research* 19, 857-862.
- Otzurk N., Kavak D., 2008. Boron removal from aqueous solutions by batch adsorption onto cerium oxide using full factorial design. *Desalination* 223, 106-112.
- Otzurk N., Kose T.E., 2008. Boron removal from aqueous solutions by ion-exchange resin: Batch studies. *Desalination* 227(1), 233-240.
- Oxspring D.A., McClean S., O’Kane E., Smyth W.F., 1995. Study of the chelation of boron with azomethine-H by differential pulse polarography, liquid chromatography and capillary electrophoresis and its analytical applications. *Analytica Chimica Acta* 317, 295-301.
- Oxyango M.S., Kojima Y., Kumar A., Kuchar D., 2006. Uptake of fluoride by  $Al^{3+}$  pretreated low-silica synthetic zeolites: adsorption equilibrium and rate studies. *Separation Science and Technology* 41, 683-704.
- Padaruskas A., Judzentiene A., Naujalis E., Paliulionyte V., 1998. On-line preconcentration and determination of chromium(VI) in waters by high-performance liquid chromatography using precolumn complexation with 1,5-diphenylcarbazide. *Journal of Chromatography A* 808, 193-199.
- Pappas G.S., Liatsi P., Kartsonakis I.A., Danilidis I., Kordas G., 2008. Synthesis and characterization of new  $SiO_2$ -CaO hollow nanospheres by sol-gel method: Bioactivity of the new system. *Journal of Non -Crystalline Solids* 354, 755-760.
- Park H.J., Tavlarides L.L., 2008. Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions using an imidazole functionalized adsorbent. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47(10), 3401-3409.
- Parks J.L., Edwards M., 2005. Boron in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 35, 81-114.
- Pashalidis I., 2009. Molecular aspects of boron treatment technologies. *Handbook on Borates* Chapter 12, 1-13.
- Peak D., Luther G.W., Sparks D.L., 2003. ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 2551-2560.

- Pettine M., Capri S., 2005. Digestion treatments and risks of Cr(III)-Cr(VI) interconversions during Cr(VI) determination in soils and sediments-a review. *Analytica Chimica Acta* 540, 231-238.
- Potgieter J.H., Potgieter-Vermaak S.S., Kalibantonga P.D., 2006. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. *Minerals Engineering* 19, 463-470.
- Power P.P., Woods W.G., 1997. The chemistry of boron and its speciation in plants. *Plant and Soil* 193, 1-13.
- Prodromou K.P., 2000. Boron adsorption by aluminium hydroxides in the presence of catechol. *Neues Jahrb. Mineral, Monatshefte*, 60-66.
- Prodromou K.P., 2004. Boron adsorption by amorphous Al(OH)<sub>3</sub> in the presence of low molecular organic acids. *Agrochimica* 48, 172-176.
- Rahchamani J., Mousari H.Z., Behzad M., 2011. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent. Isotherm and kinetic studies. *Desalination* 267, 256-260.
- Rajamathi M., Kamath P.V., 2003. Anionic clay-like behaviour of  $\alpha$ -nickel hydroxide: chromate sorption studies. *Materials Letters* 57, 390-2394.
- Rajamohan N., Al-Sinani J., 2016. Removal of boron using clay-effect of process parameters, kinetic and isotherm studies. *Journal of Engineering Science and Technology* 11(3), 311-326.
- Ramesh A., Hasegawa H., Sugimoto W., Maki T., Ueda K., 2008. Adsorption of gold(III), platinum (IV) and palladium(II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin. *Bioresource Technology* 99(9), 3801-3809.
- Ramirez M.T., Morales-Perez A., Rojas-Hernandez A., Gonzalez I., 1996. Electrochemical study of 1,5-diphenylcarbazine and 1,5-diphenylcarbazone in 0.3 M HClO<sub>4</sub>. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 410, 203-212.
- Real B.D., Ortiz M.C., Sarabia L.A., 2007. Analysis of interferences by means a D-optimal screening design and calibration using partial least squares regression in the spectrophotometric determination of Cr(VI). *Talanta* 71, 1599-1609.
- Ren J., Zhu D., Cui J., Liao S., Geng M., Zhou W., Hamilton D., 2009. Plant availability of boron doped on iron and manganese oxides and its effect on soil acidosis. *Geoderma* 151, 401-406.
- Rerkasem B., Jamjod S., 2004. Boron deficiency in wheat: a review, *Field crops Research* 89, 173-186.
- Richard F.C., Bourg A.C.M., 1991. Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water Research* 25(7), 807-816.

- Sah R.N., Brown P.H., 1997. Boron determination-a review of analytical methods  
Microchemical Journal 56, 285-304.
- Sah R.N., Brown P.H., 1997. Techniques for boron determination and their application to  
the analysis of plant and soils samples. Plant and Soil 193, 15-33.
- Saha, B., Orvig C., 2010. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial  
and municipal effluents. Coordination Chemistry Reviews 254, 2959-2972.
- Saifuddin N., Dinara S., 2012. Immobilization of *Saccharomyces Cerevisiae* onto cross-  
linked Chitosan coated with magnetic nanoparticles for adsorption of Uranium(VI)  
ions. Advances in Natural and Applied Sciences 6(2), 249-267.
- Sarrou I., Georgiou G., Charalambides A., Pashalidis I., 2004. Boron in ground water of  
Nicosia, Cyprus. Protection and Restoration of the Environment VII, Groundwater  
and Geo-environmental applications, Mykonos.
- Sayiner B., Acarkan N., 2014. Effect of silver, nickel and copper cyanides on gold  
adsorption on activated carbon in cyanide leach solutions. Physicochemical Problems  
of Mineral Processing 50(1), 277-287.
- Schachtschabel P., Blume H.P., Bruemer G., Hartge K.H., Schwertmann U., 1992.  
Lehrbuch der Bodenkunde, 13<sup>th</sup> edition, Stuttgart: F. Enke Verlag.
- Seki Y., Seyhan S., Yurdakoc M., 2006. Removal of boron from aqueous solution by  
adsorption on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based materials using full factorial design, Journal of  
Hazardous Materials 138(1), 60-66.
- Sengljpta A.K., 1986. Anomalous ion-exchange characteristics of some polynuclear metal  
ions. Journal of Chromatography 368, 319-328.
- Servoss R.R., Clark H.M., 1957. Vibrational spectra of normal and B<sup>10</sup>-labeled methyl  
borate. Journal of Chemical Physics 26, 1175-1179.
- Shafiq M., Ranjha A.M., Yaseen M., Mehdi S.M., Hannan A., 2008. Comparison of  
Freundlich and Langmuir adsorption equations for boron adsorption on calcareous  
soils. Journal of Agricultural Research 46(2), 141-147.
- Sharma Y.C., Uma, Upadhyay S.N., Weng C.H., 2008. Studies on an economically viable  
remediation of chromium rich waters and wastewaters by PTPS fly ash.  
Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 317, 222-228.
- Shawky S., Abdel-Geleel M., Aly A., 2005. Sorption of uranium by non-living water  
hyacinth roots. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 265(1), 81-84.
- Shriver D.F., Atkins P.W., 1999. Inorganic Chemistry, Oxford University Press, 3<sup>rd</sup> edition,  
458-479.

- Silbey R.J., Alberty R.A., Bawendi M.G., 2005. Physical Chemistry Fourth Edition, John Willey & Sons.
- Sims J.R., Bingham F.T., 1968. Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soil materials. II. Sesquioxides. Soil Science Society of America Journal 32, 364-369.
- Skoog D., Holler F.J., Nieman T., 2002. "Principles of Instrumental Analysis", Μεταφραστική Ομάδα: Καραγιάννης Μ., Χανιωτάκης Ν., "Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης", Εκδόσεις Κωσσταράκης, Πέμπτη Έκδοση, 417-445.
- Spencer R.R., Erdmann D.E., 1979. Azomethine-H colorimetric method for determining dissolved boron in water. American Chemical Society 13(8), 954-956.
- Stefani D., Pashalidis I., Nicolaidis A.V., 2008. A computational study of the conformations of the boric acid ( $B(OH)_3$ ), its conjugate base ( $(HO)_2BO^-$ ) and borate anion ( $B(OH)_4^-$ ). Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 853, 33-38.
- Stumm W., 1992. "Chemistry of the solid water: interface", Joh Wiley & Sons, Inc.
- Su C., Suarez D.L., 1995. Coordination of adsorbent boron: A FTIR spectroscopic study. Environmental Science Technology 29(2), 302-311.
- Sulaymoon A.H., Al-Naseri S.K., Jabbar I.A., Qader A., 2013. Boron removal by adsorption onto different oxides. Journal of Engineering 19, 970-977.
- Tel H., Altas Y., Taner M.S., 2004. Adsorption characteristics and separation of Cr(III) on hydrous titanium(IV) oxide. Journal of Hazardous Materials B112, 225-231.
- The Ordinance of the Minister of Health of 29 March 2007 (Dz.U. No. 61, item 417) on the quality of water for human consumption, as amended by regulation of 20 April 2010 (Dz.U. No. 72, item 466).
- Theocharis C.R., 1993. The measurement of mesoporosity. C.A.C Sequeira and M.J. Hudson (eds.), Multifunctional Mesoporous Inorganic solids, Kluwer Academic Publishers, 3-18.
- Ticknor K.V., Saluja P.P.S., 1990. Determination of surface areas of minerals powders by adsorption calorimetry. Clays and Clay Minerals, 38(4), 437-441.
- Toshiyuki H., Masahiro K., Kakihana H., 1979. Raman spectra of polyborate ions in aqueous solution. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 1217-1220.
- Tsai H.C., Lo S.I., 2015. Boron recovery from high boron containing wastewater using modified sub-micron  $Ca(OH)_2$  particle. International Journal of Environmental Science Technology 12, 161-172.
- Tsai W.T., Lai C.W., Hsien K.J., 2004. Adsorption kinetics of herbicide paraquat from aqueous solution onto activated bleaching earth. Chemosphere 55, 829-837.

- Tsilika I., Komninou Ph., 2007. Structural characterization of Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glass with electric and furnace dust. *Journal of the European Ceramic Society* 27, 2423-2431.
- Turek M., 2008. Removal of boron from water and wastewaters in: *Monographs of the Faculty of Civil and Environmental Engineering, No. 149, Series: Environmental Engineering, Koszalin Polytechnic University Publishing House, Koszalin, 281-289*
- Unnithan M.R., Anirudhan T.S., 2001. The kinetics and thermodynamics of sorption of chromium(VI) onto the iron(III) complex of a carboxylated polyacrylamide-grafted sawdust. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40, 2693-2701.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1999. *Understanding Variation in Partition Coefficient, K<sub>d</sub> Values: The K<sub>d</sub> Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes*. U.S. Environmental Protection Agency, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington D.C. 1b.
- Uysal M., Ar I., 2007. Removal of Cr(VI) from industrial wastewaters by adsorption. Part 1: Determination of optimum conditions. *Journal of Hazardous Materials* 149, 482-491.
- Van Geen A., Robertson A.P., Leckie J.O., 1994. Complexation of carbonate species at the goethite surface: implication for adsorption of metal ions on natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2073-2088.
- Vaselska V., Fajgar R., Cihalova S., Bolanz R.M., Gottlicher J., Steininger R., Siddique J.A., Komarek M., 2016. Chromate adsorption on selected soil minerals: Surface complexation modeling coupled with spectroscopic investigation. *Journal of Hazardous Materials* 318, 433-442.
- Vasudevan S., Lakshmi J., 2012. Electrochemical removal of boron from water: Adsorption and thermodynamic studies. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 90, 1017-1026.
- Veglio F., Beolchini F., 1997. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy* 44, 301-316.
- Vijayaraghavan K., Yun Y.S., 2008. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances* 26, 266-291.
- Villalobos M., Trotz M.A., Leckie J.O., 2001. Surface complexation modeling of carbonate effects on the adsorption of Cr(VI), Pb(II) and U(VI) on goethite. *Environmental Science & Technology* 35(19), 3849-3856.
- Vitale R.J., Mussoline G.R., Rinehimer K.A., 1997. Environmental monitoring of chromium in air, soil and water. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 26, S80-S85.

- Volesky B., 2003. Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy* 71, 179-190.
- Wang B., Guo X., Bai P., 2014. Removal technology of boron dissolved in aqueous solutions - a review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 444, 338-344.
- Watson C.A., 1999. *Laboratory Measurements Official and Standardized Methods of Analysis* 3rd Edition, 92-93.
- Weckhuysen B.M., Wachs I.E., Schoonheydt R.A., 1996. Surface Chemistry and Spectroscopy of Chromium in Inorganic Oxides. *Chemical Reviews* 96(8), 3327-3349.
- Weerasooriya R., Tobschall H.J., 2000. Mechanistic modeling adsorption of chromate adsorption onto goethite. *Physicochemical and Engineering Aspects* 162, 167-175.
- Wendie A.R., Xun L., Jia J., Kennedy N., Elashoff D.A., Ping L., 2010. Chronic boron exposure and human semen parameters. *Reproductive Toxicology* 29, 184-190.
- WHO (World Health Organization) 1998. *The world health report - Life in the 21st century : a vision for all*. 1. World health 2. Public health-history 3. Public health-trends 4. Health status 5. Forecasting 6. World Health Organization. WHO Library Cataloguing-in- Publication Data, 4<sup>th</sup> edition. ISBN 92 4 156189 0. ISSN 1020-3311 (NLM classification: WA 540.1).
- WHO (World Health Organization) 2011. *Guidelines for drinking - water quality*. 4<sup>th</sup> ed. 1. Potable water - standards 2. Water - standards 3. Water quality - standards 4. Guidelines. I. World Health Organization. WHO Library Cataloguing-in- Publication Data, 4<sup>th</sup> edition. ISBN 978 92 4 154815 1 (NLM classification: WA 675).
- Wimmer M.A., Goldbach H.E., 1999. A miniaturized curcumin method for the determination of boron in solution and biological samples. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 162, 15-18.
- Wu C.H., Lo S.L., Lin C.F., 2000. Competitive adsorption of molybdate, chromate, sulfate, selenate, and selenite on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Physicochemical and Engineering Aspects* 166, 251-259.
- Xu D., 2006. Adsorption of boric acid on pure and humic acid coated amorphous aluminium hydroxide: A Raman and Xanes spectroscopy study. Department of Soil Science, University of Saskatchewan, Canada.
- Xu K., Li C., Liu J., Peng W., 2011. Study on chromium(VI) removal from aqueous solution using Fe-Mn Bimetal Oxide. Department of Civil and Construction



- Engineering Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management Zhengzhou 450015, China, 1569-1572.
- Xu Y., Jiang J.Q., 2008. Technologies for boron removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 16-24.
- Yang J., Volesky B., 1999. Biosorption of uranium on sargassum biomass. *Water Research* 33(15), 3357-3363.
- Yilmaz E.A., Boncukcuoglu R., Kocakerim M.M., Yilmaz M.T., Paluluoglu C., 2008. Boron removal from geothermal waters by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* 144, 101-107.
- Yurdakoc M., Seki Y., Karahan S., Yurdakoc K., 2005. Kinetic and thermodynamic studies of boron removal by Siral 5, Siral 40 and Siral 80. *Journal of Colloid and Interface Science* 286, 440-446.
- Zachara J., Cowan C.E., Schmidt R.L., Ainsworth C.C., 1988. Chromate adsorption by kaolinite. *Clays and Minerals* 36, 317-326.
- Zachara J., Girvin D.C., Schmidt R.L., Resch C.T., 1987. Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions. *Environmental Science & Technology* 21, 589-594.
- Zhao D., SenGupta A.K., Stewart L., 1998. Selective removal of Cr(VI) oxyanions with a new anion exchanger. *Industrial & Engineering Research* 37, 4383-4387.
- Zhao G., Wu X., Tan X., Wang X., 2011. Sorption of heavy metals ions from aqueous solutions: a review. *The Open Colloid Science Journal* 4, 19-31.
- Zhao Z.Q., Liu C.Q., 2010. Anthropogenic inputs of boron into urban atmosphere: Evidence from boron isotopes of precipitations in Guiyang City, China. *Atmospheric Environment* 44(34), 4165-4171.
- Zhijun G., Zhaoyun Y., Zuyi T., 2004. Sorption of uranyl ions on TiO<sub>2</sub>: Effects of contact time, ionic strength, concentration and humic substance. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 261 (1), 157-162.
- Zongo I., Leclerc J.P., Maiga H.A., Wethe J., Lopicque F., 2009. Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes. *Separation and Purification Technology* 66, 159-166.
- Zuyi T., Taiwei C., Jinzhou D., XiongXin D., Yingjie G., 2000. Effect of fulvic acids on sorption of U(VI), Zn, Yb, I and Se(IV) onto oxides of aluminium, iron and silicon. *Applied Geochemistry* 15, 133-139.

**Ελληνική Βιβλιογραφία:**

- Εγκυκλοπαίδεια Επιστήμη και Ζωή, 1998. Εκδοτικές και Εμπορικές Επιχειρήσεις Χατζηϊακώβου, Τόμος 15.
- Κασσέτα, Γ.Σ., 2004. Αφαίρεση βορίου από υδατικά διαλύματα με προσρόφηση σε οξείδια μετάλλων, Διατριβή Μαστερ, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κύπρου.
- Μανουσάκης Γ., Γενική και Ανόργανη Χημεία, Β' Έκδοση, Εκδοτικός Οίκος Αδελφών Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη, 1994.
- Παπαδογιάννης Ι., Σαμανίδου Β.Φ., 2001. "Ενόργανη Χημική Ανάλυση", Θεσσαλονίκη.
- Χρηστίδης Γ., 2004. "Κοιτασματολογία II - Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα", Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.

**Ηλεκτρονικές διευθύνσεις από το διαδίκτυο:**

- w1: <http://www.rcs.org/periodic-table/element5/boron>
- w2: <http://en.wikipedia.org/wiki/Chromium>
- w3: [http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm)
- w4: <http://en.wikipedia.org/wiki/Dunite>
- w5: <http://www.hy2.gr/reference.php>

## 9. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.	
<b>9.1</b>	<b>Κατάλογος Σχημάτων Παραρτήματος</b>	201
<b>9.2</b>	<b>Κατάλογος Πινάκων Παραρτήματος</b>	202
<b>9.3</b>	<b>Πρωτογενή Δεδομένα Γραφημάτων που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 4 (Πειραματικό Μέρος)</b>	206
9.3.1	Βαθμονόμηση πεχαμετρικού συστήματος	206
9.3.2	Βαθμονόμηση φωτομετρικού συστήματος B(III)-αζομεθίνη-H	206
9.3.3	Βαθμονόμηση φωτομετρικού συστήματος Cr(VI)-DPC	206
9.3.4	Μετρήσεις pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης βορίου σε φυσικά υδατικά δείγματα	207
<b>9.4</b>	<b>Γραφήματα και Πρωτογενή Δεδομένα Γραφημάτων που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 5 (Αποτελέσματα και Συζήτηση)</b>	207
<b>9.4.1.</b>	<b>Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός πετρώματος δουνίτη</b>	207
9.4.1.1	Προσδιορισμός αριθμού δραστικών επιφανειακών ομάδων με οξεοβασική τιτλομέτρηση	207
9.4.1.2	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	210
<b>9.4.2</b>	<b>Αξιολόγηση δεδομένων πειραμάτων προσρόφησης B(III) στα μεταλλοξειδία αλούμινα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου</b>	211
9.4.2.1	Επίδραση pH και ιοντικής ισχύος	211
9.4.2.2	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης βορίου ([B(III)] <sub>0</sub> )	215
9.4.2.3	Επίδραση μάζας προσροφητή	216
9.4.2.4	Επίδραση θερμοκρασίας	217
<b>9.4.3</b>	<b>Αξιολόγηση δεδομένων προσρόφησης B(III) στο πέτρωμα δουνίτης</b>	219
9.4.3.1	Επίδραση pH και ιοντικής ισχύος	219
9.4.3.2	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης βορίου ([B(III)] <sub>0</sub> )	221
9.4.3.3	Επίδραση μάζας προσροφητή	221
9.4.3.4	Επίδραση θερμοκρασίας	222
<b>9.4.4</b>	<b>Σταθερές σχηματισμού επιφανειακών συμπλόκων B(III)</b>	222
<b>9.4.5</b>	<b>Χαρακτηρισμός προσροφημένων ειδών B(III) σε αλούμινα</b>	224

<b>9.4.6</b>	<b>Αξιολόγηση δεδομένων προσρόφησης Cr(VI) στα μεταλλοξειδία αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου</b>	225
9.4.6.1	Επίδραση pH και ιοντικής ισχύος	225
9.4.6.2	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης χρωμικών ( $[Cr(VI)]_0$ )	229
9.4.6.3	Επίδραση μάζας προσροφητή	230
9.4.6.4	Επίδραση θερμοκρασίας	231
<b>9.4.7</b>	<b>Ανταγωνισμός B(III)-Cr(VI) στην επιφάνεια των μεταλλοξειδίων αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου</b>	232
<b>9.4.8</b>	<b>Ανταγωνισμός Cr(VI)-B(III) στην επιφάνεια των μεταλλοξειδίων αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου</b>	234
<b>9.4.9</b>	<b>Αξιολόγηση δεδομένων από τις μετρήσεις pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης B(III), σε φυσικά υδατικά δείγματα</b>	240
<b>9.4.10</b>	<b>Αξιολόγηση δεδομένων από τις εποχιακές μετρήσεις pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης B(III), σε φυσικά υδατικά δείγματα</b>	243
<b>9.4.11</b>	<b>Αξιολόγηση δεδομένων προσρόφησης B(III) στα στερεά αλουμίνα, μαγνήσια, (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου και δουνίτη, σε φυσικά υδατικά δείγματα</b>	244
<b>9.5</b>	<b>Προσδιορισμός Σφαλμάτων</b>	245

## 9.1 ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ

- Σχήμα 9.1** Καμπύλη βασικής τιτλομέτρησης για εύρεση αριθμού ενεργών βασικών κέντρων δουνίτη
- Σχήμα 9.2** Μικροφωτογραφίες SE-SEM δουνίτη σε μεγεθύνσεις (α) 10  $\mu\text{m}$  και (β) 100  $\mu\text{m}$
- Σχήμα 9.3** Επίδραση pH στην προσρόφηση B(III) σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0$  M,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $m = 1$  g,  $[\text{B(III)}]_0 = 2.2$   $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $T = 22 \pm 3$   $^\circ\text{C}$ ,  $t = 3$  days)
- Σχήμα 9.4** Επίδραση pH στην προσρόφηση B(III) σε  $\text{MgO}$  ( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0$  M,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $m = 1$  g,  $[\text{B(III)}]_0 = 2.2$   $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $T = 22 \pm 3$   $^\circ\text{C}$ ,  $t = 3$  days)
- Σχήμα 9.5** Επίδραση pH στην προσρόφηση B(III) σε  $\text{Fe(O)OH}$  ( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0$  M,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $m = 1$  g,  $[\text{B(III)}]_0 = 0.55$   $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $T = 22 \pm 3$   $^\circ\text{C}$ ,  $t = 3$  days)
- Σχήμα 9.6** Φάσμα Raman της προσρόφησης B(III) στη  $\text{MgO}$ , για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις βορίου ( $[\text{B(III)}]_0 = 1$  και  $7$   $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ), στην περιοχή συχνοτήτων  $0\text{-}4000$   $\text{cm}^{-1}$  ( $I = 0.1$  M  $\text{NaClO}_4$ , pH 10,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $m = 1$  g,  $T = 22 \pm 3$   $^\circ\text{C}$ ,  $t = 3$  days)
- Σχήμα 9.7** Επίδραση pH στην προσρόφηση Cr(VI) σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0$  M,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $m = 0.05$  g,  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 5\cdot 10^{-5}$  M,  $T = 22 \pm 3$   $^\circ\text{C}$ ,  $t = 3$  days)
- Σχήμα 9.8** Επίδραση pH στην προσρόφηση Cr(VI) σε  $\text{MgO}$  ( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0$  M,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $m = 0.05$  g,  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 5\cdot 10^{-5}$  M,  $T = 22 \pm 3$   $^\circ\text{C}$ ,  $t = 3$  days)
- Σχήμα 9.9** Επίδραση pH στην προσρόφηση Cr(VI) σε  $\text{Fe(O)OH}$  ( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0$  M,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $m = 0.05$  g,  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 5\cdot 10^{-5}$  M,  $T = 22 \pm 3$   $^\circ\text{C}$ ,  $t = 3$  days)

**9.2 ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ**

- Πίνακας 9.1** Βαθμονόμηση πεχαμετρικού συστήματος με πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα
- Πίνακας 9.2** Βαθμονόμηση φωτομετρικού συστήματος B(III)-αζομεθίνης-H με διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης B(III)
- Πίνακας 9.3** Βαθμονόμηση φωτομετρικού συστήματος Cr(VI)-DPC με διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης Cr(VI)
- Πίνακας 9.4** Περιοχές της Κύπρου από τις οποίες λήφθηκαν δείγματα νερού (βρύσες, γεωτρήσεις και όξινες απορροές)
- Πίνακας 9.5** Περιοχές της Κύπρου από τις οποίες λήφθηκαν δείγματα νερού (λίμνες, ποτάμια, θάλασσες και διαφορετικά βάθη θαλασσών)
- Πίνακας 9.6** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) σε  $Al_2O_3$  συναρτήσει του pH σε 3 I
- Πίνακας 9.7** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) σε MgO συναρτήσει του pH σε 3 I
- Πίνακας 9.8** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) σε Fe(O)OH συναρτήσει του pH σε 3 I
- Πίνακας 9.9** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στα στερεά  $Al_2O_3$ , MgO και Fe(O)OH, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης βορίου, σε I = 0.1 M  $NaClO_4$  και pH 8, 10 και 8, αντίστοιχα
- Πίνακας 9.10** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στα μεταλλοξειδία  $Al_2O_3$ , MgO και Fe(O)OH, συναρτήσει της μάζας του στερεού, σε I = 0.1 M  $NaClO_4$  και pH 8, 10 και 8, αντίστοιχα
- Πίνακας 9.11** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στο μεταλλοξείδιο  $Al_2O_3$  συναρτήσει της θερμοκρασίας σε pH 8 και 3 I
- Πίνακας 9.12** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στο μεταλλοξείδιο MgO συναρτήσει της θερμοκρασίας σε pH 10 και 3 I
- Πίνακας 9.13** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στο μεταλλοξείδιο Fe(O)OH συναρτήσει της θερμοκρασίας σε pH 8 και 3 I
- Πίνακας 9.14** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) σε δουνίτη συναρτήσει του pH σε 3 I και  $[B(III)]_0 = 0.55 \text{ mg.l}^{-1}$
- Πίνακας 9.15** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) σε δουνίτη συναρτήσει του pH σε 3 I και  $[B(III)]_0 = 2.2 \text{ mg.l}^{-1}$

- Πίνακας 9.16** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στο δουνίτη συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης βορίου, σε  $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$  και pH 8
- Πίνακας 9.17** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στα δουνίτη συναρτήσει της μάζας του στερεού, σε  $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ , pH 8 και  $[B(III)]_0 = 0.55 \text{ mg.l}^{-1}$
- Πίνακας 9.18** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στο δουνίτη συναρτήσει της μάζας του στερεού, σε  $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ , pH 8 και  $[B(III)]_0 = 2.2 \text{ mg.l}^{-1}$
- Πίνακας 9.19** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στο δουνίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε pH 8 και 3 I
- Πίνακας 9.20** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στην  $\text{Al}_2\text{O}_3$  για τον υπολογισμό της σταθεράς σχηματισμού των επιφανειακών συμπλόκων ( $\log\beta^*_{B(III)}$ ), σε pH 8 και  $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$
- Πίνακας 9.21** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στη MgO για τον υπολογισμό της σταθεράς σχηματισμού των επιφανειακών συμπλόκων ( $\log\beta^*_{B(III)}$ ), σε pH 10 και  $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$
- Πίνακας 9.22** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στο  $\text{Fe(O)OH}$  για τον υπολογισμό της σταθεράς σχηματισμού των επιφανειακών συμπλόκων ( $\log\beta^*_{B(III)}$ ), σε pH 8 και  $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$
- Πίνακας 9.23** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στο δουνίτη για τον υπολογισμό της σταθεράς σχηματισμού των επιφανειακών συμπλόκων ( $\log\beta^*_{B(III)}$ ), σε pH 8 και  $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$
- Πίνακας 9.24** Σχετικές εντάσεις κορυφών Raman  $\text{B(OH)}_3$  στη στερεά μορφή,  $\text{B(OH)}_3$  σε υδατικό διάλυμα και  $\text{B(OH)}_3$  προσροφημένου σε αλουμίνα
- Πίνακας 9.25** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Cr(VI) σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  συναρτήσει του pH σε 3 I
- Πίνακας 9.26** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Cr(VI) σε MgO συναρτήσει του pH σε 3 I
- Πίνακας 9.27** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Cr(VI) σε  $\text{Fe(O)OH}$  συναρτήσει του pH σε 3 I
- Πίνακας 9.28** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Cr(VI) στα στερεά  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO και  $\text{Fe(O)OH}$ , συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης βορίου, σε  $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$  και pH 8, 10 και 8, αντίστοιχα

- Πίνακας 9.29** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Cr(VI) στα μεταλλοξείδια  $Al_2O_3$ , MgO και  $Fe(O)OH$ , συναρτήσει της μάζας του στερεού, σε  $I = 0.1 M NaClO_4$  και pH 8, 10 και 8, αντίστοιχα
- Πίνακας 9.30** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Cr(VI) σε  $Al_2O_3$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε τρεις I και pH 8
- Πίνακας 9.31** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Cr(VI) σε MgO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε τρεις I και pH 10
- Πίνακας 9.32** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Cr(VI) σε  $Fe(O)OH$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε τρεις I και pH 8
- Πίνακας 9.33** Πρωτογενή δεδομένα μετρήσεων ICP-MS του ανταγωνισμού B(III)-Cr(VI) για τις θέσεις δέσμευσης της  $Al_2O_3$  ( $I = 0.0 M NaClO_4$ , pH 8,  $m = 1 g$ ,  $[B(III)]_0 = 2.2 mg.l^{-1}$ ,  $[Cr(VI)]_0 = 220 mg.l^{-1}$ ,  $T = 22 \pm 3 ^\circ C$ ,  $t = 3 days$ )
- Πίνακας 9.34** Πρωτογενή δεδομένα μετρήσεων ICP-MS του ανταγωνισμού B(III)-Cr(VI) για τις θέσεις δέσμευσης της MgO ( $I = 0.0 M NaClO_4$ , pH 10,  $m = 1 g$ ,  $[B(III)]_0 = 2.2 mg.l^{-1}$ ,  $[Cr(VI)]_0 = 220 mg.l^{-1}$ ,  $T = 22 \pm 3 ^\circ C$ ,  $t = 3 days$ )
- Πίνακας 9.35** Πρωτογενή δεδομένα μετρήσεων ICP-MS του ανταγωνισμού B(III)-Cr(VI) για τις θέσεις δέσμευσης του  $Fe(O)OH$  ( $I = 0.0 M NaClO_4$ , pH 8,  $m = 1 g$ ,  $[B(III)]_0 = 0.55 mg.l^{-1}$ ,  $[Cr(VI)]_0 = 55 mg.l^{-1}$ ,  $T = 22 \pm 3 ^\circ C$ ,  $t = 3 days$ )
- Πίνακας 9.36** Πρωτογενή δεδομένα ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης της  $Al_2O_3$  ( $I = 0.0 M, 0.1 M$  και  $1 M NaClO_4$ , pH 8,  $m = 1 g$ ,  $[Cr(VI)]_0 = 5.10^{-5}M$ ,  $[B(III)]_0 = 5.10^{-3}M$ ,  $T = 22 \pm 3 ^\circ C$ ,  $t = 3 days$ )
- Πίνακας 9.37** Πρωτογενή δεδομένα ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης της MgO ( $I = 0.0 M, 0.1 M$  και  $1 M NaClO_4$ , pH 10,  $m = 1 g$ ,  $[Cr(VI)]_0 = 5.10^{-5}M$ ,  $[B(III)]_0 = 5.10^{-3}M$ ,  $T = 22 \pm 3 ^\circ C$ ,  $t = 3 days$ )
- Πίνακας 9.38** Πρωτογενή δεδομένα ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης του  $Fe(O)OH$  ( $I = 0.0 M, 0.1 M$  και  $1 M NaClO_4$ , pH 8,  $m = 1 g$ ,  $[Cr(VI)]_0 = 5.10^{-5}M$ ,  $[B(III)]_0 = 5.10^{-3}M$ ,  $T = 22 \pm 3 ^\circ C$ ,  $t = 3 days$ )



- Πίνακας 9.39** Πρωτογενή δεδομένα διαγράμματος συσχέτισης  $\log([\text{Cr(VI)}_{\text{aq}}]/[\text{Cr(VI)}_{\text{ads}}])$  με  $\log([\text{B(III)}_{\text{ads}}]/[\text{B(III)}_{\text{aq}}])$  του ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης της  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Πίνακας 9.40** Πρωτογενή δεδομένα διαγράμματος συσχέτισης  $\log([\text{Cr(VI)}_{\text{aq}}]/[\text{Cr(VI)}_{\text{ads}}])$  με  $\log([\text{B(III)}_{\text{ads}}]/[\text{B(III)}_{\text{aq}}])$  του ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης της  $\text{MgO}$
- Πίνακας 9.41** Πρωτογενή δεδομένα διαγράμματος συσχέτισης  $\log([\text{Cr(VI)}_{\text{aq}}]/[\text{Cr(VI)}_{\text{ads}}])$  με  $\log([\text{B(III)}_{\text{ads}}]/[\text{B(III)}_{\text{aq}}])$  του ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης του  $\text{Fe(O)OH}$
- Πίνακας 9.42** Πρωτογενή δεδομένα μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και επιπέδων συγκέντρωσης B(III), σε δείγματα νερού που συλλέχθηκαν από γεωτρήσεις (GW)
- Πίνακας 9.43** Πρωτογενή δεδομένα μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και επιπέδων συγκέντρωσης B(III), σε δείγματα νερού που συλλέχθηκαν από λίμνες (LW), ποταμούς (RW) και όξιμες απορροές (MW) και θάλασσες (SW)
- Πίνακας 9.44** Πρωτογενή δεδομένα μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και επιπέδων συγκέντρωσης B(III), σε δείγματα νερού που συλλέχθηκαν από βρύσες
- Πίνακας 9.45** Πρωτογενή δεδομένα μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και επιπέδων συγκέντρωσης B(III), σε δείγματα νερού που συλλέχθηκαν από όξιμες απορροές μεταλλείων (MW), ποτάμια (RW) και λίμνες (LW)
- Πίνακας 9.46** Πρωτογενή δεδομένα μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και επιπέδων συγκέντρωσης B(III), σε δείγματα νερού που συλλέχθηκαν από γεωτρήσεις της Βορείου Ελλάδας (GW)
- Πίνακας 9.47** Πρωτογενή δεδομένα μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και επιπέδων συγκέντρωσης B(III), σε δείγματα νερού που συλλέχθηκαν από διαφορετικά βάθη της θαλάσσιας περιοχής του Κάβο Γκρέκο (DWS)
- Πίνακας 9.48** Πρωτογενή δεδομένα των εποχιακών μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και επιπέδων συγκέντρωσης B(III), σε συγκεκριμένα δείγματα νερού από γεωτρήσεις (Ξυλοτύμβου, Αθηαίνου, Λακατάμεια και Κύκκου) και θάλασσα (Πύργος Τηλυφρίας)
- Πίνακας 9.49** Πρωτογενή δεδομένα μετρήσεων pH και επιπέδων συγκέντρωσης B(III) σε δείγματα νερού από συγκεκριμένες γεωτρήσεις (Αθηαίνου, Λακατάμεια, Στροβόλου, Αγλαντζιά και Ξυλοτύμβου), μετά από προσρόφιση στα στερεά  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe(O)OH}$  και δουνίτη

### 9.3 ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΑΝΑΦΕΡΟΝΤΑΙ ΣΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 (ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ)

#### 9.3.1 Βαθμονόμηση πεχαμετρικού συστήματος

**Πίνακας 9.1:** Βαθμονόμηση πεχαμετρικού συστήματος με πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα

pH	E (mV)
2	292
4	165
7	-6
10	-180

#### 9.3.2 Βαθμονόμηση φωτομετρικού συστήματος B(III)-αζομεθίνη-H

**Πίνακας 9.2:** Βαθμονόμηση φωτομετρικού συστήματος B(III)-αζομεθίνη-H με διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης B(III)

$C_{\delta}$ (mol/l)	$V_{\delta}$ (ml)	$V_{\kappa}$ (ml)	$C_{\kappa}$ (mol/l)	A
1.00E-04	1.8	3.0	6.00E-05	2.399
7.00E-05	1.8	3.0	4.20E-05	1.671
5.00E-05	1.8	3.0	3.20E-05	1.219
2.00E-05	1.8	3.0	1.20E-05	0.501
1.00E-05	1.8	3.0	6.00E-06	0.262
7.00E-06	1.8	3.0	4.20E-05	0.183
5.00E-06	1.8	3.0	3.20E-05	0.127
2.00E-06	1.8	3.0	1.20E-05	0.053
1.00E-06	1.8	3.0	6.00E-07	0.025

#### 9.3.3 Βαθμονόμηση φωτομετρικού συστήματος Cr(VI)-DPC

**Πίνακας 9.3:** Βαθμονόμηση φωτομετρικού συστήματος Cr(VI)-DPC με διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης Cr(VI)

$C_{\delta}$ (mol/l)	$V_{\delta}$ (ml)	$V_{\kappa}$ (ml)	$C_{\kappa}$ (mol/l)	A
6.48E-04	1.5	3.0	3.24E-04	2.220
5.56 E-04	1.5	3.0	2.78E-04	1.950
4.62E-04	1.5	3.0	2.31E-04	1.680
3.70E-04	1.5	3.0	1.85E-04	1.410
2.78E-04	1.5	3.0	1.39E-04	1.160
1.85E-05	1.5	3.0	9.25E-05	0.872
9.26E-05	1.5	3.0	4.63E-05	0.596
4.62E-05	1.5	3.0	2.31E-05	0.476
3.70E-05	1.5	3.0	1.85E-05	0.456
2.78E-05	1.5	3.0	1.39E-05	0.431
1.85E-05	1.5	3.0	9.25E-06	0.417

### 9.3.4 Μετρήσεις pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης βορίου σε φυσικά υδατικά δείγματα

**Πίνακας 9.4:** Περιοχές της Κύπρου από τις οποίες λήφθηκαν δείγματα νερού (βρύσες, γεωτρήσεις και όξινες απορροές)

ΒΡΥΣΕΣ ●	ΓΕΩΤΡΗΣΕΙΣ ●	ΟΞΙΝΕΣ ΑΠΟΡΡΟΕΣ ●
Κάτω Πύργος Τηλλυρίας	Κάτω Πύργος Τηλλυρίας	Μεταλλείο Μαθιάτη 1
Πάνω Πύργος Τηλλυρίας	Πάνω Πύργος Τηλλυρίας	Μεταλλείο Μαθιάτη 2
Σταυρός της Ψώκας	Τσάδα	Μεταλλείο Μαθιάτη 3
Κάμπος της Τσακίστρας	Ξυλοτύμβου	
Πηγαίνα	Δασάκι Άχνας	
Ξυλοτύμβου	Εργάτες	
Ορμήδεια	Λευκωσία	
Δασάκι Άχνας	Πλατύ	
Λευκωσία	Αγλαντζιά	
Περιστερώνα	Λακατάμεια	
Αστρομερίτης	Στρόβολος	
Λινού	Κύκκος	
Πάρκο Αγλαντζιάς	Αθηαίνου	
Αγλαντζιά	Λατσία	
Ύψωνας	Ψευδάς	
Ορόκλινη	Κύκκος	
Αγρός		
Ορκόντας		
Γαλάτα		
Κακοπετρία		
Φλάσου		
Ευρύχου		
Σινά Όρος		
Κοκκινοτριμιθιά		
Ακάκι		
Δάλι		
Τεμπριά		
Πέρα χωριό Νήσου		
Μένοικο		

**Πίνακας 9.5:** Περιοχές της Κύπρου από τις οποίες λήφθηκαν δείγματα νερού (λίμνες, ποτάμια, θάλασσες και διαφορετικά βάθη θαλασσών)

ΛΙΜΝΕΣ ●	ΠΟΤΑΜΙΑ ●	ΘΑΛΑΣΣΕΣ ●	ΒΑΘΗ ΘΑΛΑΣΣΩΝ ●
Αγλαντζιά	Πάρκο Αγλαντζιάς	Περβόλια Πύργος Τηλλυρίας	Κάβο Γκρέκο 0 m Κάβο Γκρέκο 4 m Κάβο Γκρέκο 8 m Κάβο Γκρέκο 10 m Κάβο Γκρέκο 15 m Κάβο Γκρέκο 17 m Κάβο Γκρέκο 25 m Κάβο Γκρέκο 30 m Κάβο Γκρέκο 33 m Κάβο Γκρέκο 38 m Κάβο Γκρέκο 40 m

#### 9.4 ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΑΝΑΦΕΡΟΝΤΑΙ ΣΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 (ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ)

##### 9.4.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός πετρώματος δουνίτη

##### 9.4.1.1 Προσδιορισμός αριθμού δραστικών επιφανειακών ομάδων δουνίτη με οξεοβασική τιτλομέτρηση

Στην περίπτωση του οξέος (0.1 M HCl) χρειάστηκαν 11.8 ml βάσης (0.1 M NaOH) για να εξουδετερωθεί το διάλυμα ενώ για τη βάση (0.1 M NaOH) χρειάστηκαν 24.34 ml οξέος (0.1 M HCl).

☛ Τα αρχικά moles οξέος ήταν:  $100 \text{ ml} \times 10^{-3} \text{ l/ml} \times 0.1 \text{ mol/l} = 0.01 \text{ moles}$

☛ Η ποσότητα οξέος που καταναλώθηκε συνολικά για τη βασική τιτλομέτρηση ήταν:  
 $(100 \text{ ml} \times 11.8 \text{ ml}) / 20 \text{ ml} = 59.0 \text{ ml}$

☛ Τα συνολικά moles οξέος που καταναλώθηκαν για τη βασική τιτλομέτρηση, δηλαδή αυτά που περίσσεψαν ήταν:  $(0.1 \text{ moles} \times 59 \text{ ml}) / 1000 \text{ ml} = 5.9 \times 10^{-3} \text{ moles}$

✿ Επομένως, τα moles οξέος που προσροφήθηκαν στην επιφάνεια του στερεού ήταν:  
 $0.01 \text{ moles} - 5.9 \times 10^{-3} \text{ moles} = 4.1 \times 10^{-3} \text{ moles}$

✿ Τα συνολικά moles οξέος που προσροφήθηκαν στην επιφάνεια του στερεού ήταν:  
 $(4.1 \times 10^{-3} \text{ moles} \times 100 \text{ ml}) / 1000 \text{ ml} = 4.1 \times 10^{-4} \text{ moles}$

Συμπερασματικά. ο αριθμός των ενεργών κέντρων δουνίτη από τη βασική τιτλομέτρηση βρέθηκε ίσος με  $0.41 \text{ mmoles.g}^{-1}$  στερεού.

Με τον ίδιο τρόπο υπολογίστηκε και ο αριθμός των ενεργών κέντρων από την όξινη τιτλομέτρηση.

✿ Σε αυτήν την περίπτωση, τα αρχικά moles βάσης ήταν:  
 $100 \text{ ml} \times 10^{-3} \text{ l/ml} \times 0.1 \text{ mol/l} = 0.01 \text{ moles}$

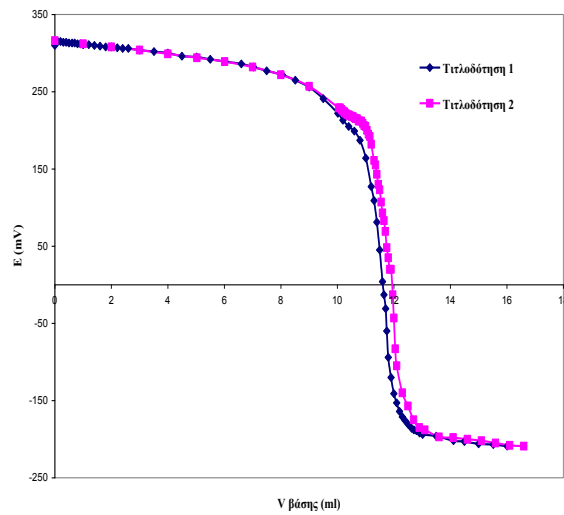
✿ Η ποσότητα βάσης που καταναλώθηκε συνολικά για την όξινη τιτλομέτρηση ήταν:  
 $(100 \text{ ml} \times 24.34 \text{ ml}) / 25 \text{ ml} = 97.36 \text{ ml}$

✿ Τα συνολικά moles βάσης που καταναλώθηκαν για την όξινη τιτλομέτρηση, δηλαδή αυτά που περίσσεψαν ήταν:  $(97.36 \text{ ml} \times 0.1 \text{ moles}) / 1000 \text{ ml} = 0.009736 \text{ moles}$

✿ Επομένως, τα moles βάσης που προσροφήθηκαν στην επιφάνεια του στερεού ήταν:  
 $0.01 \text{ moles} - 0.009736 \text{ moles} = 0.000264 \text{ moles}$

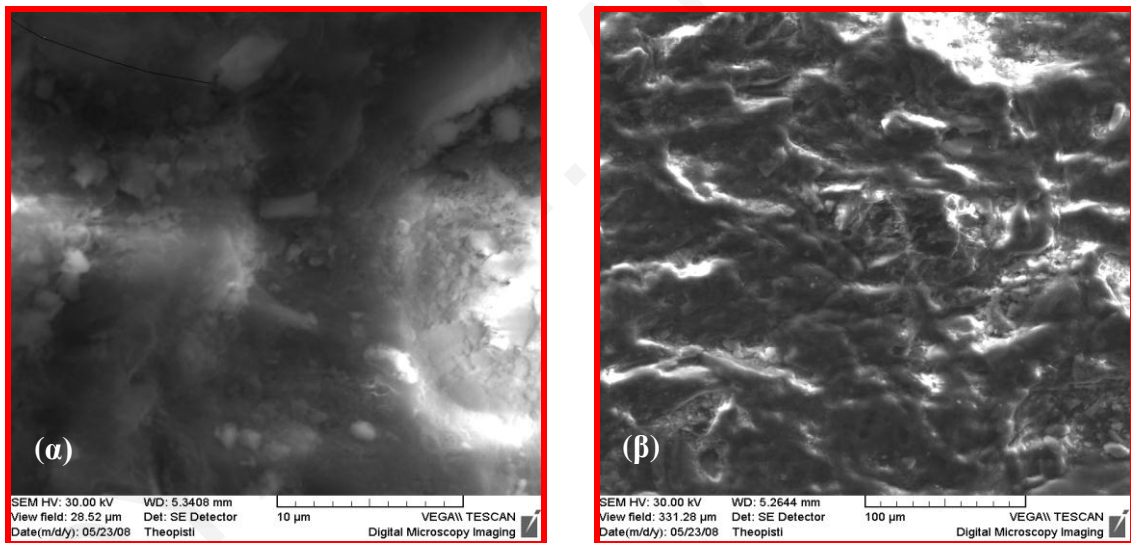
✿ Τα συνολικά moles βάσης που προσροφήθηκαν στην επιφάνεια του στερεού ήταν:  
 $(0.000264 \text{ moles} \times 100 \text{ ml}) / 1000 \text{ ml} = 2.64 \times 10^{-5} \text{ moles}$

Συμπερασματικά. ο αριθμός των ενεργών κέντρων δουνίτη από την όξινη τιτλομέτρηση βρέθηκε ίσος με  $0.0264 \text{ mmoles.g}^{-1}$  στερεού.



**Σχήμα 9.1:** Καμπύλη βασικής τιτλομέτρησης για εύρεση αριθμού ενεργών βασικών κέντρων πετρώματος δουνίτη

#### 9.4.1.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)



**Σχήμα 9.2** Μικροφωτογραφίες SE-SEM δουνίτη σε μεγεθύνσεις (α) 10  $\mu\text{m}$  και (β) 100  $\mu\text{m}$

### 9.4.2 Αξιολόγηση δεδομένων πειραμάτων προσρόφησης B(III) στα μεταλλοξείδια αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), μαγνήσια ( $\text{MgO}$ ) και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ )

#### 9.4.2.1 Επίδραση pH και ιοντικής ισχύος

Πίνακας 9.6: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  συναρτήσει του pH σε 3 I

pH	$\Delta A$	% σχετική προσρόφηση	$\log K_d$
<b>I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub></b>			
4.2	0.490	26.05	-1.453
5.5	0.408	38.50	-1.203
6.0	0.345	48.01	-1.035
7.3	0.169	74.57	-0.533
8.1	0.123	80.91	-0.373
9.2	0.171	74.27	-0.540
10.1	0.425	35.94	-1.251
11.0	0.623	5.980	-2.196
12.0	0.653	1.530	-2.809
<b>I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub></b>			
4.4	0.512	22.73	-1.531
5.2	0.464	29.98	-1.368
6.3	0.335	49.37	-1.011
7.2	0.202	69.44	-0.643
8.0	0.142	78.57	-0.436
9.3	0.192	70.95	-0.612
10.2	0.404	39.03	-1.193
11.1	0.581	12.32	-1.852
12.0	0.635	4.170	-2.361
<b>I = 1.0 M NaClO<sub>4</sub></b>			
4.1	0.556	16.02	-1.720
5.3	0.486	26.58	-1.441
6.4	0.386	41.67	-1.146
7.1	0.274	58.65	-0.848
8.0	0.164	75.17	-0.519
9.3	0.214	67.63	-0.680
10.2	0.367	44.61	-1.093
11.3	0.538	18.73	-1.637
12.0	0.563	14.96	-1.755

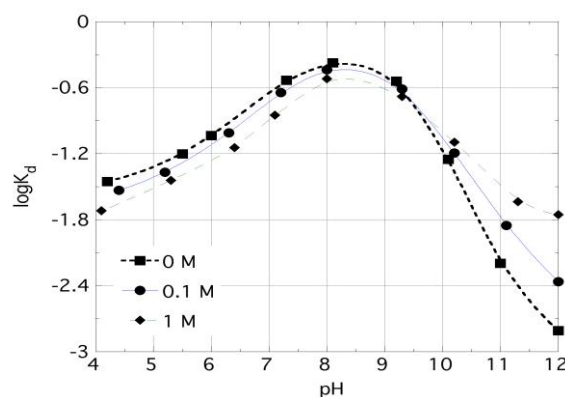
**Πίνακας 9.7:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Β(III) σε MgO συναρτήσει του pH σε 3 I

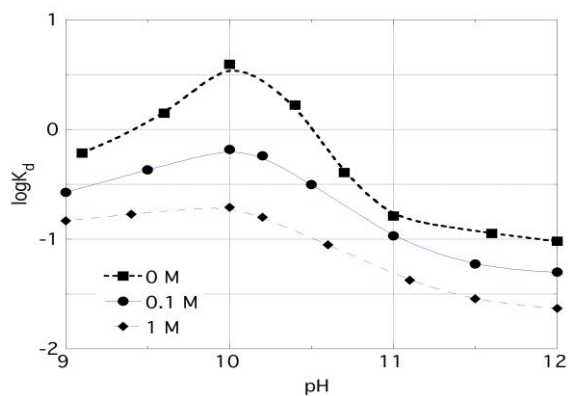
pH	ΔA	% σχετική προσρόφηση	logK <sub>a</sub>
<b>I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub></b>			
9.1	0.094	85.89	-0.216
9.6	0.044	93.36	0.148
10.0	0.017	97.51	0.593
10.4	0.038	94.34	0.222
10.7	0.132	80.15	-0.390
11.0	0.253	61.89	-0.789
11.6	0.311	53.07	-0.947
12.0	0.339	48.92	-1.019
<b>I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub></b>			
9.0	0.181	72.76	-0.573
9.5	0.125	81.06	-0.368
10.0	0.088	86.79	-0.182
10.2	0.098	85.21	-0.239
10.5	0.160	75.85	-0.503
11.0	0.320	51.71	-0.970
11.5	0.416	37.22	-1.227
12.0	0.442	33.30	-1.302
<b>I = 1.0 M NaClO<sub>4</sub></b>			
9.0	0.268	59.48	-0.833
9.4	0.246	62.80	-0.772
10.0	0.224	66.12	-0.710
10.2	0.256	61.37	-0.799
10.6	0.351	47.03	-1.052
11.1	0.465	29.75	-1.373
11.5	0.515	22.28	-1.543
12.0	0.537	18.96	-1.631



**Πίνακας 9.8:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) σε Fe(O)OH συναρτήσει του pH σε 3 I

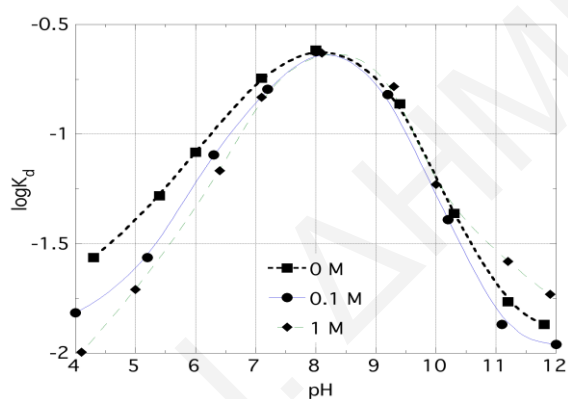
pH	ΔA	% σχετική προσρόφηση	logK <sub>d</sub>
<b>I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub></b>			
4.3	0.116	21.43	-1.564
5.4	0.097	34.35	-1.281
6.0	0.081	45.24	-1.083
7.1	0.053	64.29	-0.745
8.0	0.043	70.75	-0.616
9.4	0.062	57.82	-0.863
10.3	0.103	30.27	-1.362
11.2	0.126	14.63	-1.766
11.8	0.130	11.90	-1.869
<b>I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub></b>			
4.0	0.128	13.26	-1.815
5.2	0.116	21.43	-1.564
6.3	0.082	44.56	-1.095
7.2	0.057	61.56	-0.795
8.0	0.044	70.41	-0.623
9.2	0.059	60.20	-0.820
10.2	0.105	28.91	-1.391
11.1	0.130	11.90	-1.869
12.0	0.133	9.86	-1.961
<b>I = 1.0 M NaClO<sub>4</sub></b>			
4.1	0.134	9.18	-1.995
5.0	0.123	16.33	-1.710
6.4	0.088	40.48	-1.167
7.1	0.060	59.52	-0.832
8.1	0.044	70.07	-0.630
9.3	0.056	62.24	-0.783
10.0	0.093	37.07	-1.230
11.2	0.117	20.75	-1.582
11.9	0.124	15.65	-1.732

**Σχήμα 9.3:** Επίδραση pH στην προσρόφηση B(III) σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(I = 0.0, 0.1 και 1.0 M, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, m = 1 g, [B(III)]<sub>0</sub> = 2.2 mg.l<sup>-1</sup>, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)



**Σχήμα 9.4:** Επίδραση pH στην προσρόφηση B(III) σε MgO

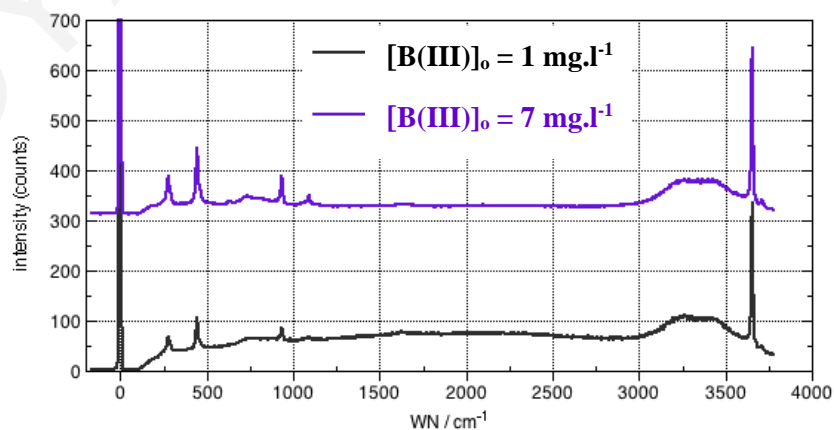
( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0$  M,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $m = 1$  g,  $[B(III)]_0 = 2.2$  mg.l<sup>-1</sup>,  $T = 22 \pm 3$  °C,  $t = 3$  days)



**Σχήμα 9.5:** Επίδραση pH στην προσρόφηση B(III) σε Fe(O)OH

( $I = 0.0, 0.1$  και  $1.0$  M,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $m = 1$  g,  $[B(III)]_0 = 0.55$  mg.l<sup>-1</sup>,  $T = 22 \pm 3$  °C,  $t = 3$  days)

**Σημείωση:** Τα πρωτογενή δεδομένα των γραφημάτων που παρουσιάζονται στα Σχήματα 9.3, 9.4 και 9.5, παρατίθενται στους Πίνακες 9.6, 9.7 και 9.8, αντίστοιχα.



**Σχήμα 9.6:** Φάσμα Raman της προσρόφησης B(III) στη MgO, για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις βορίου ( $[B(III)]_0 = 1$  και  $7$  mg.l<sup>-1</sup>), στην περιοχή συχνοτήτων 0 - 4000 cm<sup>-1</sup>

( $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>, pH 10,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $m = 1$  g,  $T = 22 \pm 3$  °C,  $t = 3$  days)

## 9.4.2.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης B(III)

**Πίνακας 9.9:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στα στερεά  $Al_2O_3$ , MgO και  $Fe(O)OH$ , συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης βορίου, σε  $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$  και pH 8, 10 και 8, αντίστοιχα

[B(III)] (mol/l)	$\Delta A$	$q_e$ (mol/kg)	$C_e$ (mol/l)	$1/q_e$	$1/C_e$
<b><math>Al_2O_3</math></b>					
9.25E-06	9.000E-03	0.0006	2.76E-06	1541.7	3.62E+05
2.78E-05	1.900E-02	0.0022	5.84E-06	456.3	1.71E+05
4.63E-05	2.500E-02	0.0038	7.68E-06	259.2	1.30E+05
6.48E-05	4.500E-02	0.0051	1.38E-05	196.3	7.24E+04
8.33E-05	5.150E-02	0.0067	1.58E-05	148.3	6.32E+04
9.25E-05	5.950E-02	0.0074	1.83E-05	134.7	5.47E+04
1.85E-04	1.260E-01	0.0146	3.87E-05	68.34	2.58E+04
2.78E-04	1.690E-01	0.0226	5.19E-05	44.32	1.93E+04
3.70E-04	2.385E-01	0.0297	7.33E-05	33.69	1.37E+04
4.63E-04	3.600E-01	0.0351	1.11E-04	28.41	9.04E+03
5.55E-04	5.040E-01	0.0400	1.55E-04	24.98	6.46E+03
6.48E-04	7.880E-01	0.0405	2.42E-04	24.66	4.13E+03
<b>MgO</b>					
9.25E-06	1.000E-02	0.0006	3.07E-06	1618.3	3.26E+05
2.78E-05	1.600E-02	0.0023	4.91E-06	437.9	2.03E+05
4.63E-05	1.000E-02	0.0043	3.07E-06	231.6	3.26E+05
6.48E-05	2.850E-02	0.0056	8.75E-06	178.6	1.14E+05
8.33E-05	2.700E-02	0.0075	8.29E-06	133.4	1.21E+05
9.25E-05	4.700E-02	0.0078	1.44E-05	128.1	6.93E+04
1.85E-04	5.450E-02	0.0168	1.67E-05	59.42	5.97E+04
2.78E-04	8.000E-02	0.0253	2.46E-05	39.53	4.07E+04
3.70E-04	1.155E-01	0.0334	3.55E-05	29.89	2.82E+04
4.63E-04	1.870E-01	0.0405	5.74E-05	24.68	1.74E+04
5.55E-04	3.170E-01	0.0458	9.74E-05	21.85	1.03E+04
6.48E-04	5.535E-01	0.0477	1.70E-04	20.94	5.88E+03
<b>Fe(O)OH</b>					
9.25E-06	5.500E-03	0.0007	2.25E-06	1428.6	4.44E+05
2.78E-05	5.500E-03	0.0025	2.25E-06	392.1	4.44E+05
4.63E-05	1.100E-02	0.0042	4.50E-06	239.5	2.22E+05
6.48E-05	2.500E-02	0.0054	1.02E-05	183.4	9.77E+04
8.33E-05	3.350E-02	0.0069	1.37E-05	143.8	7.29E+04
9.25E-05	3.500E-02	0.0078	1.43E-05	127.9	6.98E+04
1.85E-04	1.140E-01	0.0138	4.67E-05	72.27	2.14E+04
2.78E-04	1.880E-01	0.0200	7.69E-05	49.85	1.30E+04
3.70E-04	2.555E-01	0.0265	1.05E-04	37.67	9.56E+03
4.63E-04	4.015E-01	0.0298	1.64E-04	33.53	6.09E+03
5.55E-04	5.950E-01	0.0311	2.44E-04	32.10	4.11E+03
6.48E-04	8.100E-01	0.0316	3.31E-04	31.64	3.02E+03

**Σημείωση:** Το  $q_e$  ορίζεται ως η συγκέντρωση των προσροφημένων ειδών βορίου εκφρασμένη σε mol/g και το [B(III)] είναι η αρχική συγκέντρωση βορίου στο σύστημα προσρόφησης ή αλλιώς  $Q_e$ .

**Τρόπος υπολογισμού q:**

$$q(\text{mol/g}) = V \cdot \frac{(Q_e - C_e)}{m} \quad (\text{Εξίσωση 9.1})$$

## 9.4.2.3 Επίδραση μάζας προσροφητή

**Πίνακας 9.10:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στα μεταλλοξείδια  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  και  $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ , συναρτήσει της μάζας του στερεού, σε  $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$  και pH 8, 10 και 8, αντίστοιχα

m (g)	active sites (moles)	log[active sites] (moles)	$\Delta A$	$[\text{B}(\text{III})]_{\text{ads}}$ (moles)	log $[\text{B}(\text{III})]_{\text{ads}}$ (moles)
<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>					
2.5	1.00E-04	-4.000	0.133	1.628E-05	-4.788
2.2	8.80E-05	-4.055	0.137	1.616E-05	-4.792
2.0	8.00E-05	-4.097	0.139	1.610E-05	-4.793
1.8	7.20E-05	-4.143	0.136	1.619E-05	-4.791
1.6	6.40E-05	-4.194	0.145	1.590E-05	-4.799
1.4	5.60E-05	-4.252	0.144	1.594E-05	-4.798
1.2	4.80E-05	-4.319	0.142	1.601E-05	-4.796
1.0	4.00E-05	-4.398	0.141	1.604E-05	-4.795
0.9	3.60E-05	-4.444	0.161	1.542E-05	-4.812
0.7	2.80E-05	-4.553	0.280	1.177E-05	-4.929
0.5	2.00E-05	-4.699	0.432	7.083E-06	-5.150
0.3	1.20E-05	-4.921	0.498	5.072E-06	-5.295
<b>MgO</b>					
2.0	1.00E-04	-4.000	0.059	1.855E-05	-4.732
1.8	9.00E-05	-4.046	0.060	1.852E-05	-4.732
1.6	8.00E-05	-4.097	0.061	1.849E-05	-4.733
1.4	7.00E-05	-4.155	0.064	1.840E-05	-4.735
1.2	6.00E-05	-4.222	0.069	1.822E-05	-4.739
1.0	5.00E-05	-4.301	0.077	1.799E-05	-4.745
0.9	4.50E-05	-4.347	0.094	1.746E-05	-4.758
0.7	3.50E-05	-4.456	0.144	1.594E-05	-4.797
0.5	2.50E-05	-4.602	0.229	1.332E-05	-4.875
0.3	1.50E-05	-4.824	0.329	1.026E-05	-4.989
<b>Fe(O)OH</b>					
2.0	9.00E-06	-5.046	0.105	1.467E-06	-5.833
1.8	1.50E-05	-4.824	0.088	2.040E-06	-5.690
1.6	2.10E-05	-4.678	0.077	2.421E-06	-5.616
1.4	2.70E-05	-4.569	0.062	2.958E-06	-5.529
1.2	3.00E-05	-4.523	0.050	3.373E-06	-5.472
1.0	3.60E-05	-4.444	0.048	3.425E-06	-5.465
0.9	4.20E-05	-4.377	0.049	3.408E-06	-5.467
0.7	4.80E-05	-4.319	0.046	3.495E-06	-5.456
0.5	5.40E-05	-4.267	0.046	3.512E-06	-5.454
0.3	6.60E-05	-4.222	0.046	3.512E-06	-5.454
0.1	6.60E-05	-4.180	0.045	3.547E-06	-5.450
0.05	7.50E-05	-4.125	0.044	3.581E-06	-5.446

## 9.4.2.4 Επίδραση θερμοκρασίας

**Πίνακας 9.11:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στο μεταλλοξείδιο  $Al_2O_3$  συναρτήσει της θερμοκρασίας σε pH 8 και 3 I

T (°C)	1/T (K)	$\Delta A$	$K_d$ (l/g)	$\ln K_d$
<b>I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0.00335	0.139	3.777	1.329
30	0.00330	0.161	3.251	1.179
40	0.00319	0.203	2.457	0.899
50	0.00309	0.236	1.908	0.646
60	0.00300	0.276	1.554	0.441
70	0.00291	0.304	1.298	0.261
<b>I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0.00335	0.145	3.597	1.280
30	0.00330	0.179	2.995	1.097
40	0.00319	0.212	2.298	0.832
50	0.00309	0.255	1.775	0.574
60	0.00300	0.282	1.443	0.367
70	0.00291	0.314	1.220	0.199
<b>I = 1.0 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0.00335	0.173	3.277	1.187
30	0.00330	0.192	2.910	1.068
40	0.00319	0.229	2.192	0.785
50	0.00309	0.271	1.713	0.538
60	0.00300	0.304	1.368	0.313
70	0.00291	0.328	1.126	0.119

**Πίνακας 9.12:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στο μεταλλοξείδιο  $MgO$  συναρτήσει της θερμοκρασίας σε pH 10 και 3 I

T (°C)	1/T (K)	$\Delta A$	$K_d$ (l/g)	$\ln K_d$
<b>I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0.00335	0.029	22.31	3.105
30	0.00330	0.022	29.19	3.374
40	0.00319	0.014	46.43	3.838
50	0.00309	0.009	72.82	4.288
60	0.00300	0.006	109.72	4.698
70	0.00291	0.005	146.64	4.988
<b>I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0.00335	0.076	7.737	2.046
30	0.00330	0.057	10.65	2.366
40	0.00319	0.039	16.04	2.775
50	0.00309	0.025	25.05	3.221
60	0.00300	0.014	44.79	3.802
70	0.00291	0.008	82.02	4.407
<b>I = 1.0 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0.00335	0.209	2.177	0.778
30	0.00330	0.189	3.203	1.164
40	0.00319	0.142	6.221	1.828
50	0.00309	0.105	7.463	2.010
60	0.00300	0.069	8.628	2.155
70	0.00291	0.328	10.55	2.356

**Πίνακας 9.13:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στο μεταλλοξείδιο Fe(O)OH συναρτήσει της θερμοκρασίας σε pH 8 και 3 I

T (°C)	1/T (K)	$\Delta A$	$K_d$ (l/g)	$\ln K_d$
<b>I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0.00335	0.044	2.341	0.8505
30	0.00330	0.045	2.266	0.8183
40	0.00319	0.048	2.095	0.7394
50	0.00309	0.051	1.882	0.6325
60	0.00300	0.054	1.748	0.5583
70	0.00291	0.055	1.673	0.5144
<b>I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0.00335	0.044	2.341	0.8505
30	0.00330	0.046	2.196	0.7865
40	0.00319	0.048	2.095	0.7394
50	0.00309	0.051	1.911	0.6476
60	0.00300	0.054	1.748	0.5583
70	0.00291	0.056	1.648	0.4999
<b>I = 1.0 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0.00335	0.044	2.341	0.8505
30	0.00330	0.046	2.231	0.8023
40	0.00319	0.049	2.031	0.7085
50	0.00309	0.052	1.854	0.6175
60	0.00300	0.054	1.722	0.5436
70	0.00291	0.056	1.625	0.4855

## 9.4.3 Αξιολόγηση δεδομένων πειραμάτων προσρόφησης B(III) στο πέτρωμα δουνίτη

## 9.4.3.1 Επίδραση pH και ιοντικής ισχύος

**Πίνακας 9.14:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) σε δουνίτη συναρτήσει του pH σε 3 I και  $[B(III)]_0 = 0.55 \text{ mg.l}^{-1}$

pH	$\Delta A$	% σχετική προσρόφηση	$\log K_d$ (l/g)
<b>I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub></b>			
4.3	0.118	19.39	-1.619
5.1	0.111	24.49	-1.489
6.0	0.094	35.71	-1.255
6.5	0.086	41.50	-1.149
7.4	0.078	46.60	-1.059
8.1	0.075	48.98	-1.018
8.6	0.076	48.30	-1.029
9.3	0.090	38.78	-1.198
10.0	0.123	16.33	-1.710
11.0	0.131	10.54	-1.929
12.0	0.135	8.16	-2.051
<b>I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub></b>			
4.4	0.123	15.99	-1.721
5.0	0.120	18.37	-1.648
5.7	0.110	24.83	-1.481
6.3	0.099	32.31	-1.321
7.1	0.084	42.52	-1.131
7.8	0.079	46.26	-1.065
8.3	0.077	47.28	-1.047
9.2	0.088	40.14	-1.174
9.6	0.121	17.69	-1.668
10.8	0.131	10.54	-1.929
11.7	0.136	7.14	-2.114
<b>I = 1.0 M NaClO<sub>4</sub></b>			
4.4	0.126	13.95	-1.790
5.2	0.124	15.65	-1.731
6.3	0.111	24.15	-1.497
6.6	0.102	30.27	-1.362
7.1	0.091	37.75	-1.217
7.5	0.083	43.20	-1.119
8.2	0.081	45.24	-1.083
9.1	0.085	42.18	-1.137
10.2	0.115	21.77	-1.556
11.1	0.126	13.95	-1.790
12.0	0.129	12.24	-1.855

**Πίνακας 9.15:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Β(III) σε δουνίτη συναρτήσει του pH σε 3 I και  $[B(III)]_0 = 2.2 \text{ mg.l}^{-1}$

pH	ΔΑ	% σχετική προσρόφηση	logK <sub>d</sub> (l/g)
<b>I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub></b>			
4.5	0.521	11.48	-1.887
5.3	0.506	14.03	-1.787
6.4	0.476	19.05	-1.628
7.0	0.432	26.53	-1.442
7.5	0.420	28.57	-1.398
8.0	0.422	28.32	-1.403
8.2	0.422	28.32	-1.403
9.3	0.465	21.00	-1.575
10.1	0.539	8.420	-2.037
11.0	0.550	6.550	-2.154
12.0	0.562	4.420	-2.335
<b>I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub></b>			
4.5	0.521	11.39	-1.891
5.3	0.515	12.50	-1.845
6.4	0.486	17.34	-1.678
7.0	0.447	23.98	-1.501
7.5	0.430	26.96	-1.433
8.0	0.427	27.38	-1.424
8.2	0.429	27.13	-1.429
9.3	0.457	22.36	-1.540
10.1	0.509	13.43	-1.809
11.0	0.546	7.230	-2.108
12.0	0.563	4.340	-2.344
<b>I = 1.0 M NaClO<sub>4</sub></b>			
4.5	0.535	9.100	-1.999
5.3	0.529	10.03	-1.953
6.4	0.498	15.39	-1.740
7.0	0.457	22.28	-1.543
7.5	0.435	26.10	-1.452
8.0	0.431	26.70	-1.439
8.2	0.432	26.61	-1.440
9.3	0.448	23.89	-1.503
10.1	0.489	16.92	-1.691
11.0	0.527	10.46	-1.932
12.0	0.557	5.360	-2.247



### 9.4.3.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης B(III)

**Πίνακας 9.16:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στο δουνίτη συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης βορίου, σε  $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$  και  $\text{pH } 8$

[B(III)] (mol/l)	$\Delta A$	$q_e$ (mol/kg)	$C_e$ (mol/l)	$\log q_e$	$\log C_e$
2.78E-04	0.673	0.0071	2.07E-04	-2.151	-3.684
1.85E-04	0.439	0.0050	1.35E-04	-2.301	-3.870
9.25E-05	0.190	0.0034	5.85E-05	-2.469	-4.233
8.33E-05	0.167	0.0032	5.14E-05	-2.497	-4.289
6.48E-05	0.131	0.0024	4.02E-05	-2.610	-4.395
4.63E-05	0.080	0.0022	2.46E-05	-2.664	-4.610
2.78E-05	0.045	0.0014	1.38E-05	-2.856	-4.859
9.25E-06	0.012	0.0005	3.69E-06	-3.255	-5.433

### 9.4.3.3 Επίδραση μάζας προσροφητή

**Πίνακας 9.17:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στα δουνίτη συναρτήσει της μάζας του στερεού, σε  $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ ,  $\text{pH } 8$  και  $[\text{B(III)}]_0 = 0.55 \text{ mg.l}^{-1}$

m (g)	active sites	$\log[\text{active sites}]$	$\Delta A$	$[\text{B(III)}]_{\text{ads}}$	$\log[\text{B(III)}]_{\text{ads}}$
	(moles)	(moles)		(moles)	(moles)
2.5	2.5E-05	-4.602	0.075	2.479E-06	-5.606
2.2	2.2E-05	-4.658	0.076	2.425E-06	-5.615
2.0	2.0E-05	-4.699	0.088	2.385E-06	-5.622
1.8	1.8E-05	-4.745	0.085	2.477E-06	-5.606
1.6	1.6E-05	-4.796	0.085	2.477E-06	-5.606
1.4	1.4E-05	-4.854	0.087	2.431E-06	-5.614
1.2	1.2E-05	-4.921	0.086	2.462E-06	-5.609
1.0	1.0E-05	-5.000	0.088	2.400E-06	-5.620
0.9	9.0E-06	-5.046	0.099	2.063E-06	-5.686
0.7	7.0E-06	-5.155	0.108	1.771E-06	-5.752
0.5	5.0E-06	-5.301	0.128	1.172E-06	-5.931

**Πίνακας 9.18:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στο δουνίτη συναρτήσει της μάζας του στερεού, σε  $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ ,  $\text{pH } 8$  και  $[\text{B(III)}]_0 = 2.2 \text{ mg.l}^{-1}$

m (g)	active sites	$\log[\text{active sites}]$	$\Delta A$	$[\text{B(III)}]_{\text{ads}}$	$\log[\text{B(III)}]_{\text{ads}}$
	(moles)	(moles)		(moles)	(moles)
2.5	2.5E-05	-4.602	0.417	5.750E-06	-5.240
2.2	2.2E-05	-4.658	0.421	5.602E-06	-5.252
2.0	2.0E-05	-4.699	0.475	5.763E-06	-5.239
1.8	1.8E-05	-4.745	0.477	5.717E-06	-5.243
1.6	1.6E-05	-4.796	0.475	5.778E-06	-5.238
1.4	1.4E-05	-4.854	0.475	5.778E-06	-5.238
1.2	1.2E-05	-4.921	0.474	5.809E-06	-5.236
1.0	1.0E-05	-5.000	0.478	5.686E-06	-5.245
0.9	9.0E-06	-5.046	0.488	5.363E-06	-5.271
0.7	7.0E-06	-5.155	0.523	4.304E-06	-5.366
0.5	5.0E-06	-5.301	0.553	3.367E-06	-5.473

### 9.4.3.4 Επίδραση θερμοκρασίας

**Πίνακας 9.19:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στο δουνίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε pH 8 και 3 I

T (°C)	1/T (K)	$\Delta A$	$K_d$ (l/g)	$\ln K_d$
<b>I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0.00335	0.719	0.115	-2.163
30	0.00330	0.343	0.113	-2.180
40	0.00319	0.353	0.111	-2.198
50	0.00309	0.177	0.107	-2.235
60	0.00300	0.199	0.105	-2.254
70	0.00291	0.181	0.101	-2.293
<b>I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0.00335	0.261	0.113	-2.180
30	0.00330	0.262	0.112	-2.189
40	0.00319	0.259	0.110	-2.207
50	0.00309	0.204	0.107	-2.235
60	0.00300	0.569	0.105	-2.254
70	0.00291	0.556	0.102	-2.283
<b>I = 1.0 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0.00335	0.260	0.111	-2.198
30	0.00330	0.344	0.109	-2.216
40	0.00319	0.325	0.106	-2.244
50	0.00309	0.383	0.105	-2.254
60	0.00300	0.304	0.102	-2.283
70	0.00291	0.325	0.100	-2.302

### 9.4.4 Σταθερές σχηματισμού επιφανειακών συμπλόκων B(III)

**Πίνακας 9.20:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στην Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για τον υπολογισμό της σταθεράς σχηματισμού των επιφανειακών συμπλόκων ( $\log \beta^*_{B(III)}$ ), σε pH 8 και I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>

[=S-OB(OH) <sub>2</sub> ] (mol.l <sup>-1</sup> )	[=S-OH] (mol.l <sup>-1</sup> )	[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>aq</sub> (mol.l <sup>-1</sup> )	$\log([=S-OB(OH)_2]/[=S-OH])$	$\log[B(OH)_3]_{aq}$
9.62E-05	3.82E-06	4.59E-04	1.401	-3.338
9.43E-05	5.72E-06	3.68E-04	1.217	-3.434
8.68E-05	1.32E-05	2.83E-04	0.820	-3.548
7.07E-05	2.93E-05	2.07E-04	0.382	-3.684
5.00E-05	5.00E-05	1.35E-04	0.000	-3.870
3.40E-05	6.60E-05	5.85E-05	-0.288	-4.233
3.18E-05	6.82E-05	5.14E-05	-0.331	-4.289
2.45E-05	7.55E-05	4.02E-05	-0.488	-4.395
2.17E-05	7.83E-05	2.46E-05	-0.558	-4.610
1.39E-05	8.61E-05	1.38E-05	-0.791	-4.859
5.57E-06	9.44E-05	3.69E-06	-1.230	-5.433

**Πίνακας 9.21:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στη MgO για τον υπολογισμό της σταθεράς σχηματισμού των επιφανειακών συμπλόκων ( $\log\beta^*_{B(III)}$ ), σε pH 10 και I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>

$[=S-OB(OH)_2]$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$[=S-OH]$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$[B(OH)_3]_{aq}$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$\log([=S-OB(OH)_2]/[=S-OH])$	$\log[B(OH)_3]_{aq}$
2.28E-05	4.77E-04	4.91E-06	-1.320	-5.309
5.60E-05	4.44E-04	8.75E-06	-0.899	-5.058
7.50E-05	4.25E-04	8.29E-06	-0.754	-5.081
7.81E-05	4.22E-04	1.44E-05	-0.733	-4.841
1.68E-04	3.32E-04	1.67E-05	-0.295	-4.776
2.53E-04	2.47E-04	2.46E-05	0.010	-4.610
3.35E-04	1.65E-04	3.55E-05	0.306	-4.450
4.05E-04	9.49E-05	5.74E-05	0.630	-4.241
4.58E-04	4.23E-05	9.74E-05	1.034	-4.012

**Πίνακας 9.22:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στο Fe(O)OH για τον υπολογισμό της σταθεράς σχηματισμού των επιφανειακών συμπλόκων ( $\log\beta^*_{B(III)}$ ), σε pH 8 και I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>

$[=S-OB(OH)_2]$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$[=S-OH]$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$[B(OH)_3]_{aq}$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$\log([=S-OB(OH)_2]/[=S-OH])$	$\log[B(OH)_3]_{aq}$
2.55E-05	2.74E-04	2.25E-06	-1.032	-5.648
4.18E-05	2.58E-04	4.50E-06	-0.790	-5.347
5.45E-05	2.45E-04	1.02E-05	-0.653	-4.990
6.95E-05	2.30E-04	1.37E-05	-0.520	-4.863
7.82E-05	2.22E-04	1.43E-05	-0.453	-4.844
1.38E-04	1.62E-04	4.67E-05	-0.068	-4.331
2.01E-04	9.94E-05	7.69E-05	0.306	-4.114

**Πίνακας 9.23:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης B(III) στο δουνίτη για τον υπολογισμό της σταθεράς σχηματισμού των επιφανειακών συμπλόκων ( $\log\beta^*_{B(III)}$ ), σε pH 8 και I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>

$[=S-OB(OH)_2]$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$[=S-OH]$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$[B(OH)_3]_{aq}$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$\log([=S-OB(OH)_2]/[=S-OH])$	$\log[B(OH)_3]_{aq}$
9.62E-05	3.82E-06	4.59E-04	1.401	-3.338
9.43E-05	5.72E-06	3.68E-04	1.217	-3.434
8.68E-05	1.32E-05	2.83E-04	0.820	-3.548
7.07E-05	2.93E-05	2.07E-04	0.382	-3.684
5.00E-05	5.00E-05	1.35E-04	0.000	-3.870
3.40E-05	6.60E-05	5.85E-05	-0.288	-4.233
3.18E-05	6.82E-05	5.14E-05	-0.331	-4.289
2.45E-05	7.55E-05	4.02E-05	-0.488	-4.395
2.17E-05	7.83E-05	2.46E-05	-0.558	-4.610
1.39E-05	8.61E-05	1.38E-05	-0.791	-4.859
5.57E-06	9.44E-05	3.69E-06	-1.230	-5.433

## 9.4.5 Χαρακτηρισμός προσροφημένων ειδών Β(III) σε αλουμίνα

**Πίνακας 9.24:** Σχετικές εντάσεις κορυφών Raman B(OH)<sub>3</sub> στη στερεά μορφή, B(OH)<sub>3</sub> σε υδατικό διάλυμα και B(OH)<sub>3</sub> προσροφημένου σε αλουμίνα

H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (s) (στερεό) Συμμετρία D <sub>3h</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (aq) (σε διάλυμα, pH 8)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (ads) (προσροφημένο σε Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 40 mmol/kg) Συμμετρία C <sub>2v</sub>	Τύπος Δόνησης
137 (4)			
213 (10)		245 (14)	
		297 (20)	
		320 (30)	
		386 (20)	
		437 (18)	
502 (22)	506 (11)	547 (55)	συμ. κάμψη B-O-H Al-O-B?
642 (1)		714 (14)	
737 (1)		816 (15)	
887 (100)	882 (34)	869 (17)	συμ. δόνηση τάσης B-O στο τριγωνικό BO <sub>3</sub>
		900 (18)	
		935 (18)	
1171 (4)			δόνηση τάσης B-O-H στο επίπεδο
1258 (1)			
1314 (1)			
1384 (3)			B-O-H
	1644 (10)		
	2144		
3172 (14)			
3250 (10)	3266 (94)		
		3365 (59)	
3429	3419 (100)	3422 (100)	δόνηση τάσης B-O-H
		3522 (37)	
		3547 (40)	
		3621 (23)	
		3660 (23)	

### 9.4.6 Αξιολόγηση δεδομένων πειραμάτων προσρόφησης Cr(VI) στα μεταλλοξείδια αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), μαγνήσια ( $\text{MgO}$ ) και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ )

#### 9.4.6.1 Επίδραση pH και ιοντικής ισχύος

Πίνακας 9.25: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Cr(VI) σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  συναρτήσει του pH σε 3 I

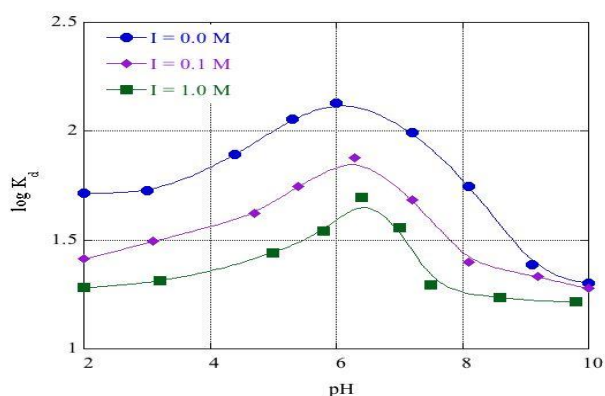
pH	$\Delta A$	% σχετική προσρόφηση	$\log K_a$ (l/g)
<b>I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub></b>			
2.0	0.043	96.29	1.716
3.0	0.042	96.38	1.726
4.4	0.029	97.50	1.892
5.3	0.020	98.28	2.057
6.0	0.017	98.54	2.129
7.2	0.023	98.02	1.995
8.1	0.040	96.55	1.748
9.1	0.088	92.42	1.387
10.0	0.105	90.95	1.303
<b>I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub></b>			
2.0	0.083	92.85	1.414
3.1	0.070	93.97	1.494
4.7	0.053	95.43	1.621
5.4	0.040	96.55	1.748
6.3	0.003	97.42	1.877
7.2	0.046	96.04	1.685
8.1	0.086	92.59	1.398
9.2	0.099	91.47	1.331
10.0	0.111	90.44	1.277
<b>I = 1.0 M NaClO<sub>4</sub></b>			
2.0	0.110	90.52	1.281
3.2	0.103	91.12	1.313
5.0	0.078	93.28	1.443
5.8	0.063	94.57	1.542
6.4	0.045	96.12	1.695
7.0	0.061	94.74	1.557
7.5	0.107	90.78	1.294
8.6	0.121	89.57	1.235
9.8	0.126	89.14	1.215

**Πίνακας 9.26:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Cr(VI) σε MgO συναρτήσει του pH σε 3 I

pH	ΔΑ	% σχετική προσρόφηση	logK <sub>d</sub> (l/g)
<b>I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub></b>			
8.1	0.108	90.69	1.290
8.7	0.105	90.95	1.303
9.1	0.097	91.64	1.341
9.5	0.089	92.33	1.382
10.1	0.084	92.76	1.409
10.5	0.086	92.59	1.398
11.0	0.094	91.90	1.356
11.5	0.103	91.12	1.285
12.0	0.109	90.61	1.285
<b>I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub></b>			
8.2	0.113	90.26	1.268
8.5	0.111	90.44	1.277
9.2	0.107	90.78	1.294
9.7	0.099	91.47	1.331
10.1	0.097	91.64	1.341
10.5	0.105	90.95	1.303
11.0	0.119	89.75	1.243
11.5	0.120	89.66	1.239
12.0	0.124	89.32	1.223
<b>I = 1.0 M NaClO<sub>4</sub></b>			
8.0	0.126	89.14	1.215
8.5	0.124	89.32	1.223
9.1	0.122	89.49	1.231
9.6	0.117	89.92	1.251
10.1	0.115	90.09	1.260
10.5	0.124	89.32	1.223
10.9	0.127	89.06	1.212
11.5	0.129	88.88	1.204
12.0	0.133	88.54	1.189

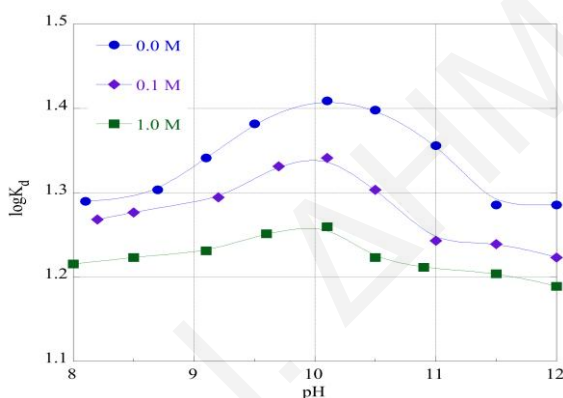
**Πίνακας 9.27:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Cr(VI) σε Fe(O)OH συναρτήσει του pH σε 3 I

pH	ΔΑ	% σχετική προσρόφηση	logK <sub>d</sub> (l/g)
<b>I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub></b>			
2.0	0.091	92.38	1.385
3.0	0.095	92.04	1.364
4.0	0.107	91.04	1.308
5.5	0.114	90.45	1.278
6.4	0.116	90.28	1.269
7.0	0.116	90.28	1.269
8.0	0.118	90.12	1.261
9.0	0.127	89.36	1.225
10.0	0.129	89.20	1.218
<b>I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub></b>			
2.0	0.096	91.96	1.359
3.1	0.099	91.71	1.345
4.1	0.113	90.54	1.282
5.6	0.118	90.12	1.261
6.5	0.121	89.87	1.249
7.0	0.122	89.78	1.245
7.5	0.123	89.70	1.241
8.7	0.129	89.20	1.218
10.0	0.131	89.03	1.210
<b>I = 1.0 M NaClO<sub>4</sub></b>			
2.0	0.106	91.12	1.312
3.1	0.111	90.70	1.290
4.1	0.122	89.78	1.245
5.5	0.127	89.36	1.225
6.1	0.128	89.28	1.222
7.0	0.129	89.20	1.218
7.7	0.134	88.78	1.199
8.9	0.139	88.36	1.181
10	0.140	88.27	1.178



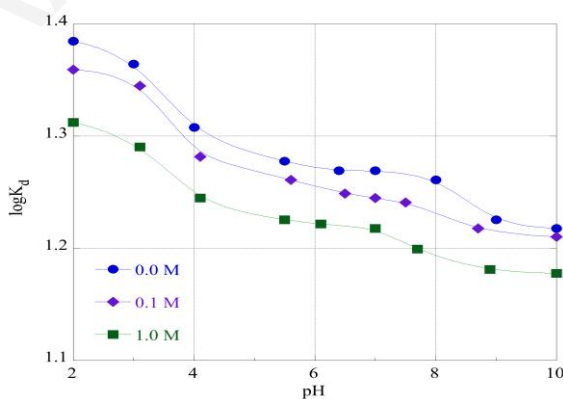
**Σχήμα 9.7:** Επίδραση pH στην προσρόφηση Cr(VI) σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(I = 0.0, 0.1 και 1.0 M, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, m = 0.05 g, [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 5.10<sup>-5</sup> M, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)



**Σχήμα 9.8:** Επίδραση pH στην προσρόφηση Cr(VI) σε MgO

(I = 0.0, 0.1 και 1.0 M, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, m = 0.05 g, [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 5.10<sup>-5</sup> M, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)



**Σχήμα 9.9:** Επίδραση pH στην προσρόφηση Cr(VI) σε Fe(O)OH

(I = 0.0, 0.1 και 1.0 M, V<sub>δ/τος</sub> = 100 ml, m = 0.05 g, [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 5.10<sup>-5</sup> M, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)

**Σημείωση:** Τα πρωτογενή δεδομένα των γραφημάτων που παρουσιάζονται στα Σχήματα 8.7, 8.8 και 8.9, παρατίθενται στους Πίνακες 8.24, 8.25 και 8.26, αντίστοιχα.



## 9.4.6.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI)

**Πίνακας 9.28:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Cr(VI) στα στερεά Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO και Fe(O)OH, συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης βορίου, σε I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub> και pH 8, 10 και 8, αντίστοιχα

[Cr(VI)] (mol/l)	ΔΑ	q <sub>e</sub> (mol/kg)	C <sub>e</sub> (mol/l)
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>			
7.00E-04	0.197	1.390	5.23E-06
5.00E-04	0.125	0.980	4.98E-06
2.00E-04	0.113	0.392	4.13E-06
1.00E-04	0.073	0.194	3.06E-06
7.00E-05	0.056	0.135	2.35E-06
5.00E-05	0.053	0.097	1.55E-06
2.00E-05	0.023	0.038	9.63E-07
1.00E-05	0.014	0.019	5.86E-07
7.00E-06	0.010	0.013	4.31E-07
5.00E-06	0.003	0.009	2.93E-07
<b>MgO</b>			
7.00E-04	0.141	1.392	3.98E-06
5.00E-04	0.095	0.988	5.90E-06
2.00E-04	0.067	0.394	2.81E-06
1.00E-04	0.056	0.195	2.35E-06
7.00E-05	0.027	0.138	1.13E-06
5.00E-05	0.014	0.099	5.86E-07
2.00E-05	0.007	0.039	2.93E-07
1.00E-05	0.005	0.020	2.09E-07
7.00E-06	0.004	0.014	1.68E-07
5.00E-06	0.003	0.010	1.26E-07
<b>Fe(O)OH</b>			
7.00E-04	0.072	1.394	3.02E-06
5.00E-04	0.063	0.995	2.64E-06
2.00E-04	0.054	0.395	2.26E-06
1.00E-04	0.041	0.197	1.72E-06
7.00E-05	0.035	0.137	1.47E-06
5.00E-05	0.022	0.098	9.21E-07
2.00E-05	0.008	0.039	3.35E-07
1.00E-05	0.006	0.020	2.09E-07
7.00E-06	0.005	0.013	2.51E-07
5.00E-06	0.004	0.009	5.86E-07

## 9.4.6.3 Επίδραση μάζας προσροφητή

**Πίνακας 9.29:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Cr(VI) στα μεταλλοξείδια  $Al_2O_3$ , MgO και  $Fe(O)OH$ , συναρτήσει της μάζας του στερεού, σε  $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$  και pH 8, 10 και 8, αντίστοιχα

m (g)	$\Delta A$	$[Cr(VI)]_{ads}$	% σχετική προσρόφηση
<b><math>Al_2O_3</math></b>			
0.001	0.131	4.45E-03	89.03
0.003	0.127	1.90E-03	89.36
0.005	0.122	8.98E-04	89.78
0.007	0.116	6.45E-04	90.28
0.009	0.118	5.01E-04	90.12
0.01	0.115	4.52E-04	90.37
0.03	0.096	1.53E-04	91.96
0.05	0.080	9.30E-05	93.30
0.07	0.071	6.70E-05	94.05
0.09	0.067	5.20E-05	94.39
0.10	0.066	4.70E-05	94.47
<b>MgO</b>			
0.001	0.131	4.45E-03	89.03
0.003	0.129	1.49E-03	89.20
0.005	0.126	8.94E-04	89.45
0.007	0.128	6.38E-04	89.28
0.009	0.130	4.95E-04	89.11
0.01	0.131	4.45E-04	89.03
0.03	0.125	1.49E-04	89.53
0.05	0.120	9.00E-05	89.95
0.07	0.119	6.40E-05	90.03
0.09	0.115	5.00E-05	90.37
0.10	0.108	4.50E-05	90.95
<b>Fe(O)OH</b>			
0.001	0.123	4.48E-03	89.70
0.003	0.119	1.50E-03	90.03
0.005	0.117	9.02E-04	90.20
0.007	0.118	6.44E-04	90.12
0.009	0.115	5.02E-04	90.37
0.01	0.112	4.53E-04	90.62
0.03	0.106	1.52E-04	91.12
0.05	0.103	9.10E-05	91.37
0.07	0.100	6.50E-05	91.62
0.09	0.095	5.10E-05	92.04
0.10	0.094	4.60E-05	92.13

## 9.4.6.4 Επίδραση θερμοκρασίας

Πίνακας 9.30: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Cr(VI) σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε τρεις I και pH 8

T (°C)	1/T (K)	ΔA	K <sub>d</sub> (l/g)	lnK <sub>d</sub>
<b>I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0.00335	0.042	54.90	4.005
30	0.00330	0.035	66.20	4.193
40	0.00319	0.026	89.80	4.497
50	0.00309	0.020	117.00	4.762
60	0.00300	0.015	157.00	5.056
70	0.00291	0.011	215.00	5.371
<b>I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0.00335	0.087	25.45	3.237
30	0.00330	0.071	31.63	3.454
40	0.00319	0.049	46.73	3.844
50	0.00309	0.035	66.23	4.193
60	0.00300	0.027	86.44	4.459
70	0.00291	0.020	117.40	4.765
<b>I = 1.0 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0.00335	0.125	17.10	2.839
30	0.00330	0.102	21.41	3.064
40	0.00319	0.076	29.42	3.382
50	0.00309	0.062	36.52	3.598
60	0.00300	0.051	44.82	3.803
70	0.00291	0.040	57.70	4.055

Πίνακας 9.31: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Cr(VI) σε MgO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε τρεις I και pH 10

T (°C)	1/T (K)	ΔA	K <sub>d</sub> (l/g)	lnK <sub>d</sub>
<b>I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0.00335	0.112	19.3	2.960
30	0.00330	0.106	20.5	3.020
40	0.00319	0.096	22.9	3.131
50	0.00309	0.088	25.1	3.223
60	0.00300	0.080	27.9	3.329
70	0.00291	0.072	31.2	3.440
<b>I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0.00335	0.122	1.24	0.215
30	0.00330	0.119	1.26	0.231
40	0.00319	0.115	1.27	0.239
50	0.00309	0.112	1.29	0.255
60	0.00300	0.108	1.30	0.262
70	0.00291	0.102	1.33	0.285
<b>I = 1.0 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0.00335	0.131	1.21	0.191
30	0.00330	0.129	1.22	0.199
40	0.00319	0.125	1.23	0.207
50	0.00309	0.122	1.24	0.215
60	0.00300	0.119	1.26	0.231
70	0.00291	0.114	1.28	0.247

**Πίνακας 9.32:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Cr(VI) σε Fe(O)OH ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε τρεις I και pH 8

T (°C)	1/T (K)	ΔA	K <sub>d</sub> (l/g)	lnK <sub>d</sub>
<b>I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0.00335	0.127	16.80	2.821
30	0.00330	0.125	17.10	2.839
40	0.00319	0.120	17.90	2.885
50	0.00309	0.116	18.60	2.923
60	0.00300	0.111	19.50	2.970
70	0.00291	0.107	20.30	3.011
<b>I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0.00335	0.130	16.37	2.795
30	0.00330	0.128	16.66	2.813
40	0.00319	0.124	17.26	2.848
50	0.00309	0.120	17.90	2.885
60	0.00300	0.116	18.59	2.923
70	0.00291	0.112	19.32	2.961
<b>I = 1.0 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0.00335	0.140	15.06	2.712
30	0.00330	0.137	15.43	2.736
40	0.00319	0.130	16.37	2.795
50	0.00309	0.125	17.10	2.839
60	0.00300	0.120	17.90	2.885
70	0.00291	0.116	18.59	2.923

#### 9.4.7 Ανταγωνισμός B(III)-Cr(VI) στην επιφάνεια των μεταλλοξειδίων αλουμίνα, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου

**Πίνακας 9.33:** Πρωτογενή δεδομένα μετρήσεων ICP-MS του ανταγωνισμού B(III)-Cr(VI) για τις θέσεις δέσμευσης της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub>, pH 8, m = 1 g, [B(III)]<sub>0</sub> = 2.2 mg.l<sup>-1</sup>, [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 220 mg.l<sup>-1</sup>, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)

V <sub>[Cr(VI)]</sub> (ml)	[B(III)] (mg/l)	[Cr(VI)] (mg/l)
0	1.684	< 0.00036
1	1.432	1.891
2	1.630	10.27
3	1.454	17.93
4	1.275	28.54
6	1.343	43.11
8	1.382	61.55
10	1.254	67.12
11	1.353	109.50

**Πίνακας 9.34** Πρωτογενή δεδομένα μετρήσεων ICP-MS του ανταγωνισμού B(III)-Cr(VI) για τις θέσεις δέσμευσης της MgO (I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub>, pH 10, m = 1 g, [B(III)]<sub>0</sub> = 2.2 mg.l<sup>-1</sup>, [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 220 mg.l<sup>-1</sup>, T = 22 ± 3°C, t = 3 days)

V <sub>[Cr(VI)]</sub> (ml)	[B(III)] (mg/l)	[Cr(VI)] (mg/l)
0	2.362	< 0.00120
1	1.844	7.437
2	2.240	21.28
3	1.974	30.02
4	1.559	30.89
6	1.584	66.58
8	1.925	77.68
10	1.993	74.19
11	2.085	103.0

**Πίνακας 9.35:** Πρωτογενή δεδομένα μετρήσεων ICP-MS του ανταγωνισμού B(III)-Cr(VI) για τις θέσεις δέσμευσης του Fe(O)OH (I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub>, pH 8, m = 1 g, [B(III)]<sub>0</sub> = 0.55 mg.l<sup>-1</sup>, [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 55 mg.l<sup>-1</sup>, T = 22 ± 3 °C, t = 3 days)

V <sub>[Cr(VI)]</sub> (ml)	[B(III)] (mg/l)	[Cr(VI)] (mg/l)
0	1.412	< 0.00024
1	1.169	1.651
2	1.354	9.982
3	1.193	15.73
4	1.361	26.59
6	1.391	41.21
8	1.375	58.34
10	1.186	65.81
11	1.265	105.0

#### Σημειώσεις:

- ☛ Τα υπό μελέτη δείγματα εξετάστηκαν με ICP-MS, έπειτα από αραιώση, με χρήση της μεθόδου EPA6020a.
- ☛ Η μέτρηση βορίου έγινε με αραιώση των δειγμάτων 1:100 και των χρωμικών με αραιώσεις 1:100 και/ή 1:200, 1:500, 1:1000.
- ☛ Οι καμπύλες βαθμονόμησης για το βόριο κυμαίνονταν από 0-2000 ppb και για τα χρωμικά από 0-200 ppb.

#### 9.4.8 Ανταγωνισμός Cr(VI)-B(III) στην επιφάνεια των μεταλλοξειδίων αλουμίνια, μαγνήσια και (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου

**Πίνακας 9.36:** Πρωτογενή δεδομένα ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης της  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (I = 0.0 M, 0.1 M και 1 M  $\text{NaClO}_4$ , pH 8, m = 1 g,  $[\text{Cr(VI)}]_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  M,  $[\text{B(III)}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  M, T =  $22 \pm 3^\circ\text{C}$ , t = 3 days)

$V_{[\text{B(III)}}]$ (ml)	$[\text{Cr(VI)}]_{\text{aq}}$ (mol/l)	$[\text{B(III)}]_{\text{aq}}$ (mol/l)
<b>I = 0.0 M <math>\text{NaClO}_4</math></b>		
1	2.86E-06	1.11E-04
2	3.17E-06	1.49E-04
3	3.37E-06	1.85E-04
4	3.79E-06	2.31E-04
6	4.35E-06	3.14E-04
8	4.61E-06	3.67E-04
10	4.89E-06	4.43E-04
<b>I = 0.1 M <math>\text{NaClO}_4</math></b>		
1	3.34E-06	1.26E-04
2	3.54E-06	1.68E-04
3	3.91E-06	1.97E-04
4	4.20E-06	2.46E-04
6	4.66E-06	3.03E-04
8	4.98E-06	3.74E-04
<b>I = 1.0 M <math>\text{NaClO}_4</math></b>		
1	3.54E-06	1.84E-04
2	3.95E-06	2.27E-04
3	4.32E-06	2.90E-04
4	4.58E-06	3.37E-04
6	5.01E-06	4.03E-04

**Πίνακας 9.37:** Πρωτογενή δεδομένα ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης της MgO (I = 0.0 M, 0.1 M και 1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 10, m = 1 g, [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 5.10<sup>-5</sup> M, [B(III)]<sub>0</sub> = 5.10<sup>-3</sup> M, T = 22 ± 3°C, t = 3 days)

V <sub>[B(III)]</sub> (ml)	[Cr(VI)] <sub>aq</sub> (mol/l)	[B(III)] <sub>aq</sub> (mol/l)
<b>I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub></b>		
1	2.21E-06	1.27E-04
2	2.52E-06	1.62E-04
3	3.00E-06	2.25E-04
4	3.50E-06	3.09E-04
6	3.86E-06	3.38E-04
8	4.21E-06	4.09E-04
10	4.56E-06	4.68E-04
11	4.69E-06	4.84E-04
<b>I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub></b>		
1	2.53E-06	1.36E-04
2	3.01E-06	1.91E-04
3	3.50E-06	2.52E-04
4	3.95E-06	3.16E-04
6	4.35E-06	3.63E-04
8	4.79E-06	4.37E-04
10	5.12E-06	5.08E-04
11	5.35E-06	5.72E-04
<b>I = 1.0 M NaClO<sub>4</sub></b>		
1	2.94E-06	1.51E-04
2	3.54E-06	2.20E-04
3	3.91E-06	2.78E-04
4	4.29E-06	3.57E-04
6	4.84E-06	4.09E-04
8	5.20E-06	4.63E-04
10	5.49E-06	5.21E-04
11	5.67E-06	5.85E-04

**Πίνακας 9.38:** Πρωτογενή δεδομένα ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης του Fe(O)OH (I = 0.0 M, 0.1 M και 1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 8, m = 1 g, [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 5.10<sup>-5</sup> M, [B(III)]<sub>0</sub> = 5.10<sup>-3</sup> M, T = 22 ± 3°C, t = 3 days)

V <sub>[B(III)]</sub> (ml)	[Cr(VI)] <sub>aq</sub> (mol/l)	[B(III)] <sub>aq</sub> (mol/l)
<b>I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub></b>		
1	2.53E-06	6.84E-05
2	2.73E-06	8.45E-05
3	3.21E-06	1.33E-04
4	3.66E-06	1.91E-04
6	4.21E-06	2.65E-04
8	4.57E-06	3.50E-04
10	4.98E-06	4.35E-04
11	5.21E-06	5.28E-04
<b>I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub></b>		
2	3.21E-06	1.45E-04
3	3.50E-06	1.60E-04
4	3.66E-06	2.19E-04
6	4.30E-06	2.90E-04
8	4.75E-06	3.98E-04
10	5.12E-06	4.46E-04
11	5.39E-06	5.75E-04
<b>I = 1.0 M NaClO<sub>4</sub></b>		
1	3.14E-06	1.19E-04
2	3.46E-06	1.59E-04
3	3.78E-06	2.10E-04
4	4.12E-06	2.77E-04
6	4.61E-06	3.31E-04
8	4.88E-06	3.94E-04
10	5.30E-06	4.66E-04
11	5.58E-06	5.77E-04



**Πίνακας 9.39:** Πρωτογενή δεδομένα διαγράμματος συσχέτισης  $\log([\text{Cr(VI)}_{\text{aq}}]/[\text{Cr(VI)}_{\text{ads}}])$  με  $\log([\text{B(III)}_{\text{ads}}]/[\text{B(III)}_{\text{aq}}])$  του ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης της  $\text{Al}_2\text{O}_3$

$[\text{Cr(VI)}]_{\text{aq}}$ (mol/l)	$[=\text{S-Cr(VI)}]$ (mol/l)	$\log([\text{Cr(VI)}]_{\text{aq}}/$ $[=\text{S-Cr(VI)}])$	$[\text{B(III)}]_{\text{aq}}$ (mol/l)	$[=\text{S-B(III)}]$ (mol/l)	$\log([=\text{S-B(III)}]/$ $[\text{B(III)}]_{\text{aq}})$
<b>I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub></b>					
2.86E-06	1.93E-06	0.170	1.11E-04	1.38E-06	-1.904
3.17E-06	1.67E-06	0.279	1.49E-04	1.68E-06	-1.948
3.37E-06	1.52E-06	0.346	1.85E-04	1.84E-06	-2.002
3.79E-06	1.17E-06	0.512	2.31E-04	2.22E-06	-2.018
4.35E-06	0.93E-06	0.669	3.14E-04	2.51E-06	-2.097
4.61E-06	0.77E-06	0.778	3.67E-04	2.68E-06	-2.136
4.89E-06	0.60E-06	0.911	4.43E-04	2.85E-06	-2.192
5.16E-06	0.37E-06	1.142	1.11E-04	3.06E-06	-2.226
<b>I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub></b>					
3.34E-06	1.69E-06	0.296	1.26E-04	1.59E-06	-1.898
3.54E-06	1.55E-06	0.360	1.68E-04	1.76E-06	-1.979
3.91E-06	1.23E-06	0.501	1.97E-04	2.09E-06	-1.973
4.20E-06	1.00E-06	0.624	2.46E-04	2.35E-06	-2.021
4.66E-06	0.89E-06	0.720	3.03E-04	2.51E-06	-2.081
4.98E-06	0.68E-06	0.865	3.74E-04	2.72E-06	-2.138
5.39E-06	0.37E-06	1.165	5.07E-04	3.02E-06	-2.226
<b>I = 1.0 M NaClO<sub>4</sub></b>					
3.95E-06	1.42E-06	0.443	2.27E-04	1.88E-06	-2.081
4.32E-06	1.11E-06	0.590	2.90E-04	2.22E-06	-2.116
4.58E-06	0.92E-06	0.699	3.37E-04	2.43E-06	-2.142
5.01E-06	0.84E-06	0.774	4.03E-04	2.55E-06	-2.198
5.34E-06	0.63E-06	0.926	4.88E-04	2.76E-06	-2.247
5.58E-06	0.51E-06	1.041	5.75E-04	2.89E-6	-2.299

**Πίνακας 9.40:** Πρωτογενή δεδομένα διαγράμματος συσχέτισης  $\log([\text{Cr(VI)}_{\text{aq}}]/[\text{Cr(VI)}_{\text{ads}}])$  με  $\log([\text{B(III)}_{\text{ads}}]/[\text{B(III)}_{\text{aq}}])$  του ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμευσης της MgO

$[\text{Cr(VI)}]_{\text{aq}}$ (mol/l)	$[\text{=S-Cr(VI)}]$ (mol/l)	$\log([\text{Cr(VI)}]_{\text{aq}}/[\text{=S-Cr(VI)}])$	$[\text{B(III)}]_{\text{aq}}$ (mol/l)	$[\text{=S-B(III)}]$ (mol/l)	$\log([\text{=S-B(III)}]/[\text{B(III)}]_{\text{aq}})$
<b>I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub></b>					
2.52E-06	2.32E-06	0.037	1.62E-04	1.51E-06	-2.031
3.00E-06	1.89E-06	0.201	2.25E-04	1.97E-06	-2.058
3.50E-06	1.46E-06	0.380	3.09E-04	2.43E-06	-2.105
3.86E-06	1.42E-06	0.434	3.38E-04	2.55E-06	-2.121
4.21E-06	1.18E-06	0.554	4.09E-04	2.81E-06	-2.164
4.56E-06	0.92E-06	0.695	4.68E-04	3.06E-06	-2.185
4.69E-06	0.84E-06	0.749	4.84E-04	3.14E-06	-2.188
<b>I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub></b>					
2.53E-06	2.49E-06	0.007	1.91E-04	1.93E-06	-1.967
3.01E-06	2.07E-06	0.162	2.51E-04	2.39E-06	-1.996
3.50E-06	1.64E-06	0.327	3.15E-04	2.81E-06	-2.023
3.95E-06	1.25E-06	0.501	3.62E-04	2.93E-06	-2.051
4.35E-06	1.20E-06	0.560	4.36E-04	3.27E-06	-2.092
4.79E-06	0.86E-06	0.747	5.08E-04	3.48E-06	-2.126
5.12E-06	0.65E-06	0.899	5.71E-04	3.64E-06	-2.165
<b>I = 1.0 M NaClO<sub>4</sub></b>					
3.54E-06	1.77E-06	0.301	1.84E-04	1.51E-06	-2.087
3.95E-06	1.42E-06	0.443	2.27E-04	1.88E-06	-2.081
4.32E-06	1.11E-06	0.590	2.90E-04	2.22E-06	-2.116
4.58E-06	0.92E-06	0.699	3.37E-04	2.43E-06	-2.142
5.01E-06	0.84E-06	0.774	4.03E-04	2.55E-06	-2.198
5.34E-06	0.63E-06	0.926	4.88E-04	2.76E-06	-2.247
5.58E-06	0.51E-06	1.041	5.75E-04	2.89E-06	-2.299
5.76E-06	0.37E-06	1.190	6.06E-04	3.02E-06	-2.303

**Πίνακας 9.41:** Πρωτογενή δεδομένα διαγράμματος συσχέτισης  $\log([\text{Cr(VI)}_{\text{aq}}]/[\text{Cr(VI)}_{\text{ads}}])$  με  $\log([\text{B(III)}_{\text{ads}}]/[\text{B(III)}_{\text{aq}}])$  του ανταγωνισμού Cr(VI)-B(III) για τις θέσεις δέσμησης του Fe(O)OH

$[\text{Cr(VI)}]_{\text{aq}}$ (mol/l)	$[\text{=S-Cr(VI)}]$ (mol/l)	$\log([\text{Cr(VI)}]_{\text{aq}}/$ $[\text{=S-Cr(VI)}])$	$[\text{B(III)}]_{\text{aq}}$ (mol/l)	$[\text{=S-B(III)}]$ (mol/l)	$\log([\text{=B(III)}]/$ $[\text{B(III)}]_{\text{aq}})$
<b>I = 0.0 M NaClO<sub>4</sub></b>					
3.21E-06	1.69E-06	0.279	1.33E-04	2.01E-06	-1.820
3.66E-06	1.29E-06	0.453	19.1E-04	2.43E-06	-1.896
4.21E-06	1.06E-06	0.598	2.65E-04	2.72E-06	-1.988
4.57E-06	0.81E-06	0.749	3.50E-04	2.97E-06	-2.071
4.98E-06	0.51E-06	0.992	4.35E-04	3.27E-06	-2.124
5.21E-06	0.33E-06	1.204	5.28E-04	3.43E-06	-2.187
<b>I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub></b>					
2.94E-06	2.09E-06	0.147	1.05E-04	1.59E-06	-1.819
3.21E-06	1.87E-06	0.235	1.45E-04	1.84E-06	-1.897
3.50E-06	1.64E-06	0.327	1.60E-04	2.09E-06	-1.882
3.66E-06	1.54E-06	0.376	2.19E-04	2.22E-06	-1.994
4.30E-06	1.24E-06	0.540	2.90E-04	2.60E-06	-2.048
4.75E-06	0.90E-06	0.720	3.98E-04	2.93E-06	-2.133
5.12E-06	0.65E-06	0.899	4.46E-04	3.18E-06	-2.146
5.39E-06	0.42E-06	1.110	5.75E-04	3.39E-06	-2.229
<b>I = 1.0 M NaClO<sub>4</sub></b>					
3.14E-06	2.17E-06	0.160	1.19E-04	1.51E-06	-1.897
3.46E-06	1.91E-06	0.257	1.60E-04	1.80E-06	-1.947
3.78E-06	1.64E-06	0.362	2.10E-04	2.09E-06	-2.001
4.12E-06	1.37E-06	0.477	2.77E-04	2.39E-06	-2.065
4.61E-06	1.24E-06	0.570	3.31E-04	2.60E-06	-2.105
4.88E-06	1.09E-06	0.653	3.94E-04	2.76E-06	-2.154
5.30E-06	0.78E-06	0.830	4.66E-04	3.06E-06	-2.183
5.58E-06	0.56E-06	1.000	5.77E-04	3.27E-06	-2.247

#### 9.4.9 Αξιολόγηση δεδομένων από τις μετρήσεις pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης B(III) σε φυσικά υδατικά δείγματα

**Πίνακας 9.42:** Πρωτογενή δεδομένα μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και επιπέδων συγκέντρωσης B(III), σε δείγματα νερού που συλλέχθηκαν από γεωτρήσεις (GW)

A/A	ΠΕΡΙΟΧΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΤΥΠΟΣ ΝΕΡΟΥ	pH	ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (mS/cm)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ B(III) (mg/l)
1	Τσάδα	GW	7.4	0.87	0.34
2	Ξυλοτύμβου	GW	7.2	1.66	0.57
3	Πάνω Πύργος Τηλλυρίας (Προφήτης Ηλίας)	GW	7.7	0.59	0.39
4	Κάτω Πύργος Τηλλυρίας (Καμιλαρκόν)	GW	7.4	1.01	0.43
5	Κάτω Πύργος Τηλλυρίας (Πλατζιά)	GW	7.6	0.99	0.32
6	Κάτω Πύργος Τηλλυρίας (Καραμανίτης)	GW	7.4	0.58	0.31
7	Δασάκι Άχνας	GW	7.3	1.74	0.37
8	Εργάτες	GW	8.1	4.38	0.54
9	Αγλαντζιά	GW	7.5	2.53	0.71
10	Λακατάμεια	GW	7.9	3.28	0.98
11	Στρόβολος	GW	8.3	3.83	0.78
12	Πλατύ Αγλαντζιάς	GW	7.8	1.92	0.43
13	Αθηαίνου	GW	7.4	5.29	1.21
14	Λατσιά	GW	8.1	2.09	0.45
15	Ψευδάς	GW	8.2	2.82	0.39
16	Κύκκος	GW	7.5	0.85	0.36

**Πίνακας 9.43:** Πρωτογενή δεδομένα μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και επιπέδων συγκέντρωσης B(III), σε δείγματα νερού που συλλέχθηκαν από λίμνες (LW), ποταμούς (RW) και όξινες απορροές (MW) και θάλασσες (SW)

A/A	ΠΕΡΙΟΧΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΤΥΠΟΣ ΝΕΡΟΥ	pH	ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (mS/cm)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ B(III) (mg/l)
1	Μεταλλείο Μαθιάτη	MW	3.0	6.38	4.30
2	Μεταλλείο Μαθιάτη	MW	3.0	6.29	4.37
3	Μεταλλείο Μαθιάτη	MW	3.0	6.28	4.25
4	Πάρκο Αγλαντζιάς	RW	8.1	1.71	0.55
5	Πάρκο Αγλαντζιάς	LW	8.7	0.17	0.33
6	Κάτω Πύργος Τηλλυρίας	SW	7.9	2.57	5.30
7	Περβόλια	SW	8.0	3.45	5.31

**Πίνακας 9.44:** Πρωτογενή δεδομένα μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και επιπέδων συγκέντρωσης Β(III), σε δείγματα νερού που συλλέχθηκαν από βρύσες (PW)

A/A	ΠΕΡΙΟΧΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΤΥΠΟΣ ΝΕΡΟΥ	pH	ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (mS/cm)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Β(III) (mg/l)
1	Κάτω Πύργος Τηλλυρίας	PW	7.6	0.57	0.31
2	Σταυρός της Ψώκας	PW	7.8	0.46	0.36
3	Κάμπος Τσακίστρας	PW	8.3	0.67	0.33
4	Πάνω Πύργος Τηλλυρίας (Προφήτης Ηλίας)	PW	7.8	0.59	0.47
5	Πηγαίνα	PW	8.4	0.45	0.30
6	Πάνω Πύργος Τηλλυρίας (Παναγία Γαλόκτιστη)	PW	7.7	0.61	0.36
7	Πηγαίνα (Αγία Μαρίνα)	PW	8.5	0.51	0.32
8	Πάνω Πύργος Τηλλυρίας (Άγιος Γεώργιος)	PW	7.5	0.58	0.54
9	Ξυλοτύμβου	PW	9.3	0.45	0.51
10	Ορμήδεια	PW	9.3	0.43	0.57
11	Δασάκι Άχνας	PW	9.2	0.43	0.50
12	Πανεπιστήμιο Κύπρου	PW	8.4	0.80	0.55
13	Περιστερώνα	PW	7.8	0.63	0.31
14	Αστρομερίτης	PW	7.9	0.76	0.39
15	Λινού	PW	8.3	1.28	0.38
16	πάρκο Αγλαντζιάς	PW	8.5	0.80	0.52
17	Αγλαντζιά	PW	8.4	0.78	0.58
18	Ύψωνας	PW	8.0	0.93	0.34
19	Ορόκλινη	PW	9.1	0.40	0.38
20	Αγρός	PW	7.3	0.88	0.18
21	Ορκόντας	PW	8.4	0.29	0.32
22	Γαλάτα	PW	8.9	0.35	0.29
23	Κακοπετριά	PW	7.2	0.86	0.33
24	Φλάσου	PW	8.1	1.15	0.40
25	Σινά Όρος	PW	9.0	0.43	0.33
26	Κοκκινοτριμιθιά	PW	7.9	1.47	0.35
27	Ακάκι	PW	7.9	0.94	0.32
28	Δάλι	PW	8.3	0.78	0.33
29	Τεμπριά	PW	9.0	0.44	0.29
30	Μένοικο	PW	8.0	0.62	0.30
31	Πέρα Χωριό Νήσου	PW	7.7	1.04	0.35

**Πίνακας 9.45:** Πρωτογενή δεδομένα μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και επιπέδων συγκέντρωσης B(III), σε δείγματα νερού που συλλέχθηκαν από όξινες απορροές μεταλλείων (MW), ποτάμια (RW) και λίμνες (LW)

A/A	ΠΕΡΙΟΧΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΤΥΠΟΣ ΝΕΡΟΥ	pH	ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (mS/cm)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ B(III) (mg/l)
1	Μεταλλείο Μαθιάτη	MW	3.0	6.38	4.30
2	Μεταλλείο Μαθιάτη	MW	3.0	6.29	4.37
3	Μεταλλείο Μαθιάτη	MW	3.0	6.28	4.25
4	Πάρκο Αγλαντζιάς	RW	8.1	1.71	0.55
5	Πάρκο Αγλαντζιάς	LW	8.7	0.17	0.33

**Πίνακας 9.46:** Πρωτογενή δεδομένα μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και επιπέδων συγκέντρωσης B(III), σε δείγματα νερού που συλλέχθηκαν από γεωτρήσεις της Βορείου Ελλάδας (GW)

A/A	ΠΕΡΙΟΧΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΤΥΠΟΣ ΝΕΡΟΥ	pH	ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (mS/cm)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ B(III) (mg/l)
1	Άγιος Ιωάννης	GW	7.1	1.13	0.49
2	Λουτρά Θέρμη	GW	7.9	1.84	0.61
3	Απολλώνια	GW	8.0	3.89	0.98
4	Λαγκαδά Μικρή	GW	8.3	1.43	0.55
5	Πτολεμαίδα 1	GW	7.5	1.56	0.76
6	Πτολεμαίδα 2	GW	7.4	1.01	0.78
7	Πτολεμαίδα 3	GW	8.1	2.03	0.58
8	Πτολεμαίδα 4	GW	7.9	1.94	0.46
9	Ποζαρ-Αριδαία	GW	7.8	4.28	2.08

**Πίνακας 9.47:** Πρωτογενή δεδομένα μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και επιπέδων συγκέντρωσης B(III), σε δείγματα νερού που συλλέχθηκαν από διαφορετικά βάθη της θαλάσσιας περιοχής του Κάβο Γκρέκο (DSW)

A/A	ΠΕΡΙΟΧΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΤΥΠΟΣ ΝΕΡΟΥ	pH	ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (mS/cm)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ B(III) (mg/l)
1	Κάβο Γκρέκο 0 m	DSW	7.9	86.8	4.89
2	Κάβο Γκρέκο 4 m	DSW	8.0	85.7	4.85
3	Κάβο Γκρέκο 8 m	DSW	8.1	83.3	4.82
4	Κάβο Γκρέκο 10 m	DSW	8.1	84.5	4.79
5	Κάβο Γκρέκο 15 m	DSW	8.1	84.9	4.82
6	Κάβο Γκρέκο 17 m	DSW	8.1	84.8	4.83
7	Κάβο Γκρέκο 25 m	DSW	8.0	85.2	4.78
8	Κάβο Γκρέκο 30 m	DSW	8.1	84.0	4.70
9	Κάβο Γκρέκο 33 m	DSW	8.1	83.0	4.80
10	Κάβο Γκρέκο 38 m	DSW	8.1	80.6	4.78
11	Κάβο Γκρέκο 40 m	DSW	8.2	79.6	4.81

#### 9.4.10 Αξιολόγηση δεδομένων από τις εποχιακές μετρήσεις pH, αγωγιμότητας και συγκέντρωσης B(III) σε φυσικά υδατικά δείγματα

**Πίνακας 9.48:** Πρωτογενή δεδομένα των εποχιακών μετρήσεων pH, αγωγιμότητας και επιπέδων συγκέντρωσης B(III), σε συγκεκριμένα δείγματα νερού από γεωτρήσεις (Ξυλοτύμβου, Αθηαίνου, Λακατάμεια και Κύκκου) και θάλασσα (Πύργου Τηλλυρίας)

ΜΗΝΑΣ	ΔΕΙΓΜΑ	pH	ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (mS/cm)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ B(III) (mg/l)
ΙΟΥΛΙΟΣ	Ξυλοτύμβου	7.3	1.74	0.57
	Αθηαίνου	7.4	5.29	1.21
	Λακατάμεια	7.9	3.28	0.98
	Κύκκου	7.5	0.85	0.36
	Πύργου Τηλλυρίας	7.9	2.57	5.30
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ	Ξυλοτύμβου	7.5	2.25	0.47
	Αθηαίνου	7.7	3.23	0.46
	Λακατάμεια	7.7	3.29	0.88
	Κύκκου	8.1	0.31	0.35
	Πύργου Τηλλυρίας	7.8	1.23	5.45
ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ	Ξυλοτύμβου	8.1	2.28	0.40
	Αθηαίνου	8.0	5.04	1.20
	Λακατάμεια	8.4	3.32	0.90
	Κύκκου	8.6	0.31	0.36
	Πύργου Τηλλυρίας	8.4	0.77	5.09
ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ	Ξυλοτύμβου	7.1	2.28	0.34
	Αθηαίνου	7.5	5.31	1.28
	Λακατάμεια	7.6	3.31	0.94
	Κύκκου	8.0	0.32	0.24
	Πύργου Τηλλυρίας	7.4	0.98	5.02
ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ	Ξυλοτύμβου	7.0	1.69	0.34
	Αθηαίνου	-	-	-
	Λακατάμεια	8.0	3.24	0.87
	Κύκκου	-	-	-
	Πύργου Τηλλυρίας	9.0	0.86	4.73
ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ	Ξυλοτύμβου	7.0	2.08	0.35
	Αθηαίνου	-	-	-
	Λακατάμεια	8.0	3.16	0.83
	Κύκκου	8.0	0.34	0.27
	Πύργου Τηλλυρίας	7.0	0.84	4.73
ΜΑΡΤΙΟΣ	Ξυλοτύμβου	7.0	2.15	0.39
	Αθηαίνου	8.0	5.30	1.12
	Λακατάμεια	-	-	-
	Κύκκου	8.0	0.35	0.32
	Πύργου Τηλλυρίας	7.0	0.84	4.52

**9.4.11 Αξιολόγηση δεδομένων από εφαρμογή προσρόφησης B(III) στα στερεά αλουμίνα, μαγνήσια, (όξυ)υδροξείδιο του σιδήρου και δουνίτη σε φυσικά υδατικά δείγματα**

**Πίνακας 9.49:** Πρωτογενή δεδομένα μετρήσεων pH και επιπέδων συγκέντρωσης B(III) σε δείγματα νερού από συγκεκριμένες γεωτρήσεις (Αθαίνου, Λακατάμεια, Στροβόλου, Αγλαντζιά και Ξυλοτύμβου), μετά από προσρόφηση στα στερεά  $Al_2O_3$ , MgO, Fe(O)OH και δουνίτη

Στερεός Προσροφητής	Υδατικό δείγμα	pH	[B(III)]/mg.l <sup>-1</sup>	% Αφαίρεση βορίου
	Αθαίνου	7.4	1.21	-
$Al_2O_3$		7.7	0.361	70.2
MgO		10.1	0.180	85.1
Fe(O)OH		7.8	0.384	68.3
Δουνίτης		7.8	0.716	40.8
	Λακατάμειας	7.9	0.980	-
$Al_2O_3$		7.9	0.250	74.5
MgO		10.0	0.115	88.3
Fe(O)OH		7.9	0.296	69.8
Δουνίτης		7.9	0.505	48.7
	Στροβόλου	8.3	0.780	-
$Al_2O_3$		7.8	0.077	90.1
MgO		10.1	0.051	93.4
Fe(O)OH		7.9	0.158	79.8
Δουνίτης		7.7	0.505	35.2
	Αγλαντζιάς	7.5	0.710	-
$Al_2O_3$		8.0	0.082	88.5
MgO		9.9	0.040	94.4
Fe(O)OH		7.7	0.094	86.8
Δουνίτης		7.9	0.386	45.7
	Ξυλοτύμβου	9.3	0.570	-
$Al_2O_3$		7.7	0.082	85.7
MgO		10.2	0.022	96.1
Fe(O)OH		7.9	0.145	74.5
Δουνίτης		8.0	0.284	50.2



## 9.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ

Τα σφάλματα στην παρούσα εργασία δίδονται ως τυπική απόκλιση από επαναληπτικές μετρήσεις ή είναι σφάλματα που συνοδεύουν τις γραμμικές παλινδρομήσεις και υπολογίζονται από εξειδικευμένα λογισμικά (KaleidaGraph). Στην περίπτωση που δίδονται ως τυπική απόκλιση από επαναληπτικές μετρήσεις, υπολογίζονται σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (\text{Εξίσωση 9.2})$$

όπου,  $s$ : η τυπική απόκλιση,  $N$ : ο αριθμός των πειραματικών μετρήσεων,  $\bar{x}$ : ο μέσος όρος των μετρήσεων και  $x_i$ : η τιμή μέτρησης

Τα σφάλματα συνδυασμένων μεγεθών υπολογίζονται από τα σφάλματα παραμέτρων που προκύπτουν από τους τύπους της μετάδοσης σφαλμάτων.