



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ –
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

Παρασκευή Νανοσιδήρου από εκχυλίσματα βοτάνων και
καρπών.

Διπλωματική Εργασία

Θέμις-Δήμητρα Ξανθοπούλου

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα
Οκτώβριος 2013



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ –
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

Παρασκευή Νανοσιδήρου από εκχυλίσματα βοτάνων και
καρπών.

Διπλωματική Εργασία

Θέμις-Δήμητρα Ξανθοπούλου

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή:

Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Αν. Καθηγήτρια:(Υπογραφή)

Άνθιμος Ξενίδης, Αν. Καθηγητής:(Υπογραφή)

Ιωάννης Πασπαλιάρης, Καθηγητής:(Υπογραφή)

Αθήνα
Οκτώβριος 2013

Ευχαριστίες

Πρώτους από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους καθηγητές που επέβλεψαν την εργασία μου, την κυρία Νυμφοδώρα Παπασιώπη και τον κύριο Άνθιμο Ξενίδη αρχικά γιατί μου έδωσαν την ευκαιρία να ασχοληθώ με αυτό το καταπληκτικό θέμα και στην συνέχεια για την πολύτιμη βοήθειά τους στην οργάνωση των πειραμάτων, τον χρόνο που αφιέρωσαν στην επεξεργασία και ανάλυση των αποτελεσμάτων και τέλος για την διόρθωση των κειμένων της διπλωματικής μου.

Για την βοήθειά που μου έδωσε στην εκτέλεση των πειραμάτων και την καθοδήγησή της σε όλες τις εργασίες του εργαστηρίου θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Χριστιάνα Μυστριώτη. Πολύ σημαντική ήταν και η βοήθεια της Μαρίας Γρέγου, η οποία πραγματοποίησε τις αναλύσεις της Ατομικής Απορρόφησης. Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης όλους τους ερευνητές και υποψήφιους διδάκτορες του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας για την θερμή υποδοχή τους και την βοήθειά τους όταν την χρειαζόμουν.

Τέλος για την ηθική υποστήριξη και την βοήθειά τους κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής θα ήθελα να δείξω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου και τον σύντροφό μου.

Περίληψη

Ο στοιχειακός νανοσίδηρος (nZVI, nano Zero Valent Iron) θεωρείται ένα ισχυρότατο αντιδραστήριο για πλήθος περιβαλλοντικών και άλλων εφαρμογών και η ανάπτυξη αποτελεσματικών μεθόδων για την παραγωγή του αποτελούν ένα πεδίο έντονης ερευνητικής δραστηριότητας. Η αξιοποίηση φυτικών εκχυλισμάτων για τη σύνθεση και σταθεροποίηση του στοιχειακού νανοσιδήρου συνιστά μια ιδιαίτερα ελκυστική μέθοδο, με σημαντικά τεχνολογικά και περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα. Συγκεκριμένα, οι πολυφαινόλες που υπάρχουν σε ορισμένα φυτικά εκχυλίσματα δρουν σαν ισχυρά αναγωγικά αντιδραστήρια μετατρέποντας τα υδατοδιαλυτά ιόντα Fe(III) σε νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου, Fe(0), και παράλληλα δημιουργούν προστατευτικό επιφανειακό στρώμα γύρω από τα νανοσωματίδια, που συμβάλλει στη φυσική και χημική σταθεροποίηση του αιωρήματος. Στη μελέτη αυτή αξιολογήθηκε η δυνατότητα χρήσης εκχυλισμάτων από δύο βότανα και ένα μπαχαρικό, δηλαδή Πράσινο Τσάι (GT, Green Tea), Δυόσμο (SM, Spearmint) και Γαρύφαλλο (CL, clove), καθώς και η δυνατότητα αξιοποίησης χυμών φρούτων, δηλαδή χυμού Ροδιού (PG, Pomegranate) και κόκκινου κρασιού (Red Wine, RW). Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν οι συνθήκες παρασκευής των εκχυλισμάτων, η αναλογία ανάμιξης φυτικού εκχυλίσματος-διαλύματος Fe(III), καθώς και η αποτελεσματικότητα των αιωρημάτων nZVI που προκύπτουν, ως προς την αναγωγή του εξασθενούς τοξικού, Cr(VI), στην περιβαλλοντικά ασφαλή τρισθενή μορφή, Cr(III).

Η μέγιστη απόσπαση των πολυφαινολών από τα βότανα (με εκχύλιση σε ζεστό νερό 80° C), ανά μονάδα βάρους του φυτού, διαπιστώθηκε ότι επιτυγχάνεται σε αναλογία βοτάνου-νερού S/L =10 με 20 g/L. Όταν η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε σε αναλογία S/L=20 g/L, η υψηλότερη συγκέντρωση πολυφαινολών επιτεύχθηκε με το λειοτριβημένο γαρύφαλλο, 3040 mg GAE/L (GAE, gallic acid equivalents), και ακολούθησαν τα εκχυλίσματα πράσινου τσαγιού (GT) και δυόσμου (SM), με συγκεντρώσεις 1940 και 1059 mg GAE/L. Υψηλές συγκεντρώσεις πολυφαινολών βρέθηκε ότι περιέχουν και οι δύο χυμοί. Συγκεκριμένα μετρήθηκαν 3400 mg GAE/L στο χυμό ροδιού (PG) και 2400 mg GAE/L στο δείγμα κόκκινου κρασιού (RW).

Σε όλες τις συνθήκες που εξετάστηκαν η αναγωγή του Fe(III) σε νανοσίδηρο με τη χρήση των φυτικών εκχυλισμάτων και χυμών ήταν μερική και δεν ξεπέρασε το ποσοστό του 50%. Η μέγιστη συγκέντρωση στοιχειακού νανοσιδήρου nZVI ήταν της τάξης του 1.2 g/L (22 mM) και προέκυψε χρησιμοποιώντας κόκκινο κρασί και χυμό ροδιού. Το πράσινο τσάι και το

λειτουργιζόμενο γαρύφαλλο έδειξαν παραπλήσια αποτελεσματικότητα με μέγιστη συγκέντρωση νανοσιδήρου περίπου 1 g/L (18 mM). Τα εκχυλίσματα δυόσμου ήταν λιγότερο αποτελεσματικά.

Στις δοκιμές αναγωγής του Cr(VI) με τη χρήση των αιωρημάτων nZVI, διαπιστώθηκε ότι με μικρή σχετικά στοιχειομετρική περίσσεια nZVI προς Cr(VI), δηλ. nZVI/Cr(VI) \approx 1.8 mole/mole (με στοιχειομετρική αναλογία αντίδρασης nZVI/Cr(VI) = 1 mole/mole), επιτυγχάνεται πλήρης αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Δεν υπάρχει δηλαδή σημαντική κατανάλωση του nZVI από παράπλευρες αντιδράσεις, π.χ. από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Η κινητική της αντίδρασης ήταν ταχεία και στις περισσότερες περιπτώσεις η αναγωγή ολοκληρώθηκε σε χρόνο μικρότερο των 5 λεπτών.

Ένα πολύ εντυπωσιακό αποτέλεσμα της μελέτης, ήταν η επιτυχής αναγωγή 485mg εξασθενούς χρωμίου με την κατανάλωση 1g νανοσιδήρου, ποσότητα που υπερβαίνει πολύ την ποσότητα που έχει παρατηρηθεί σε άλλες μελέτες (50-180mg εξασθενούς χρωμίου ανά 1g νανοσιδήρου).

Abstract

Nano Zero Valent Iron (nZVI) is considered a powerful tool for numerous environmental and other applications and the development of efficient methods for its production is a fast growing research field. The use of plant extracts for the synthesis and stabilization of nZVI is a particularly attractive method with significant technological and environmental advantages. The polyphenols, which are found in some plant extracts, act as powerful reducing reagents converting soluble ions Fe(III) to nanoparticles of elemental iron, Fe(0), while creating a protective surface layer around the nanoparticles. This layer contributes to the physical and chemical stabilization of the suspension. The present study evaluated the possibility of using extracts of two herbs and a spice, Green Tea (GT), Spearmint (SM) and Clove (CL), and the possibility of using fruit juices, Pomegranate (PG) and Red Wine (RW). The examined parameters were the conditions under which the extracts were prepared, the mixing ratio of herbal extract with a FeCl₃ 0.1 M solution, and the efficiency of the produced nZVI suspensions for the chemical reduction of toxic hexavalent chromium, Cr(VI), in the environmentally safe trivalent form, Cr (III).

The maximum extraction of polyphenols during the leaching of herbs with hot water (80°C) was obtained mixing 10-20 grams of herbs per liter of water (S/L=10-20 g/L). In the plant extracts which were produced with S/L=20 g/L, the highest concentration of polyphenols was measured in the extract of ground clove (CL), 3040 mg GAE/L (GAE, gallic acid equivalents), followed by the extracts of green tea (GT) and spearmint (SM) where the measured concentrations were 1940 and 1059 mg GAE/L. High polyphenol concentrations were also measured in the PG juice and the RW sample, i.e. 3400 mg GAE/L and 2400 mg GAE/L respectively.

In the experiments that were carried out mixing the plant extracts with the FeCl₃ solution, the reduction of iron was always partial, not exceeding the percentage of 50%. The maximum concentration of elemental nanoiron, nZVI, was about 1.2 g/L (22 mM) and was obtained using red wine and pomegranate juice. Green tea and ground cloves showed similar efficacy, with maximum nZVI concentration about 1 g/L (18 mM). Spearmint extracts were less effective.

The experiments that were carried out using nZVI suspensions for the reduction of Cr(VI) showed that a small stoichiometric excess of nZVI with respect to Cr(VI),

i.e. $nZVI / Cr (VI) \approx 1.8$ mole/mole (stoichiometric value $nZVI / Cr (VI) = 1$ mole/mole), is sufficient for obtaining complete reduction of hexavalent chromium to the trivalent state. This is an indication, that nZVI is not consumed by undesirable side reactions, such as the atmospheric oxygen. The kinetics of the reaction was rapid, and in most cases, the reduction was complete in less than 5 minutes.

A very impressive result of the study was the successful reduction of 485mg of hexavalent chromium with the consumption of 1g of nZVI. The amount of reduction is much higher than the amount expected from other studies (reduction of 50-180mg hexavalent chromium with consumption of 1g of nZVI).

Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες	4
Περίληψη	5
Abstract	7
Πίνακας περιεχομένων	9
Κατάλογος Σχημάτων	11
Κατάλογος Πινάκων	13
Θεωρητικό Μέρος.....	15
1. ZVI -Στοιχειακός Σίδηρος	16
1.1. Ιστορική αναδρομή.....	16
1.2. Ιδιότητες στοιχειακού σιδήρου.....	16
1.3. Οξειδωτική δράση στοιχειακού σιδήρου.....	20
1.4. Είδη στοιχειακού σιδήρου.....	20
2. Προβληματισμοί για την εφαρμογή του νανοσιδήρου.....	29
2.1. Επίδραση με αβιοτικό περιβάλλον.....	29
2.2. Επίδραση με οργανισμούς.....	29
3. Ένα καινούργιο είδος νανοσιδήρου από φυτικές πολυφαινόλες	31
4. Φαινόλες	32
4.1. Γενικά.....	32
4.2. Ιδιότητες φαινολών.....	33
4.3. Αντιοξειδωτική δράση φαινολών	35
4.4. Απόσπαση φαινολών από τους φυτικούς ιστούς.....	36
4.5. Επίδραση φαινολών στον σίδηρο.....	44
5. Εφαρμογή σε Cr(VI)	47

5.1.	Γενικά.....	47
5.2.	Στοιχεία υδατικής χημείας του χρωμίου.....	49
5.3.	Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου με στοιχειακό σίδηρο	52
5.4.	Απομάκρυνση χρωμίου από την υδατική φάση	55
	Πειραματικό Μέρος.....	56
6.	Αντικείμενο πειραματικής μελέτης.....	57
7.	Υλικά και Μέθοδοι	57
7.1.	Υλικά	57
7.2.	Πειραματική Διαδικασία	58
7.3.	Αναλυτικές Μέθοδοι.....	61
8.	Χαρακτηριστικά εκχυλισμάτων και χυμών	64
8.1.	Φαινολικό περιεχόμενο εκχυλισμάτων και χυμών	64
8.2.	Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)-Σύγκριση με φαινολικό περιεχόμενο	69
8.3.	pH και οξειδοαναγωγικό δυναμικό εκχυλισμάτων και χυμών	72
8.4.	Επίδραση του χρόνου στην εκχύλιση.....	73
8.5.	Πειράματα επαναληψιμότητας.....	74
9.	Σύνθεση αιωρημάτων νανοσιδήρου.....	75
9.1.	Περιεκτικότητα νανοσιδήρου στα αιωρήματα, ποσοστό αναγωγής.....	75
9.2.	pH και οξειδοαναγωγικό δυναμικό των αιωρημάτων	78
9.3.	Παραμένον φαινολικό περιεχόμενο	80
10.	Δοκιμές αναγωγής Cr(VI)	84
10.1.	Αναγωγή Cr(VI) με αιωρήματα νανοσιδήρου από πράσινο τσάι, GT-nZVI	85
10.2.	Αναγωγή Cr(VI) με αιωρήματα νανοσιδήρου από κόκκινο κρασί, RW-nZVI.....	87
10.3.	Αναγωγή Cr(VI) με αιωρήματα νανοσιδήρου από χυμό ροδιού, PG-nZVI.....	90
10.4.	Γενικές παρατηρήσεις για τις δοκιμές αναγωγής Cr(VI)	91

11. Συμπεράσματα και προτάσεις για συνέχιση της έρευνας.....	93
12. Βιβλιογραφία	97
Παραρτήματα	102
13. Όργανα.....	103
UV-Vis.....	103
Μέτρηση pH και ORP. Φυγόκεντρος	104
AAS (Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης).....	105

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1. (α) Διαλυτότητα καθαρών υδροξειδίων και οξειδίων τρισθενούς σιδήρου. (β) Διαλυτότητα καθαρού υδροξειδίου δισθενούς σιδήρου και μεικτού υδροξειδίου Fe(II) και Fe(III) (Fe ₃ O ₄ : μαγνητίτη). Υπολογισμοί με χρήση λογισμικού Visual Minteq, V.3.....	18
Σχήμα 2. Απεικόνιση στοιχειακού σιδήρου, με το οξειδωμένο επιφανειακό στρώμα, και αναπαράσταση των μηχανισμών αναγωγής και προσρόφησης των ρύπων (Cook et al., 2009)..	19
Σχήμα 3. Ρόλος του στοιχειακού σιδήρου Fe ⁰ στην αντίδραση Fenton (Keenan et al., 2008)	20
Σχήμα 4. Μέθοδος αποκατάστασης με διαπερατά φράγματα (Cook, 2009).....	21
Σχήμα 5. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου της έγχυσης (http://cgr.ese.ogi.edu/iron/).	22
Σχήμα 6. Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) νανοσιδήρου που έχει παραχθεί (α) με χρήση FeCl ₃ και (β) με χρήση FeSO ₄ (Πηγή: Fryxell and CaO, 2007)	24
Σχήμα 7. EZVI (Cook, 2009).....	28
Σχήμα 8. Δομική μονάδα φλαβονοειδών (Perron & Broumaghim, 2009)	32
Σχήμα 9. Ιδιότητες φαινολών (Quideau et al., 2011).	34
Σχήμα 10. Δημιουργία χηλικής ένωσης φαινόλης και Fe ²⁺ (Dai et al, 2010).	35
Σχήμα 11. Σύμπλοκα ανθοκυανίνων με μέταλλα (M) όπου M μπορεί να είναι είτε Fe(III) είτε Al(III). (Bayer et al., 1966).....	45
Σχήμα 12. Σύμπλοκοποίηση σιδήρου από κατεχόλες σε οκταεδρική δομή (Perron et al., 2009).45	
Σχήμα 13. Μηχανισμός αναγωγής Fe(III) σε Fe(II) από πυρογαλλόλη (Hynes et al., 2001)	46

Σχήμα 14. Μετρήσεις Cr(VI) σε γεωτρήσεις σε µg/L στην περιοχή του Ασωπού (Koundouri et al, 2013).....	48
Σχήμα 15. Διάγραμμα Pourbaix για συνολικό Cr 10^{-6} M (Kotas, 2000). Η σκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί στο στερεό Cr(OH) ₃ (s). Οι δύο κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές επισημαίνουν την περιοχή pH των φυσικών νερών.	49
Σχήμα 16. Κατανομή χημικών μορφών Cr(VI) στο υδατικό διάλυμα συναρτήσει του pH. Οι υπολογισμοί έγιναν με βάση τις σταθερές ισορροπίας που δίνονται στον Πίνακα 7 για ολική συγκέντρωση Cr(VI) =0.001 M και με χρήση του λογισμικού Visual Minteq.v3.....	50
Σχήμα 17. Κατανομή υδροξοσυμπλόκων Cr(III) στο υδατικό διάλυμα συναρτήσει του pH. Οι υπολογισμοί έγιναν με βάση τις σταθερές υδρόλυσης που δίνονται στον Πίνακα XXX για ολική συγκέντρωση Cr(III) =0.001 M και με χρήση του λογισμικού VMinteq.v3.....	51
Σχήμα 18. Χαρακτηριστικό χρώμα διαλύματος FeCl ₃ , εκχυλισμάτων/χυμών που χρησιμοποιήθηκαν και παραχθέντος αιωρήματος nZVI.	59
Σχήμα 19. Συσσκευή μηχανικής ανάδευσης.	61
Σχήμα 20. Μονάδες απορρόφησης ακτινοβολίας 765nm συναρτήσει της συγκέντρωσης του Γαλλικού Οξέος.	62
Σχήμα 21. Φασματοφωτόμετρο Hach για την μέτρηση του TOC (εγχειρίδιο Hach)	63
Σχήμα 22. Εκχύλιση φαινολών συναρτήσει της αναλογίας ξηρού βοτάνου προς νερό (S/L).	66
Σχήμα 23. Εκχύλιση φαινολών ανά γραμμάριο ξηρού βοτάνου (σε mg GAE/g).....	66
Σχήμα 24. Συγκέντρωση φαινολών στο χυμό ροδιού (PG) και το κόκκινο κρασί (RW) σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις στα εκχυλίσματα βοτάνων.....	67
Σχήμα 25. Μεταβολή TOC στα εκχυλίσματα συναρτήσει της ποσότητας βοτάνου ανά όγκο διαλύματος, S/L(g/L).....	70
Σχήμα 26. Σύγκριση OC (GAE) με TOC για το GT	71
Σχήμα 27. Σύγκριση OC (GAE) με TOC για το CL.....	71
Σχήμα 28. Σύγκριση OC (GAE) με TOC για το SM.	71
Σχήμα 29. Διάγραμμα εκχύλισης φαινολών πράσινου τσαγιού σε συνάρτηση με τον χρόνο εκχύλισης.....	73
Σχήμα 30. Ποσοστά αναγωγής Fe(III) σε στοιχειακό νανοσίδηρο συναρτήσει αναλογίας ανάμιξης διαλύματος Fe(III) προς εκχύλισμα ή χυμό (mL/mL).....	77

Σχήμα 31. Συγκέντρωση νανοσωματιδίων στο τελικό αιώρημα (g/L) συναρτήσει αναλογίας ανάμιξης διαλύματος Fe(III) προς εκχύλισμα ή χυμό (mL/mL).....	77
Σχήμα 32. Συσχέτιση pH με το ποσό νανοσιδήρου που παράγεται	79
Σχήμα 33. Συσχέτιση διαφοράς κατιόντων υδρογόνου (που προκύπτει από την διαφορά των pH) με την δημιουργία των mole του νανοσιδήρου.....	79
Σχήμα 34. Συσχέτιση αναλογίας αρχικών φαινολών-αρχικού σιδήρου με το ποσοστό του νανοσιδήρου που δημιουργείται.....	82
Σχήμα 35. Συσχέτιση φαινολικού περιεχομένου που απομένει μετά την υπερφυγοκέντρωση με το ποσοστό του νανοσιδήρου που παράγεται	82
Σχήμα 36. Κατανάλωση φαινολών ως προς παραγωγή νανοσιδήρου, nFe	83
Σχήμα 37. Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του χρόνου σε διάφορες μοριακές αναλογίες νανοσιδήρου προς Cr(VI) για το GT-nZVI	86
Σχήμα 38. Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του χρόνου σε διάφορες μοριακές αναλογίες νανοσιδήρου προς Cr(VI) για το RW-nZVI (παραγωγή nZVI με μη αραιωμένο κρασί).....	87
Σχήμα 39. Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του χρόνου σε διάφορες μοριακές αναλογίες νανοσιδήρου προς Cr(VI) για το RW-nZVI (παραγωγή nZVI με μη αραιωμένο κρασί).....	89
Σχήμα 40. Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του χρόνου για διάφορα αιωρήματα PG-nZVI	90
Σχήμα 41. Ποσοστό αναγωγής του Cr(VI) ως προς την μοριακή αναλογία nZVI/Cr(VI) σε δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με υποστοιχειομετρική αναλογία, nZVI/Cr(VI)<1 mole/mole	92
Σχήμα 43. Το όργανο UV-Vis.....	104

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Σύγκριση τιμών για την εφαρμογή τριών μεθόδων αποκατάστασης όπως υπολογίστηκαν για μία συγκεκριμένη περίπτωση. (Πηγή: Müller and Nowack, 2010).....	23
Πίνακας 2. Φαινόλες που περιέχονται στο εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (www.phenol-explorer.eu).....	38
Πίνακας 3. Φαινόλες που περιέχονται στο δυόσμο (www.phenol-explorer.eu).....	39
Πίνακας 4. Φαινόλες που περιέχονται στο γαρύφαλλο (www.phenol-explorer.eu).....	39
Πίνακας 5. Φαινόλες που περιέχονται στο κόκκινο κρασί (www.phenol-explorer.eu).....	40

Πίνακας 6. Φαινόλες που περιέχονται στο χυμό ροδιού (www.phenol-explorer.eu).....	43
Πίνακας 7. Αντιδράσεις σχηματισμού υδατοδιαλυτών μορφών Cr(VI) (βάση δεδομένων Visual Minteq.v3).....	50
Πίνακας 8. Αντιδράσεις υδρόλυσης Cr(III) (Papassiopri et al., 2013).....	51
Πίνακας 9. Υλικά για την απόσπαση φαινολών.	58
Πίνακας 10. Συγκέντρωση ολικού σιδήρου στο αιώρημα nZVI.	59
Πίνακας 11. Αποτελέσματα μέτρησης συνολικού φαινολικού περιεχομένου.	65
Πίνακας 12. Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με δεδομένα βάσης phenol-explorer.....	68
Πίνακας 13. Αποτελέσματα μετρήσεων ολικού άνθρακα-Σύγκριση με φαινολικό περιεχόμενο ...	70
Πίνακας 14. Αποτελέσματα μέτρησης pH-ORP στα διάφορα εκχυλίσματα και χυμούς.....	72
Πίνακας 15. Αποτελέσματα εκχύλισης φαινολών (μετρημένες σε GAE) πράσινου τσαγιού σε διαφορετικούς χρόνους.....	73
Πίνακας 16. Πίνακας αποτελεσμάτων πειραμάτων κινητικής	74
Πίνακας 17. Αποτελέσματα παραγωγής αιωρημάτων νανοσιδήρου από τα εκχυλίσματα βοτάνων, το κόκκινο κρασί και το χυμό ροδιού.....	76
Πίνακας 18. Αποτελέσματα μεταβολής φαινολικού περιεχομένου μετά την δημιουργία του νανοσιδήρου.....	81
Πίνακας 19. Αποτελέσματα αναγωγής Cr(VI) με τα αιωρήματα GT-nZVI	86
Πίνακας 20. Αποτελέσματα αναγωγής Cr(VI) με αιωρήματα RW-nZVI που έχουν παραχθεί από μη αραιωμένο κόκκινο κρασί	88
Πίνακας 21. Αποτελέσματα αναγωγής Cr(VI) με αιωρήματα RW-nZVI που έχουν παραχθεί από αραιωμένο κόκκινο κρασί (1/5).....	89
Πίνακας 22. Αποτελέσματα αναγωγής Cr(VI) με αιωρήματα PG-nZVI που έχουν παραχθεί από τη συσκευασία του συμπυκνωμένου χυμού ροδιού (ως έχει και μετά από αρραίωση 5 φορές)	91

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ZVI -Στοιχειακός Σίδηρος

1.1. Ιστορική αναδρομή

Ο σίδηρος είναι ευρέως γνωστός από τα αρχαία χρόνια λόγω της χρήσης του (κυρίως σε μορφή κραμάτων) σαν υλικό κατασκευών, εργαλείων και σκευών. Η χρησιμότητα του στην Περιβαλλοντική Μηχανική, όμως, ήρθε στο φως τις τελευταίες δεκαετίες. Η αρχή έγινε το 1972 όταν οι ερευνητές Sweeny και Fischer ανακάλυψαν την ικανότητα στοιχειακών μετάλλων να ανάγουν φυτοφάρμακα και οργανικές χλωριούχες ενώσεις σε υδατικά διαλύματα (O'Carol et al., 2012). Μέχρι τότε, ήταν γνωστή η καταλυτική δράση των μετάλλων για την παραγωγή χλωριούχων οργανικών ενώσεων σε καθαρούς διαλύτες, αλλά οι διεργασίες λάμβαναν χώρα σε καθαρούς διαλύτες και συνήθως σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Στα αποτελέσματα των Sweeny και Fischer βέβαια δεν δόθηκε μεγάλη σημασία γιατί δεν είχε γίνει αντιληπτή ακόμη η σοβαρότητα του προβλήματος της εδαφικής ρύπανσης από τις ενώσεις αυτές. Στα μέσα του 1980, έγινε μία ακόμη έρευνα στην οποία παρατηρήθηκε ότι σε διαλύματα που περιείχαν ρύπους και έρχονταν επαφή με μέταλλα, οι ρύποι εξασθενούσαν με μία διαδικασία που δεν έμοιαζε με διάχυση. Το 1994 διαπιστώθηκε από τους Gillham και O' Hannesin (1994) ότι αυτή η διαδικασία ήταν η αναγωγή.

1.2. Ιδιότητες στοιχειακού σιδήρου.

Δύο είναι οι βασικές ιδιότητες του στοιχειακού σιδήρου που τον καθιστούν κατάλληλο για την αντιμετώπιση της εδαφικής ρύπανσης, η αναγωγική του ικανότητα και η ικανότητα ρόφησης-συγκαταβύθισης των ρύπων στα προϊόντα διάβρωσής του.

1. Αναγωγική ικανότητα του στοιχειακού σιδήρου.

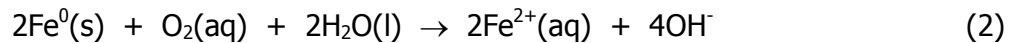
Ο μεταλλικός σίδηρος είναι ισχυρότατο αναγωγικό μέσο όπως φαίνεται και από την τιμή του αρνητικού πρότυπου δυναμικού του ζεύγους Fe^{2+}/Fe^0 :



Όταν ο μεταλλικός σίδηρος βρίσκεται σε υδατικό περιβάλλον υφίσταται τις τυπικές αντιδράσεις διάβρωσης όπου ο δέκτης ηλεκτρονίων μπορεί να είναι (α) το διαλυμένο O_2 σε αερόβιες

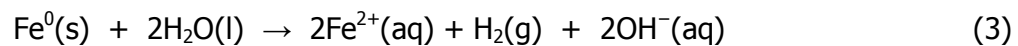
συνθήκες, (β) το νερό σε αναερόβιες συνθήκες ή (γ) τα κατιόντα υδρογόνου σε πολύ όξινα pH (Noubacter, 2010, Gheju, 2011):

- Οξειδωση Fe^0 σε αερόβιες υδατικές συνθήκες:

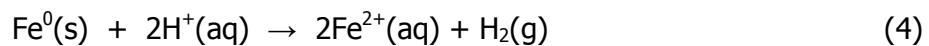


Η αντίδραση (2) ευνοείται θερμοδυναμικά.

- Οξειδωση Fe^0 σε αναερόβιες υδατικές συνθήκες:



- Οξειδωση Fe^0 σε πολύ όξινα pH:



Από τις αντιδράσεις (2) και (3) φαίνεται ότι παράγονται υδροξύλια, ενώ στην αντίδραση (4) καταναλώνονται υδρογονοκατιόντα. Σε όλες τις περιπτώσεις δηλαδή, το pH ($\text{pH} = -\log\{\text{H}^+\}$) αυξάνεται. Η αύξηση του pH, πάνω από μια κρίσιμη τιμή διαφορετική για κάθε μέταλλο, βοηθά στην κατακρήμνιση διαφόρων ενώσεων, όπως υδροξειδία των μετάλλων και ανθρακικών ενώσεων. Συνεπώς, μέσω της αναγωγικής του ικανότητας, ο στοιχειακός σίδηρος μπορεί να βοηθήσει στην απομάκρυνση κάποιων ρύπων μέσω κατακρήμνισης. Παράλληλα η δημιουργία κατακρημνισμάτων, όταν αυτή λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια των μεταλλικών σωματιδίων, συμβάλλει στην παθητικοποίηση του μετάλλου και στη μείωση της αναγωγικής του ικανότητας.

Όταν τα νερά περιέχουν ρύπους που μπορούν να αναχθούν, όπως π.χ. το εξασθενές χρώμιο, η αναγωγή τους μπορεί να λάβει χώρα είτε άμεσα από το μεταλλικό σίδηρο, όπως φαίνεται στην αντίδραση (5), είτε έμμεσα από τα προϊόντα διάβρωσης του Fe^0 , δηλ. τον δισθενή Fe^{2+} ή το H_2 . Λεπτομερής περιγραφή άμεσης και έμμεσης αναγωγής του Cr(VI) δίνεται σε επόμενη ενότητα.

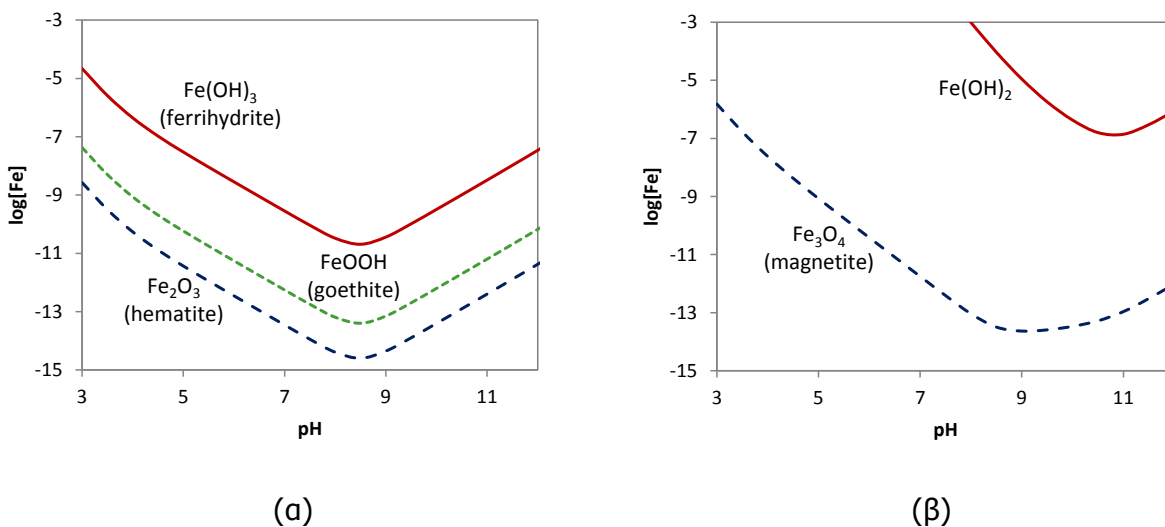
- Οξειδωση Fe^0 με δέκτη ηλεκτρονίων το Cr(VI):



2. Ικανότητα ρόφησης-συγκαταβύθισης ρύπων

Αν και από πολλούς ερευνητές θεωρείται μικρότερης σημασίας, υπάρχουν αρκετές ενδείξεις ότι ένας βασικός μηχανισμός απορρύπανσης των νερών με στοιχειακό σίδηρο είναι η συγκαταβύθιση των ρύπων με τα προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου, καθώς και η ρόφηση πάνω σε αυτά τα προϊόντα. Το σημαντικό ρόλο αυτών των μηχανισμών στην απομάκρυνση των ρύπων υποστηρίζει ο Noubacter σε σειρά δημοσιεύσεων του (Noubacter, 2011, 2013).

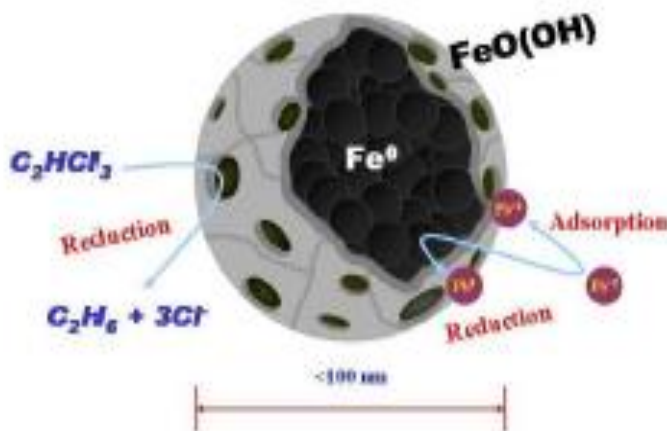
Όπως φαίνεται στις αντιδράσεις 2 έως 4 το αρχικό προϊόν της οξειδωσης (διάβρωσης) του μεταλλικού σιδήρου είναι κατιόντα δισθενούς σιδήρου Fe(II). Παρουσία O_2 ο δισθενής σίδηρος οξειδώνεται πολύ εύκολα σε τρισθενή, Fe(III), ο οποίος στη συνέχεια καταβυθίζεται στη μορφή δυσδιάλυτων οξειδίων και υδροξειδίων. Στο σχήμα 1(α), παρουσιάζεται η διαλυτότητα χαρακτηριστικών οξειδίων-υδροξειδίων του Fe(III) συναρτήσει του pH. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1 η καταβύθιση λαμβάνει χώρα από τα όξινα pH ($pH < 3$), ενώ οι χαμηλότερες



Σχήμα 1. (α) Διαλυτότητα καθαρών υδροξειδίων και οξειδίων τρισθενούς σιδήρου. (β) Διαλυτότητα καθαρού υδροξειδίου δισθενούς σιδήρου και μεικτού υδροξειδίου Fe(II) και Fe(III) (Fe_3O_4 : μαγνητίτη). Υπολογισμοί με χρήση λογισμικού Visual Minteq, V.3.

συγκεντρώσεις Fe στο διάλυμα παρατηρούνται σε $\text{pH} \sim 8.5$ και αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις $10^{-14.6}$, $10^{-13.4}$ και $10^{-10.7}$ mole/L αντίστοιχα. Στο σχήμα 1(β) δίνεται η διαλυτότητα του υδροξειδίου του δισθενούς σιδήρου $\text{Fe}(\text{OH})_2$ καθώς και η διαλυτότητα του μαγνητίτη, Fe_3O_4 , που αποτελεί ένα μεικτό οξείδιο $\text{Fe}(\text{III})$ και $\text{Fe}(\text{II})$. Όπως φαίνεται στο σχήμα το καθαρό $\text{Fe}(\text{OH})_2$ έχει υψηλή διαλυτότητα σε σύγκριση με τα οξείδια και υδροξείδια του $\text{Fe}(\text{III})$. Παρουσία όμως $\text{Fe}(\text{III})$ καταβυθίζεται το μεικτό οξείδιο μαγνητίτης, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, το οποίο έχει πολύ χαμηλή διαλυτότητα, αντίστοιχη του γκαϊπίτη, FeOOH . Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο πολύ συχνά στα προϊόντα διάβρωσης του μεταλλικού σιδήρου ανιχνεύεται πολύ συχνά μαγνητίτης, μαζί με τα οξείδια και υδροξείδια του $\text{Fe}(\text{III})$.

Κατά την καταβύθισή τους ο $\text{Fe}(\text{III})$ και ο $\text{Fe}(\text{II})$ συμπαρασύρουν ρύπους που βρίσκονται είτε στη μορφή δισθενών και τρισθενών κατιόντων, όπως π.χ. Ni , $\text{Cr}(\text{III})$, κλπ., είτε στη μορφή ανιόντων, π.χ. AsO_4^{3-} , με το μηχανισμό της συγκαταβύθισης. Με το μηχανισμό αυτό οι ρύποι παραμένουν εγκλωβισμένοι στη μήτρα των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου και μπορούν να θεωρηθούν σταθεροποιημένοι. Επιστροφή των ρύπων στην υδατική φάση μπορεί να λάβει χώρα εάν επικρατήσουν συνθήκες που ευνοούν τη διαλυτοποίηση των οξειδίων, π.χ. ισχυρώς όξινο περιβάλλον ή δράση σιδηροαναγωγικών μικροοργανισμών.



Σχήμα 2. Απεικόνιση στοιχειακού σιδήρου, με το οξειδωμένο επιφανειακό στρώμα, και αναπαράσταση των μηχανισμών αναγωγής και προσρόφησης των ρύπων (Cook et al., 2009).

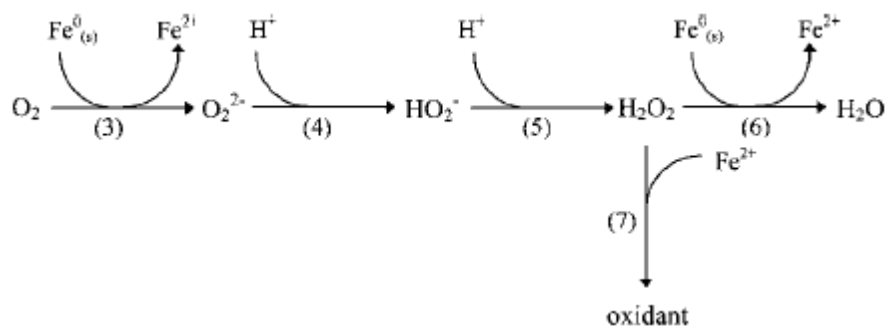
Τα στερεά προϊόντα καταβύθισης πολλές φορές σχηματίζονται πάνω στην επιφάνεια των μεταλλικών σωματιδίων, δημιουργώντας ένα οξειδωμένο στρώμα (σχήμα 2). Το οξειδωμένο αυτό στρώμα δυσχεραίνει την άμεση επαφή του ρύπου με τον μεταλλικό Fe^0 , παρόλα αυτά η αναγωγή μπορεί να συνεχιστεί με διάχυση του ρύπου δια μέσου του οξειδωμένου στρώματος. Παράλληλα όμως στην οξειδωμένη επιφάνεια γίνεται

ρόφηση των ρύπων, φαινόμενο που συμβάλλει στην απομάκρυνση τους από την υδατική φάση.

Δοκιμές που έγιναν σε λύματα έδειξαν την ικανότητα της σκόνης σιδήρου να διασπά χημικά χλωριούχες οργανικές ενώσεις. Άλλοι ρύποι που αντιμετωπίστηκαν ήταν τα PCBs, φυτοφάρμακα, νιτρικές ενώσεις, νιτροαρωματικές ενώσεις, μέταλλα και μεταλλοειδή (Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Pu, Se, Tc, U, V, Zn βαφές, οργανοφωσφορικές ενώσεις (Crane et al, 2012; O' Carroll et al, 2012).

1.3. Οξειδωτική δράση στοιχειακού σιδήρου.

Ο στοιχειακός σίδηρος σε συνδυασμό με H_2O_2 έχει χρησιμοποιηθεί και σαν οξειδωτικό αντιδραστήριο, κυρίως για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων που δεν διασπώνται μέσω αναγωγής. Ο ρόλος του στοιχειακού σιδήρου σε αυτές τις αντιδράσεις είναι ότι αποτελεί την πηγή του δισθενούς σιδήρου, $Fe(II)$, που είναι ο βασικός καταλύτης στην αντίδραση Fenton. Αναπαράσταση της δράσης του Fe^0 στην αντίδραση Fenton παρουσιάζεται στο σχήμα (Keenan et al., 2008).



Σχήμα 3. Ρόλος του στοιχειακού σιδήρου Fe^0 στην αντίδραση Fenton (Keenan et al., 2008).

1.4. Είδη στοιχειακού σιδήρου.

Μπορούμε να διαχωρίσουμε τον στοιχειακό σίδηρο ανάλογα με τα μεγέθη στα οποία παρασκευάζεται και τις επικαλύψεις. Το μέγεθος των σωματιδίων καθορίζει την επιφάνεια που

προσφέρεται για αντίδραση. Θεωρώντας σφαιρικά σωματίδια ακτίνας R , ο αριθμός σωματιδίων N που αντιστοιχεί σε συνολική μάζα σιδήρου M δίνεται από την εξίσωση (6):

$$N = \frac{M}{\rho_{Fe} \cdot [4/3(\pi R^3)]} \quad (6)$$

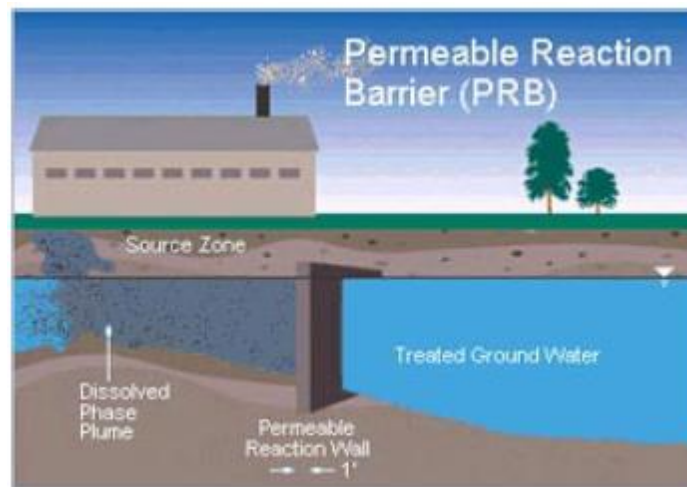
όπου ρ_{Fe} είναι το ειδικό βάρος του σιδήρου ($\rho_{Fe}=7800 \text{ kg/m}^3$). Η ειδική επιφάνεια SSA (m^2/kg) μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση (7):

$$SSA = \frac{N}{M} [4\pi R^2] = \frac{3}{\rho_{Fe} \cdot R} \quad (7)$$

Όπως φαίνεται με την μείωση του ακτίνας αυξάνεται η επιφάνεια του σωματιδίου και άρα και η αντιδραστικότητά του.

1.4.1. Κοκκώδης σίδηρος.

Το πρώτο είδος στοιχειακού σιδήρου που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο κοκκώδης σίδηρος μεγέθους χιλιοστών ή εκατοστών. Ο τρόπος που εφαρμόζεται για την αποκατάσταση των ρυπασμένων υπόγειων νερών είναι η μέθοδος των περατών διαφραγμάτων.



Σχήμα 4. Μέθοδος αποκατάστασης με διαπερατά φράγματα (Cook, 2009).

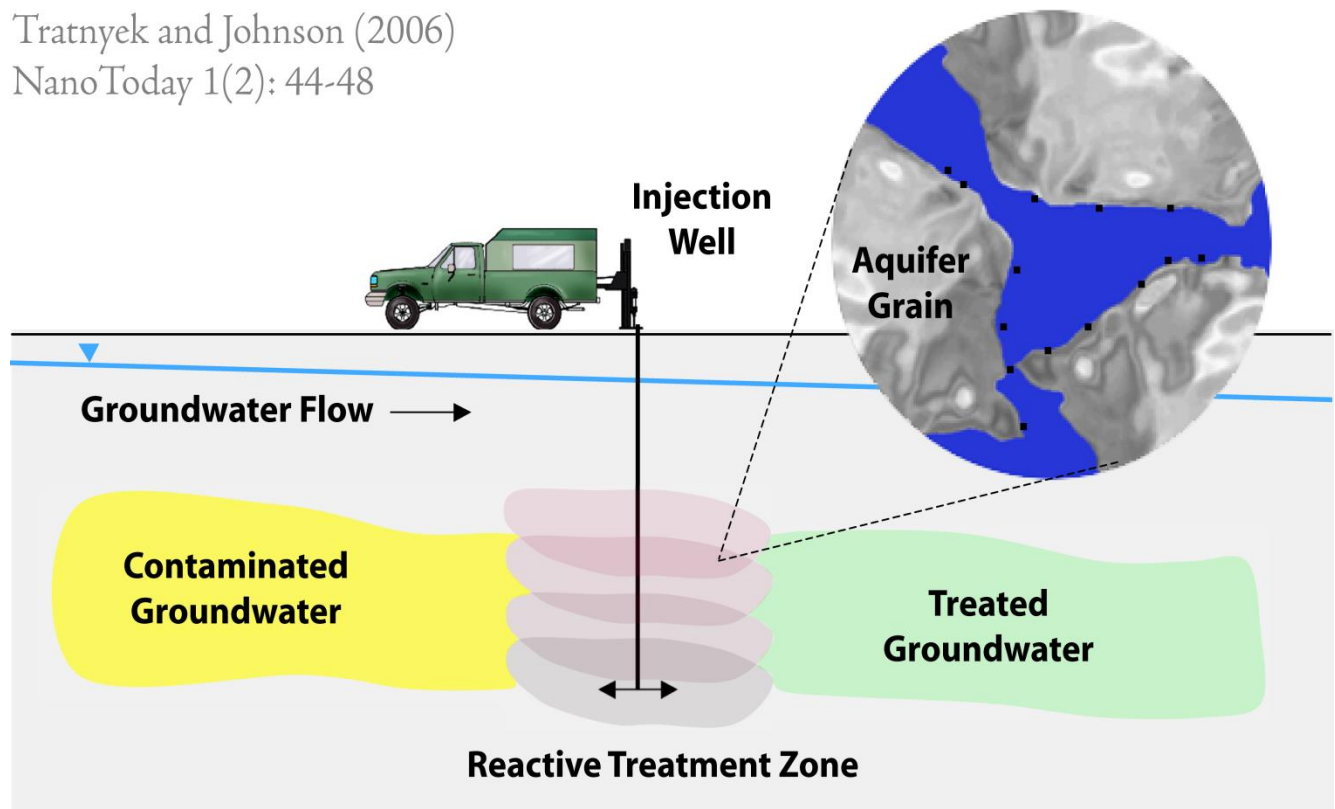
Ο κοκκώδης σίδηρος μπορεί να προέρχεται από scrap χυτοσιδήρου είτε να είναι προϊόν κonioμεταλλουργίας. Τελευταία έχει παντεταριστεί μια πυρομεταλλουργική διεργασία (πατέντα US 20110265603 A1) για την παραγωγή κοκκώδους σιδήρου. Η διεργασία αυτή περιλαμβάνει την φόρτιση μείγματος που περιέχει οξείδια του σιδήρου με οργανικό υλικό και στην συνέχεια

τροφοδοσία του μεταλλεύματος σε κάμινο . Στην κάμινο με αναγωγικό μέσο το ανθρακούχο υλικό τα οξείδια λιώνουν σε θερμοκρασία 1200-1500° C.

1.4.2. Στοιχειακός σίδηρος νανοκλίμακας (Nano Zero Valent Iron, nZVI)

Νανοςωματίδια σιδήρου ονομάζονται τα σωματίδια που κυμαίνονται σε μέγεθος από 1-100nm. Η μείωση του μεγέθους του σιδήρου οδηγεί σε κάποια πολύ βασικά πλεονεκτήματα. Αρχικά, ο νανοσίδηρος έχει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από τον κοκκώδη σίδηρο αυξάνοντας έτσι την αντιδραστικότητά του. Παράλληλα, αυξάνεται η κινητικότητα του σιδήρου σε πορώδη υλικά. Ο νανοσίδηρος μπορεί να διοχετευτεί στο έδαφος μέσω έγχυσης (σχήμα 5).

Tratnyek and Johnson (2006)
NanoToday 1(2): 44-48



Σχήμα 5. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου της έγχυσης (<http://cgr.ese.ogi.edu/iron/>).

Σύμφωνα με τους Muller και Nowack (2010) η έγχυση υπερτερεί, από άποψη κόστους, σε σχέση με την μέθοδο των διαπερατών φραγμάτων στην οποία χρησιμοποιείται κοκκώδης σίδηρος,

καθώς και της μεθόδου άντλησης των ρυπασμένων υπόγειων υδάτων και επεξεργασίας στην επιφάνεια (Πίνακας 1).

Πίνακας 1. Σύγκριση τιμών για την εφαρμογή τριών μεθόδων αποκατάστασης όπως υπολογίστηκαν για μία συγκεκριμένη περίπτωση. (Πηγή: Müller and Nowack, 2010).

Μέθοδος	Κόστος
Άντληση και αποκατάσταση	2.760.000€
Διαπερατά φράγματα	1.460.000€
Έγχυση	300.000€

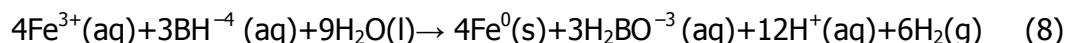
Παραγωγή νανοσιδήρου

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για την παραγωγή νανοσιδήρου (Müller and Nowack, 2010).

- Παραγωγή με βοροϋδρίδιο του νατρίου.

Ο νανοσίδηρος που παράγεται με αυτή την μέθοδο θεωρείτο ο πιο αντιδραστικός (Hoch, Laura et al., 2008) ανάμεσα σε αυτούς που είχαν παραχθεί μέχρι το 2008. Η παραγωγή μεγάλης ποσότητας αερίου H_2 καθώς και το μεγάλο κόστος των αντιδραστηρίων αποτρέπουν την βιομηχανική εφαρμογή της των μεθόδων με βοροϋδρίδιο. Ωστόσο χρησιμοποιούνται ευρέως σε ερευνητικό επίπεδο. Υπάρχουν δύο βασικές παραλλαγές που οδηγούν σε παραγωγή νανοσιδήρου με το βοροϋδρίδιο του νατρίου:

- ✚ Χρήση $FeCl_3$. Στην μέθοδο αυτή το βοροϋδρίδιο του νατρίου προστίθεται σε διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου. Η παραγωγή του στοιχειακού σιδήρου περιγράφεται από την αντίδραση 8:

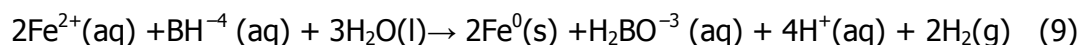


Η απαίτηση σε βοροϋδρίδιο είναι 7 φορές υψηλότερη από την ποσότητα που προβλέπει η στοιχειομετρική αναλογία για να υπάρχουν τα επιθυμητά αποτελέσματα. Στην συνέχεια γίνεται πλύση των νανοσωματιδίων με απιονισμένο νερό, φιλτράρισμα στο κενό και πλύσιμο με αιθανόλη. Το κόστος της μεθόδου είναι μεγάλο.

(α) Χρήση FeCl_3 (β) Χρήση FeSO_4

Σχήμα 6. Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) νανοσιδήρου που έχει παραχθεί (α) με χρήση FeCl_3 και (β) με χρήση FeSO_4 (Πηγή: Fryxell and CaO, 2007).

- ✚ Χρήση FeSO_4 . Αναπτύχθηκε για να αποφευχθούν οι παρεμβολές από τα ανιόντα χλωρίου του τριχλωριούχου σιδήρου όταν ο προς επεξεργασία ρύπος περιέχει και αυτός ανιόντα χλωρίου, π.χ. χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες. Στην παραλλαγή αυτή το βοροϋδρίδιο του νατρίου προστίθεται σε διάλυμα δισθενούς θειικού σιδήρου (FeSO_4). Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η ακόλουθη:



Επειδή ο σίδηρος στα θειικά είναι δισθενής χρειάζεται στοιχειομετρικά μικρότερη ποσότητα βοροϋδριδίου του νατρίου για να αναχθεί. Επιπλέον διαπιστώθηκε πειραματικά ότι η απαιτούμενη ποσότητα βοροϋδριδίου για την επίτευξη ικανοποιητικής παραλλαγής είναι 3,6 φορές περισσότερη από την στοιχειομετρική. Χρησιμοποιείται και μία παραλλαγή της μεθόδου που έχει ως αποτέλεσμα τη συγκράτηση μικρότερου ποσοστού υγρασίας.

- Παρασκευή νανοσιδήρου μπορεί να επιτευχθεί με την θέρμανση πεντοκαρβονυλίου του σιδήρου ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) στους 200-250°C. Σε αυτή την θερμοκρασία θα προκύψει σίδηρος, περίπου 5nm, και μονοξειδίο του σιδήρου.
- Με πυρομεταλλουργική αναγωγή ενώσεων σιδήρου (κυρίως οξειδίων). Με αναγωγικό μέσο το υδρογόνο οξειδία του σιδήρου δίνουν σίδηρο 200-300nm.
- Με αναγωγή σε αέρια φάση του FeOOH μπορεί να δημιουργηθούν νανοσωματίδια μεγέθους 70nm.
- Με ηλεκτρόλυση χρησιμοποιώντας ένα διάλυμα αλάτων δισθενούς σιδήρου. Για την διασπορά των νανοσωματιδίων σιδήρου στην κάθοδο έχουν χρησιμοποιηθεί ιοντοεναλλαγή και υπέρηχοι (Crane and Scott, 2011).
- Από νανοσωματίδια φερρουδρίτη μπορούν επίσης να παρασκευαστούν νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου.
- Τέλος νανοσίδηρος μπορεί να είναι το αποτέλεσμα μηχανικής άλεσης κοκκώδους σιδήρου. Η μέθοδος έχει την ηγετική θέση στην αγορά και εφαρμόζεται από την εταιρία Golder Associates (Crane and Scott, 2011).
- Η πιο περιβαλλοντικά συμβατή μέθοδος (Crane and Scott, 2011) είναι η παραγωγή νανοσιδήρου με την αναγωγή ενώσεων σιδήρου κατά την ανάμειξή τους με εκχυλίσματα βοτάνων.

Ένα βασικό μειονέκτημα των νανοσωματιδίων είναι η μεγάλη αστάθεια που παρουσιάζουν. Πιο συγκεκριμένα, λόγω των μαγνητικών και κολλοειδών ιδιοτήτων τους συσσωματώνονται γρήγορα και μένουν πολύ κοντά στο σημείο έγχυσης (NAVFAC and Geosyntec Consultants, 2009). Πολλές έρευνες πεδίου έδειξαν την μικρή κινητικότητα του νανοσιδήρου. Ακόμη και αυτές όμως που έδειξαν το αντίθετο, βασιζόντουσαν σε έμμεσες μετρήσεις όπως η μέτρηση της αναγωγής των ρύπων ή μετρήσεις ολικού σιδήρου που βέβαια περιλαμβάνουν την ύπαρξη και άλλων ενώσεων του σιδήρου (O'Carol et al., 2012). Πρόβλημα δημιουργείται λόγω των παραγόμενων προϊόντων διάβρωσης-οξειδωσης, τα οποία καταλαμβάνουν μεγάλο όγκο (Crane and Scott, 2011). Ακόμη, ο νανοσίδηρος όπως και τα υπόλοιπα νανομέταλλα εκτός από την αναγωγή των ρύπων μπορεί να αντιδράσει και με άλλα υλικά του υπεδάφους και του υπόγειου νερού, γεγονός που μειώνει την αναμενόμενη απόδοσή του σε σχέση με τους ρύπους (O'Carol et al, 2012) και παράλληλα μπορεί να τα ροφήσει. Τελικά, το υλικό που μένει είναι κατά πολύ

μεγάλο μέρος οξειδωμένο και με τις παραπάνω διεργασίες φράζονται οι πόροι του υλικού. Συνεπώς, η υψηλή δραστηριότητα του νανοσιδήρου μπορεί να αποβεί τελικά μειονέκτημα που να περιορίσει την αποτελεσματικότητά του, όπως επισημαίνουν οι Crane και Scott (2012).

Κάποιοι παράγοντες που επιδρούν στην συμπεριφορά του σιδήρου (όπως η απώλεια αντιδραστικότητάς του) είναι οι υδροδυναμικές συνθήκες (πορώδες, μέγεθος πόρων, ταχύτητα ροής και είδος ροής), η χημεία του νερού και η συγγένειά του με τον νανοσίδηρο και τα παραπροϊόντα του (Noubacter 2011).

Εκτός από τα προβλήματα που δημιουργούνται στο στάδιο της εφαρμογής ο νανοσίδηρος παρουσιάζει και προβλήματα στην αποθήκευση και την μεταφορά. Το προϊόν αναφλέγεται αυθόρμητα στον αέρα. Για την αποθήκευση, η εταιρία NANOFER χρησιμοποιεί αργό ή άζωτο και απαγορεύει την μεταφορά του με αεροπλάνα. Εναλλακτική λύση είναι η συντήρηση των προϊόντων σε μορφή γαλακτωμάτων με την παρουσία σταθεροποιητή (<http://www.nanoiron.cz/>)

1.4.3. Στοιχειακός σίδηρος κλίμακας μικρομέτρων (Micro Zero Valent Iron, mZVI)

Σύμφωνα με εκτιμήσεις ορισμένων ερευνητών, σωματίδια στοιχειακού σιδήρου με μέγεθος 0,1-2 μm παρουσιάζουν τη μέγιστη κινητικότητα στο έδαφος. Λόγω μικρότερης αντιδραστικότητας σε αυτό το μέγεθος, δεν χρειάζεται η αποθήκευση των σωματιδίων σε γαλακτώματα και η πιθανή τοξικότητα του σιδήρου θεωρείται μικρότερη. Για αυτούς τους λόγους υπάρχουν σε εξέλιξη έρευνες για την αποδοτικότητα του στοιχειακού σιδήρου σε αυτό το μέγεθος (Crane and Scott, 2012).

1.4.4. Διμεταλλικοί νανοσίδηροι

Ο συνδυασμός του νανοσιδήρου με ένα ευγενές μέταλλο χαρακτηρίζεται ως διμεταλλική ένωση ή bimetallic nanocompound (O'Carol et al,2012). Τα μέταλλα αυτά είναι ανθεκτικά στην οξείδωση και γενικά διάβρωση σε υγρό αέρα. Για αυτό τον λόγο προτάθηκαν για την βελτίωση των νανοσωματιδίων. Η παραγωγή του διμεταλλικού σωματιδίου μπορεί να γίνει είτε με την ανάμειξη των νανοσωματιδίων με διάλυμα αιθανόλης που περιέχει τα ευγενή μέταλλα είτε με

την ανάμειξη των νανοσωματιδίων με νερό που περιέχει τα άλατα των ευγενών μετάλλων. Στην συνέχεια, ο σίδηρος ανάγει το ευγενές μέταλλο σε στοιχειακή μορφή ενώ ο ίδιος οξειδώνεται. Έτσι δημιουργείται ένα στρώμα γύρω από τον κόκκο του σιδήρου που περιλαμβάνει το ευγενές μέταλλο. Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο ευγενές μέταλλο είναι το Pd. Τα ευγενή μέταλλα λειτουργούν ως καταλύτες αφού μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης των αντιδράσεων και τις επιταχύνουν. Ένας άλλος λόγος που έχει προταθεί για τα βελτιωμένα αποτελέσματα του είναι η δημιουργία συνθηκών γαλβανικού κελιού με τον σίδηρο να αποτελεί την άνοδο και το ευγενές μέταλλο την κάθοδο. Βασικά μειονεκτήματα των διμεταλλικών νανοσωματιδίων είναι η αποβολή του ευγενούς μετάλλου από το νανοσωματίδιο λόγω της διάβρωσης της επιφάνειας, η ανάγκη άμεσης χρησιμοποίησης τους από την στιγμή της δημιουργίας τους και το πρόσθετο περιβαλλοντικό κόστος από την χρησιμοποίηση των τοξικών για τους οργανισμούς ευγενών μετάλλων.

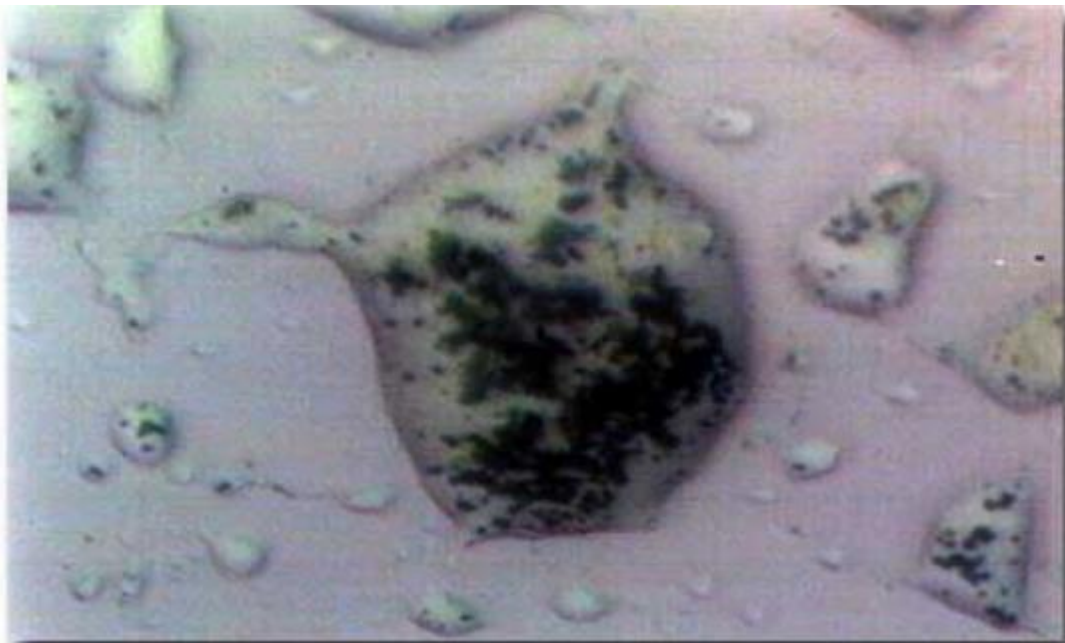
1.4.5. nZVI με επικάλυψη

Για την βελτίωση της κινητικότητας του νανοσιδήρου είχε προταθεί αρχικά η επικάλυψή του με κάποια επιφανειοδραστική ουσία και στην συνέχεια με πολυηλεκτρολύτες. Η επεξεργασία αυτή αποσκοπεί στην μείωση της τάσης συσσωμάτωσής του. Από πολυμερείς επενδύσεις έχουν χρησιμοποιηθεί μεθακρυλικό-βουτύλιο, καρβοξυμεθυλο-κελλουλόζη, κόμμι γκουάρ, πολυ (4-στυρολοσουλφονικό), πολυακρυλικό οξύ, πολυασπαρτάτη, πολυοξαιθυλενο σορβιτάνη μονολαουρική, πολυμεθυλμεθακρυλικό, πολυμεθακρυλικό οξύ, σουλφονικό πολυστυρένιο, πολυβινυλική αλκοόλη-συν-οξικού βινυλίου-συν-ιτακονικό, συμπολυμερή τριών συστάδων, κόμμι ξανθάνης. Οι πολυμερείς επενδύσεις ήταν επιτυχείς, ενώ οι επιφανειοδραστικές ουσίες δεν μπόρεσαν να μείνουν στην επιφάνεια του νανοσιδήρου κατά την έγχυση. Από αυτές τις ουσίες μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα βιοπολυμερή τα οποία είναι φιλικά προς το περιβάλλον, πολύ φθηνά και οι ιδιότητές τους σε pH 5-9 δεν αλλάζουν (Crane & Scott, 2012).

Ένα άλλο είδος νανοσιδήρου με επικάλυψη αποτελεί ο cZVI, ο οποίος αναπτύσσεται σε υπόστρωμα άνθρακα. Η διεργασία που ακολουθείται περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: (α) προσρόφηση αλάτων Fe(II) ή Fe(III) σε σωματίδια άνθρακα και (β) επεξεργασία του άνθρακα στους 600-800° C και σε αδρανή ατμόσφαιρα Ar, έτσι ώστε ο προσροφημένος άνθρακας να αναχθεί σε στοιχειακό νανοσίδηρο. Ο άνθρακας βρίσκεται σε ποσότητα μεγαλύτερη από τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια υδρόφοβη επικάλυψη στην

επιφάνεια του σιδήρου (Hoch et al., 2006). Ο άνθρακας προσδίδει στο νανοσίδηρο προσροφητική ικανότητα δίνοντας του μεγαλύτερη ευχέρεια στην απορρόπηση ενώ παράλληλα η κινητικότητά του είναι μεγάλη όπως και στις προαναφερθείσες επικαλύψεις (Crane & Scott, 2012).

Η NASA έχει πατεντάρει ένα ακόμη είδος νανοσιδήρου το οποίο προσφέρει βελτιωμένες ιδιότητες λόγω επικάλυψης (Fryxell and Cao, 2007, NAVFAC and Geosyntec Consultants, 2009). Πρόκειται για τον eZVI νανοσίδηρο. Ο νανοσίδηρος αυτός περιβάλλεται από μία στρώση ελαίου από λαχανικά η οποία είναι υδρόφοβη. Λόγω της υδροφοβίας που αποκτά το νανοσωματίδιο γίνεται πολύ αποτελεσματικό για υδρόφοβους οργανικούς ρύπους, όπως οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες. Αυτό συμβαίνει γιατί τα σταγονίδια ελαίου που περιλαμβάνουν το νανοσίδηρο είναι πλήρως αναμίξιμα με την οργανική φάση των ρύπων. Έτσι, ο χρόνος επαφής με τον ρύπο αυξάνει, βελτιστοποιώντας τα αποτελέσματα της απορρόπησης. Επιπλέον, το νανοσωματίδιο προστατεύεται από άλλες ουσίες, κυρίως ανόργανες, με τις οποίες αντιδρά ο σίδηρος και καταναλώνονται τα διαθέσιμα προς αναγωγή ηλεκτρόνια. Έχει βρεθεί μάλιστα ότι σε αναερόβιες συνθήκες βελτιώνει και την μικροβιακή δράση. Από εφαρμογές που έγιναν βρέθηκε



Σχήμα 7. EZVI (Cook, 2009).

ότι η αποτελεσματικότητα του eZVI ήταν μεγαλύτερη σε σύγκριση με άλλες μορφές νανοσιδήρου, όχι τόσο λόγω βελτίωσης της κινητικότητας των νανοσωματιδίων, όσο λόγω διατήρησης της δραστητικότητάς του για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και λόγω ταυτόχρονης ενίσχυσης των βιολογικών δράσεων (Cook, 2009).

2. Προβληματισμοί για την εφαρμογή του νανοσιδήρου

Ένα πολύ μεγάλο ζήτημα στις τεχνολογίες απορρύπανσης είναι η επίδραση που έχουν στο περιβάλλον. Το βασικό ερώτημα είναι αν πρόκειται να δημιουργηθούν δευτερογενώς προβλήματα από τα υλικά και τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται. Αλλά και αν δημιουργηθούν προβλήματα θα πρέπει να έχει μειωθεί το κόστος αποκατάστασης της περιοχής που απορρυπάνθηκε κατά τουλάχιστον το ποσό που ξοδεύτηκε.

Οι περιβαλλοντικές συνέπειες από τη χρήση του στοιχειακού σιδήρου μπορούν να ταξινομηθούν σε 2 μεγάλες ενότητες: η επίδρασή του με τους οργανισμούς, η επίδρασή του με το αβιοτικό περιβάλλον.

2.1. Επίδραση με αβιοτικό περιβάλλον

Έχει παρατηρηθεί αύξηση του pH μετά την έγχυση του νανοσιδήρου και μείωση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού. Παράλληλα, λόγω της μεγάλης τάσης για συσσωμάτωση που έχει παρατηρείται φράξιμο των πόρων με αποτέλεσμα την μείωση της υδραυλικής αγωγιμότητας και αλλαγές στην ροή των υπόγειων νερών. Όλα αυτά συντελούν στην αλλαγή των γεωχημικών συνθηκών που όμως φαίνεται να επανέρχονται με την γήρανση του νανοσιδήρου.

2.2. Επίδραση με οργανισμούς

Ο σίδηρος είναι το 4^ο πιο συχνό μέταλλο στον φλοιό της Γης και συνεπώς έχει μικρότερη τοξικότητα από άλλα μέταλλα. Ωστόσο πολλά είδη του όπως ο νανοσίδηροι με επικάλυψη έχουν πρόσθετες χημικές ενώσεις ενώ παράλληλα ένα μεγάλο μέρος της επιφάνειας του σιδήρου αποτελούν τα οξειδιά του. Είδη που επηρεάζονται από την δράση του έμμεσα (παραπροϊόντα, αλλαγή pH) ή άμεσα είναι βακτήρια, πρωτόζωα και μύκητες που ζουν στο έδαφος καθώς και άγλη και πλαγκτόν που ζουν στα νερά. Έρευνες που προσπαθούν να προσδιορίσουν την

τοξικότητά του έχουν πραγματοποιηθεί σε νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου με ή χωρίς επικάλυψη καθώς και σε νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου. Αποτελέσματα σε υδατικούς οργανισμούς ήταν η διαταραχή του ανοσοποιητικού συστήματος τους, αλλαγές στην μορφή και στους ιστούς, μεταλλάξεις και επικόλληση του νανοσιδήρου σε κεραίες οργανισμών. Έρευνες πάνω σε βακτήρια έδειξαν ότι η τοξικότητα εξαρτιόταν από τις συνθήκες. Σε αναερόβιες συνθήκες η τοξικότητα ήταν μεγαλύτερη ενώ σε αερόβιες η επίδραση του σιδήρου μπορούσε να φτάσει να είναι και μηδενική. Αυτό υποδηλώνει ότι μπορεί η επίδραση να οφείλεται στον δισθενή σίδηρο ο οποίος επικρατεί στις αναερόβιες συνθήκες. Αποτελέσματα των ερευνών έδειξαν κυτταροτοξικότητα ανάλογα με την ποσότητα του νανοσιδήρου και προσκόλληση σε μικρόβια. Κύρια λειτουργία του νανοσιδήρου σε μικρόβια θεωρείται η δημιουργία οξειδωτικού στρες και η διαταραχή που δημιουργεί στα συστήματα μεμβρανών. Από όλες τις ενώσεις ο νανοσίδηρος θεωρήθηκε πιο τοξικός από τα οξείδια ενώ οι επικαλύψεις και η γήρανση του σιδήρου είχαν θετικά αποτελέσματα. Στον άνθρωπο, δημιουργείται επίσης οξειδωτικό στρες ενώ παρατηρούνται προβλήματα στους νευρώνες. Για ακόμη μία φορά η τοξικότητα συνδέθηκε όμως με την παρουσία του δισθενούς σιδήρου (Grieger et al, 2010).

Μία δυσκολία για την κατανόηση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης που επιφέρει η αποκατάσταση με νανοσίδηρο είναι η δυσκολία εντοπισμού του νανοσιδήρου. Δυσκολία υπάρχει και στον θεωρητικό υπολογισμό της κινητικότητάς του. Κατά συνέπεια δεν είναι σίγουρη η διασπορά του. Όσο μεγαλύτερη είναι η διασπορά του τόσο μικρότερη η συγκέντρωσή του και άρα τόσο μικρότερη η πιθανότητα να δημιουργήσει προβλήματα στο οικοσύστημα στο οποίο εισχωρεί όπως αυτά που παρατηρήθηκαν στις έρευνες. Συμπερασματικά χρειάζεται περισσότερη έρευνα και κατανόηση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα για να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί ευρέως η τεχνολογία του νανοσιδήρου.

Ο Noubacter σε άρθρο του αναφέρει διάφορους παράγοντες που μπορούν να θεωρηθούν κρίσιμοι για την αποτελεσματικότητα της εφαρμογής του νανοσιδήρου σε έργα αποκατάστασης ρυπασμένων υπόγειων νερών (Noubacter et al, 2012). Οι παράγοντες αυτοί μπορούν να συνοψιστούν στα ακόλουθα:

- 1) Κινητικότητα του νανοσιδήρου και αρνητικές επιπτώσεις στην κινητικότητα των ογκωδών προϊόντων διάβρωσής του.

- 2) Βιοδιαθεσιμότητα, βιοσυσσώρευση και ενδεχόμενη τοξικότητα του σιδήρου και των προϊόντων του.
- 3) Μακροπρόθεσμη δραστικότητα του νανοσιδήρου.
- 4) Η επιμονή, το είδος και η τύχη των ρύπων και των προϊόντων της διάσπασής τους.

3. Ένα καινούργιο είδος νανοσιδήρου από φυτικές πολυφαινόλες

Το 2009 ο ερευνητής Hoag και οι συνεργάτες του παρουσίασαν μια καινοτόμο μέθοδο παραγωγής νανοσιδήρου. Ο τρόπος αυτός περιλαμβάνει την ανάμειξη εκχυλισμάτων από πράσινο τσάι με ένα διάλυμα που περιέχει τρισθενή ιόντα σιδήρου. Το αποτέλεσμα είναι, εντός λίγων λεπτών και σε θερμοκρασία δωματίου, να παράγεται νανοσίδηρος με πολύ καλές ιδιότητες όσον αφορά τη χημική σταθερότητά του και τη διατήρησή του σε αιώρηση (Hoag et al, 2009). Ο ρόλος των πολυφαινολών, που περιέχονται στο πράσινο τσάι, είναι αναγωγικός και παράλληλα προστατευτικός για τον νανοσίδηρο. Η αναγωγική ικανότητα των φαινολών ήταν βέβαια γνωστή από παλιά στην περιβαλλοντική επιστήμη, δεδομένου ότι είχαν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την χημική αναγωγή εξασθενούς χρωμίου από το 1990 (Elovitz et al, 1994 και Elovitz et al, 1995). Σε σχέση με την προστατευτική ιδιότητα των πολυφαινολών, διαπιστώθηκε ότι το προϊόν μπορεί να αποθηκευτεί και να μεταφερθεί χωρίς να οξειδωθεί. Τέλος, νανοσίδηρος που παράχθηκε με αυτή τη μέθοδο παρατηρήθηκε ότι παρουσιάζει βελτιωμένη κινητικότητα στα πορώδη μέσα που δοκιμάστηκε, δηλ. χαλαζακή άμμο και άμμο με κάλυψη υδροξειδίου του αλουμινίου (Chrysochoou et al, 2012)

Φυσικό επακόλουθο ήταν η ανάπτυξη πολλών παραλλαγών της μεθόδου. Οι παραλλαγές αυτές διαφοροποιούνται ως προς το είδος των ενώσεων του σιδήρου ή/και ως προς το φυτικό προϊόν που χρησιμοποιείται σαν πηγή των πολυφαινολών. Στις προτεινόμενες ενώσεις σιδήρου περιλαμβάνονται ανόργανα και οργανικά άλατα του Fe(II) και του Fe(III) όπως : FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, Fe(III)-EDTA, Fe(III)-citric acid, Fe(III)-EDDS, Fe(II)-EDTA, Fe(II)-citric acid και Fe(II)-EDDS (U.S. Patent No. 8,057,682). Παράλληλα βρέθηκαν περισσότερες πηγές φαινολών για την αναγωγή του σιδήρου όπως εκχυλίσματα από άλλα βότανα και φρούτα, έλαια και παραπροϊόντα διεργασιών που σχετίζονται με χυμούς, ποτά και τρόφιμα (U.S. Patent No. 8,057,682; Machado et al, 2013).

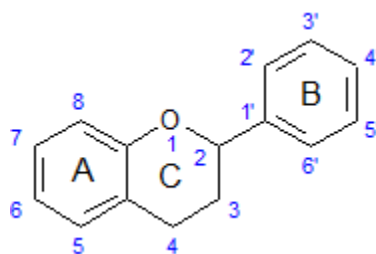
4. Φαινόλες

4.1. Γενικά

Με τον όρο φαινόλες περιγράφουμε τις οργανικές ενώσεις που έχουν ένα ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους συνδεδεμένους με μία ή περισσότερες υδροξυλικές ομάδες (Dai et al, 2010). Απαντώνται κυρίως στα φυτά ως δευτερογενείς μεταβολίτες, δηλαδή προϊόντα του μεταβολισμού των φυτών. Ο ρόλος τους στα φυτά είναι η προστασία από παθογόνα μικρόβια και από φυτοφάγους οργανισμούς όπως τα έντομα, η προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία και η βοήθεια στην αναπαραγωγή, στην θρέψη και στην ανάπτυξη. Παράλληλα οι φαινόλες έχουν βοηθήσει τα φυτά στην εξέλιξή τους (Quideau et al., 2011).

Οι βασικές κατηγορίες των φαινολών είναι τα φαινολικά οξέα, τα φλαβονοειδή, οι ταννίνες, οι λιγνάνες και τα σπιλβένια.

- Η βασική ομάδα των φλαβονοειδών αποτελείται από ένα ανθρακικό σκελετό με 15 άτομα άνθρακα που κατανέμονται σε 3 δακτυλίους (Dai et al., 2010). Τα φλαβονοειδή κατηγοριοποιούνται περαιτέρω σε 6 υποομάδες με διαφοροποίηση στον οξειδωτικό βαθμό του κεντρικού δακτυλίου. Αυτές είναι οι φλαβόνες, οι φλαβανόλες, οι φλαβανόνες, οι φλαβαν-3-όλες, οι ανθοκυανίνες και οι ισοφλαβόνες. Οι ανθοκυανίνες είναι υπεύθυνες για το χρώμα κάποιων φρούτων και λαχανικών.



Σχήμα 8. Δομική μονάδα φλαβονοειδών (Perron & Broumaghim, 2009)

- Τα φαινολικά οξέα διαχωρίζονται σε παράγωγα του βενζοϊκού οξέος και παράγωγα του κινναμωνικού οξέος. Το γαλλικό οξύ είναι παράγωγο του βενζοϊκού οξέος.

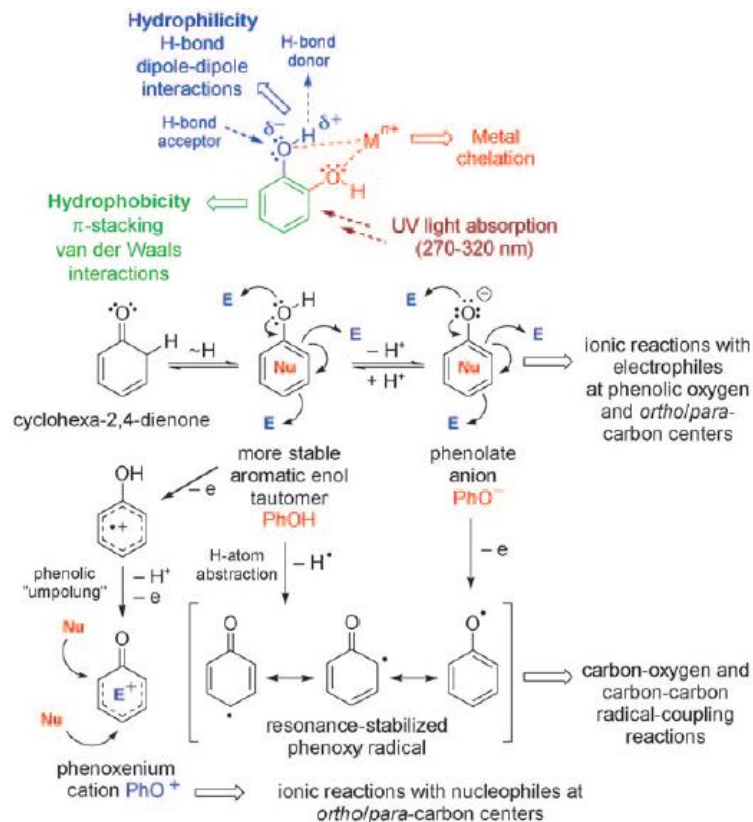
- Οι ταννίνες χωρίζονται σε υδρολυόμενες και συμπυκνωμένες. Οι υδρολυόμενες ταννίνες αποτελούνται από μία πολυόλη που έχει εστεροποιηθεί με γαλλικό οξύ είτε με εξαυδροδιφαινικό οξύ. Οι συμπυκνωμένες ταννίνες η προανθοκυανιδίνες είναι ολιγομερείς ή πολυμερείς των φλαβαν-3-όλων και ενώνονται με ενδοφλαβονικούς δεσμούς.
- Τα λιγνάνια και τα στιλβένια είναι πιο σπάνιες ενώσεις.

Ο όρος πολυφαινόλες χρησιμοποιείται ευρέως και μερικές φορές λανθασμένα για τον χαρακτηρισμό των ενώσεων με μεγάλο αριθμό αρωματικών δακτυλίων ενωμένων με υδροξυλομάδες. Οι αυθεντικές πολυφαινόλες όμως, όπως τις έχουν ορίσει οι White, Bate-Smith, Swain και Haslam (WBSSH) είναι αυτές οι υδατοδιαλυτές ουσίες που έχουν μοριακή μάζα 500-4000 Da, και έχουν 12-16 φαινολικά υδροξύλια πάνω σε 5-7 αρωματικούς δακτυλίου ανά 1000 Da. Επί πλέον πρέπει να παρουσιάζουν τις συνήθεις αντιδράσεις των φαινολών και να καταβυθίζουν κάποιες χαρακτηριστικές πρωτεΐνες. Με βάση αυτά τα κριτήρια οι αυθεντικές πολυφαινόλες είναι οι υδρολυόμενες ταννίνες, οι συμπυκνωμένες ταννίνες και οι φλοροταννίνες (ειδική κατηγορία συμπυκνωμένων ταννινών) (Quideau et al., 2011).

4.2. Ιδιότητες φαινολών

Ορισμένες από τις βασικές ιδιότητες των φαινολών παρουσιάζονται συνοπτικά στο σχήμα 9. Το πρώτο που μπορεί να παρατηρηθεί είναι ότι ο αρωματικός δακτύλιος, ο οποίος είναι υδρόφοβος δίνει την δυνατότητα σχηματισμού δεσμών van der Waals ενώ η συνδεδεμένη υδροξυλομάδα η οποία είναι υδροφιλική και παράλληλα πολική δημιουργεί δεσμούς υδρογόνου και δίνει την δυνατότητα αλληλεπίδρασης διπόλου - διπόλου. Έτσι οι φαινόλες είναι ικανές να ενωθούν και να αλληλεπιδράσουν με μία ποικιλία μορίων, μεταξύ των οποίων και με πρωτεΐνες.

Οι φαινόλες (Ph) συμπεριφέρονται σαν οξέα χάνοντας το κατιόν υδρογόνου που περιέχεται στην υδροξυλομάδα με την αντίδραση $\text{PhOH} \rightleftharpoons \text{PhO}^- + \text{H}^+$. Όταν χάνεται το κατιόν υδρογόνου η φαινόλη γίνεται πιο νουκλεοφιλική, δηλαδή έχει μεγαλύτερη τάση να δώσει ηλεκτρόνιο είτε από τον άνθρακα είτε από το οξυγόνο ενθαρρύνοντας έτσι ιοντικές αντιδράσεις.

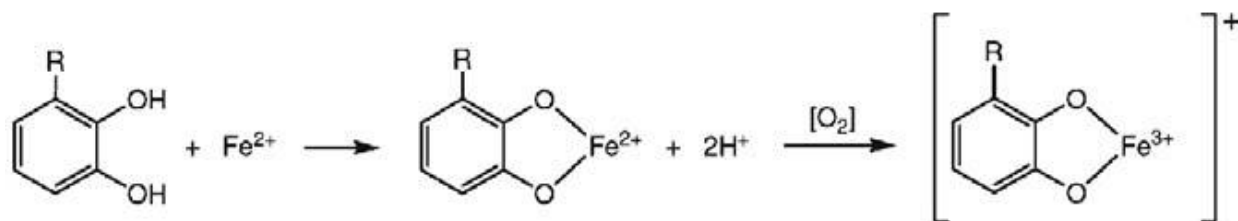


Σχήμα 9. Ιδιότητες φαινολών (Quideau et al., 2011).

Παράλληλα μπορούν να δράσουν και ως ηλεκτροφιλικές (μετά την απόσπαση του ατόμου υδρογόνου) αλληλεπιδρώντας με νουκλεοφιλικές πρωτεΐνες. Λόγω της χαμηλής ενέργειας που απαιτείται για την διάσπαση του δεσμού O-H στις φαινόλες, είναι εύκολη η δημιουργία ελεύθερης ρίζας ($PhO\cdot$) όταν αποσπασθεί το υδρογόνο. Επί πρόσθετα, το φαινολικό ανιόν οξειδώνεται χάνοντας ένα ηλεκτρόνιο δημιουργώντας ελεύθερη ρίζα η οποία όμως είναι σχετικά σταθερή. Από αυτό το σημείο οι φαινόλες ολιγομερίζονται ή πολυμερίζονται δημιουργώντας δεσμούς άνθρακα-οξυγόνου ή άνθρακα-άνθρακα.

Ακόμη λόγω της παρουσίας 2 ή και περισσότερων γειτονικών υδροξυλομάδων οι πολυφαινόλες μπορούν να δημιουργούν χηλικές ενώσεις με μέταλλα (σχήμα 10). Οι χηλικές αυτές ενώσεις διευκολύνουν την πρόσληψη των θρεπτικών ιχνοστοιχείων, όπως τα Ca, Mg, Mn, Fe και Cu, από τα φυτά. Επιπλέον οι πολυφαινόλες συμβάλλουν στην προστασία των οργανισμών από την ακτινοβολία UV-B που είναι καταστρεπτική για το DNA. Συγκεκριμένα, ενώ ο αρωματικός δακτύλιος στο νερό απορροφά ακτινοβολία μήκους κύματος 254 nm, η φαινολική ομάδα λόγω

της διαφοροποίησης των δεσμών μετατοπίζει τη μέγιστη απορρόφηση σε μεγαλύτερη τιμή μήκους κύματος, δηλ. 270 nm, και με την παρουσία ενός επιπρόσθετου υδροξυλίου σε κατάλληλες θέσεις το μέγιστο της απορρόφησης βρίσκεται στα 280-320nm (που είναι η περιοχή της βλαπτικής ακτινοβολίας UV-B) (Quideau et al, 2011).



Σχήμα 10. Δημιουργία χηλικής ένωσης φαινόλης και Fe^{2+} (Dai et al, 2010).

4.3. Αντιοξειδωτική δράση φαινολών

Ελεύθερες ρίζες ονομάζονται τα άτομα ή μόρια τα οποία έχουν μονήρη ηλεκτρόνια. Αυτά δημιουργούν αστάθεια και στην προσπάθειά τους να σταθεροποιηθούν και να δημιουργήσουν ζεύγη παίρνουν ηλεκτρόνια από γειτονικά μόρια ή άτομα δημιουργώντας επιπρόσθετες ελεύθερες ρίζες. Έτσι ξεκινάει μία αλυσιδωτή αντίδραση. Η αλυσιδωτή αντίδραση μπορεί να σταματήσει όταν το μόριο που θα χάσει το ηλεκτρόνιο του αλλάξει ή ανασταλεί η λειτουργία του (ειδικά σε περιπτώσεις βιομορίων). Ο παρεμπόδισμός της αλυσιδωτής αντίδρασης από την άλλη μεριά μπορεί να επιτευχθεί σε περίπτωση ενός μορίου το οποίο δίνει το ηλεκτρόνιο του και παραμένει σταθερό. Οι ουσίες που περιέχουν αυτά τα μόρια λέγονται αντιοξειδωτικές.

Η αντιοξειδωτική δράση των φαινολών οφείλεται, σύμφωνα με τις ιδιότητες που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη ενότητα, στην παρεμπόδιση της καταλυτικής οξειδωτικής δράσης των μετάλλων (κυρίως του Fe^{2+}) μέσω της δημιουργίας χηλικών συμπλόκων, στην αλληλεπίδρασή τους με κάποιες πρωτεΐνες όπως ένζυμα που ευθύνονται για την δημιουργία ελευθέρων ριζών, καθώς και στην παρεμπόδιση της αλυσιδωτής αντίδρασης των ελευθέρων ριζών, μέσω διοχέτευσης ηλεκτρονίου ή ατόμου υδρογόνου χωρίς να χάνουν την σταθερότητά τους (Quideau et al, 2011).

4.4. Απόσπαση φαινολών από τους φυτικούς ιστούς

Οι φαινόλες μπορούν να αποσπαστούν από τα φυτά με διάφορες διεργασίες. Αυτές αποτελούν την εκχύλιση, την εκχύλιση με την βοήθεια υπερήχων, την εκχύλιση υπό συνθήκες αυξημένης πίεσης και θερμοκρασίας και την εκχύλιση με μικροκύματα (Dai et al, 2010).

Για την εκχύλιση μπορούν να χρησιμοποιηθούν φρέσκα ή ξερά φύλλα (με ψυχρή ξήρανση ή με ξήρανση στον αέρα). Τα φύλλα που έχουν υποστεί ψυχρή ξήρανση έχουν κρατήσει μεγαλύτερα ποσά φαινολών από αυτά που έχουν ξηρανθεί στον αέρα. Τα δείγματα μπορεί να είναι ομογενοποιημένα και λειοτριβημένα. Σαν διαλύτης μπορεί να χρησιμοποιηθούν μεθανόλη, αιθανόλη, ακετόνη, οξικός αιθυλεστέρας ή ένα μείγμα τους σε συνδυασμό με το νερό. Η μεθανόλη θεωρείται αποδοτική όταν οι φαινόλες έχουν μικρό μοριακό βάρος ενώ η αιθανόλη χρησιμοποιείται για πολυφαινόλες και θεωρείται ασφαλής για τους ανθρώπους. Η αύξηση της ποσότητας του διαλύτη σε σχέση με το στερεό έχει βρεθεί ότι ευνοεί την εκχύλιση. Ο χρόνος της εκχύλισης και η θερμοκρασία επηρεάζουν επίσης πολύ το αποτέλεσμα. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να αυξήσει την διαλυτοποίηση μέσω της αύξησης της διαλυτότητας των ουσιών και της επιτάχυνσης της μεταφοράς μάζας. Για παράδειγμα η διαλυτότητα του ένυδρου γαλλικού οξέους ($C_6H_2(OH)_3COOH \cdot H_2O$), που αποτελεί μια τυπική πολυφαινόλη, αυξάνεται από 12,6 g/L στους 20°C, σε 2870 g/L στους 142 °C (Srinivas et al., 2010). Παράλληλα η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση του ιξώδους και της επιφανειακής τάσης, διευκολύνοντας τη διείσδυση του διαλύτη στις δομές των φυτικών ιστών. Για φαινόλες οι οποίες υδρολύονται και οξειδώνονται εύκολα, η υψηλή θερμοκρασία και η επέκταση του χρόνου εκχύλισης μπορεί να οδηγήσει στη διάσπασή τους. Σε έρευνες που έγιναν σε πολλά βότανα και φρούτα παρατηρήθηκε ότι στα 20min είχαν εκχυλιστεί όλες οι φαινόλες (Machado et al, 2013). Στα ίδια πειράματα το νερό θεωρήθηκε καλύτερο εκχυλιστικό μέσο από την μεθανόλη. Με την εκχύλιση μπορεί να αποσπαστούν και άλλες ουσίες όπως σάκχαρα, οργανικά οξέα, λιπίδια και μέταλλα. Μέταλλα όπως το αλουμίνιο μπορεί να βρεθούν σε υψηλές συγκεντρώσεις σε ορισμένα βότανα όπως το τσάι (Matsumoto et al, 1976).

Οι υπέρηχοι βοηθούν την εκχύλιση, γιατί, μέσω της καταστροφής των φυσαλίδων που δημιουργούνται με τους υπέρηχους διασπώνται βιολογικές μεμβράνες διευκολύνοντας έτσι την εκχύλιση μέσω της καλύτερης μεταφοράς μάζας. Η μέθοδος είναι οικονομική και έχει ελεγχθεί σε πολλά μέρη φυτών και φρούτων. Σε σχέση με την απλή εκχύλιση και την εκχύλιση με

μικροκύματα, η διαλυτοποίηση έγινε πιο γρήγορα. Ένας άλλος τρόπος απόσπασης των φαινολών είναι με την ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων. Σε αυτές τις θερμοκρασίες το νερό συμπεριφέρεται σαν οργανικός διαλύτης. Ωστόσο, τεχνικοοικονομικά δεν συμφέρει η μέθοδος λόγω του υψηλού κόστους της. Η εκχύλιση με μικροκύματα αποτελεί ακόμη μία λύση. Σε αυτή τη μέθοδο απαιτείται μικρότερος χρόνος εκχύλισης και λιγότερος όγκος διαλύτη, όμως, η μέθοδος δεν είχε τα ίδια καλά αποτελέσματα στις μεγάλου μοριακού βάρους φαινόλες.

4.4.1. Είδη και περιεκτικότητα πολυφαινολών στα φυτικά προϊόντα που χρησιμοποιήθηκαν

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται το είδος και η περιεκτικότητα των πολυφαινολών στα φυτικά προϊόντα που χρησιμοποιήθηκαν στη διπλωματική εργασία, δηλαδή το πράσινο τσάι (*Camellia sinensis*), ο δυόσμος (*Mentha spicata*), το γαρύφαλλο (*Syzygium aromaticum*), το ρόδι (*Punica granatum*) και το κόκκινο κρασί. Τα στοιχεία προέρχονται από τη βάση δεδομένων Phenol-Explorer (www.phenol-explore.eu) που περιέχει στοιχεία για 502 πολυφαινόλες σε 452 είδη τροφίμων (Neveu et al., 2010). Τα δεδομένα που παρουσιάζονται στους Πίνακες περιλαμβάνουν το είδος και τις συγκεντρώσεις συγκεκριμένων φαινολών, όπως έχουν προσδιοριστεί σε διάφορες μελέτες με την αναλυτική μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας (HPLC). Δίνονται επίσης τα αποτελέσματα της μέτρησης του ολικού φαινολικού περιεχομένου, TPC (Total Phenolic Content), το οποίο προσδιορίζεται με τη μέθοδο Folin Ciocalteu και εκφράζεται σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος, GAE (Gallic Acid Equivalents).

Τσάι.

Το τσάι ανάλογα με την επεξεργασία που υφίσταται χωρίζεται σε 3 κατηγορίες: πράσινο, μαύρο και το ούλονγκ. Η επεξεργασία που υφίσταται το πράσινο τσάι είναι ξήρανση και επεξεργασία στον ατμό των φύλλων του φυτού χωρίς όμως αυτά πρώτα να έχουν ζυμωθεί. Με αυτό τον τρόπο απενεργοποιούνται τα ένζυμα φαινολοξειδάσες, αποτρέποντας την οξειδωση των πολυφαινολών. Το ούλονγκ τσάι προκύπτει με μέτρια ζύμωση πριν από την ξήρανση και το μαύρο τσάι με πλήρη ζύμωση. Άλλα είδη τσαγιού είναι το κίτρινο (ημιζυμώμενο), το σκούρο που υφίσταται διπλή ζύμωση με την βοήθεια μικροοργανισμών και το άσπρο το οποίο υφίσταται

μια πολύ ειδική μεταχείριση για το τελικό αποτέλεσμα. Σύμφωνα με τα παραπάνω από τα ζυμωμένα τσάγια το πράσινο τσάι έχει την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες. Τυπική σύσταση του εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού από φαινόλες παρουσιάζεται στον Πίνακα 2. Όπως φαίνεται στον Πίνακα έχουν ταυτοποιηθεί 20 φλαβονοειδείς ενώσεις και 4 φαινολικά οξέα. Το άθροισμα της μέσης τιμής των συγκεντρώσεών τους ανέρχεται σε 89 mg/100mL, ενώ το ολικό φαινολικό περιεχόμενο αντιστοιχεί σε 62 mg/100 mL

Πίνακας 2. Φαινόλες που περιέχονται στο εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (www.phenol-explorer.eu)

Όνομα φαινόλης	Μέση συγκέντρωση mg/100mL	Ελάχιστη συγκέντρωση mg/100mL	Μέγιστη Συγκέντρωση mg/100mL
Φλαβονοειδή			
(+)-Catechin	0.7	0	4.5
(-)-Epicatechin	7.93	0	73.89
(+)-Gallocatechin	2.26	0	15.69
(-)-Epigallocatechin	19.68	0.01	100
(-)-Epicatechin 3-O-gallate	7.5	0.1	64.29
(-)-Epigallocatechin 3-O-gallate	27.16	0.57	271.43
(+)-Gallocatechin 3-O-gallate	0.46	0	9.15
Procyanidin dimer B1	0.56	0.56	0.56
Procyanidin dimer B2	0.75	0.75	0.75
Procyanidin dimer B3	0.37	0.37	0.37
Procyanidin dimer B4	1.83	1.83	1.83
Procyanidin dimer B7	0.63	0.63	0.63
Prodelfinidin dimer B3	0.27	0.27	0.27
Procyanidin trimer C1	1.07	1.07	1.07
Quercetin 3-O-galactoside	0.97	0.97	0.97
Quercetin 3-O-rutinoside	1.46	1.46	1.46
Kaempferol 3-O-galactoside	0.42	0.42	0.42
Kaempferol 3-O-glucoside	1.29	1.29	1.29
Kaempferol 3-O-rutinoside	0.95	0.95	0.95
Quercetin 3-O-rhamnosyl-galactoside	0.2	0.2	0.2
Φαινολικά οξέα			
Gallic acid	0.49	0.004	3.33
5-O-Galloylquinic acid	9.41	8.85	10.52
3-Caffeoylquinic acid	0.33	0.33	0.33
5-Caffeoylquinic acid	2.3	2.3	2.3
Σύνολο	88.99		
TPC			
mg GAE/(100mL)	61.86	28.7	102.9

Δυόσμος

Τα δεδομένα για το δυόσμο (Πίνακας 3) αφορούν αποξηραμένα δείγματα και προέρχονται από περιορισμένο αριθμό δημοσιεύσεων (2 για τις επιμέρους φαινόλες και 2 για το ολικό φαινολικό περιεχόμενο). Ανιχνεύτηκαν 3 είδη φαινολικών οξέων, με σημαντικότερο το ροσμαρινικό οξύ. Μετρήσεις συνολικού φαινολικού περιεχομένου, TPC, ως προς το βάρος του στερεού δείγματος περιλαμβάνονται σε δύο δημοσιεύσεις με πολύ διαφορετικές τιμές 1650 mgGAE/100g στη μία και 11500 mgGAE/100g στη δεύτερη. Μετρήσεις TPC σε εκχύλιμα υπάρχουν σε μία μόνο δημοσίευση και αντιστοιχούν σε 35.5 mgGAE/100mL.

Πίνακας 3. Φαινόλες που περιέχονται στο δυόσμο (www.phenol-explorer.eu).

Όνομα φαινόλης	Μέση συγκέντρωση mg/100g	Ελάχιστη συγκέντρωση σε mg/100g	Μέγιστη Συγκέντρωση σε mg/100g
Φαινολικά οξέα			
Caffeic acid	25	20	30
Rosmarinic acid	900.67	562	1430
5-Caffeoylquinic acid	31	31	31
Σύνολο	956.67		
TPC στο στερεό mg GAE/(100g)	6575	1650	11500
TPC στο εκχύλιμα mg GAE/(100mL)	35.5		

TPC: Total Phenolic Content (μεθοδος Folin Ciocalteu), GAE: Gallic Acid Equivalents

Γαρύφαλλο

Στο γαρύφαλλο ανιχνεύτηκαν 8 διαφορετικά είδη φαινολών (Πίνακας 4). Το άθροισμα της συγκέντρωσής τους στο στερεό ανέρχεται σε 15200 mg/100g. Το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο προσδιορίστηκε σε 16000 mgGAE/100g.

Πίνακας 4. Φαινόλες που περιέχονται στο γαρύφαλλο (www.phenol-explorer.eu).

Όνομα φαινόλης	Μέση συγκέντρωση σε mg/100g	Ελάχιστη συγκέντρωση σε mg/100g	Μέγιστη Συγκέντρωση σε mg/100g
Φλαβονοειδή			
Kaempferol	23.8	23.8	23.8
Quercetin	28.4	28.4	28.4

Φαινολικά οξέα			
Protocatechuic acid	0.52	0	1.05
Gallic acid	458.19	17.47	783.5
Syringic acid	0.79	0.79	0.79
p-Coumaric acid	8.49	0	16.98
Άλλα είδη			
Eugenol	12593	9381.7	14650
Acetyl eugenol	2075.1	2075.1	2075.1
Σύνολο			
	15188		
TPC στο στερεό			
mg GAE/(100g)	16047	11319	24390

TPC: Total Phenolic Content (μεθοδος Folin Ciocalteu), GAE: Gallic Acid Equivalents

Κόκκινο κρασί

Στο κόκκινο κρασί έχει ανιχνευτεί ένας πολύ μεγάλος αριθμός φαινολών (Πίνακας 5). Συγκεκριμένα ταυτοποιήθηκαν 46 φλαβονοειδή, 18 φαινολικά οξέα, 11 σπιλβένια και 4 λοιπά είδη φαινολών. Το άθροισμα της μέσης συγκέντρωσης αυτών των φαινολών ανέρχεται σε 108 mg/100mL. Μετρήσεις ολικού φαινολικού περιεχομένου περιλαμβάνονται σε 14 δημοσιεύσεις και προέρχονται από την ανάλυση 178 ανεξάρτητων δειγμάτων. Η μέση τιμή TPC αντιστοιχεί σε 215 mgGAE/100mL.

Πίνακας 5. Φαινόλες που περιέχονται στο κόκκινο κρασί (www.phenol-explorer.eu)

Όνομα φαινόλης	Μέση συγκέντρωση σε mg/100mL	Ελάχιστη συγκέντρωση σε mg/100mL	Μέγιστη συγκέντρωση σε mg/100mL
Φλαβονοειδή			
Malvidin 3-O-(6''-p-coumaroyl-glucoside)	1.95	0.58	4.47
Cyanidin 3-O-glucoside	0.21	0.00911	0.9
Peonidin 3-O-glucoside	0.82	0.15	5.97
Delphinidin 3-O-glucoside	1.06	0.17	2.5
Petinidin 3-O-glucoside	1.4	0.26	3.44
Malvidin 3-O-glucoside	9.97	0	38.2
Delphinidin 3-O-(6''-acetyl-glucoside)	0.42	0.06	1.24
Cyanidin 3-O-(6''-acetyl-glucoside)	0.08	0.05	0.29
Petunidin 3-O-(6''-acetyl-glucoside)	0.57	0.07	1.58
Malvidin 3-O-(6''-acetyl-glucoside)	3.52	0.48	11.29
Peonidin3-O-(6''acetyl-glucoside)	0.47	0.08	1.1
Peonidin3-O-(6''-p-coumaroyl-glucoside)	0.52	0.02	1.02

Όνομα φαινόλης	Μέση συγκέντρωση σε mg/100mL	Ελάχιστη συγκέντρωση σε mg/100mL	Μέγιστη συγκέντρωση σε mg/100mL
Petunidin 3-O-(6''-p-coumaroyl- glucoside)	0.39	0.01	1.16
Vitsin A	0.31	0.15	0.98
Delphinidin 3-O-(6''-p-coumaroyl- glucoside)	0.18	0.01	0.27
Pigment A	0.07	0.03	0.13
Pinotin A	0.22	0.01	1.79
Malvidin 3-O-(6''-caffeoyl-glucoside)	0.18	0.18	0.18
Dihydroquercetin 3-O-rhamnoside	0.97	0.11	1.51
Dihydromyricetin 3-O-rhamnoside	4.47	4.47	4.47
(+)-Catechin	6.81	1.38	39
(-)-Epicatechin	3.78	0	16.5
(+)-Gallocatechin	0.08	0	0.42
(-)-Epigallocatechin	0.06	0	0.28
(-)-Epicatechin 3-O-gallate	0.77	0	0.93
Procyanidin dimer B1	4.14	2.15	14
Procyanidin dimer B2	4.97	0.43	9
Procyanidin dimer B3	9.47	0	11.96
Procyanidin dimer B4	7.29	0.08	11.3
Procyanidin dimer B7	0.27	0.27	0.27
Prodelphinidin dimer B3	0.11	0.11	0.11
Procyanidin trimer C1	2.56	0.22	2.63
Procyanidin trimer T2	6.71	6.71	6.71
Naringenin	0.05	0.04	0.07
Hesperetin	0.05	0.05	0.05
Naringin	0.75	0.69	0.81
Kaempferol	0.23	0	0.36
Quercetin	0.83	0	3.16
Quercetin 3-O- glucoside	1.14	0.79	2.32
Quercetin 3-O- rhamnoside	1.15	0	1.82
Quercetin 3-O-rutinoside	0.81	0	3.17
Quercetin 3-O-arabinoside	0.49	0.44	0.54
Myricetin	0.83	0	1.79
Isorhamnetin	0.33	0.00632	0.65
Kaempferol 3-O-glucoside	0.79	0.57	1.08
Isorhamnetin 3-O-glucoside	0.26	0.16	0.51
Φαινολικά οξέα			
Protocatechuic acid	0.17	0	0.96
Gallic acid	3.59	0	12.6
Vanillic acid	0.32	0	0.8
Gentisic acid	0.46	0	0.8
4-Hydroxybenzoic acid	0.55	0	2.18
Syringic acid	0.27	0	2.33

Όνομα φαινόλης	Μέση συγκέντρωση σε mg/100mL	Ελάχιστη συγκέντρωση σε mg/100mL	Μέγιστη συγκέντρωση σε mg/100mL
2-Hydroxybenzoic acid	0.04	0	0.09
2,3-Dihydroxybenzoic acid	0.08	0	0.64
Gallic acid ethyl ester	1.53	1.37	1.7
p-Coumaric acid	0.55	0	4
Caffeic acid	1.88	0	7.7
Ferulic acid	0.08	0	1.04
Caffeoyl tartaric acid	3.35	0.14	17.94
o-Coumaric acid	0.03	0.02	0.04
Sinapic acid	0.07	0	0.54
p-Coumaroyl tartatic acid	1.18	0.21	1.79
2,5-di-S-Glutathionyl caftaric acid	2.86	1.12	4.71
4-Hydroxyphenylacetic acid	0.16	0.11	0.21
Στιλβένια			
Trans-Resveratrol	0.18	0	1.05
Trans-Resveratrol 3-O-glucoside	0.41	0	2.92
Piceatannol	0.58	0	2.57
Cis-Resveratrol	0.13	0	2.32
e-Viniferin	0.15	0.01	0.43
d-Viniferin	0.64	0	2.24
Cis-Resveratrol 3-O-glucoside	0.22	0	1.48
Pallidol	0.2	0	0.25
Piceatannol 3-O-glucoside	0.95	0.63	1.31
Resveratrol	0.27	0	2.78
Resveratrol 3-O-glucoside	0.62	0	4.4
Άλλα είδη			
Syringaldehyde	0.66	0	4.45
Protocatechuic aldehyde	0.05	0	0.11
Tyrosol	3.12	0.59	4.47
Hydroxytyrosol	0.53	0.05	0.96
Σύνολο	108.39		
TPC mg GAE/(100mL)	215.48	73.59	417.70

TPC: Total Phenolic Content (μεθοδος Folin Ciocalteau), GAE: Gallic Acid Equivalents

Χυμός ροδιού

Στο χυμό ροδιού ταυτοποιήθηκαν 9 είδη φλοβονοειδών και 11 είδη φαινολικών οξέων (Πίνακας 6). Το άθροισμα των επιμέρους φαινολών ανέρχεται σε 66 mg/100mL. Οι μετρήσεις ολικού φαινολικού περιεχομένου αντιστοιχούν σε 204 mgGAE/100mL.

Πίνακας 6. Φαινόλες που περιέχονται στο χυμό ροδιού (www.phenol-explorer.eu).

Όνομα φαινόλης	Μέση συγκέντρωση σε mg/100ml	Ελάχιστη συγκέντρωση σε mg/100ml	Μέγιστη συγκέντρωση σε mg/100ml
Φλαβονοειδή			
Cyanidin 3-O-glucoside	3.43	0.07	15.11
Pelargonidin 3-O-glucoside	0.33	0.02	0.99
Delphinidin 3-O-glucoside	1.36	0.01	9.52
Cyanidin 3,5-O-diglucoside	3.39	0.46	7.14
Delphinidin 3,5-O-diglucoside	1.56	0.01	6.11
Pelargonidin 3,5-O-diglucoside	0.06	0.01	0.21
Phloridzin	0.1	0	0.49
(+)-Catechin	0.37	0.01	0.84
Quercetin	0.25	0.02	0.53
Φαινολικά οξέα			
Ellagic acid glucoside	3.97	1.79	8.32
Galloyl glucose	4.81	4.39	5.11
Protocatechuic acid	0.08	0.01	0.2
Gallic acid	0.45	0.03	3.08
Ellagic acid	2.06	0.87	3.79
Punicalagin	43.6	2.28	125.98
p-Coumaric acid	0.0053	0	0.02
Caffeic acid	0.07	0.009	0.28
Ferulic acid	0.000538	0	0.006
o-Coumaric acid	0.01	0.007	0.03
5-Caffeoylquinic acid	0.12	0	0.47
Σύνολο	66.03		
TPC mg GAE/(100mL)	203.75	174.78	256.60

TPC: Total Phenolic Content (μέθοδος Folin Ciocalteu), GAE: Gallic Acid Equivalents

Από τους παραπάνω πίνακες γίνεται εμφανές ότι η μέθοδος μέτρησης του φαινολικού περιεχομένου δεν ταυτίζεται με το άθροισμα των επιμέρους φαινολών που υπάρχουν στο εκχύλισμα ή χυμό στον οποίο εφαρμόζεται. Αυτό συμβαίνει γιατί δεν έχουν όλες οι φαινόλες τη μοριακή δομή και την δραστική ικανότητα του γαλλικού οξέος αλλά και γιατί υπάρχουν παρεμβολές στην μέθοδο από κάποια άλλα συστατικά των εκχυλισμάτων (Obuchowicz et al., 2011).

4.5. Επίδραση φαινολών στον σίδηρο

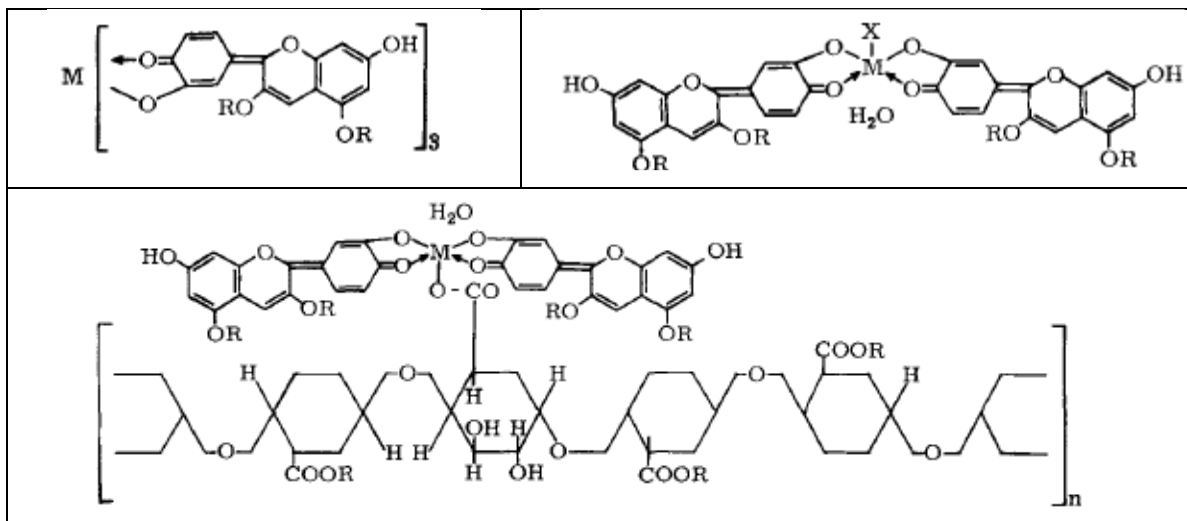
Η επίδραση των φαινολών στον Fe έχει παρατηρηθεί ήδη από την Επιστήμη των τροφίμων. Συγκεκριμένα, μετά από έρευνες που έχουν γίνει σε ζωντανούς οργανισμούς, έχει αποδειχτεί η αδυναμία απορρόφησης σιδήρου από τροφές που περιέχουν σίδηρο με παράλληλη κατανάλωση φαινολών, όπως εκείνων στο τσάι (Disler et al., 1975; Hurrell et al., 1999). Ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης σχετίζεται με το είδος της φαινόλης (δομή και πολικότητα) καθώς και με τις συνθήκες που επικρατούν (Sørensen et al., 2008). Αναφέρονται στη συνέχεια οι δύο βασικότεροι μηχανισμοί στους οποίους εστιάζονται οι περισσότερες μελέτες, δηλαδή η δημιουργία χηλικών συμπλόκων και η αναγωγή

4.5.1. Δημιουργία χηλικών συμπλόκων

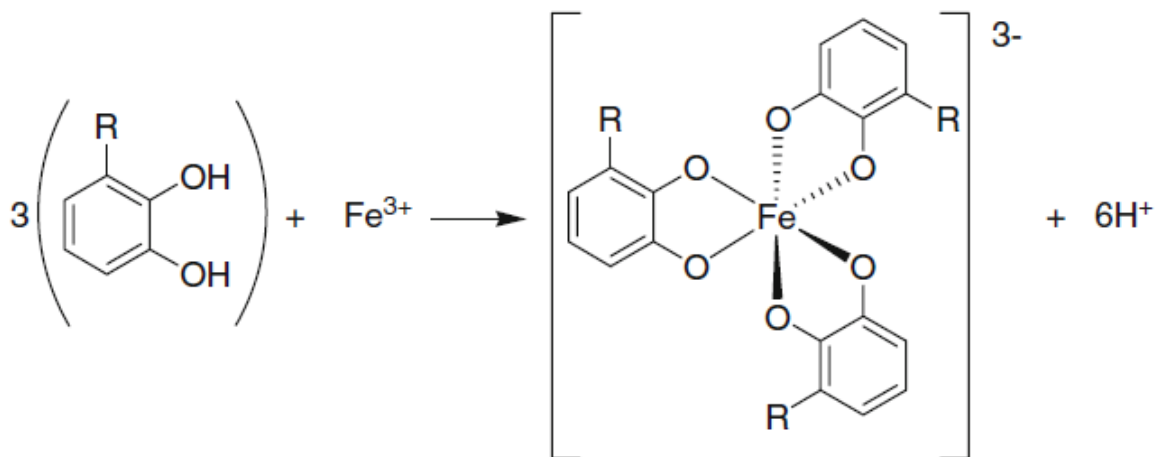
Είναι γνωστό, ότι στο pH του αίματος (pH=7.4) τα φαινολικά οξέα δημιουργούν χηλικές ενώσεις με τον τρισθενή και δισθενή σίδηρο (Andjelković et al., 2006). Ακόμη, οι ανθοκυανίνες δημιουργούν σύμπλοκα με τον τρισθενή σίδηρο αλλά και άλλα μέταλλα τα οποία είναι σταθερά σε pH 4-7 και προσδίδουν βαθύ μπλε χρώμα σε διάφορα λουλούδια (Bayer et al, 1966). Τα σύμπλοκα αυτά φαίνονται στο Σχήμα 11.

Τα σύμπλοκα δημιουργούνται μετά από την αποπρωτονίωση των φαινολών. Η αποπρωτονίωση συμβαίνει κυρίως σε pH βασικά. Με την παρουσία, όμως, συμβατών κατιόντων όπως ο Fe(III) πολλές φαινόλες χάνουν τα κατιόντα υδρογόνου σε pH 5-8, μικρότερο δηλαδή από το αναμενόμενο (Hider et al., 2001). Τότε το οξυγόνο που απομένει από την υδροξυλομάδα, λόγω αστάθειας που δημιουργεί η περίσσεια αρνητικού φορτίου, τείνει να δημιουργήσει δεσμούς με τα κατιόντα μετάλλων για σταθεροποιηθεί. Αν υπάρχουν παραπάνω υδροξυλομάδες τότε δημιουργούνται χηλικά σύμπλοκα. Επειδή τα μεταλλικά ιόντα όπως ο Fe(II) και ο Fe(III) προτιμούν τις οκταεδρικές δομές συνήθως ένα κατιόν δημιουργεί σύμπλοκο με τρεις κατεχολικές μονάδες (Σχήμα 12) (Perron et al, 2009). Λόγω της ποικιλίας των φαινολών, βέβαια η αναλογία 1:3 δεν είναι αυτή που συναντάται σε όλα τα σύμπλοκα του σιδήρου. Εδώ, αξίζει να παρατηρηθεί ότι επειδή η αποπρωτονιωμένη φαινόλη είναι ισχυρή βάση κατά Lewis και ο δισθενής σίδηρος ασθενές οξύ δεν δημιουργείται μεταξύ τους ισχυρός δεσμός. Ακόμη και όταν υπάρξει δεσμός, λόγω της χημικής συγγένειας του σιδήρου με το οξυγόνο και της κατάλυσης

της οξειδωσης από τον δεσμό με την φαινόλη, ο σίδηρος μετατρέπεται σε τρισθενής. Η κατάλυση οφείλεται στην μεγάλη σταθερότητα των συμπλόκων τρισθενούς σιδήρου και φαινολών.



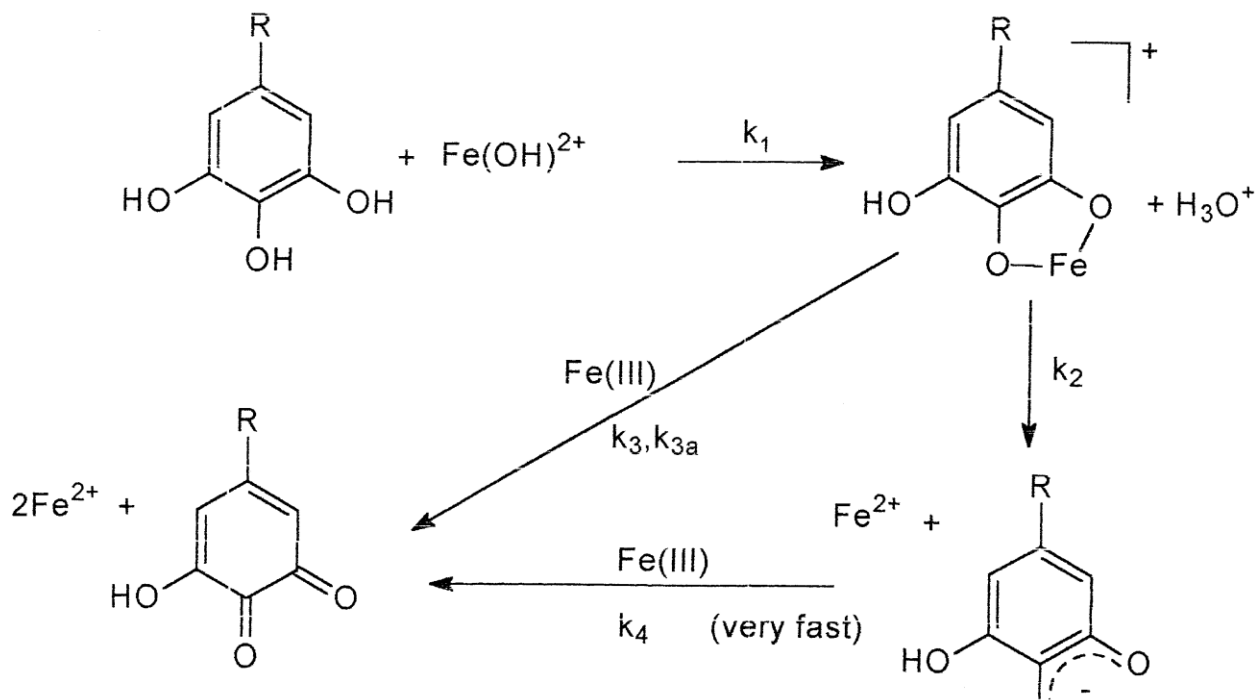
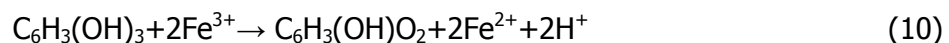
Σχήμα 11. Σύμπλοκα ανθοκυανίνων με μέταλλα (M) όπου M μπορεί να είναι είτε Fe(III) είτε Al(III). (Bayer et al., 1966).



Σχήμα 12. Συμπλοκοποίηση σιδήρου από κατεχόλες σε οκταεδρική δομή (Perron et al., 2009).

4.5.2. Αναγωγή Fe(III) σε Fe(II)

Σε χαμηλά pH, οι φαινόλες μπορούν να ανάγουν τον τρισθενή σίδηρο με τον οποίο έχουν συμπλοκοποιηθεί σε δισθενή. Ο μηχανισμός παρουσιάζεται στο σχήμα 13. Όπως φαίνεται στο σχήμα, δημιουργείται αρχικά το σύμπλοκο της φαινόλης με τον Fe(III). Στη συνέχεια γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίου από τον αρωματικό δακτύλιο προς τον Fe(III), με αποτέλεσμα την αναγωγή του σε Fe(II) και τη δημιουργία μιας ελεύθερης ρίζας ημι-κινόνης. Η ρίζα ημι-κινόνης ανάγει ταχύτατα ένα δεύτερο κατιόν Fe(III) σε Fe(II) με ταυτόχρονη δημιουργία μιας κινόνης. Η στοιχειομετρία της συγκεκριμένης οξειδοαναγωγής περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



Σχήμα 13. Μηχανισμός αναγωγής Fe(III) σε Fe(II) από πυρογαλλόλη (Hynes et al., 2001).

Αναφέρεται ότι η αναγωγή του Fe(III) λαμβάνει χώρα σε όξινα κυρίως pH και πολύ λιγότερο σε ουδέτερα ή αλκαλικά. Στα ουδέτερα και αλκαλικά pH γίνεται ευκολότερα η απόσπαση των υδρογονοκατιόντων από τα υδροξύλια, προκύπτουν έτσι αρνητικά φορτισμένα φαινολικά ιόντα.

Ο γενικός κανόνας είναι ότι όταν το μέρος στο οποίο συνδέεται ο σίδηρος είναι αρνητικά φορτισμένο, το σύμπλοκο σταθεροποιεί τον τρισθενή σίδηρο και δεν ευνοείται η μεταφορά ηλεκτρονίου από τον αρωματικό δακτύλιο προς τον σίδηρο. Δηλαδή δεν ευνοείται η αναγωγή. Αντίθετα στα όξινα pH ευνοείται η μεταφορά ηλεκτρονίου από τον αρωματικό δακτύλιο προς τον σίδηρο, ο οποίος ανάγεται σε δισθενή. Το χηλικό σύμπλοκο που προκύπτει θεωρείται ότι έχει μεγαλύτερη στερεοχημική σταθερότητα όταν ο σίδηρος είναι δισθενής (Hider et al., 2001).

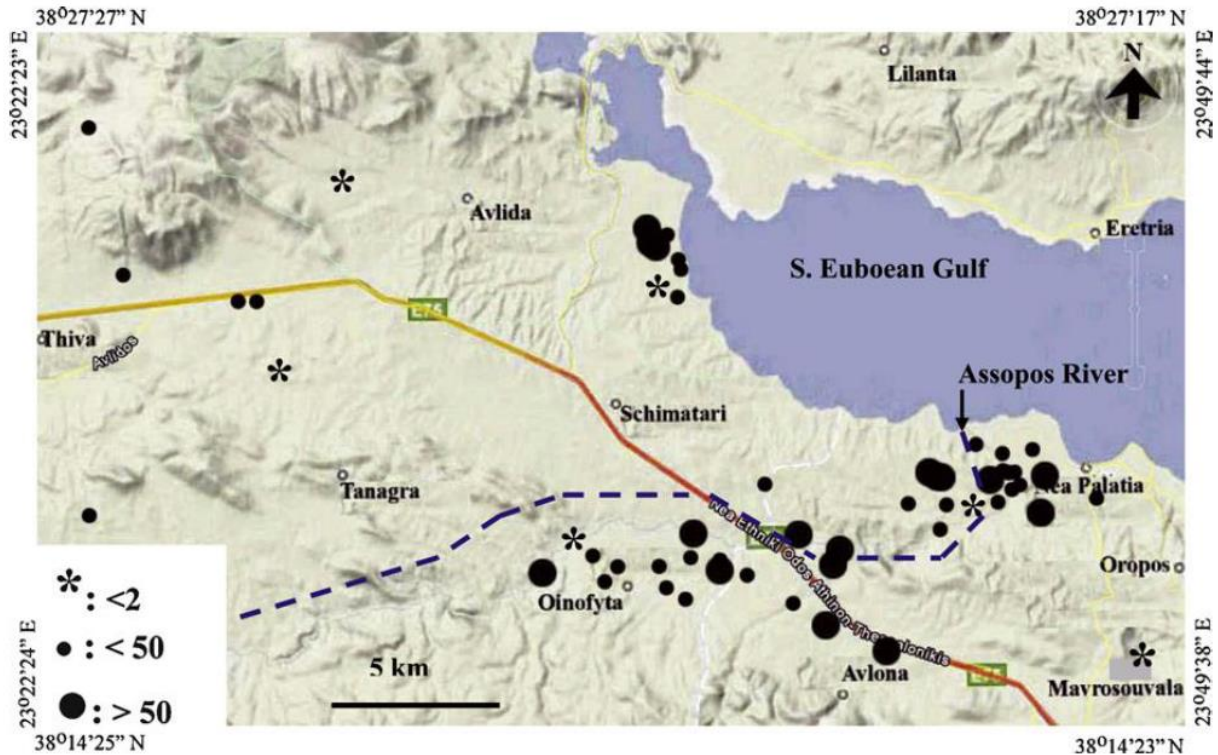
Σημειώνεται ότι δεν έχει προταθεί μέχρι σήμερα συγκεκριμένος μηχανισμός για την αναγωγή του Fe(II) ή Fe(III) σε στοιχειακό Fe⁰ από τις πολυφαινόλες, μολονότι η δράση αυτή μελετάται από το 2008.

5. Εφαρμογή σε Cr(VI)

5.1. Γενικά

Η ρύπανση με εξασθενές χρώμιο αποτελεί ένα μείζων οικολογικό πρόβλημα. Στην Ελλάδα, ένα από τα οικοσυστήματα όπου εντοπίζεται πάνω από τα όρια (50μg/L) συγκέντρωση Cr είναι το ποτάμι Ασωπός (σχήμα 14), γεγονός που συνδέεται με την βιομηχανοποίηση τη περιοχής γύρω από το ποτάμι εδώ και 40 χρόνια (Koundouri et al, 2013). Γενικά η ρύπανση με μέταλλα δημιουργεί μεγαλύτερο πρόβλημα από την ρύπανση από οργανικούς ρύπους. Αυτό συμβαίνει γιατί τα μέταλλα δεν είναι βιοδιασπώμενα και έτσι συσσωρεύονται στους ιστούς των οργανισμούς προκαλώντας προβλήματα (Gheju, 2011).

Το χρώμιο ανήκει στα μεταβατικά μέταλλα και για αυτό μπορεί να βρεθεί με βαθμό οξειδωσης από 0 μέχρι +6 . Το στοιχειακό χρώμιο είναι πολύ ασταθές και δεν βρίσκεται στην φύση ενώ το τρισθενές είναι το πιο σταθερό. Το εξασθενές είναι η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου και μέσα στα νερά βρίσκεται στη μορφή χρωμικών ανιόντων, CrO₄²⁻ και HCrO₄⁻. Η μεγάλη διαφορά των δύο μορφών του χρωμίου είναι η διαλυτότητά τους και ο ρόλος τους στα κύτταρα. Τα ιόντα Cr(VI) παρουσιάζουν (α) μεγάλη διαλυτότητα γεγονός που το κάνει ικανό να βρεθεί κοντά στις κυτταρικές μεμβράνες λόγω αυξημένης κινητικότητας και (β) ομοιότητα με ανιόντα όπως τα θειικά και τα φωσφορικά γεγονός που μπερδεύει τις κυτταρικές μεμβράνες και το



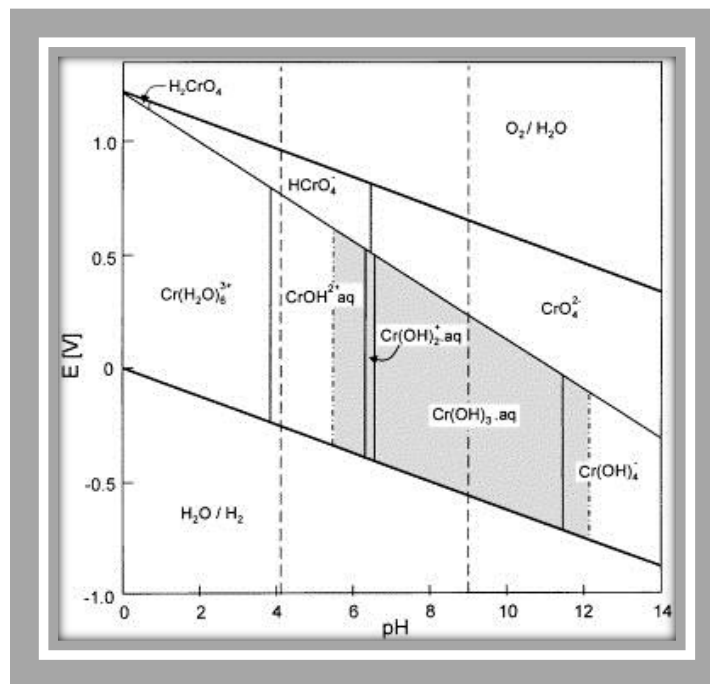
Σχήμα 14. Μετρήσεις Cr(VI) σε γεωτρήσεις σε μg/L στην περιοχή του Ασωπού (Koundouri et al, 2013).

δέχονται στο εσωτερικό του κυττάρου και (γ) καμία χρησιμότητα για τα κύτταρα. Για αυτό το λόγω το εξασθενές χρώμιο είναι πιο τοξικό από το τρισθενές (Gheju, 2011). Πιο συγκεκριμένα το τρισθενές είναι 100 φορές λιγότερο τοξικό και 1000 φορές λιγότερο μεταλλαξιογόνο (Roy et al, 2013). Όριο για το πόσιμο νερό έχει θεσπιστεί για το συνολικό χρώμιο και ορίζεται στα 50 μg/L (Gheju, 2011).

Το εξασθενές χρώμιο, επειδή παρουσιάζει μεγάλη διαλυτότητα, δεν συναντάται στην φύση σε πετρώματα ενώ η παρουσία του αποδίδεται στην ανθρώπινη δραστηριότητα. Το χρώμιο στην φύση βρίσκεται κυρίως σε τρισθενή μορφή σε κοιτάσματα χρωμίτη, FeCr_2O_4 . Από εκεί το χρώμιο εξάγεται και χρησιμοποιείται για την παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα, βαφών, μελανιών, υφασμάτων, στην βιομηχανία δέρματος, σαν αντιδιαβρωτικό, για την βελτίωση θερμικών ιδιοτήτων και τέλος για την παραγωγή φαρμάκων και χημικών για το εργαστήριο. Από αυτές τις δραστηριότητες το χρώμιο εκλύεται στα οικοσυστήματα. Συνήθως καταλήγει στο έδαφος, με συνέπεια να δημιουργείται μεγάλο πρόβλημα στο νερό και στο έδαφος, ενώ μικρότερο στην ατμόσφαιρα (Roy et al, 2013).

5.2. Στοιχεία υδατικής χημείας του χρωμίου

Είναι πολύ σημαντική η γνώση των επικρατουσών ενώσεων του χρωμίου ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν. Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα Pourbaix για συνολική συγκέντρωση Cr 10^{-6} M που παρουσιάζει τις επικρατούσες μορφές ανάλογα με τις οξειδωτικές συνθήκες που επικρατούν και το pH.



Σχήμα 15. Διάγραμμα Pourbaix για συνολικό Cr 10^{-6} M (Kotas, 2000). Η σκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί στο στερεό Cr(OH)₃(s). Οι δύο κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές επισημαίνουν την περιοχή pH των φυσικών νερών.

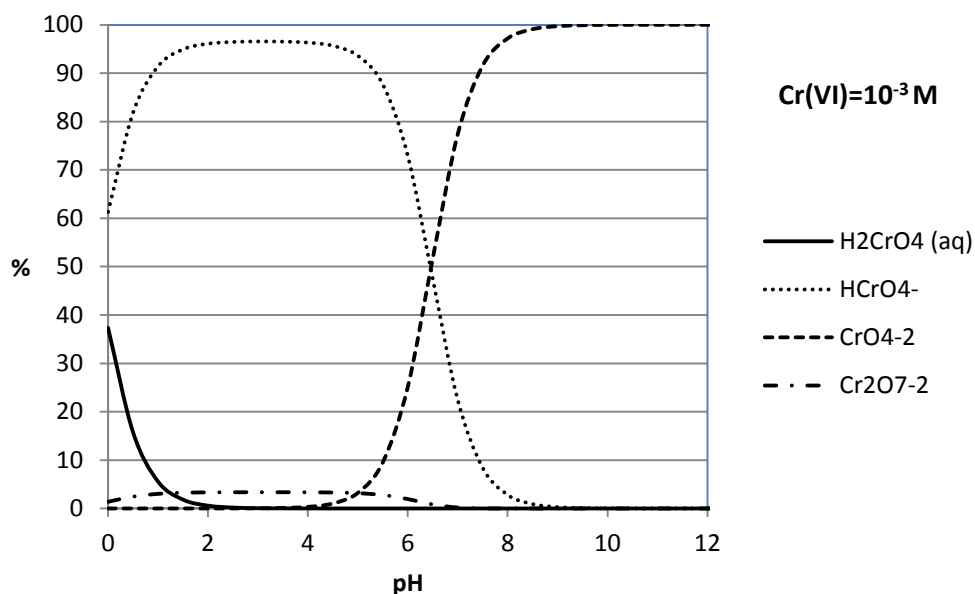
Όπως φαίνεται στο σχήμα, το Cr(VI) είναι σταθερό στις σχετικά υψηλές τιμές οξειδοαναγωγικού δυναμικού και κυρίως προς τα αλκαλικά pH. Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), παρουσιάζει μεγαλύτερο εύρος σταθερότητας. Στην όξινη περιοχή pH 0-6 είναι σταθερότερο από το Cr(VI) ακόμη και σε υψηλές τιμές δυναμικού, δηλαδή $E_h > 0.5$ V. Σε τιμές pH μεταξύ 5.5 και 12 το Cr(III) καταβυθίζεται από τα υδατικά διαλύματα στη μορφή του Cr(OH)₃(s).

Οι κύριες υδατοδιαλυτές μορφές του Cr(VI) είναι τα είδη: H₂CrO₄ (aq), HCrO₄⁻, CrO₄²⁻ και το διμερές Cr₂O₇²⁻. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν το σχηματισμό αυτών των μορφών και οι τιμές των σταθερών ισορροπίας δίνονται στον Πίνακα 7. Η ποσοστιαία κατανομή των μορφών αυτών

συναρτήσει του pH δίνεται στο σχήμα 16. Όπως φαίνεται στο σχήμα, η αδιάστατη μορφή του χρωμικού οξέος, H_2CrO_4 (aq), εμφανίζεται μόνο σε $pH < 1$. Στη συνέχεια και μέχρι το $pH = 7$ η κύρια μορφή είναι το μονοπρωτικό ανιόν, $HCrO_4^-$. Το CrO_4^{2-} εμφανίζεται σε $pH > 7$ και επικρατεί σε όλες τις αλκαλικές τιμές.

Πίνακας 7. Αντιδράσεις σχηματισμού υδατοδιαλυτών μορφών Cr(VI) (βάση δεδομένων Visual Minteq.v3).

	Αντίδραση	logK
1	$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^-$	6.51
2	$HCrO_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CrO_4(aq)$	-0.20
3	$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$	14.56



Σχήμα 16. Κατανομή χημικών μορφών Cr(VI) στο υδατικό διάλυμα συναρτήσει του pH. Οι υπολογισμοί έγιναν με βάση τις σταθερές ισορροπίας που δίνονται στον Πίνακα 7 για ολική συγκέντρωση $Cr(VI) = 0.001 M$ και με χρήση του λογισμικού Visual Minteq.v3.

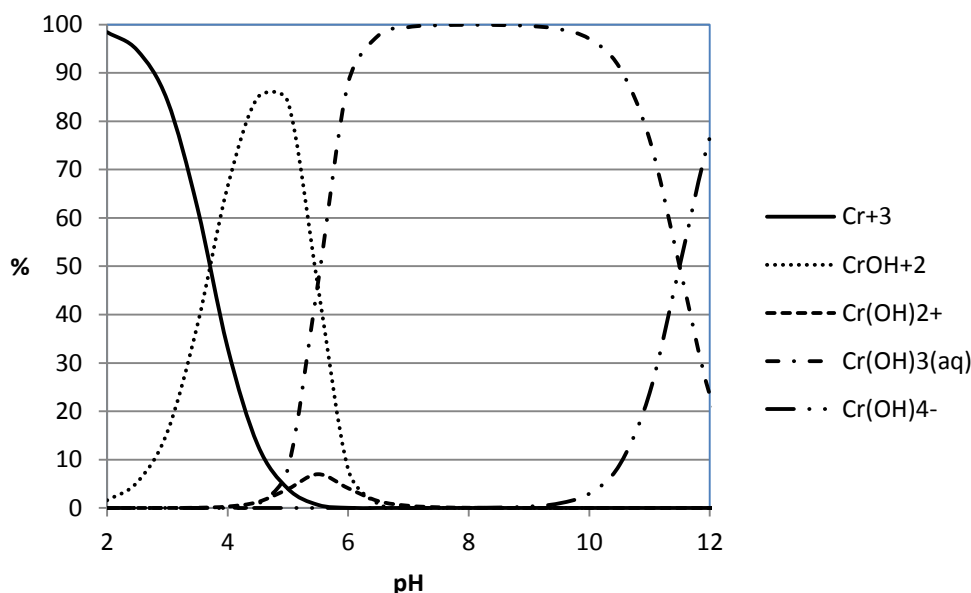
Το διμερές $Cr_2O_7^{2-}$ εμφανίζεται στην όξινη περιοχή pH 0-7. Η ποσοστιαία συμμετοχή του είναι μικρή στις χαμηλές συγκεντρώσεις Cr, αλλά αυξάνεται σημαντικά στα ρυπασμένα νερά. Για παράδειγμα γίνεται η κυρίαρχη μορφή σε υδατικά διαλύματα (π.χ. χημικά αντιδραστήρια, ή υγρά απόβλητα) με συγκέντρωση $Cr(VI) > 1.56 g/L$ και pH 2-6 (Gheju, 2011).

Στα όξινα pH τα HCrO_4^- και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ λειτουργούν σαν ισχυρά οξειδωτικά, ενώ το CrO_4^{2-} είναι σχετικά ασθενές οξειδωτικό, όπως φαίνεται και από τις τιμές του πρότυπου οξειδοαναγωγικού δυναμικού των ημιαντιδράσεων οξείδωσης του ζεύγους Cr(III)/Cr(VI) (Gheju, 2011):



Πίνακας 8. Αντιδράσεις υδρόλυσης Cr(III) (Papassiopi et al., 2013).

	Αντιδραση	logK
1	$\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+} + \text{H}^+$	-3.57
2	$\text{CrOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	-6.27
3	$\text{CrOH}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	-10.93
4	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$	-11.52
5	$2\text{Cr}(\text{OH})_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_2(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	3.48



Σχήμα 17. Κατανομή υδροξοσυμπλόκων Cr(III) στο υδατικό διάλυμα συναρτήσει του pH. Οι υπολογισμοί έγιναν με βάση τις σταθερές υδρόλυσης που δίνονται στον Πίνακα XXX για ολική συγκέντρωση Cr(III) =0.001 M και με χρήση του λογισμικού VMinteq.v3

Το τρισθενές χρώμιο βρίσκεται μέσα στα υδατικά διαλύματα στη μορφή κατιόντων, τα οποία σταδιακά υδρολύονται δίνοντας διάφορα υδροξοσύμπλοκα. Οι ισορροπίες σχηματισμού των υδροξοσυμπλόκων δίνονται στον Πίνακα 8 και η ποσοστιαία κατανομή τους στο υδατικό διάλυμα παρουσιάζεται στο σχήμα 17. Όπως φαίνεται στο σχήμα, το Cr^{3+} (απλοποιημένος συμβολισμός του ενυδατωμένου κατιόντος $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) είναι κυρίαρχο σε pH μέχρι 3.5. Στη συνέχεια από pH 3.5 μέχρι 5.5 επικρατεί το CrOH^{2+} , ενώ στην περιοχή 5.5 μέχρι 11 επικρατεί το $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$. Τα είδη $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ και $\text{Cr}_2\text{O}_2(\text{OH})_4^{2-}$ εμφανίζονται μόνον στα πολύ αλκαλικά pH.

5.3. Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου με στοιχειακό σίδηρο

Το 1992 οι Blowes και Ptacek μέσω batch πειραμάτων απέδειξαν ότι με τον στοιχειακό σίδηρο μπορεί να αντιμετωπιστεί η ρύπανση με εξασθενές χρώμιο. Από τότε έχουν εξεταστεί πολλά είδη στοιχειακού σιδήρου για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, είτε σε πειράματα με στήλες είτε σε διατάξεις ασυνεχούς λειτουργίας (batch) (Gheju, 2011). Για το ενδιαφέρον που παρουσιάζει η αντιμετώπιση του εξασθενούς χρωμίου στην Ελλάδα, επιλέχθηκε σαν αντιπροσωπευτικός ρύπος-δείκτης, για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των νανοσιδήρων που παρασκευάσαμε στο εργαστήριο.

Η αναγωγή του Cr(VI) από το μεταλλικό σίδηρο Fe^0 μπορεί να πραγματοποιηθεί δια μέσω των ακόλουθων οδών (Noubacter, 2010, Gheju, 2011):

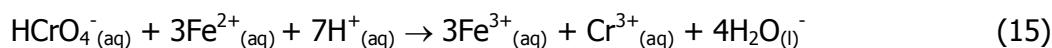
- (i) Μέσω μιας τυπικής *ετερογενούς αντίδρασης*, όπου λαμβάνει χώρα άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων από τον μεταλλικό σίδηρο προς το Cr(VI).



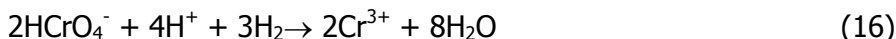
Στην περίπτωση αυτή υπεισέρχονται τα ακόλουθα βήματα: (1) μεταφορά του εξασθενούς χρωμίου στην επιφάνεια του σιδήρου, με διάχυση δια μέσου του πορώδους οξειδωμένου επιφανειακού στρώματος, (2) προσρόφηση στη επιφάνεια του μεταλλικού σιδήρου, (3) αναγωγή, (4α) καταβύθιση στην επιφάνεια του σιδήρου στη μορφή απλών ή μεικτών υδροξειδίων Cr(III)-Fe(III) ή Cr(III)-Fe(II), είτε (4β) εκρόφηση και διάχυση των προϊόντων της αναγωγής πίσω στο διάλυμα (Noubacter, 2010, Gheju, 2011).

(ii) Μέσω *ομογενών αντιδράσεων* που λαμβάνουν χώρα στο διάλυμα μεταξύ των ανιόντων του Cr(VI) και των προϊόντων οξειδωσης (διάβρωσης) του μεταλλικού σιδήρου, δηλαδή του δισθενούς σιδήρου, Fe^{2+} , του διαλυμένου μοριακού υδρογόνου, $H_2(aq)$, ή και ελεύθερης ρίζας ατομικού υδρογόνου, H^\bullet .

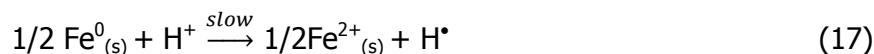
Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως η διάβρωση του Fe^0 σε *αερόβιες* συνθήκες, δηλαδή με δέκτη ηλεκτρονίων το O_2 , οδηγεί στην παραγωγή Fe^{2+} , ο οποίος μπορεί να ανάγει αποτελεσματικά τα χρωμικά ανιόντα σύμφωνα με την αντίδραση (15):



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



Ορισμένοι ερευνητές προτείνουν και ως πιθανό προϊόν διάβρωσης του μεταλλικού σιδήρου την ελεύθερη ρίζα ατομικού υδρογόνου (Gould, 1982, Noubacter, 2010), οπότε ο προτεινόμενος μηχανισμός οξειδωσης-αναγωγής περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:



Σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της αναγωγής του Cr(VI) από τον στοιχειακό σίδηρο είναι το pH, το είδος και η ποσότητα του σιδήρου καθώς και η συγκέντρωση του Cr(VI). Το pH καθορίζει μεταξύ άλλων τον δέκτη e^- στη διαδικασία διάβρωσης του Fe^0 . Σε $pH < 2,5$ ο δέκτης είναι τα κατιόντα υδρογόνου ευνοείται δηλαδή η έμμεση αναγωγή του Cr(VI) από το μοριακό υδρογόνο ή το ενεργό ατομικό υδρογόνο σύμφωνα με τις αντιδράσεις 16 έως 18. Για pH πάνω από 2,5 ο δέκτης είναι το εξασθενές χρώμιο η άμεση ετερογενής αντίδραση 14. Μια ακόμη σημαντική επίδραση του pH εκτός από την επιλογή δέκτη ηλεκτρονίων είναι και η προσφορά κατιόντων υδρογόνου που χρειάζονται για τις αντιδράσεις άμεσης και έμμεσης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου. Συνολικά σε χαμηλά pH η αναγωγή του

χρωμίου γίνεται πιο γρήγορα ή και σε μεγαλύτερο βαθμό. Έχει βρεθεί μάλιστα ότι η βέλτιστη τιμή pH είναι ίση με 1,5 ενώ σε ουδέτερα pH κατά κανόνα επιβραδύνονται οι αντιδράσεις.

Ο δεύτερος παράγοντας που επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου είναι η αρχική του συγκέντρωση του. Από ότι φαίνεται όσο μεγαλύτερη είναι η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου τόσο μικρότερο είναι το ποσοστό που ανάγεται. Για την ακρίβεια έχει προταθεί ότι η απομάκρυνση του Cr(VI) αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης μέχρι ένα σημείο και στην συνέχεια η σχέση είναι αντίστροφη. Ακόμη το είδος του σιδήρου παίζει σημαντικό ρόλο όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω. Συγκεκριμένα για το εξασθενές χρώμιο ο νανοσίδηρος θεωρείται ότι έχει την ικανότητα να ανάγει 50-180mg Cr/g ZVI ενώ ο μικροσίδηρος 4mg Cr/g ZVI υπό τις ίδιες συνθήκες. Η αύξηση της ποσότητας του σιδήρου επίσης αυξάνει την αναγωγή του χρωμίου μέχρι όμως ένα σημείο. Ενώ αυτό θα μπορούσε να είναι μία ώθηση για την προσθήκη περίσσειας σιδήρου σε ένα πραγματικό οικοσύστημα θα μπορούσε να δημιουργηθεί πρόβλημα στους ζωντανούς οργανισμούς. Σε σχέση με την θερμοκρασία οι περισσότερες έρευνες δείχνουν ότι η αύξησή της ευνοεί τις αντιδράσεις.

Άλλοι παράγοντες που επιδρούν είναι η παρουσία μικροοργανισμών που αναλόγως διευκολύνουν ή δυσκολεύουν τις διάφορες αντιδράσεις με δράσεις όπως η δημιουργία προστατευτικού στρώματος γύρω από τους κόκκους και η παρουσία οργανικών και ανόργανων ουσιών που μπορεί να διευκολύνουν ή να δυσκολεύουν τις επιθυμητές διεργασίες.

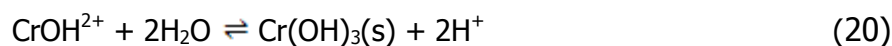
Μία από τις πρώτες εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει την κινητική της αντίδρασης του χρωμίου με το στοιχειακό σίδηρο είναι (Gould, 1981):

$$\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = -k[Cr(VI)]^{0.5}[H^+]^{0.5}(Area) \quad (19)$$

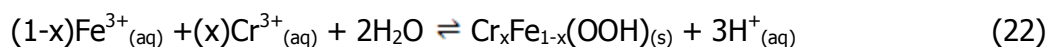
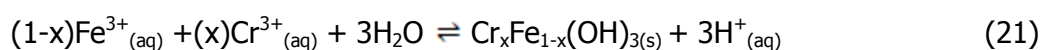
Ο συγκεκριμένος ερευνητής, θέτει την κινητική της αντίδρασης αναγωγής σαν μισού βαθμού για το εξασθενές χρώμιο και τα κατιόντα υδρογόνου και πρώτου βαθμού σε σχέση με την επιφάνεια του σιδήρου.

5.4. Απομάκρυνση χρωμίου από την υδατική φάση

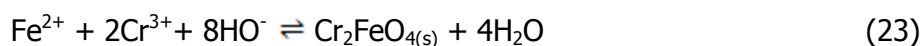
Όταν το χρώμιο αναχθεί στην τρίτη οξειδωτική βαθμίδα και το pH είναι μεγαλύτερο από 5.5 καταβυθίζεται σαν απλό υδροξείδιο του $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ (αντίδραση 20 και σχήμα 15).



Παρουσία $\text{Fe}(\text{III})$ συγκαταβυθίζεται με τον τρισθενή σίδηρο σύμφωνα με τις αντιδράσεις 21 και 22 και η απομάκρυνσή του από την υδατική φάση αρχίζει σε χαμηλότερα pH, π.χ. $\text{pH}=4$, ανάλογα και με τη διαθέσιμη περίσσεια του $\text{Fe}(\text{III})$:



Στα αλκαλικά pH και παρουσία δισθενούς $\text{Fe}(\text{II})$ παρατηρείται συνήθως συγκαταβύθιση $\text{Cr}(\text{III})$ - $\text{Fe}(\text{II})$ και το προϊόν έχει το μοριακό τύπο και την κρυσταλλική δομή του ορυκτού χρωμίτη (Gheju, 2011).



Στους μηχανισμούς απομάκρυνσης από την υδατική φάση σημαντικό ρόλο παίζει και η ρόφηση. Δηλαδή, υπάρχουν περιπτώσεις που ακόμη και εξασθενές χρώμιο (που δεν έχει αναχθεί) μπορεί να ροφηθεί στα οξειδωμένα προϊόντα της επιφάνειας του νανοσωματιδίου. Η ρόφηση των ανιόντων CrO_4^{2-} ευνοείται στο όξινα pH.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6. Αντικείμενο πειραματικής μελέτης

Η πειραματική εργασία περιλαμβάνει τις ακόλουθες ενότητες:

- Αρχική αξιολόγηση της δυνατότητας αξιοποίησης 3 εκχυλισμάτων και δύο χυμών για τη σύνθεση νανοσιδήρου (nZVI), με βάση την περιεκτικότητά τους σε πολυφαινόλες. Μελετήθηκαν τα εκχυλίσματα δύο βοτάνων και ενός μπαχαρικού, συγκεκριμένα εκχυλίσματα από πράσινο τσάι (GT), δυόσμο (SM) και γαρύφαλλο (CL), καθώς και δείγματα κόκκινου κρασιού (RW) και χυμού ροδιού (PG). Στην περίπτωση των εκχυλισμάτων μελετήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες απόσπασης των πολυφαινολών από τους φυτικούς ιστούς. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν η αναλογία βάρους βοτάνου προς όγκο υδατικού διαλύματος (S/L), καθώς και ο χρόνος εκχύλισης
- Μελέτη της αποτελεσματικότητας των εκχυλισμάτων-χυμών σε ότι αφορά τη σύνθεση νανοσιδήρου. Η κύρια παράμετρος που μελετήθηκε ήταν η αναλογία όγκων κατά την ανάμιξη των εκχυλισμάτων με διάλυμα FeCl_3 0.1 M. Προσδιορίστηκε το ποσοστό αναγωγής του Fe(III) σε νανοσωματίδια Fe, καθώς και η παραμένουσα ποσότητα πολυφαινολών στα τελικά αιωρήματα.
- Αιωρήματα nZVI που παρασκευάστηκαν με διάφορα εκχυλίσματα χρησιμοποιήθηκαν για την αναγωγή εξασθενούς χρωμίου. Μελετήθηκε η κινητική της αναγωγής σε συνθήκες μοριακής περίσσειας ή έλλειψης του νανοσιδήρου ως προς το εξασθενές χρώμιο.

7. Υλικά και Μέθοδοι

7.1. Υλικά

Μια πρόσφατη μελέτη που διεξήχθη από τον Carlsen et al. (2010), περιλαμβάνει τον προσδιορισμό του αντιοξειδωτικού περιεχομένου σε περισσότερο από 3010 τρόφιμα, ποτά, μπαχαρικά, βότανα και συμπληρώματα διατροφής. Εξετάζοντας την ολοκληρωμένη βάση δεδομένων της μελέτης αυτής, επιλέχθηκαν εκτός από το πράσινο τσάι, τρία άλλα είδη δηλαδή δυόσμος (Spear Mint, SM), γαρύφαλλο (Clove, CL), ρόδι (Pomegranate, PM) και κόκκινο κρασί

(RW), για την εξέταση της αποτελεσματικότητας των εκχυλισμάτων ή του χυμού τους ως αναγωγικών μέσων, τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικές πηγές για τη σύνθεση του nZVI. Η προέλευση των προαναφερθέντων υλικών παρουσιάζεται στον Πίνακα 9.

Επιπρόσθετα, χρησιμοποιήθηκε εξαένυδρος τριχλωριούχος σίδηρο (>99.0%, Merck, Germany) για την παραγωγή του νανοσιδήρου και διχρωμικό κάλιο (>99.0%, Mallinckrodt Chemical Works, USA) για τις δοκιμές αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου με τα αιωρήματα του nZVI. Στην αναλυτική μέθοδο για τον προσδιορισμό του εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιήθηκε 1,5-diphenylcarbazide (Sigma Aldridge).

Πίνακας 9. Υλικά για την απόσπαση φαινολών.

Υλικά	Εκχυλίσματα
πράσινο τσάι (συντομογραφία: GT)	πράσινο τσάι της εταιρίας Twinings
δυόσμος (συντομογραφία: SM)	ξηρός δυόσμος της εταιρίας Carrefour
γαρύφαλλο (συντομογραφία: CL)	κλωνάρια γαρυφαλλού της εταιρίας Carrefour
κόκκινο κρασί (συντομογραφία: RW)	κρασί με την επωνυμία Κρασί της Παρέας
χυμός ροδιού (συντομογραφία: PG)	χυμός ροδιού με την επωνυμία Ρόδιον

7.2. Πειραματική Διαδικασία

7.2.1. Παραγωγή Εκχυλισμάτων από Βότανα

Το εκχύλισμα προετοιμάστηκε προσθέτοντας το βότανο στους 80°C για 5 min, στη συνέχεια αφήνεται να επιστρέψει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και διηθείται. Οι συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν είναι 5g/L, 10g/L, 20g/L, 50g/L, 100g/L για το πράσινο τσάι, το γαρύφαλλο και τον δυόσμο. Ενώ το κρασί και ο χυμός ροδιού χρησιμοποιήθηκαν ως είχαν και μία σειρά δοκιμών πραγματοποιήθηκε με αρραίωση του αρχικού χυμού 1:5.

7.2.2. Παραγωγή Νανοσιδήρου

Αρχικά παρασκευάζεται διάλυμα FeCl_3 0,1M. Η σύνθεση του νανοσιδήρου πραγματοποιείται με την προσθήκη 0,1M FeCl_3 στο εκχύλισμα σε αναλογία όγκων 2:1, 1:1, 1:2. Τα εκχυλίσματα πράσινου τσαγιού, δυόσμου και γαρυφαλλού παρήχθησαν με συγκέντρωση 20g/L. Το ρόδι και

το κρασί χρησιμοποιήθηκαν ως έχουν χωρίς να υποστούν θερμική κατεργασία και μία σειρά δοκιμών πραγματοποιήθηκε με αραιώση του αρχικού χυμού 1:5. Η ανάμιξη διεξάγεται σε θερμοκρασία δωματίου εφαρμόζοντας έντονη ανάδευση. Ο σχηματισμός του nZVI κατά την ανάμιξη των φυτικών εκχυλισμάτων με το διάλυμα FeCl_3 χαρακτηρίζεται από μια πολύ ταχεία κινητική. Αμέσως μετά την προσθήκη του εκχυλίσματος, το αρχικά κίτρινο χρώμα του διαλύματος του χλωριούχου σιδήρου μετατρέπεται σε μαύρο, υποδεικνύοντας τον σχηματισμό στοιχειακού σιδήρου (Σχήμα 18).

(a) FeCl_3

(b) Πράσινο Τσάι

(c) Δυόσμος

(d) Γαρύφαλλο

(e) Ρόδι

Σχήμα 18. Χαρακτηριστικό χρώμα διαλύματος FeCl_3 , εκχυλισμάτων/χυμών που χρησιμοποιήθηκαν και παραχθέντος αιωρήματος nZVI.

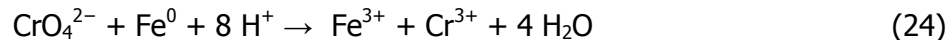
Η συγκέντρωση ολικού σιδήρου στο προκύπτον αιώρημα nZVI με τις αναλογίες όγκου διαλύματος σιδήρου προς εκχύλιση παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.

Πίνακας 10. Συγκέντρωση ολικού σιδήρου στο αιώρημα nZVI.

$\text{FeCl}_3/\text{εκχύλιση}(\text{v/v})$	Συγκέντρωση $\text{FeCl}_3(\text{M})$	Συγκέντρωση Fe αιώρημα(mM)
1:2	0,1	33
1:1	0,1	50
2:1	0,1	66

7.2.3. Δοκιμές Αναγωγής Cr(VI).

Για να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα του αιωρήματος nZVI, που έχει παρασκευασθεί με GT με συγκέντρωση 20g/L, PG και RW διεξήχθησαν πειραματικές δοκιμές απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από διάλυμα συγκέντρωσης 0.96 mM (50 mg/l). Η προσθήκη του αιωρήματος nZVI επιλέχθηκε σύμφωνα με την στοιχειομετρία της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης 24, όπου υποτίθεται ότι ο στοιχειακός σίδηρος Fe(0) οξειδώνεται σε τρισθενή σίδηρο, Fe(III).



Σε αυτή την αντίδραση η στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα του Fe(0) ανά γραμμομόριο του Cr (VI), αντιστοιχεί στο λόγο Fe(0)/Cr(VI) = 1,0 mole/mole. Τα πειράματα εκτελέστηκαν χρησιμοποιώντας 2 διαφορετικές μοριακές αναλογίες ολικού σιδήρου ως προς εξασθενές χρώμιο δηλαδή Fe/Cr(VI) = 1.0mole/mole και Fe/Cr(VI) = 5.0mole. Ο σχεδιασμός των δοκιμών στηρίχθηκε στην συγκέντρωση ολικού σιδήρου, όπως αυτή υπολογίζεται από τις αναλογίες παρασκευής του κάθε αιωρήματος. Στην πραγματικότητα ένα ποσοστό μόνο του Fe³⁺ μετατρέπεται σε στοιχειακό, Fe⁰. Τα αποτελέσματα όμως των χημικών αναλύσεων με βάση τις οποίες προσδιορίστηκαν το ποσοστό αναγωγής του Fe(III) σε Fe(0), δεν ήταν διαθέσιμα κατά την ημερομηνία σχεδιασμού και διεξαγωγής των δοκιμών αναγωγής του Cr(VI). Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε η συγκέντρωση του ολικού σιδήρου.

Οι δοκιμές αναγωγής εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας συσκευή μηχανικής ανάδευσης. Οι χρόνοι δειγματοληψίας ήταν 5min, 60 min και 1day, το δείγμα αφαιρείτο από την μηχανική ανάδευση το αντίστοιχο μπουκάλι και στην συνέχεια διηθείτο με φίλτρο 0,45μm. Στο διηθημένο υγρό μετρούνταν απευθείας εξασθενές χρώμιο, pH, ORP και για ολικό σίδηρο και ολικό χρώμιο στην AAS.

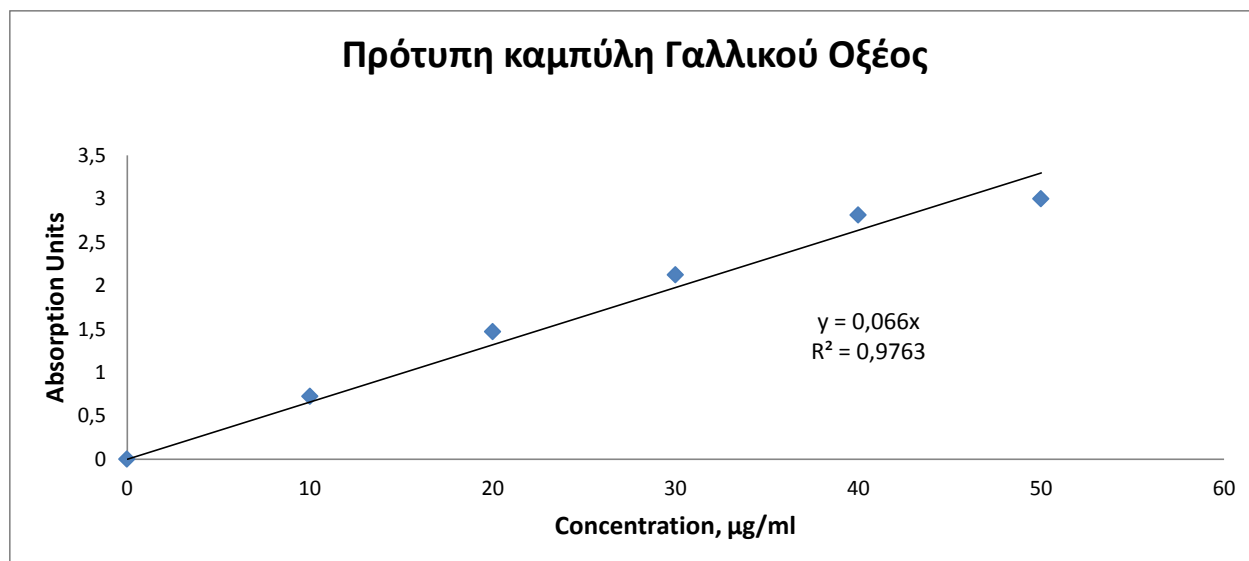


Σχήμα 19. Συσκευή μηχανικής ανάδευσης.

7.3. Αναλυτικές Μέθοδοι.

7.3.1. Προσδιορισμός του Συνολικού Φαινολικού Περιεχομένου (TPC) με την Μέθοδο Folin Ciocalteu.

Ο προσδιορισμός των ολικών φαινολικών συστατικών των διηθημάτων έγινε με τη μέθοδο Folin Ciocalteu (ISO 14502-1.). Η μέθοδος αυτή περιγράφει τον ποσοτικό προσδιορισμό των συνολικών φαινολικών συστατικών. Το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο προσδιορίζεται με το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (UV-vis) διπλής δέσμης, με το οποίο γίνεται μέτρηση της απορρόφησης στα 765nm. Η μέθοδος βασίζεται στην αναγωγή διαλύματος φωσφορομολυβδενικού και φωσφοροβολφραμικού οξέος σε φωσφορομολυβδενικό/φωσφοροβολφραμικό- φαινολικό σύμπλοκο, μπλε-πράσινου χρώματος σε αλκαλικό περιβάλλον.



Σχήμα 20. Μονάδες απορρόφησης ακτινοβολίας 765nm συναρτήσει της συγκέντρωσης του Γαλλικού Οξέος.

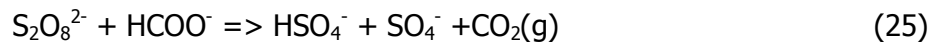
Σε ογκομετρικές φιάλες των 10ml προστέθηκαν 1 ml διηθήματος εκχυλίσματος, μετά από κατάλληλη αραιώση. Στη συνέχεια προστέθηκαν το διάλυμα Folin Ciocalteu, 5 ml, και προστέθηκε μετά από 5-8 min 4ml Na_2CO_3 7,5% για να αποφευχθεί ο αφρισμός. Για την παρασκευή του διαλύματος Na_2CO_3 7,5% έγινε προσθήκη 7,5 g Na_2CO_3 σε φιάλη των 100 ml και συμπλήρωση με νερό μέχρι τη χαραγή. Εν συνεχεία, ακολούθησε μέτρηση της απορρόφησης στα 765 nm σε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους ορατού (UV-Vis) με χρήση κιβετών 5 cm. Ως τυφλό δείγμα χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό για δείγμα με το οποίο γίνεται ο μηδενισμός του φασματοφωτόμετρου. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg γαλλικού οξέος (GAE) ανά L διηθήματος, μετά την κατασκευή πρότυπης καμπύλης γαλλικού οξέος, η οποία δίνεται στο σχήμα 20.

7.3.2. Μέθοδος Προσδιορισμού του Ολικού Άνθρακα (TOC).

Η συγκέντρωση του συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC) προσδιορίζεται σύμφωνα με την U.S. Patent 6.368.870. Η μέτρηση του ολικού άνθρακα βασίζεται στην μετατροπή του άνθρακα του δείγματος σε CO_2 .

Αρχικά στο δείγμα, 10ml, προστίθεται ρυθμιστικό διάλυμα για pH 2, και ακολουθεί ανάδευση για 10min για την απομάκρυνση του ανόργανου άνθρακα από το δείγμα. Το δείγμα υπόκειται σε

χώνευση, στους 103-105°C για 2 ώρες, με υπεροξυδιθειικό ιόν για να σχηματιστεί διοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με την αντίδραση:



Σχήμα 21. Φασματοφωτόμετρο Hach για την μέτρηση του TOC (εγχειρίδιο Hach)

Κατά τη διάρκεια της χώνευσης, το διοξείδιο του άνθρακα διαχέεται στην αμπούλα με τον δείκτη του pH στην εσωτερική αμπούλα. Ο σχηματισμός ανθρακικού οξέος αλλάζει το pH και επομένως το χρώμα του διαλύματος του δείκτη. Η αλλαγή του χρώματος σχετίζεται με την αρχική ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα στο δείγμα. Η μέτρηση γίνεται σε μήκος κύματος 430 nm σε φασματοφωτόμετρο.

7.3.3. Μέθοδος Μέτρησης του Νανοσιδήρου.

Για να προσδιορισθεί το ποσοστό του σιδήρου που ανήχθηκε σε νανοσίδηρο πραγματοποιείται φυγοκεντρική υπερδιήθηση μικρής ποσότητας αιωρήματος nZVI. Στην συνέχεια, αναλύεται το διηθημένο υγρό για ολικό σίδηρο στην ατομική απορρόφηση. Από την διαφορά της συγκέντρωσης του ολικού σιδήρου στο αρχικό διάλυμα και στο διηθημένο υγρό εκτιμάται το ποσοστό του σιδήρου που έχει μετατραπεί σε νανοσίδηρο. Επίσης, μετρούνται το pH και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του αιωρήματος nZVI, το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο (TPC) και ο οργανικός άνθρακας (TOC).

7.3.4. Μέθοδος Μέτρησης του Εξασθενούς Χρωμίου.

Η μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου έγινε με την μέθοδο USEPA 7196a. Η διαδικασία που ακολουθείται έχει ως εξής:

- Προσθήκη δείγματος 7,5 ml σε ογκομετρική φιάλη των 10ml.
- Προσθήκη 1ml H₂SO₄ 0.1M και 1ml NaH₂PO₄ 0.4M για την ρύθμιση του pH στην ίδια ογκομετρική φιάλη.
- Προσθήκη 0,2ml 1.5-diphenylcarbazide.
- Γέμισμα με απιονισμένο νερό μέχρι την σχισμή της ογκομετρικής φιάλης.

- Αναμονή μέχρι να σταθεροποιηθεί το χρώμα.
- Μεταφορά σε κυψελίδες μήκους 5cm και μέτρηση στο UV-Vis σε μήκος κύματος 540nm.

7.3.5. Μέθοδος μέτρησης οξειδοαναγωγικού δυναμικού.

Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (ORP, oxidation reduction potential) μετρήθηκε με ηλεκτρόδιο αργύρου-χλωριούχου αργύρου (Ag-AgCl) σε διάλυμα KCl 3M. Αυτού του είδους το ηλεκτρόδιο δίνει τιμή που είναι $210V \pm 10mV$ (στους $20^{\circ}C$) μικρότερη από αυτή του ηλεκτροδίου του υδρογόνου, το οποίο χρησιμοποιείται σαν αναφορά (Wikipedia.org).

8. Χαρακτηριστικά εκχυλισμάτων και χυμών

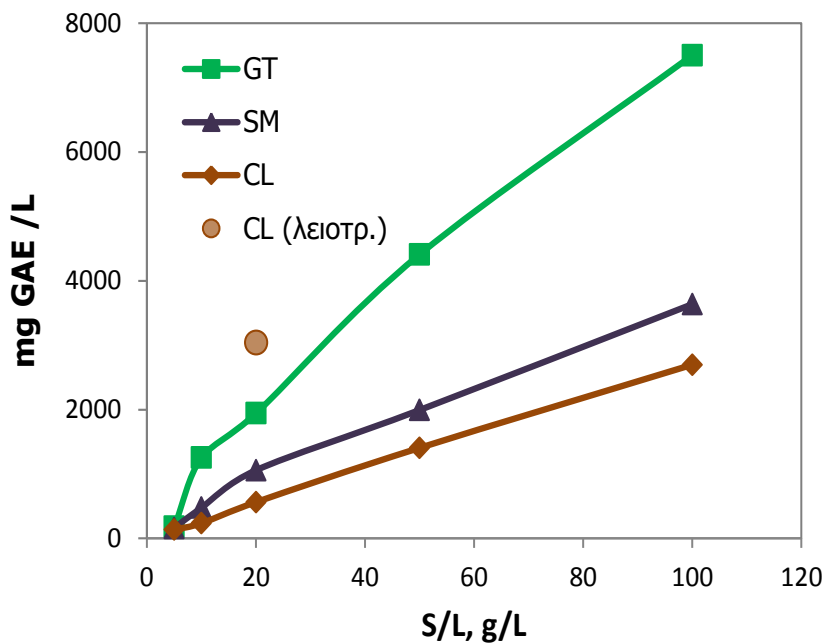
8.1. Φαινολικό περιεχόμενο εκχυλισμάτων και χυμών

Στον Πίνακα 11 παρουσιάζεται το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο (TPC) που μετρήθηκε στα εκχυλίσματα των βοτάνων, το χυμό ροδιού και το κρασί. Σημειώνεται ότι από το χυμό ροδιού αναλύθηκαν δύο συσκευασίες, μία με το χυμό ως έχει και μη με συμπυκνωμένο χυμό. Οι μεταβολές της ποσότητας των εκχυλισμών φαινόλων συναρτηθεί του λόγου S/L (βάρος ξηρού βοτάνου προς όγκο υδατικού διαλύματος) παρουσιάζονται στα σχήματα 22 και 23.

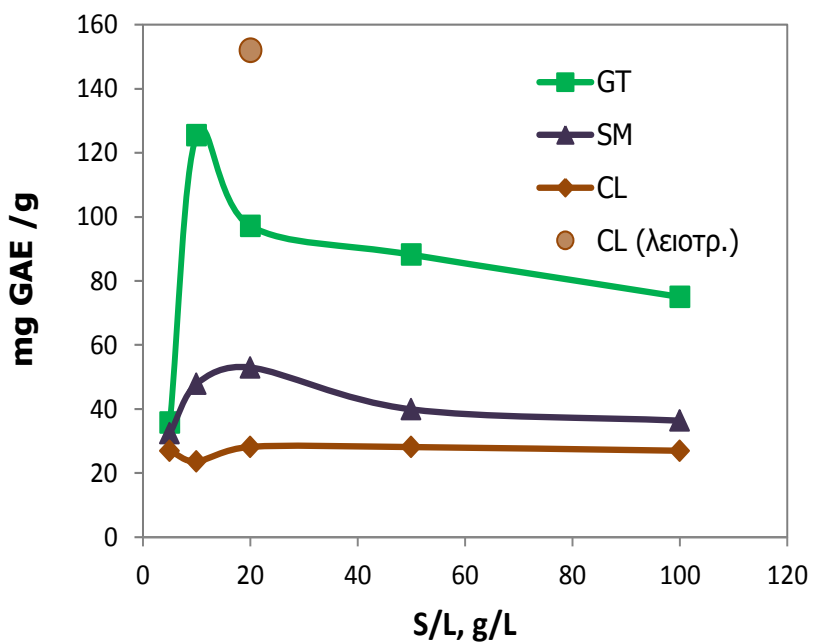
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 11, από τα εκχυλίσματα βοτάνων που εξετάστηκαν, η μέγιστη συγκέντρωση φαινόλων (TPC) προκύπτει κατά την εκχύλιση πράσινου τσαγιού (Σχήμα 22). Σε αναλογία ξηρού βοτάνου προς νερό S/L=100 g/L, η συγκέντρωση φαινόλων στο εκχύλισμα αντιστοιχεί σε 7500 mg/L για το GT, 3600 mg/L για το SM, 2700 mg/L για το CL. Η μέγιστη ποσότητα φαινόλων ανά μονάδα βάρους ξηρού βοτάνου εκχυλίζεται σε αναλογία S/L=10 g/L για το πράσινο τσάι (125 mg TPC/g) και S/L=20 g/L για τον δυόσμο (53 mg/g) και το γαρύφαλλο (28 mg/g) (Σχήμα 23). Δοκιμές εκχύλισης που πραγματοποιήθηκαν με λειοτριβημένο γαρύφαλλο έδειξαν ότι με αυτή την προκατεργασία μπορεί να επιτευχθεί υψηλή εκχύλιση φαινόλων (~150 mg/g) και από το γαρύφαλλο.

Πίνακας 11. Αποτελέσματα μέτρησης συνολικού φαινολικού περιεχομένου.

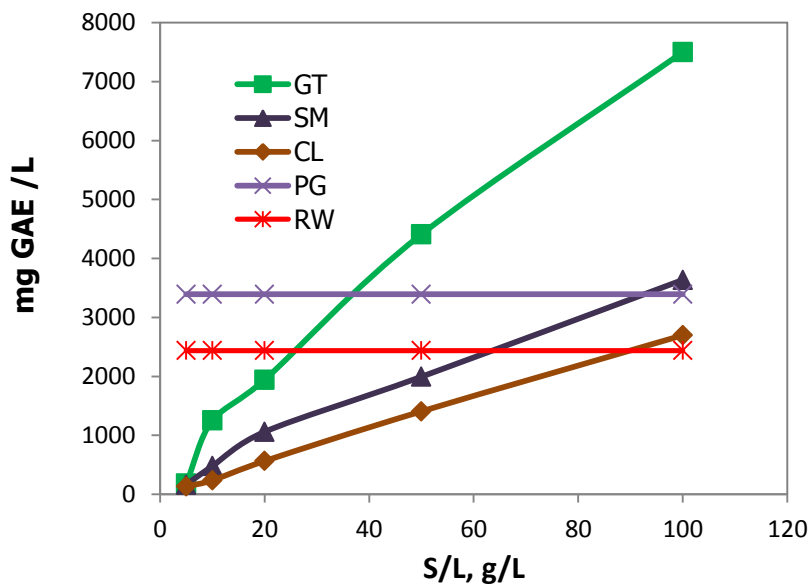
Είδος	S/L (g/L)	GAE,mg/L	GAE, mg/g
CL	5	134.8	27.0
CL	10	236.4	23.6
CL	20	563.6	28.2
CL(λειοτριβημένο)	20	3041	152.05
CL	50	1406.1	28.1
CL	100	2697.0	27.0
GT	5	178.8	35.8
GT	10	1254.5	125.5
GT	20	1942.4	97.1
GT	50	4409.1	88.2
GT	100	7500.0	75.0
SM	5	162.1	32.4
SM	10	478.8	47.9
SM	20	1059.1	53.0
SM	50	1993.9	39.9
SM	100	3636.4	36.4
PG (συμπυκνωμένο)*		34212.1	
PG (μη συμπυκνωμένο)		3394	
RW		2436.4	



Σχήμα 22. Εκχύλιση φαινολών συναρτήσει της αναλογίας ξηρού βοτάνου προς νερό (S/L).



Σχήμα 23. Εκχύλιση φαινολών ανά γραμμάριο ξηρού βοτάνου (σε mg GAE/g)



Σχήμα 24. Συγκέντρωση φαινολών στο χυμό ροδιού (PG) και το κόκκινο κρασί (RW) σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις στα εκχυλίσματα βοτάνων.

Στο σχήμα 24 παρουσιάζονται οι τιμές πολυφαινολών που μετρήθηκαν στο χυμό ροδιού και στο κόκκινο κρασί, σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις στα εκχύλισμα των βοτάνων. Η συγκέντρωση πολυφαινολών στο κόκκινο κρασί, 2400 mg/L, είναι αντίστοιχη με αυτή που μπορεί να εκχυλιστεί από το πράσινο τσάι σε αναλογία ~25 g/L. Στο χυμό ροδιού μετρήθηκαν TPC 3390 mg /L, συγκέντρωση που αντιστοιχεί στις φαινόλες του πράσινου τσαγιού όταν η εκχύλιση γίνεται σε αναλογία ~35 g/L. Στη συσκευασία του συμπυκνωμένου ροδιού μετρήθηκαν TPC 34000 mg/L, πρόκειται δηλαδή για χυμό που έχει συμπυκνωθεί 10 φορές.

Από το Σχήμα 22 μπορεί να εξαχθεί η γενική παρατήρηση ότι με την αύξηση της ποσότητας του ξηρού βοτάνου ανά λίτρο νερού, αυξάνεται το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο. Στο σχήμα 23 φαίνεται ότι η απόδοση της εκχύλισης, όμως βαίνει με μειούμενο βαθμό. Αυτό συμβαίνει λόγω της μείωσης της αναλογίας του εκχυλιστή (απιονισμένο νερό) με αποτέλεσμα η εκχύλιση να μην είναι η μέγιστη δυνατή για τις συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης, pH και οξειδοαναγωγικού δυναμικού που επικρατούν. Επιπλέον, στις περιεκτικότητες 50g/L και 100g/L τα βότανα GT και SM καταλάμβαναν τόσο μεγάλο όγκο ώστε δεν διαβρέχονται ικανοποιητικά από το απιονισμένο νερό που είναι διαθέσιμο. Αυτό σημαίνει ότι πρακτικά κάποια μέρη του βοτάνου δεν λαμβάνουν μέρος στην εκχύλιση. Το GT λοιπόν σε σχέση με την περιεκτικότητα ως προς το ξηρό φαίνεται

να εμφανίζει ένα μέγιστο στα 10g/L ως προς την εκχύλιση ενώ το SM στα 20g/L. Δηλαδή η εκχύλιση ευνοείται σε αυτές τις περιεκτικότητες. Σε σχέση με το φαινολικό περιεχόμενο ως προς το ξηρό βότανο που εκχυλίζεται φαίνεται ότι το CL εκχυλίζεται περίπου το ίδιο σε όλες τις περιεκτικότητες. Το μη λειοτριβημένο γαρύφαλλο καταλαμβάνει μικρότερο όγκο από ότι το πράσινο τσάι και ο δυόσμος λόγω της συμπαγούς μορφής του. Έτσι, πρώτον διαβρέχεται πλήρως σε όλες τις περιπτώσεις και δεύτερον η μάζα που συμμετέχει στην εκχύλιση που αντιστοιχεί στην ελεύθερη επιφάνειά του δεν υπερβαίνει την εκχυλιστική ικανότητα του απιονισμένου νερού σε καμία περιεκτικότητα.

Στον Πίνακα 12 συγκρίνονται οι τιμές πολυφαινολών που βρέθηκαν στα πειράματα με αυτές που περιλαμβάνονται στη βάση δεδομένων Phenol-Explorer. Από τον Πίνακα φαίνεται ότι οι πειραματικές μετρήσεις βρίσκονται σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Οι τιμές που αφορούν το δυόσμο, SM, το γαρύφαλλο, CL, και το κόκκινο κρασί, RW, βρίσκονται μέσο στο εύρος των διαθέσιμων μετρήσεων και προσεγγίζουν ικανοποιητικά τη μέση τιμή. Στο πράσινο τσάι, GT, τα βιβλιογραφικά δεδομένα αναφέρονται στο εκχύλισμα που παρασκευάζεται συνήθως με αναλογία 10 g/L, και συμφωνούν με τις δικές μας μετρήσεις στις αναλογίες 5-10 g/L. Στο χυμό ροδιού η μέτρηση της δικής μας εργασίας είναι αρκετά υψηλότερη από τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

Πίνακας 12. Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με δεδομένα βάσης phenol-explorer.

Είδος	Δεδομένα phenol-explorer		Πειραματικές τιμές	Παρατηρήσεις	Μονάδα αναφοράς
	Μέση τιμή	Εύρος			
GT	160.74	287 - 1029	179 - 1255	S/L= 5-10 g/L	mg/L
SM	65.75	16.5-115	32.4-53	-	mg/g
CL	160.47	113 - 244	152	Λειοτριβημένο	mg/g
RW	2155	736 - 4177	2436	-	mg/L
PG	2038	1748 - 2566	3394	Μη συμπυκνωμένο	mg/L

Πρέπει πάντως να αναφερθεί ότι οι αποκλίσεις μεταξύ των μετρήσεων είναι αναμενόμενες και μπορεί να οφείλονται σε διάφορους παράγοντες όπως διαφορετικές συνθήκες εκχύλισης, π.χ. διαφορετική θερμοκρασία, χρησιμοποίηση μεθανόλης για την διευκόλυνση της εκχύλισης, κλπ. Στην περίπτωση του κόκκινου κρασιού υπεισέρχονται σημαντικές διαφορές στην ποικιλία των σταφυλιών, καθώς και στις μεθόδους οινοποίησης. Στην περίπτωση του ροδιού οι διαφορές μπορεί να οφείλονται στο διαφορετικό στάδιο ωρίμανσης των ροδιών που χρησιμοποιήθηκαν ή και στις διαφορετικές ποικιλίες.

8.2. Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)-Σύγκριση με φαινολικό περιεχόμενο

Στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων ολικού οργανικού άνθρακα, TOC, στα εκχυλίσματα των βοτάνων και στο χυμό ροδιού. Στο σχήμα 25 παρουσιάζεται η μεταβολή του οργανικού άνθρακα στα εκχυλίσματα, συναρτήσει της ποσότητας του βοτάνου ανά όγκο διαλύματος, S/L (g/L). Όπως φαίνεται στο σχήμα η εκχύλιση οργανικών ενώσεων δεν παρουσιάζει την ίδια τάση για όλα τα βότανα. Στο γαρύφαλλο βαίνει σχετικά σταθερή, ενώ στο τσάι και στο δυόσμο βαίνει αυξανόμενη. Ο δυόσμος εμφανίζει πολύ υψηλές τιμές οργανικού φορτίου, 16900 mg/L, στο εκχύλισμα των 100 g/L.

Στην τελευταία στήλη του Πίνακα 13 δίνεται για λόγους σύγκρισης και η τιμή του οργανικού άνθρακα που αντιστοιχεί στο φαινολικό περιεχόμενο, OC(GAE) σε mg/L. Δεδομένου ότι το φαινολικό περιεχόμενο εκφράζεται σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος, οι υπολογισμοί έγιναν λαμβάνοντας υπόψη τα άτομα του άνθρακα που υπάρχουν σε κάθε μόριο γαλλικού οξέος, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

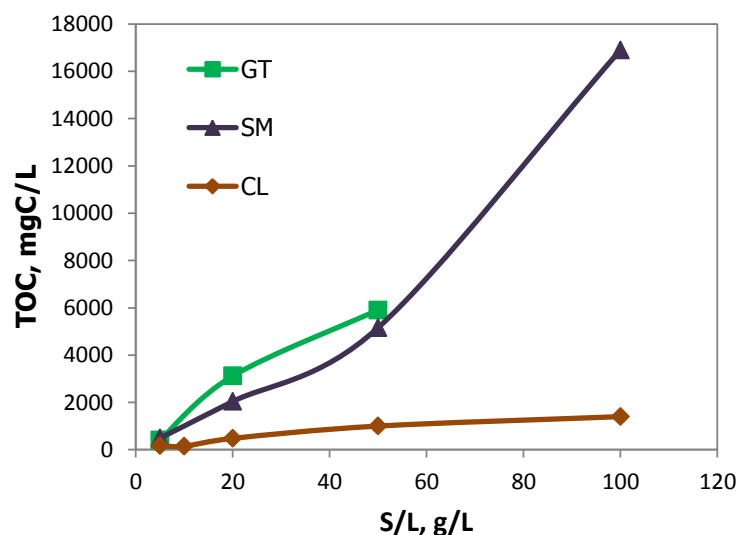
$$x = \left[\frac{(TPC)}{M} \right] * 7 * 12 \quad (26)$$

όπου το x είναι η περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες που εκφράζεται σε mg C/L, [TPC] είναι η περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες που εκφράζεται σε mg GAE/L, M είναι 170,12 g/mol, το μοριακό βάρος του γαλλικού οξέος (C₇H₆O₅), 7 είναι ο αριθμός των ατόμων άνθρακα σε ένα μόριο GAE και 12 g/mol το ατομικό βάρος του άνθρακα.

Πίνακας 13. Αποτελέσματα μετρήσεων ολικού άνθρακα-Σύγκριση με φαινολικό περιεχόμενο.

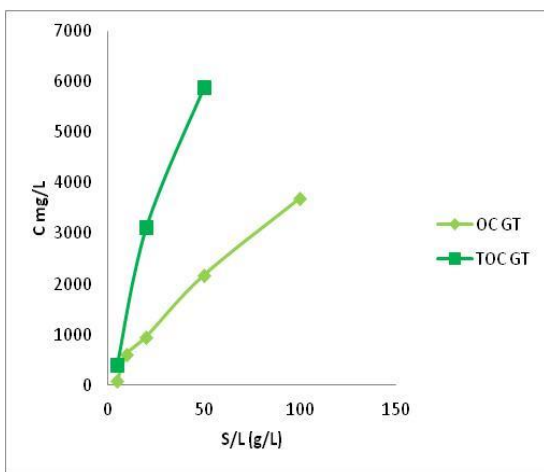
Είδος	S/L (g/L)	TOC, mgC/L	TOC, mgC/g	OC (GAE)*, mgC/L
CL	5	170	34	66.6
CL	10	149	14.9	117
CL	20	480	24	278
CL	50	1000	20	694
CL	100	1400	14	1332
GT	5	410	82	88.3
GT	10			619
GT	20	3120	156	959
GT	50	5900	118	2177
GT	100			3703
SM	5	490	98	80.1
SM	10			236
SM	20	2040	102	523
SM	50	5160	103.2	984
SM	100	16900	169	1795
PG (μη συμπυκνωμένο)		5850		1676

*OC(GAE): Οργανικός άνθρακας που αντιστοιχεί στις μετρήσεις φαινολικού περιεχομένου

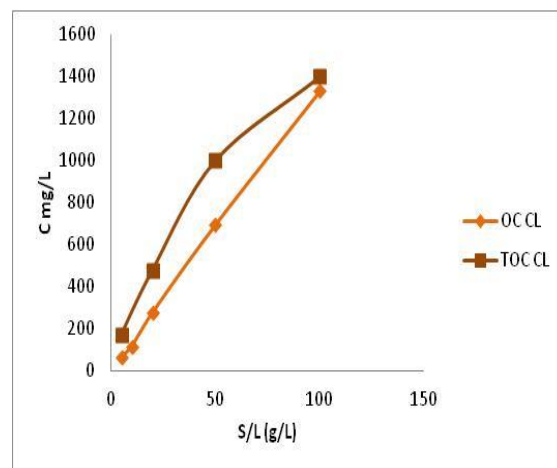


Σχήμα 25. Μεταβολή TOC στα εκχυλίσματα συναρτήσει της ποσότητας βοτάνου ανά όγκο διαλύματος, S/L(g/L).

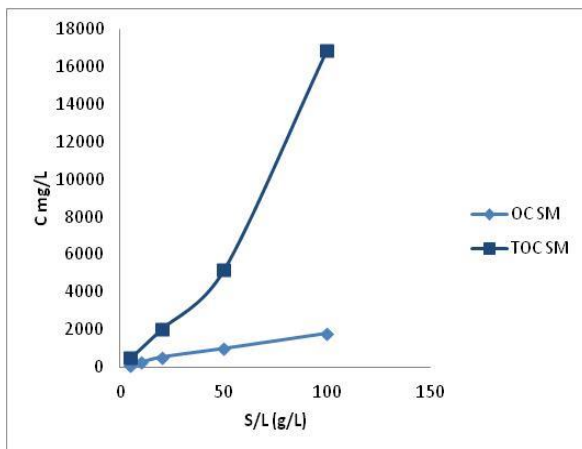
Στα σχήματα 26 μέχρι 28 παρουσιάζονται συγκριτικά οι τιμές του ολικού οργανικού άνθρακα, TOC, και του οργανικού άνθρακα των πολυφαινολών, OC(GAE), για το πράσινο τσάι, το γαρύφαλλο και το δυόσμο. Όπως φαίνεται στα σχήματα οι μετρήσεις TOC είναι συστηματικά μεγαλύτερες από τις υπολογιζόμενες τιμές OC(GAE). Οι τιμές είναι παραπλήσιες στην περίπτωση του γαρύφαλλου, CL, (σχήμα 27), αλλά παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στην περίπτωση του πράσινου τσαγιού, GT, και του δυόσμου, SM.



Σχήμα 26. Σύγκριση OC (GAE) με TOC για το GT.



Σχήμα 27. Σύγκριση OC (GAE) με TOC για το CL.



Σχήμα 28. Σύγκριση OC (GAE) με TOC για το SM.

Οι σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ TOC και OC(GAE) μπορεί να αποδοθούν σε δύο ταυτόχρονα φαινόμενα. Η πρώτη εξήγηση είναι ότι εκτός από τις πολυφαινόλες εκχυλίζονται και άλλες οργανικές ενώσεις, οι οποίες δεν παρουσιάζουν την χαρακτηριστική αντίδραση Folin Ciocalteu. Από την άλλη πλευρά είναι πιθανό ότι οι συγκεκριμένες πολυφαινόλες του κάθε εκχυλίσματος έχουν διαφορετική αναλογία ατόμων άνθρακα προς φαινολικά υδροξύλια σε σύγκριση με το γαλλικό οξύ. Για παράδειγμα στις ενώσεις epigallocatechin-gallate (EGCG), rosmarinic acid (RA) και eugenol (EU), που αποτελούν τις σημαντικότερες πολυφαινόλες στο πράσινο τσάι, το δυόσμο και το γαρύφαλλο αντίστοιχα, ο λόγος C/OH είναι $22/8=2.75$ στο EGCG, $18/4=4.5$ στο RA και $10/2=5$ στο EU. Οι τιμές αυτές είναι συστηματικά μεγαλύτερες από το λόγο C/OH που χαρακτηρίζει το γαλλικό οξύ στο οποίο ισχύει $C/OH=7/3=2.33$.

8.3. pH και οξειδοαναγωγικό δυναμικό εκχυλισμάτων και χυμών

Στον Πίνακα 14 παρουσιάζονται οι μετρήσεις pH και οξειδοαναγωγικού δυναμικού (ORP). Όπως φαίνεται οι τιμές pH είναι ελαφρώς όξινες στα εκχυλίσματα των βοτάνων και κυμαίνονται στο εύρος 4.3-4.8 για το γαρύφαλλο, 5.4-6.7 για το πράσινο τσάι και 5.9-6.2 για τον δυόσμο. Στους χυμούς μετρήθηκαν πολύ πιο όξινες τιμές, δηλαδή 2.96 στον χυμό ροδιού και 3.4 στο κόκκινο κρασί. Το pH μειώνεται όσο αυξάνεται η αναλογία ξηρού βοτάνου-νερού για όλα τα βότανα όπως και το ORP για τον δυόσμο και το γαρύφαλλο. Το πράσινο τσάι δεν ακολουθεί κάποια ιδιαίτερη τάση στο οξειδοαναγωγικό δυναμικό.

Πίνακας 14. Αποτελέσματα μέτρησης pH-ORP στα διάφορα εκχυλίσματα και χυμούς.

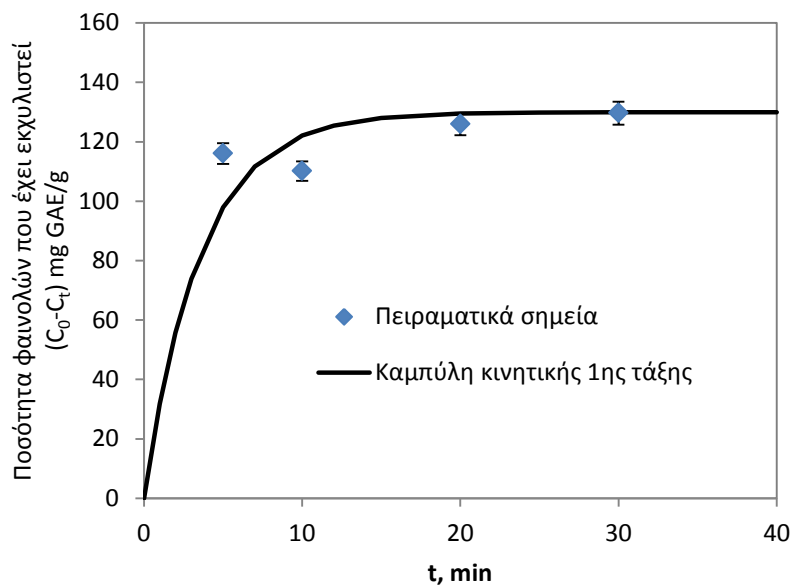
Είδος	S/L (g/L)	pH	ORP (mV)	Είδος	S/L (g/L)	pH	ORP (mV)	Είδος	S/L (g/L)	pH	ORP (mV)
CL	5	4.77	258	GT	5	6.72	65	SM	5	6.19	153
CL	10	4.46	262	GT	10	5.5	196	SM	10	6.17	143
CL	20	4.37	209	GT	20	5.45	201	SM	20	6.1	143
CL	50	4.34	249	GT	50	5.48	186	SM	50	6.03	139
CL	100	4.25	245	GT	100	5.35	176	SM	100	5.92	128
PG		2.96	333	RW		3.36	189				

8.4. Επίδραση του χρόνου στην εκχύλιση.

Για την εξακρίβωση της επίδρασης του χρόνου στην εκχύλιση των φαινολών πραγματοποιήθηκε εκχύλιση του πράσινου τσαγιού σε χρόνους 5, 10, 20 και 30 λεπτά. Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε με σταθερή συγκέντρωση ξηρού βοτάνου 20g/L. Οι δοκιμές έγιναν εις διπλούν και τα αποτελέσματα (μέση τιμή και απόκλιση) παρουσιάζονται στον Πίνακα 15.

Πίνακας 15. Αποτελέσματα εκχύλισης φαινολών (μετρημένες σε GAE) πράσινου τσαγιού σε διαφορετικούς χρόνους.

Χρόνος min	Συγκεντρώσεις στο διάλυμα mg GAE/L		Εκχύλιση φαινολών ανά g GT g GAE/g	
	Μέση τιμή	±	Μέση τιμή	±
5	2321	69.63	116.05	3.48
10	2203	66.09	110.15	3.30
20	2519	75.57	125.95	3.78
30	2593	77.79	129.65	3.89



Σχήμα 29. Διάγραμμα εκχύλισης φαινολών πράσινου τσαγιού σε συνάρτηση με τον χρόνο εκχύλισης.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 29 η εκχύλιση έχει σε σημαντικό ποσοστό ολοκληρωθεί στα 5 πρώτα λεπτά. Αύξηση του χρόνου εκχύλισης στην συνέχεια έχει μικρή επίδραση στην συνολική

ποσότητα εκχυλίσιμων φαινολών. Η συνεχής καμπύλη στο σχήμα χαρακτηρίστηκε θεωρώντας ότι η εκχύλιση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης σύμφωνα με την εξίσωση 27:

$$-\frac{dC}{dt} = kC \Rightarrow C_t = C_0 \cdot \exp(-kt) \quad (27)$$

Όπου C_0 : η μέγιστη ποσότητα των φαινολών που μπορεί να εκχυλιστεί ανά γραμμάριο GT (mgGAE/g)

C_t : η ποσότητα φαινολών που παραμένει στο βότανο μετά από χρόνο t (mgGAE/g)

k : η κινητική σταθερά πρώτης τάξης σε min^{-1} .

Η καμπύλη του σχήματος 29 περιγράφει την ποσότητα των φαινολών που εκχυλίζεται συναρτήσει του χρόνου, δηλαδή δίνει τις τιμές $(C_0 - C_t) = f(t)$, και έχει υπολογιστεί με παραμέτρους $C_0 = 130 \text{ mgGAE/g}$ και $k = 0.28 \text{ min}^{-1}$.

8.5. Πειράματα επαναληψιμότητας

Για την εξακρίβωση της επαναληψιμότητας της μεθόδου εκχύλισης έγινε η επανάληψη του ίδιου πειράματος εκχύλισης 7 φορές. Το πείραμα επαναληψιμότητας πραγματοποιήθηκε με την εκχύλιση πράσινου τσαγιού, περιεκτικότητας 20g/L στους 80° C για 5 λεπτά.

Πίνακας 16. Πίνακας αποτελεσμάτων πειραμάτων κινητικής.

	GAE,mg/L
1	2214
2	2203
3	2162
4	2211
5	2186
6	2106
7	2318
Μέσος όρος	2200
Τυπική απόκλιση	64.18

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 17, η μέθοδος που χρησιμοποιήσαμε για την εκχύλιση παρουσιάζει ικανοποιητική επαναληψιμότητα. Για το πράσινο τσάι ο μέσος όρος φαινολικού περιεχομένου αντιστοιχεί στα 2200 mg/L, η τυπική απόκλιση στα 64.18 mg/L το οποίο είναι ποσοστό 2.9% του μέσου όρου.

9. Σύνθεση αιωρημάτων νανοσιδήρου

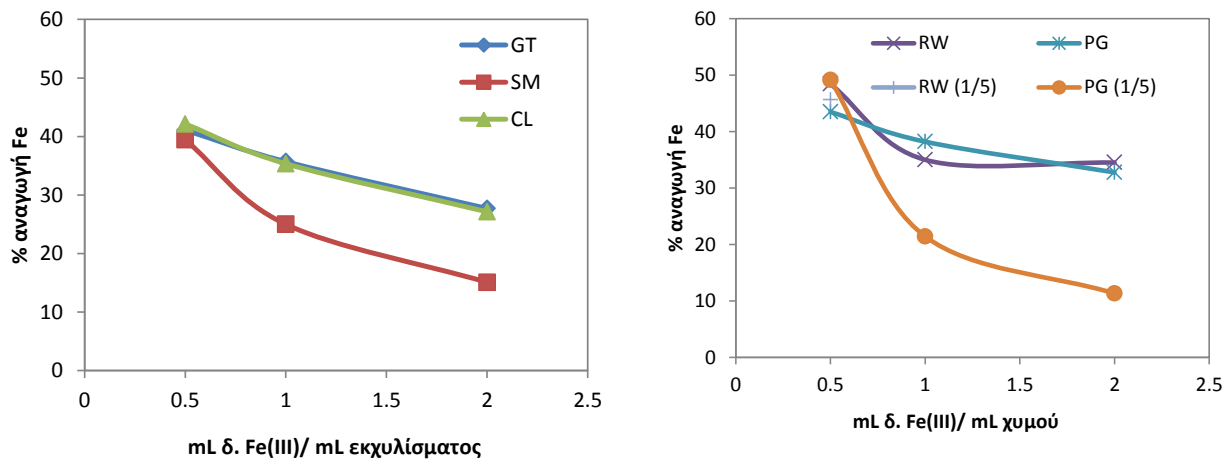
Η κύρια παράμετρος που εξετάστηκε στις δοκιμές σύνθεσης νανοσιδήρου είναι η αναλογία όγκου διαλύματος Fe(III) προς όγκο εκχυλίσματος ή χυμού, $V_{Fe}/V_{εκχ}$. Σε όλες τις περιπτώσεις η συγκέντρωση του διαλύματος FeCl₃ είναι 0.1 M. Τα εκχυλίσματα των βοτάνων παράχθηκαν χρησιμοποιώντας την αναλογία 20 g/L. Η αναλογία αυτή επιλέχθηκε διότι αντιστοιχεί στη μέγιστη εκχύλιση πολυφαινολών ανά μονάδα βάρους του βοτάνου για την περίπτωση του δυόσμου και του γαρύφαλλου, ενώ για το πράσινο τσάι συνδυάζει ικανοποιητική εκχύλιση ανά μονάδα βάρους του βοτάνου και υψηλή συγκέντρωση στο εκχύλισμα. Οι δοκιμές με κόκκινο κρασί και χυμό ροδιού πραγματοποιήθηκαν με τους χυμούς στην αρχική τους πυκνότητα καθώς και μετά από αραιώση 1/5 για να ελεγχθεί εάν διατηρούν τη δραστηριότητά τους και μετά την αραιώση.

9.1. Περιεκτικότητα νανοσιδήρου στα αιωρήματα, ποσοστό αναγωγής

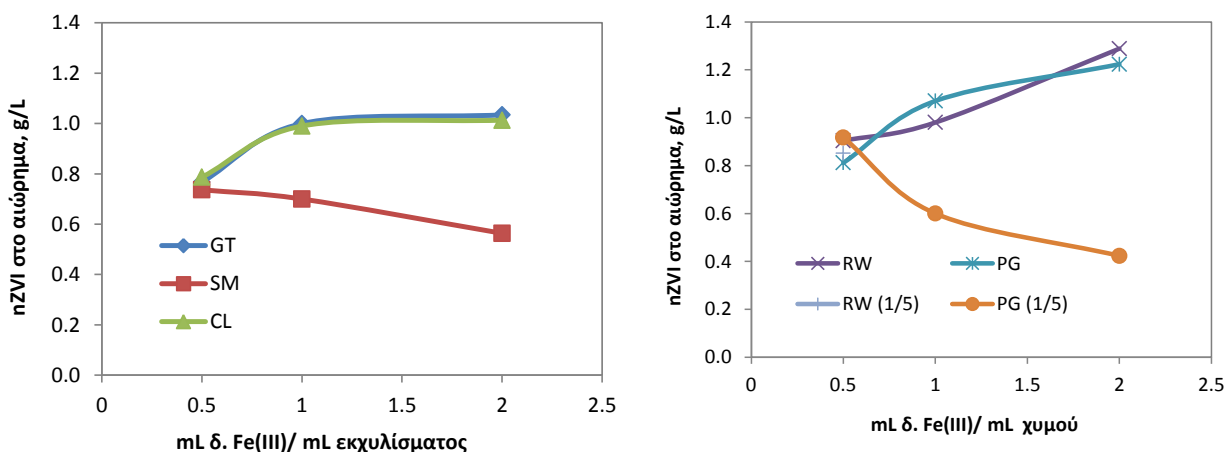
Τα αποτελέσματα που αφορούν την ποσότητα του νανοσιδήρου που παράχθηκε με τα διάφορα εκχυλίσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 17, καθώς και στα σχήματα 30 και 31. Όπως φαίνεται στον Πίνακα και στο σχήμα 30, σε όλες τις συνθήκες που εξετάστηκαν η αναγωγή του Fe(III) σε νανοσίδηρο ήταν μερική και δεν ξεπέρασε το ποσοστό του 50%. Στα αιωρήματα που προέκυψαν η μέγιστη συγκέντρωση στοιχειακού νανοσιδήρου ήταν της τάξης του 1.2 g/L (22 mM).

Πίνακας 17. Αποτελέσματα παραγωγής αιωρημάτων νανοσιδήρου από τα εκχυλίσματα βοτάνων, το κόκκινο κρασί και το χυμό ροδιού.

$V_{Fe}/V_{εκχ}$	pH	ORP (mV)	pH	ORP (mV)	Συγκ. Διαλυτού Fe (mM)	Περ. Fe ^o mM	Ποσοστό αναγωγής %
Εκχύλισμα GT (20g/L)			Αιώρημα GT-nZVI				
2:1	5.71	189	1.64	549	48.2	17.8	26.9
1:1	5.71	189	1.63	526	32.1	17.9	35.8
1:2	5.71	189	1.61	500	19.6	13.4	40.6
Εκχύλισμα CL (λειοτριβημένο- 20g/L)			Αιώρημα CL-nZVI				
2:1	4.15	279	1.52	560	48.4	17.6	26.6
1:1	4.15	279	1.49	529	32.3	17.7	35.4
1:2	4.15	279	1.57	517	19.3	13.7	41.5
Εκχύλισμα SM (20g/L)			Αιώρημα SM-nZVI				
2:1	6.19	184	1.73	582	56.6	9.4	14.2
1:1	6.19	184	1.72	516	37.5	12.5	25
1:2	6.19	184	1.85	545	20.1	12.9	39.1
Κρασί RW			Αιώρημα RW-nZVI				
2:1	3.31	193	1.40	554	44.1	21.9	33.18
1:1	3.31	193	1.35	524	31.7	18.2	36.4
1:2	3.31	193	1.47	476	17.1	15.9	48.2
Κρασί RW(αραίωση 1:5)			Αιώρημα RW (1:5)-nZVI				
1:2			1.70	583	19.5	13.5	40.9
Χυμός PG (ως έχει)			Αιώρημα PG- nZVI				
2:1	2.96	333	1.17	533	44.8	21.1	32.1
1:1	2.96	333	1.23	482	30.8	19.1	38.2
1:2	2.96	333	1.55	411	18.8	14.25	43.2
Χυμός PG (αραίωση 1:5)			Αιώρημα PG- nZVI				
2:1			1.53	583	59.1	6.8	10.4
1:1			1.49	561	39.2	10.8	21.6
1:2			1.66	525	16.9	16.1	48.8



Σχήμα 30. Ποσοστά αναγωγής Fe(III) σε στοιχειακό νανοσίδηρο συναρτήσει αναλογίας ανάμιξης διαλύματος Fe(III) προς εκχύλισμα ή χυμό (mL/mL).



Σχήμα 31. Συγκέντρωση νανοσωματιδίων στο τελικό αιώρημα (g/L) συναρτήσει αναλογίας ανάμιξης διαλύματος Fe(III) προς εκχύλισμα ή χυμό (mL/mL).

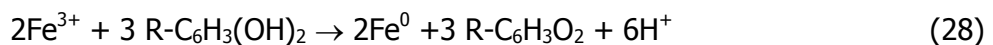
Τα ποσοστά αναγωγής του Fe(III) αυξάνονται όσο μεγαλύτερη είναι η αναλογία του φυτικού εκχυλίσματος ως προς το διάλυμα του σιδήρου. Σε λόγο διαλύματος Fe(III) προς εκχύλισμα $V_{Fe}/V_{εκχ}=1/2$, τα ποσοστά αναγωγής του σιδήρου είναι 40-42 % όταν χρησιμοποιούνται εκχυλίσματα βοτάνων και 44-49 % όταν χρησιμοποιούνται χυμός ροδιού ή κόκκινο κρασί (σχήμα 30). Όταν μειώνεται η διαθέσιμη ποσότητα εκχυλίσματος ή χυμού μειώνεται το ποσοστό

αναγωγής του Fe(III). Για παράδειγμα σε λόγο $V_{Fe}/V_{εκχ}=2/1$ το ποσοστό αναγωγής γίνεται 27% με το πράσινο τσάι και το λειοτριβημένο γαρύφαλλο, 15% με τον δυόσμο, 33-35% με το χυμό ροδιού και το κόκκινο κρασί και 11% με χυμό ροδιού αραιωμένο 5 φορές. Μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι ότι το εκχύλισμα του λειοτριβημένου γαρύφαλλου είναι εξίσου αποτελεσματικό με το πράσινο τσάι στην αναγωγή του Fe(III), σε όλες τις αναλογίες. Το κόκκινο κρασί και ο χυμός ροδιού διατηρούν υψηλή ικανότητα αναγωγής του Fe(III), 44-50 %, σε αναλογία $V_{Fe}/V_{εκχ}=1/2$. Στις υψηλότερες όμως αναλογίες $V_{Fe}/V_{εκχ}$ ο αραιός χυμός ροδιού (PG 1/5) παρουσιάζει σημαντικά χαμηλότερη ικανότητα αναγωγής (Σχήμα 31).

9.2. pH και οξειδοαναγωγικό δυναμικό των αιωρημάτων

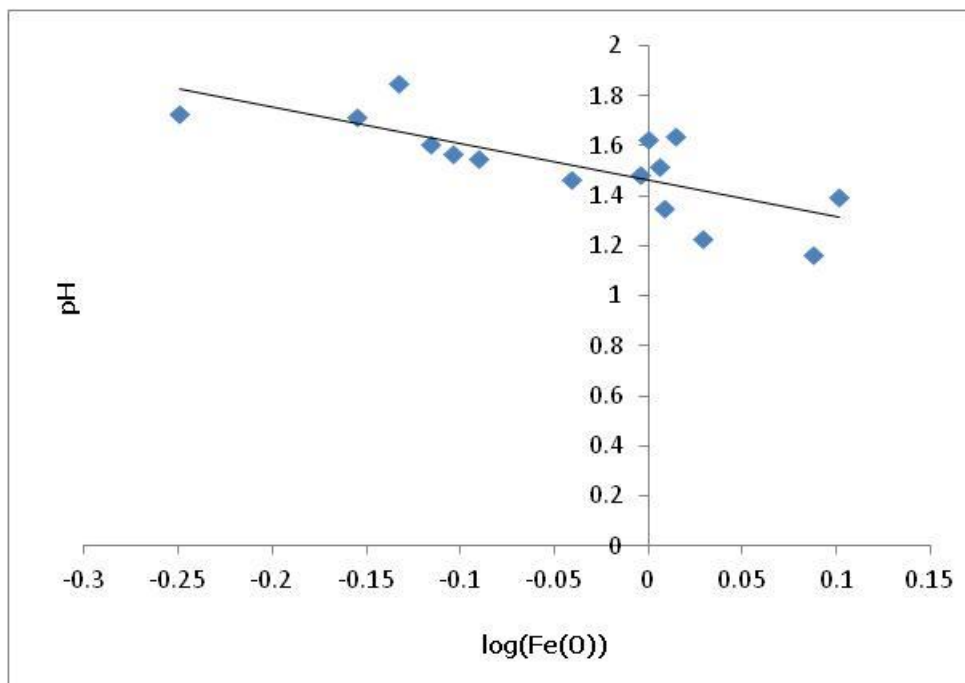
Όπως φαίνεται στον Πίνακα 17, το pH των αιωρημάτων του νανοσιδήρου είναι πολύ όξινο και κυμαίνεται από 1.2 μέχρι 1.9. Σημειώνεται ότι το pH του διαλύματος $FeCl_3$ 0.1 M είναι 1.6, ενώ κατά την αραιώση του με νερό, π.χ. μέχρι 3 φορές, το pH αυξάνεται στην τιμή 1.9 περίπου. Παράλληλα το pH των εκχυλισμάτων έχει τιμές από 4.2 μέχρι 6.2. Δηλαδή το pH των αιωρημάτων nZVI είναι συστηματικά πιο όξινο από το pH των δύο διαλυμάτων από τα οποία παράγεται.

Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με την αντίδραση 28 που περιγράφει τη σύνθεση του στοιχειακού νανοσιδήρου. Στην αντίδραση 28 προβλέπεται ότι για την παραγωγή 1 mole στοιχειακού σιδήρου παράγονται 3 mole κατιόντων υδρογόνου. Συνεπώς, κατά την παραγωγή νανοσιδήρου έχουμε μείωση του pH. Στα σχήματα 32 και 33 γίνεται φανερή αυτή η συσχέτιση με τα αποτελέσματα.

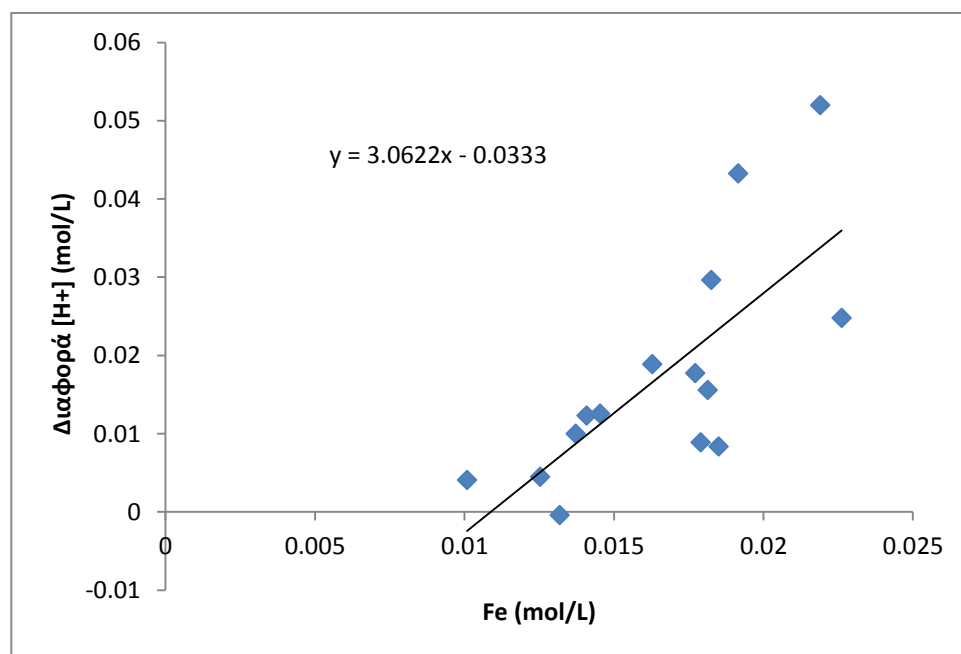


Στην αντίδραση 28, η ένωση $[R-C_6H_3(OH)_2]$ συμβολίζει μια διφαινόλη και η $[R-C_6H_3O_2]$ την αντίστοιχη κινόνη που προκύπτει από την οξείδωση της φαινόλης.

Οι τιμές του οξειδοαναγωγικού δυναμικού στα αιωρήματα κυμαίνονται από 411 έως 583 mV και είναι υψηλότερες από αυτές των εκχυλισμάτων, στα οποία μετρήθηκαν τιμές 184-193 mV (Ag/AgCl). Δηλαδή, μολονότι τα αιωρήματα nZVI αναμένεται ότι συμπεριφέρονται σαν ισχυρώς αναγωγικά αντιδραστήρια, το δυναμικό τους έχει πολύ υψηλές τιμές που συνήθως



Σχήμα 32. Συσχέτιση pH με το ποσό νανοσιδήρου που παράγεται.



Σχήμα 33. Συσχέτιση διαφοράς κατιόντων υδρογόνου (που προκύπτει από την διαφορά των pH) με την δημιουργία των mole του νανοσιδήρου.

χαρακτηρίζουν οξειδωτικές συνθήκες στα υδατικά διαλύματα. Αυτό μάλλον, οφείλεται στην παρουσία του ζεύγους Fe^{2+} - Fe^{3+} που επηρεάζει περισσότερο το δυναμικό από ότι η παρουσία του στοιχειακού σιδήρου. Σημειώνεται πάντως ότι οι τιμές δυναμικού στα αιωρήματα είναι χαμηλότερες από αυτή του καθαρού διαλύματος $FeCl_3$ 0.1M, όπου μετρήθηκε ORP 685 mV (Ag/AgCl). Είναι πιθανό δηλαδή μέρος του σιδήρου στην υδατική φάση να βρίσκεται στη δισθενή οξειδωτική βαθμίδα.

9.3. Παραμένον φαινολικό περιεχόμενο

Στον Πίνακα 18 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεταβολής του φαινολικού περιεχομένου. Οι συγκεντρώσεις των πολυφαινολών πριν και μετά την σύνθεση του νανοσιδήρου εκφράζονται σε mM GAE, για να είναι ευκολότερη η σύγκριση των μοριακών αναλογιών.

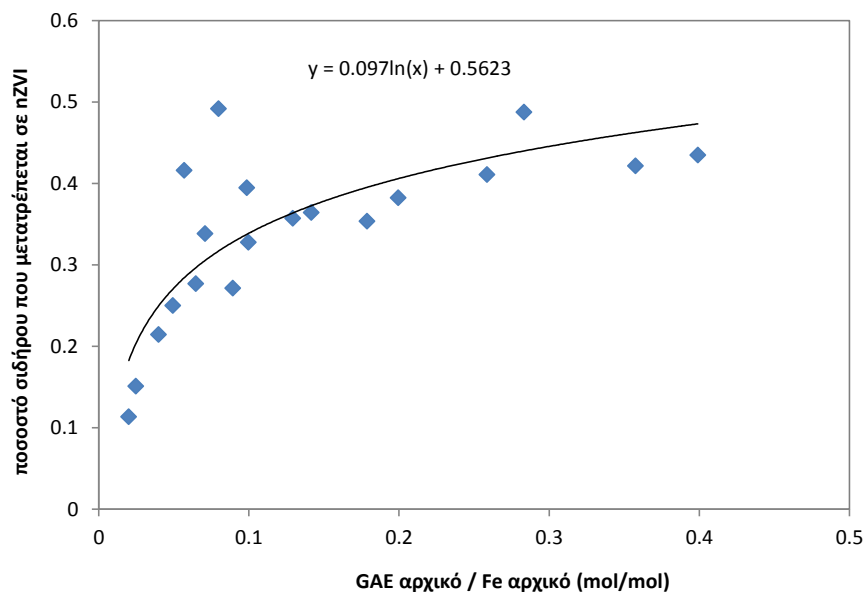
Όπως φαίνεται στο σχήμα 34, υπάρχει λογαριθμική σχέση της αναλογίας αρχικών φαινολών ανά αρχικό σίδηρο και του ποσοστού του νανοσιδήρου που παράγεται. Δηλαδή, όσες περισσότερες φαινόλες είναι διαθέσιμες ανά σίδηρο που εισάγεται για ανάμιξη τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του νανοσιδήρου που παράγεται. Από το σχήμα 35, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι όσες λιγότερες φαινόλες μετρούνται στο διάλυμα μετά τον διαχωρισμό των νανοσωματιδίων με υπερφυγοκέντρηση τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του νανοσιδήρου που έχει παραχθεί.

Η ποσότητα νανοσιδήρου που παράχθηκε στις δοκιμές αυτές κυμαίνεται από 7.6 μέχρι 22.6 mM. Η ποσότητα όμως των πολυφαινολών που καταναλώθηκε ήταν σε όλες σχεδόν τις δοκιμές πολύ μικρότερη, δηλαδή κυμάνθηκε από ~0 μέχρι 9.7 mM. Σύμφωνα με την αντίδραση (28) χρειάζονται τρία φαινολικά υδροξύλια για την αναγωγή ενός ατόμου τρισθενούς σιδήρου σε στοιχειακό σίδηρο. Το γαλλικό οξύ έχει τρία φαινολικά υδροξύλια, αλλά από αυτά θεωρούνται δραστικά μόνον τα 2 (Singleton et al., 1999). Αυτό σημαίνει ότι 1.5 mole GAE μπορεί να ανάγει 1 mole $Fe(III)$. Όπως φαίνεται στο σχήμα 36, η κατανάλωση φαινολών είναι μικρότερη ακόμη και από την αναλογία 0.33/1 mole GAE/mole nFe.

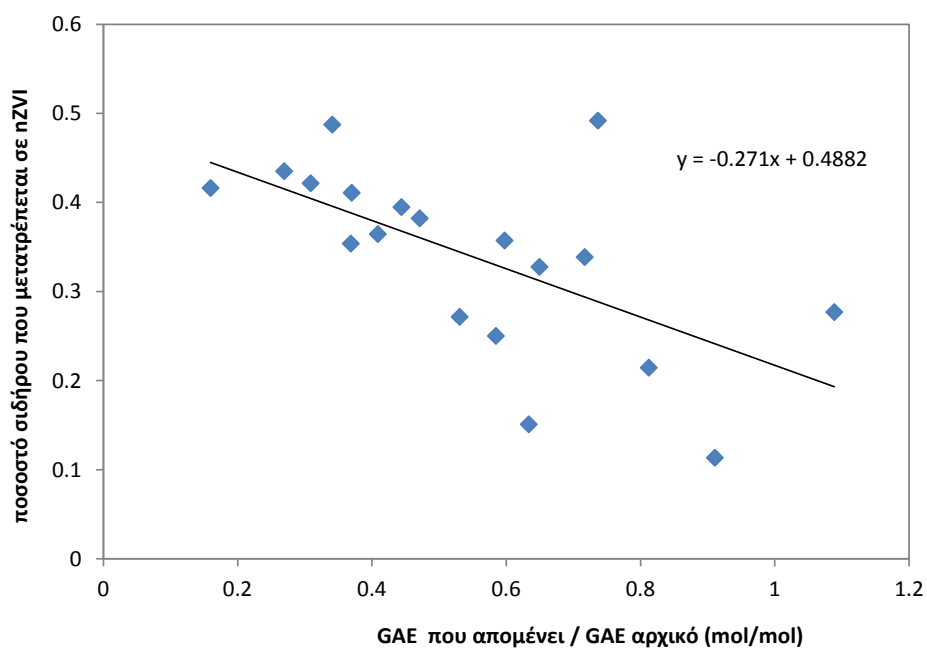
Η τόσο χαμηλή αναλογία κατανάλωσης πολυφαινολών προς παραγωγή νανοσιδήρου μπορεί να οφείλεται στους παρακάτω παράγοντες:

Πίνακας 18. Αποτελέσματα μεταβολής φαιολικού περιεχομένου μετά την δημιουργία του νανοσιδήρου.

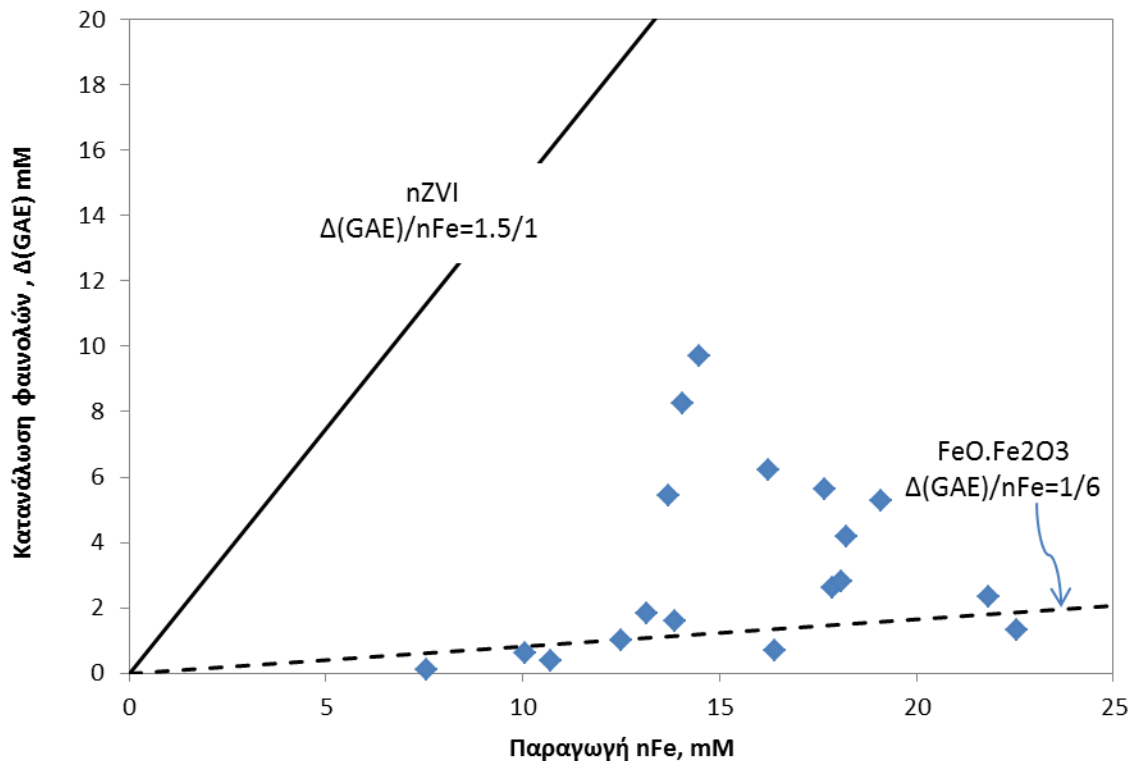
Είδος	$V_{Fe}/V_{εΚΧ}$	Παραγωγή nZVI (mM)	Αρχικό GAE (mM) (δεδομένης της αραίωσης)	Τελικό GAE (mM) στο αιώρημα nZVI	Αρχικό – Τελικό GAE (mM)	Ποσοστό GAE που καταναλώθηκε (%)
GT-nZVI	2:1	18.45	4.31	4.69	-0.38	<0
GT-nZVI	1:1	17.86	6.47	3.87	2.60	40.22
GT-nZVI	1:2	13.69	8.62	3.19	5.43	63.02
SM-nZVI	2:1	10.06	1.64	1.04	0.60	36.64
SM-nZVI	1:1	12.50	2.47	1.44	1.02	41.52
SM-nZVI	1:2	13.15	3.29	1.46	1.83	55.60
CL-nZVI	2:1	18.10	5.96	3.16	2.80	46.94
CL-nZVI	1:1	17.68	8.94	3.30	5.64	63.13
CL-nZVI	1:2	14.05	11.92	3.68	8.24	69.13
RW-nZVI	2:1	22.56	4.72	3.38	1.34	28.30
RW-nZVI	1:1	18.21	7.08	2.89	4.19	59.12
RW-nZVI	1:2	16.24	9.44	3.22	6.22	65.90
RW-nZVI (1/5)	1:2	13.87	1.90	0.30	1.59	84.04
PG-nZVI	2:1	21.85	6.65	4.32	2.33	35.05
PG-nZVI	1:1	19.11	9.98	4.70	5.27	52.86
PG-nZVI	1:2	14.49	13.30	3.58	9.72	73.08
PG-nZVI (1/5)	2:1	7.56	1.33	1.21	0.12	8.93
PG-nZVI (1/5)	1:1	10.71	2.00	1.62	0.37	18.75
PG-nZVI (1/5)	1:2	16.39	2.66	1.96	0.70	26.34



Σχήμα 34. Συσχέτιση αναλογίας αρχικών φαινολών-αρχικού σιδήρου με το ποσοστό του νανοσιδήρου που δημιουργείται.



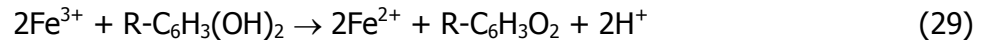
Σχήμα 35. Συσχέτιση φαινολικού περιεχομένου που απομένει μετά την υπερφυγοκέντρωση με το ποσοστό του νανοσιδήρου που παράγεται.



Σχήμα 36. Κατανάλωση φαινολών ως προς παραγωγή νανοσιδήρου, nFe.

(α) Η παρουσία Fe(II) στην υδατική φάση του τελικού αιωρήματος δημιουργεί παρεμβολές στη μέτρηση των πολυφαινολών. Σύμφωνα με τους Singleton et al. (1999), ένα mole Fe(II) παρουσιάζει κατά τη μέτρηση με τη μέθοδο Folin-Ciocolteu απορρόφηση ισοδύναμη με 0.133 mole GAE. Με βάση την υπόθεση ότι το 50% του Fe που μετρήθηκε στην υδατική φάση των αιωρημάτων είναι δισθενής, έγινε διόρθωση της συγκέντρωσης GAE στο τελικό αιώρημα. Η διόρθωση αυτή δεν επαρκεί για να αιτιολογηθεί η παρατηρούμενη μοριακή αναλογία νανοσιδήρου-κατανάλωσης φαινολών.

(β) Υπάρχει πιθανότητα τα νανοσωματίδια μαύρου χρώματος να μην αποτελούνται μόνο από στοιχειακό σίδηρο, αλλά και από το μικτό οξειδίο μαγνητίτη, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$. Στο μαγνητίτη το 1 από τα τρία άτομα σιδήρου είναι δισθενής σίδηρος. Η αντίδραση που περιγράφει την αναγωγή του τρισθενούς Fe(III) σε Fe(II) υποδεικνύει ότι τα δύο δραστικά φαινολικά υδροξυλίου του γαλλικού οξέος μπορούν να ανάγουν δύο άτομα Fe(II).



Δηλαδή για κάθε 6 mole σιδήρου που προσδιορίζεται ότι έχουν απομακρυνθεί από την υδατική φάση και βρίσκονται στη μορφή νανοσωματιδίων, μπορεί να έχει απαιτηθεί η αναγωγική δράση 1 μόνον mole γαλλικού οξέος, εάν τα νανοσωματίδια συνίστανται από μαγνητίτη.

(γ) Μια τρίτη εξήγηση για τη μεγάλη δραστηριότητα των πολυφαινολών μπορεί να συνδέεται με το φαινόμενο της διαρκούς αναγέννησής τους. Το φαινόμενο αυτό έχει αναφερθεί για την περίπτωση της α-tocopherol (βιταμίνη Ε) παρουσία άλλων αντιοξειδωτικών φαινολών, όπως η eugenol (Kadama et al., 2006).

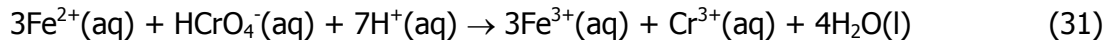
10. Δοκιμές αναγωγής Cr(VI)

Οι δοκιμές αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκαν με αρχική συγκέντρωση Cr(VI)=50 mg/L (0.96 mM). Χρησιμοποιήθηκαν αιωρήματα νανοσιδήρου, τα οποία παρασκευάστηκαν με πράσινο τσάι (GT-nZVI), κόκκινο κρασί (RW-nZVI) και χυμό ροδιού (PG-nZVI) σε διάφορες αναλογίες όγκων διαλύματος Fe(III)-εκχυλίσματος, $V_{\text{Fe}}/V_{\text{εκχ}}$. Η προσθήκη των αιωρημάτων πραγματοποιήθηκε έτσι ώστε η μοριακή αναλογία ολικού σιδήρου προς Cr(VI), Fe(T)/Cr(VI), να είναι ίση με 1 ή 5 mole/mole. Λόγω όμως της διαφορετικής περιεκτικότητας στοιχειακού νανοσιδήρου, nZVI, σε κάθε αιώρημα, προέκυψε ένα εύρος μοριακών αναλογιών nZVI/Cr(VI)= 0.38-3.2 mole/mole. Μολονότι υπάρχει το ενδεχόμενο μέρος των σωματιδίων νανοσιδήρου να μην αντιστοιχεί σε στοιχειακό σίδηρο μηδενικού σθένους (ZVI, zero valent iron), αλλά και σε άλλες μορφές όπως ο μαγνητίτης, η παρουσίαση και ανάλυση των αποτελεσμάτων στηρίζεται στην παραδοχή ότι τα νανοσωματίδια αποτελούνται αποκλειστικά από σίδηρο μηδενικού σθένους.

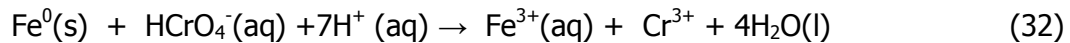
Όπως έχει ήδη αναφερθεί η αναγωγή του Cr(VI) από τον στοιχειακό σίδηρο λαμβάνει χώρα σύμφωνα με την παρακάτω ετερογενή αντίδραση:



Το Cr(VI) ανάγεται όμως και από τον δισθενή σίδηρο που αποτελεί προϊόν της αντίδρασης 29, σύμφωνα με την ομογενή αντίδραση 31:



Από τον συνδυασμό των δύο αντιδράσεων προκύπτει η συνολική αντίδραση αναγωγής του Cr(VI), σύμφωνα με την οποία ένα mole Fe^0 μπορεί να ανάγει ένα mole Cr(VI):



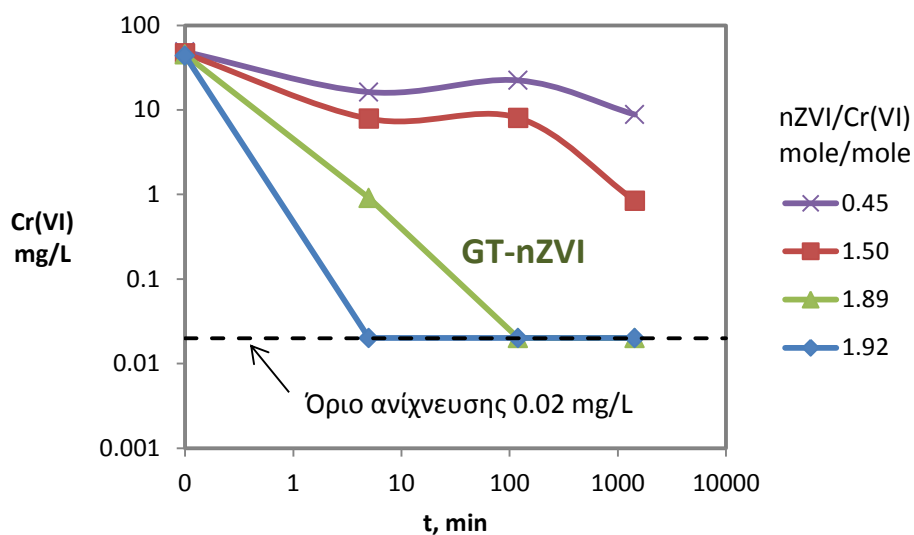
10.1. Αναγωγή Cr(VI) με αιωρήματα νανοσιδήρου από πράσινο τσάι, GT-nZVI

Τα αποτελέσματα της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου με τα αιωρήματα nZVI που παράχθηκαν από πράσινο τσάι παρουσιάζονται στον Πίνακα 19 και το σχήμα 38. Στο σχήμα 38 τόσο ο άξονας των συγκεντρώσεων όσο και ο άξονας του χρόνου δίνονται σε λογαριθμική κλίμακα για να φανούν ευκρινέστερα οι μεταβολές στις χαμηλές συγκεντρώσεις και τους μικρούς χρόνους αντίδρασης. Όπως φαίνεται στο σχήμα, στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με λόγο nZVI/Cr(VI)= 1.89 και 1.92 mole/mole, η αναγωγή ολοκληρώνεται μέσα στα 5 πρώτα λεπτά. Στη δοκιμή που έγινε με nZVI/Cr(VI)= 1.5 mole/mole η παραμένουσα συγκέντρωση Cr(VI) μετά από 24 ώρες ήταν 2.4 mg/L, που αντιστοιχεί σε αναγωγή 95%. Όταν χρησιμοποιήθηκε υποστοιχειομετρική ποσότητα νανοσιδήρου nZVI/Cr(VI)= 0.45 mole/mole, η αναγωγή Cr(VI) μετά από 24 ώρες ήταν περίπου 50%, φαίνεται δηλαδή ότι αξιοποιήθηκε πλήρως όλη η αναγωγική ικανότητα του νανοσιδήρου.

Το τελικό pH των διαλυμάτων είναι όξινο, δηλαδή κυμαίνεται από 2.2 μέχρι 3.3 (Πίνακας 19). Για το λόγο αυτό το χρώμιο αν και ανάγεται από την 6^η οξειδωτική βαθμίδα στην 3^η δεν καταβυθίζεται ποσοτικά. Δηλαδή μετρώνται 30-35 mg Cr/L ακόμη και στα διαλύματα στα οποία το Cr(VI) είναι κάτω από τα όρια ανίχνευσης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί το τρισθενές χρώμιο καταβυθίζεται στη μορφή $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ σε $\text{pH} > 5.5$ (βλ. και διάγραμμα Pourbaix, σχήμα 15). Παρουσία τρισθενούς σιδήρου λαμβάνει χώρα καταβύθιση μικτών υδροξειδίων, $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Cr}_x(\text{OH})_3$, σε χαμηλότερα pH, αλλά όχι χαμηλότερα από το pH 4, ιδίως όταν δεν υπάρχει αρκετή στοιχειομετρική περίσσεια Fe(III).

Πίνακας 19. Αποτελέσματα αναγωγής Cr(VI) με τα αιωρήματα GT-nZVI.

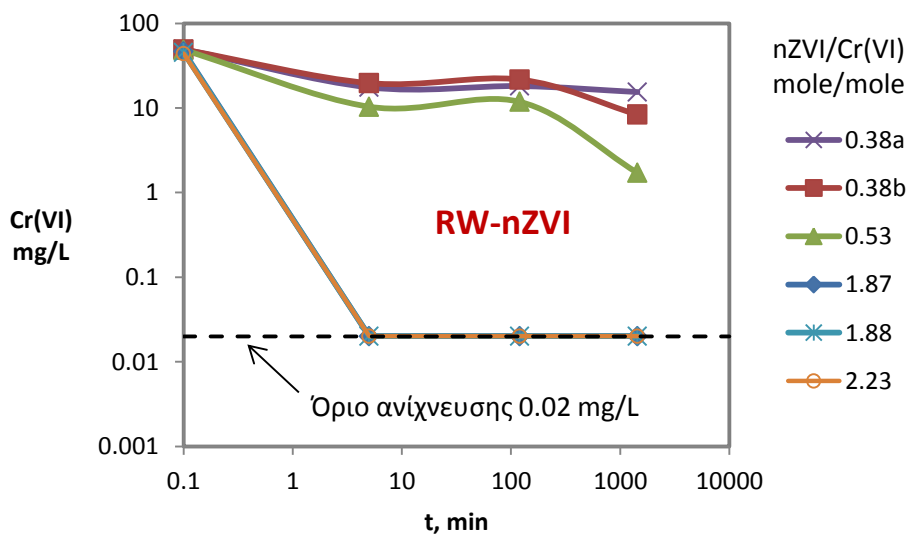
Χρόνος δειγματοληψίας	Cr(VI) mg/L	Cr(tot) mg/L	Fe (tot) mg/L	Αναγωγή Cr(VI) (%)	pH	ORP
$V_{Fe}/V_{εκχ}=2/1, Fe(T)/Cr(VI)=5, nZVI/Cr(VI)=1.50$						
5min	22.5	35.2	259.2	55	2.53	599
2h	23	34.3	243.6	54	2.34	608
1d	2.4	30.7	189.9	95.2	2.15	621
$V_{Fe}/V_{εκχ}=1/1, Fe(T)/Cr(VI)=5, nZVI/Cr(VI)=1.92$						
5min	2.6	35.4	254.4	94.8	2.62	573
2h	<BDL	34.2	243.3	100	2.54	547
1d	<BDL			100		
$V_{Fe}/V_{εκχ}=1/2, Fe(T)/Cr(VI)=5, nZVI/Cr(VI)=1.89$						
5min	<BDL	32.9	198.7	100	3.15	532
2h	<BDL			100		
1d	<BDL			100		
$V_{Fe}/V_{εκχ}=1/1, Fe(T)/Cr(VI)=1, nZVI/Cr(VI)=0.45$						
5min	46.5	36.3	41.5	7	2.97	547
2h	40	36.2	42.5	20	2.8	574
1d	25.2	29.5	11.1	49.6	2.79	572



Σχήμα 37. Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του χρόνου σε διάφορες μοριακές αναλογίες νανοσιδήρου προς Cr(VI) για το GT-nZVI.

10.2. Αναγωγή Cr(VI) με αιωρήματα νανοσιδήρου από κόκκινο κρασί, RW-nZVI

Για τις δοκιμές αναγωγής Cr(VI) παράχθηκαν αιωρήματα nZVI με το αρχικό κόκκινο κρασί, καθώς και με κρασί αραιωμένο 5 φορές. Τα αποτελέσματα με το μη αραιωμένο κρασί παρουσιάζονται στον Πίνακα 20 και το σχήμα 39. Σε όλες τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με στοιχειομετρική περίσσεια νανοσιδήρου, δηλαδή $nZVI/Cr(VI)=1.87-2.23$ mole/mole, η κινητική της αναγωγής ήταν ταχύτερη. Συγκεκριμένα στο πρώτο δείγμα που ελήφθη στα 5 min η συγκέντρωση ήταν χαμηλότερη του ορίου ανίχνευσης που αντιστοιχεί στα 0.02 mg/L. Στη δοκιμή που πραγματοποιήθηκε με λόγο $nZVI/Cr(VI)=0.53$ mole/mole, το τελικό ποσοστό αναγωγής του Cr(VI) ήταν περίπου 90%. Στις άλλες δύο δοκιμές με χαμηλότερο λόγο $nZVI/Cr(VI)=0.38$ mole/mole τα ποσοστά αναγωγής μετά από 24 ώρες ήταν 12 και 52%.



Σχήμα 38. Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του χρόνου σε διάφορες μοριακές αναλογίες νανοσιδήρου προς Cr(VI) για το RW-nZVI (παραγωγή nZVI με μη αραιωμένο κρασί).

Πίνακας 20. Αποτελέσματα αναγωγής Cr(VI) με αιωρήματα RW-nZVI που έχουν παραχθεί από μη αραιωμένο κόκκινο κρασί.

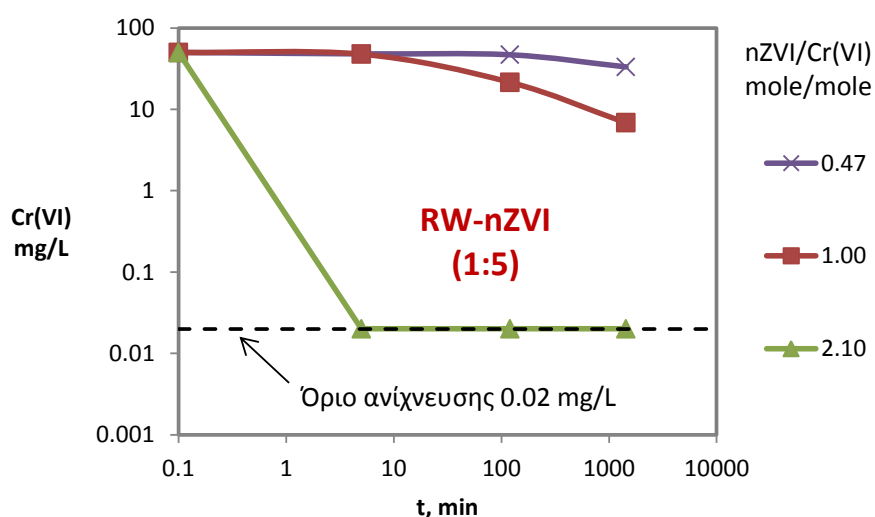
Χρόνος δειγματοληψίας	Cr(VI) mg/L	Cr(tot) mg/L	Fe (tot) mg/L	Αναγωγή Cr(VI) (%)	pH	ORP
$V_{Fe}/V_{\chi\mu\mu}=2/1$, $Fe(T)/Cr(VI)=5$, $nZVI/Cr(VI)=1.87$						
5min	2.2	40.7	264.8	95.6		
2h	<BDL	41	263.2	100		
1d	<BDL	41	258.8	100		
$V_{Fe}/V_{\chi\mu\mu}=1/1$, $Fe(T)/Cr(VI)=5$, $nZVI/Cr(VI)=1.88$						
5min	<BDL			100		
2h	<BDL	40.4	259	100		
1d	<BDL	39.9	232	100		
$V_{Fe}/V_{\chi\mu\mu}=1/2$, $Fe(T)/Cr(VI)=5$, $nZVI/Cr(VI)=2.23$						
5min	<BDL	37.3	240	100		
2h	<BDL	36.9	237	100		
1d	<BDL	35.0	219	100		
$V_{Fe}/V_{\chi\mu\mu}=2/1$, $Fe(T)/Cr(VI)=1$, $nZVI/Cr(VI)=0.38$						
5min	49.1	38.9	55.6	2	2.71	595
2h	48.0	38.0	40.9	4	2.73	607
1d	44.1	34.4	17.3	11.8	2.67	606
$V_{Fe}/V_{\chi\mu\mu}=1/1$, $Fe(T)/Cr(VI)=1$, $nZVI/Cr(VI)=0.38$						
5min	56.3	41	46.3	0	2.91	578
2h	62	37.7	42.1	0	2.96	581
1d	23.8	37.2	14.2	52.3	2.88	580
$V_{Fe}/V_{\chi\mu\mu}=1/2$, $Fe(T)/Cr(VI)=1$, $nZVI/Cr(VI)=0.53$						
5min	29.6	37.2	42	40.8	2.98	544
2h	33.8	37.6	36	32.4	3.11	562
1d	4.90	34.1	12	90.2	3.11	534

Τα αποτελέσματα αναγωγής με αιωρήματα nZVI που παράχθηκαν με κόκκινο κρασί αραιωμένο 5 φορές παρουσιάζονται στον Πίνακα 21 και το σχήμα 39. Και σε αυτήν την σειρά των δοκιμών, όταν χρησιμοποιείται στοιχειομετρική περίσσεια νανοσιδήρου, η αναγωγή του Cr(VI) είναι πλήρης

και ταχύτατη, ενώ με την υποστοιχειομετρική ποσότητα nZVI, το φαινόμενο εξελίσσεται βραδύτερα και δεν επιτυγχάνεται πλήρης αναγωγή.

Πίνακας 21. Αποτελέσματα αναγωγής Cr(VI) με αιωρήματα RW-nZVI που έχουν παραχθεί από αραιωμένο κόκκινο κρασί (1/5).

Χρόνος δειγματοληψίας	Cr(VI) mg/L	Cr(tot) mg/L	Fe (tot) mg/L	Αναγωγή Cr(VI) (%)	pH	ORP
$V_{Fe}/V_{\chi\mu\mu}=2/1, Fe(T)/Cr(VI)=5, nZVI/Cr(VI)=0.47$						
5min	48.0	39.9	263.7	4	2.37	611
2h	46.8	37.0	240.9	6.5	2.28	635
1d	33.2	35.7	246.2	33.7	2.15	652
$V_{Fe}/V_{\chi\mu\mu}=1/1, Fe(T)/Cr(VI)=5, nZVI/Cr(VI)=1.00$						
5min	47.6	37.4	254.2	4.8	2.38	602
2h	21.5	36.6	247.7	57.1	2.37	601
1d	6.82	36.4	248.5	86.4	2.22	622
$V_{Fe}/V_{\chi\mu\mu}=1/2, Fe(T)/Cr(VI)=5, nZVI/Cr(VI)=2.10$						
5min	<BDL	36.6	219.7	100	2.47	593
2h	<BDL	36.1	212.6	100	2.48	600
1d	<BDL	34.6	203.7	100	2.39	571

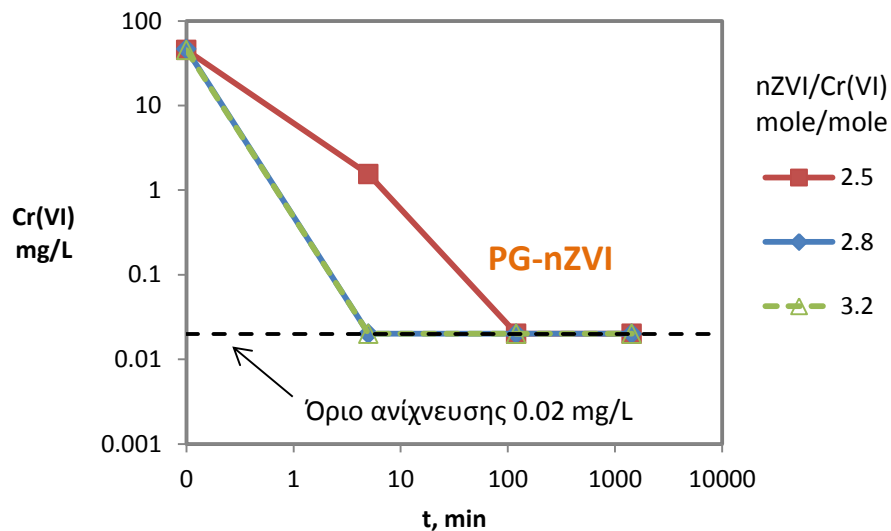


Σχήμα 39. Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του χρόνου σε διάφορες μοριακές αναλογίες νανοσιδήρου προς Cr(VI) για το RW-nZVI (παραγωγή nZVI με μη αραιωμένο κρασί).

10.3. Αναγωγή Cr(VI) με αιωρήματα νανοσιδήρου από χυμό ροδιού, PG-nZVI

Τα αιωρήματα PG-nZVI που χρησιμοποιήθηκαν για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου παρασκευάστηκαν από συμπυκνωμένο χυμό ροδιού, ο οποίος περιέχει 34200 mg/L GAE ή 200 mM GAE (βλ. και Πίνακα 11). Χρησιμοποιήθηκαν δύο αναλογίες ανάμιξης με το διάλυμα FeCl_3 , $V_{\text{Fe}}/V_{\text{χυμ}}=2/1$ και $V_{\text{Fe}}/V_{\text{χυμ}}=1/1$ και προέκυψαν συγκεντρώσεις nZVI = 37 mM και 32 mM αντίστοιχα. Ο συμπυκνωμένος χυμός ροδιού αραιώθηκε 5 φορές (40 mM GAE) και χρησιμοποιήθηκε επίσης για την παρασκευή αιωρήματος με $V_{\text{Fe}}/V_{\text{χυμ}}=1/1$, στον οποίο ο νανοσίδηρος ήταν 26.5 mM. Τα αποτελέσματα της αναγωγής του Cr(VI) παρουσιάζονται στον Πίνακα 22 και το σχήμα 40.

Όλες οι δοκιμές έχουν πραγματοποιηθεί με στοιχειομετρική περίσσεια νανοσιδήρου ως προς το εξασθενές χρώμιο. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα επιτεύχθηκε πλήρης αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου και στις τρεις δοκιμές. Η αναγωγή ολοκληρώθηκε σε χρόνο μικρότερο από 5 λεπτά στις δοκιμές με $n\text{ZVI}/\text{Cr}(\text{VI})=2.8$ και 3.2 mole/mole, και μικρότερο από 2 ώρες στις δοκιμές με $n\text{ZVI}/\text{Cr}(\text{VI})=2.5$ mole/mole.



Σχήμα 40. Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του χρόνου για διάφορα αιωρήματα PG-nZVI.

Πίνακας 22. Αποτελέσματα αναγωγής Cr(VI) με αιωρήματα PG-nZVI που έχουν παραχθεί από τη συσκευασία του συμπυκνωμένου χυμού ροδιού (ως έχει και μετά από αραιώση 5 φορές).

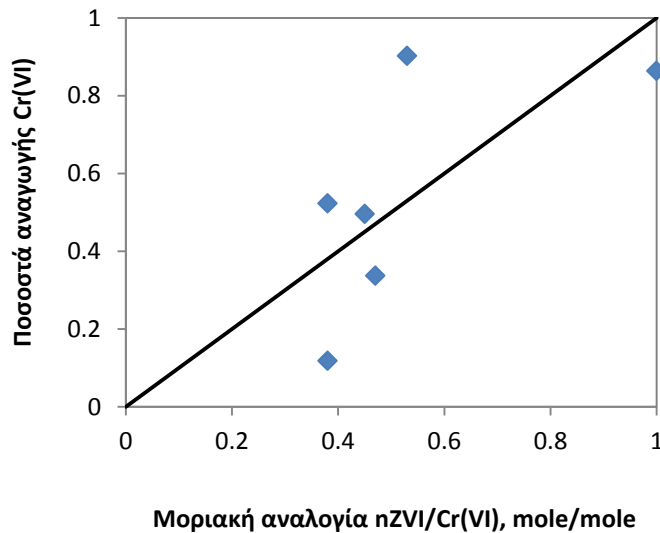
Χρόνος δειγματοληψίας	Cr(VI) mg/L	Cr(tot) mg/L	Fe (tot) mg/L	Αναγωγή Cr(VI) (%)	pH	ORP
$V_{Fe}/V_{\chi\upsilon\mu}=2/1$, $Fe(T)/Cr(VI)=5$, $nZVI/Cr(VI)=2.8$						
5min	<BDL	32.8	255	100	2.30	558
2h	<BDL	32.4	249	100	2.25	550
1d	<BDL	-	-	100		
$V_{Fe}/V_{\chi\upsilon\mu}=1/1$, $Fe(T)/Cr(VI)=5$, $nZVI/Cr(VI)=3.2$						
5min	<BDL	33.5	245	100		
2h	<BDL	37.8	261	100	2.10	469
1d	<BDL	-	-	100		
PG συμπ. (1/5), $V_{Fe}/V_{\chi\upsilon\mu}=1/1$, $Fe(T)/Cr(VI)=5$, $nZVI/Cr(VI)=2.5$						
5min	4.4	35.2	250	91.2	2.42	601
2h	<BDL	36.1	251	100	2.00	611
1d	<BDL			100		

10.4. Γενικές παρατηρήσεις για τις δοκιμές αναγωγής Cr(VI)

Σε όλες τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με στοιχειομετρική περίσσεια nZVI προς Cr(VI) επιτεύχθηκε πλήρης αναγωγή του Cr(VI), με μοναδική εξαίρεση μία δοκιμή με πράσινο τσάι σε $nZVI/Cr(VI)=1.5$ mole/mole. Η υπολογιζόμενη στοιχειομετρική αναλογία στις δοκιμές αυτές κυμαίνονταν από 1.5 μέχρι 3.2 mole/mole. Αυτό σημαίνει ότι η μεγαλύτερη ποσότητα νανοσιδήρου αξιοποιείται για την αναγωγή του Cr(VI) και ότι δεν υπάρχουν σημαντικές απώλειες από παράπλευρες αντιδράσεις, π.χ. από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο που μπορεί θεωρητικά να καταναλώσει μέρος του στοιχειακού νανοσιδήρου.

Στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με υποστοιχειομετρική ποσότητα nZVI ως προς Cr(VI), $nZVI/Cr(VI)<1$ mole/mole, όπως αναμένεται η αναγωγή του Cr(VI) δεν ήταν πλήρης. Όπως φαίνεται στο σχήμα 41 σε ορισμένες δοκιμές τα ποσοστά αναγωγής του Cr(VI) είναι υψηλότερα από αυτά που αντιστοιχούν στην ποσότητα του νανοσιδήρου. Αυτό υποδεικνύει ότι μέρος του Cr(VI) ανάγεται από άλλα συστατικά των εκχυλισμάτων, π.χ. παραμένουσα ποσότητα φαινολών.

Είναι όμως φανερό ότι η κινητική της αναγωγής του Cr(VI) από τα οργανικά συστατικά των εκχυλισμάτων είναι πολύ βραδύτερη σε σύγκριση με τον νανοσίδηρο.



Σχήμα 41. Ποσοστό αναγωγής του Cr(VI) ως προς την μοριακή αναλογία nZVI/Cr(VI) σε δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με υποστοιχειομετρική αναλογία, nZVI/Cr(VI) < 1 mole/mole.

Μια άλλη παρατήρηση είναι ότι σε όλες τις δοκιμές τα pH που επικρατούν μετά την αναγωγή, είναι όξινα, δηλ. κυμαίνονται μεταξύ 2.0 και 3.2. Αυτό έχει σαν συνέπεια να μην καταβυθίζεται το τρισθενές χρώμιο, αλλά να παραμένει στο υδατικό διάλυμα. Επιπλέον τα τόσο όξινα pH δεν είναι αντιπροσωπευτικά των συνθηκών που επικρατούν στα φυσικά νερά, όπου τα διάφορα συστατικά των εδαφών (αργιλοπυριτικά ορυκτά, οξείδια, ανθρακικές ενώσεις, κλπ) ρυθμίζουν το pH στο εύρος από 4.5 μέχρι 9.

11. Συμπεράσματα και προτάσεις για συνέχιση της έρευνας.

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα από την ερευνητική εργασία συνοψίζονται στη συνέχεια.

Η μέγιστη απόσπαση των πολυφαινολών από τα βότανα, ανά μονάδα βάρους του φυτού, επιτυγχάνεται σε αναλογία βοτάνου-νερού S/L =10 με 20 g/L και αντιστοιχεί σε 126, 53 και 152 mg GAE/g για το πράσινο τσάι (GT), τον δυόσμο(SM) και το λειοτριβημένο γαρύφαλλο (CL) αντίστοιχα. Όταν η εκχύλιση πραγματοποιείται με S/L=20 g/L, οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις στα εκχυλίσματα είναι 1940 (GT), 1059 (SM) και 3040 (CL) mg GAE/L. Στο χυμό ροδιού (PG) και στο δείγμα κόκκινου κρασιού (RW) οι συγκεντρώσεις των πολυφαινολών είναι περίπου 3400 και 2400 mg/L αντίστοιχα.

Σε όλες τις συνθήκες που εξετάστηκαν η αναγωγή του Fe(III) σε νανοσίδηρο ήταν μερική και δεν ξεπέρασε το ποσοστό του 50%. Η μέγιστη συγκέντρωση στοιχειακού νανοσιδήρου nZVI ήταν της τάξης του 1.2 g/L (22 mM) και προέκυψε χρησιμοποιώντας κόκκινο κρασί και χυμό ροδιού σε αναλογία ανάμιξης με το διάλυμα FeCl₃ 0.1 M ίσο με $V_{Fe}/V_{\chi\mu\mu}=2/1$. Από τα βότανα και μπαχαρικά που εξετάστηκαν, το πράσινο τσάι και το λειοτριβημένο γαρύφαλλο έδειξαν παραπλήσια αποτελεσματικότητα με μέγιστη συγκέντρωση νανοσιδήρου περίπου 1 g/L (18 mM). Τα εκχυλίσματα δυόσμου ήταν λιγότερο αποτελεσματικά.

Η κατανάλωση των πολυφαινολών, όπως αυτή προσδιορίστηκε με την αναλυτική τεχνική Folin-Ciocolteau, ήταν πολύ χαμηλότερη από αυτή που υπολογίζεται με βάση τη θεωρητική στοιχειομετρία της αναγωγής του Fe(III) σε στοιχειακό σίδηρο από τις πολυφαινόλες. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην αναγέννηση των πολυφαινολών, στο ενδεχόμενο τα νανοσωματίδια να αποτελούνται όχι μόνο από στοιχειακό σίδηρο αλλά και από ενώσεις μικτών οξειδίων Fe(II)-Fe(III) όπως ο μαγνητίτης και σε παρεμβολές που δημιουργεί ο Fe²⁺ στις μετρήσεις ή σε συνδυασμο των τριών.

Στις δοκιμές αναγωγής του Cr(VI) με τη χρήση των αιωρημάτων nZVI, διαπιστώθηκε ότι με μικρή σχετικά στοιχειομετρική περίσσεια nZVI προς Cr(VI), δηλ. nZVI/Cr(VI) \approx 1.8 mole/mole (με στοιχειομετρική αναλογία αντίδρασης nZVI/Cr(VI) =1 mole/mole), επιτυγχάνεται πλήρης αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Δεν υπάρχει δηλαδή σημαντική κατανάλωση του nZVI από

παράπλευρες αντιδράσεις, π.χ. από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Η κινητική ήταν ταχεία και στις περισσότερες περιπτώσεις η αναγωγή ολοκληρώθηκε σε χρόνο μικρότερο των 5 λεπτών.

Τέλος, επιτεύχθει η αναγωγή 485mg εξασθενούς χρωμίου με την κατανάλωση 1g νανοσιδήρου, ποσότητα που υπερβαίνει πολύ την ποσότητα που έχει παρατηρηθεί σε άλλες μελέτες (50-180mg εξασθενούς χρωμίου ανά 1g νανοσιδήρου).

Παρακάτω γίνεται μια συνολικότερη αξιολόγηση των θετικών πλευρών, καθώς και ενδεχόμενων προβλημάτων που μπορεί να προκύψουν και δεν έχουν ακόμη επαρκώς μελετηθεί, σχετικά με τη χρησιμοποίηση του νανοσιδήρου που παρασκευάζεται με εκχυλίσματα.

Θετικές πλευρές:

- Τα υλικά από τα οποία παρασκευάζεται είναι φθηνά και φυσικά. Η μέθοδος είναι απλή, γρήγορη και η διεργασία δεν απαιτεί πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Στην περίπτωση του κρασιού και του ροδιού δεν απαιτείται καν εκχύλιση.
- Η μέθοδος είναι αποδοτική για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε ποσότητες κοντά στις στοιχειομετρικά απαιτούμενες.
- Δεν δημιουργείται πρόβλημα στην αποθήκευση και την μεταφορά των υλικών καθώς οι νανοσίδηροι δεν διαβρώνονται.
- Οι νανοσίδηροι από πολυφαινόλες δημιουργούν κολλοειδές αιώρημα που παραμένει σταθερό χώρα τάση συσσωμάτωσης για μεγάλο χρονικό διάστημα, σε αντίθεση με τους νανοσιδήρους που παράγονται διαφορετικά.
- Η επιφανειακή κάλυψη των νανοσιδήρων (πολυφαινόλες) είναι βιοαποδομήσιμη.

Ενδεχόμενες αρνητικές πλευρές, ζητήματα που απαιτούν περαιτέρω έρευνα:

- Δεν έχει γίνει περιβαλλοντική μελέτη για την απόκριση των οικοσυστημάτων στο πρόσθετο οργανικό φορτίο που επιφέρουν οι νανοσίδηροι από πολυφαινόλες.
- Γενικά, η μέθοδος αποκατάστασης με την βοήθεια νανοσιδήρων δεν έχει εγκριθεί ακόμη περιβαλλοντικά.
- Τα αιωρήματα νανοσιδήρων πιθανά περιέχουν και δισθενή σίδηρο, ο οποίος έχει κατηγορηθεί για την τοξικότητά του.

- Οι μελέτες για την αποκατάσταση με νανοσίδηρο με κάλυμμα πολυφαινολών δεν έχουν επεκταθεί σε έρευνες πεδίου για την εύρεση της πραγματικής του απόκρισης.

Βιβλιογραφία

Αγγλική Γλώσσα

- Andjelković, Mirjana, et al. "Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups." *Food Chemistry* 98.1 (2006): 23-31.
- Bayer, E. et al. (1966) "Complex formation and flower colors." *Angewandte Chemie International Edition in English* 5(9), 791-798.
- Beverskog, B., and I. Puigdomenech. "Revised Pourbaix diagrams for chromium at 25–300 C." *Corrosion science* 39.1 (1997): 43-57.
- Carlsen, Monica H., et al. (2010) "The total antioxidant content of more than 3100 foods, beverages, spices, herbs and supplements used worldwide." *Nutr J* 9.3, 1-11.
- Chrysochoou, M., McGuirea, M. and Dahalb, M. (2012). "Transport Characteristics of Green-Tea Nano-scale Zero Valent Iron as a Function of Soil Mineralogy." *Chemical Engineering* 28, 121-126.
- Cook, S. M. (2009) "Assessing the Use and Application of Zero-Valent Iron Nanoparticle Technology for Remediation at Contaminated Sites." US-EPA report, available at: <http://clu.in.org/download/studentpapers/zero-valent-iron-cook.pdf>
- Crane, R. A., and T. B. Scott (2012). "Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology." *Journal of Hazardous Materials* 211,112-125.
- Dai, Jin, and Russell J. Mumper. "Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties." *Molecules* 15.10 (2010): 7313-7352.
- Disler, PBe, et al. "The effect of tea on iron absorption." *Gut* 16.3 (1975): 193-200.
- Elovitz, Michael S., and William Fish. "Redox interactions of Cr (VI) and substituted phenols: kinetic investigation." *Environmental science & technology* 28.12 (1994): 2161-2169.
- Elovitz, Michael S., and William Fish. "Redox interactions of Cr (VI) and substituted phenols: products and mechanism." *Environmental science & technology* 29.8 (1995): 1933-1943.
- Fryxell, G.E. and Cao, Guozhong (Eds.), (2007). "Environmental Applications of Nanomaterials Syntesis Sorbents and Sensors", World Scientific.

- Gould, J. P. "The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron." *Water Research* 16.6 (1982): 871-877.
- Gheju, Marius. "Hexavalent chromium reduction with zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems." *Water, Air, & Soil Pollution* 222.1-4 (2011): 103-148.
- Gillham RW, O'Hannesin SF. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero valent iron. *Ground Water* 1994
- Grieger, Khara D., et al. "Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for *in situ* remediation: Risk mitigation or trade-off?." *Journal of Contaminant Hydrology* 118.3 (2010): 165-183.
- Hider, Robert C., Zu D. Liu, and Hicham H. Khodr. "Metal chelation of polyphenols." *Methods in enzymology* 335 (2001): 190-203.
- Hoag, George E., et al. "Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols." *Journal of Materials Chemistry* 19.45 (2009): 8671-8677.
- Hoag, George E., et al. "Green synthesis of nanometals using plant extracts and use thereof." U.S. Patent No. 8,057,682. 15 Nov. 2011.
- Hoch, Laura B., et al. "Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of hexavalent chromium." *Environmental science & technology* 42.7 (2008): 2600-2605.
- Hurrell, Richard F., Manju Reddy, and James D. Cook. "Inhibition of non-haem iron absorption in man by polyphenolic-containing beverages." *British Journal of Nutrition* 81 (1999): 289-295.
- Hynes, Michael J., and Máirtín Ó Coinceanainn. "The kinetics and mechanisms of the reaction of iron (III) with gallic acid, gallic acid methyl ester and catechin." *Journal of Inorganic Biochemistry* 85.2 (2001): 131-142.
- ISO, 2005a. ISO14502-1: 2005 Determination of substances characteristic of green and black tea. Part 1. Content of total polyphenols in tea—colorimetric method using Folin–Ciocalteu reagent
- Kadoma, Y., Ishihara, M and Fujisawa, S. (2006) "A quantitative approach to the free radical interaction between alpha-Tocopherol and the antioxidants eugenol, resveratrol or ascorbate", *In Vivo*, 20, 61-68.

- Keenan, C. R., and Sedlak, D.L. (2008). "Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen." *Environmental Science & Technology*, 42(4), 1262-1267.
- Kotaś, J., and Z. Stasicka. (2000) "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation." *Environmental pollution*, 107(3), 263-283.
- Koundouri, Phoebe, et al. *Introducing the Case Study, the Asopos River Basin in Greece*. No. 1310. Athens University of Economics and Business, 2013.
- Lin, Yao-Tung, and Ching-Pao Huang. "Reduction of chromium (VI) by pyrite in dilute aqueous solutions." *Separation and Purification Technology* 63.1 (2008): 191-199.
- PROGRAM AND PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM "NANOMATERIALS AND ENVIRONMENT", June 13-14, 2013, Moscow
- Machado, S., et al. "Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts." *Science of the Total Environment* 445 (2013): 1-8.
- Matsumoto, Hideaki, et al. "Localization of aluminium in tea leaves." *Plant and Cell Physiology* 17.3 (1976): 627-631.
- Müeller, N.C. Nowack, B., Nano zero valent iron – THE solution for water and soil remediation? Report of the Observatory NANO., 2010 Available from: www.observatorynano.eu
- NAVFAC and Geosyntec Consultants, (2009) presentation in *Remediation Innovation Technology Seminar* Spring 2009, 80 slides.
- Neveu, V., Perez-Jimenez, J., Vos, F., Crespy, V., du Chaffaut, L., Mennen, L., Knox, C. Eisner, R., Cruz, J., Wishart, D., and Scalbert, A.(2010). "Phenol-Explorer: an online comprehensive database on polyphenol contents in foods". *Database* Article ID bap024, doi:10.1093/database/bap024.
- Noubactep, C. (2010)"The fundamental mechanism of aqueous contaminant removal by metallic iron." *Water Sa* 36.5 (2010): 663-670.
- Noubactep, Chicgoua, Sabine Caré, and Richard Crane. "Nanoscale metallic iron for environmental remediation: prospects and limitations." *Water, Air, & Soil Pollution* 223.3 (2012): 1363-1382.
- Noubactep, Chicgoua. "Metallic iron for environmental remediation: the long walk to evidence." *Corrosion Reviews* 31.2 (2013): 51-59.

- Obuchowicz, Jacek, Ulrich H. Engelhardt, and Katie Donnelly. "Flavanol database for green and black teas utilising ISO 14502-1 and ISO 14502-2 as analytical tools." *Journal of Food Composition and Analysis* 24.3 (2011): 411-417.
- O'Carroll D et al. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Adv Water Resour*(2012), doi:10.1016/j.advwatres.2012.02.005
- Orth WS, Gillham RW. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe⁰. *Environ Sci Technol* 1996
- O'Hara, S., Krug, T., Geiger, C., Clausen, C. and Quinn, J. (2009) "Emulsified Zero-Valent Iron (EZVI) Treatment of Chlorinated Solvents (PPT)", presentation in *Remediation Innovation Technology Seminar*, Spring 2009.
- Papassiopi N., Vaxevanidou, K., Christou C., Karagianni, E. and Antipas, G.S.E. (2013) "Synthesis, characterization and stability of Cr(III) and Fe(III) hydroxides" accepted for publication in *Journal of Hazardous Materials*.
- Pattanayak, M. and P. L. Nayak, P.L. (2013) "Ecofriendly green synthesis of iron nanoparticles from various plants and spices extract." *International journal of plant, animal and environmental sciences*, 3(1), 62-78
- Perron, N.R., and Brumaghim, J.L. (2009). "A review of the antioxidant mechanisms of polyphenol compounds related to iron binding." *Cell biochemistry and biophysics*, 53(2) 75-100.
- Petala, Eleni, et al. "Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on Mesoporous Silica: Characterization and Reactivity for Cr (VI) Removal from Aqueous Solution." *Journal of hazardous materials* (2013).
- Rothwell JA, Pérez-Jiménez J, Neveu V, Medina-Ramon A, M'Hiri N, Garcia Lobato P, Manach C, Knox K, Eisner R, Wishart D, Scalbert A. (2013) Phenol-Explorer 3.0: a major update of the Phenol-Explorer database to incorporate data on the effects of food processing on polyphenol content. *Submitted*.
- Quideau, Stephane, et al. "Plant polyphenols: chemical properties, biological activities, and synthesis." *Angewandte Chemie International Edition* 50.3 (2011): 586-621.
- Roy, Aniruddha, Ayan Das, and Nirmal Paul. "Danger of hexavalent chromium and strategy for the remediation." *Computer Science*(2013).

- Senzaki, T., Kumagai, Y., Removal of chlorinated organic compounds from waterwater by reduction process: treatment of 1,1,2,2-tetrachloroethane with iron powder Kogyo Yosui, 357 (1988), pp. 2–7.
- Sørensen, Ann-Dorit Moltke, et al. "Interactions between iron, phenolic compounds, emulsifiers, and pH in omega-3-enriched oil-in-water emulsions." *Journal of agricultural and food chemistry* 56.5 (2008): 1740-1750.
- Srinivas, K., King, J.W., Howard, L.R., Monrad, J.K. (2010). "Solubility of Gallic Acid, Catechin, and Protocatechuic Acid in Subcritical Water from (298.75 to 415.85) K". *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(9):3101-3108.

Ελληνική Γλώσσα

- Κουτελιδάκης, Αντώνιος Ε. (2010). "Μελέτη της επίδρασης του λίπους και του σιδήρου στη βιοδραστικότητα αφεψημάτων τσαγιού." Διδακτορική διατριβή. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών: Ελλάδα.
- Τζαμτζής-Πιλάλης Ν. (2009). "Αναλυτική Χημεία, Οδηγός Εργαστηριακών Ασκήσεων", Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2009.

Διευθύνσεις στο Διαδίκτυο

- <http://www.google.com/patents/US20110265603>
- <http://www.nanoiron.cz/>
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Iron>
- <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CE%B1%CE%B9%CE%BD%CF%8C%CE%BB%CE%B7>
- <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CE%BB%CE%B1%CE%B2%CE%BF%CE%BD%CE%BF%CE%B5%CE%B9%CE%B4%CE%AE>
- http://en.wikipedia.org/wiki/Free-radical_theory_of_aging
- <http://www.coalgeology.com/chromium-geochemistry-eh-ph-diagram/>
- http://en.wikipedia.org/wiki/Folin-Ciocalteu_reagent
- <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/7196a.pdf>
- <http://cgr.ese.ogi.edu/iron/>
- http://en.wikipedia.org/wiki/Silver_chloride_electro

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

12. Όργανα

UV-Vis.

Στο όργανο UV-Vis το δείγμα εισέρχεται σε μορφή διαλύματος όπου η μετρούμενη ουσία είναι μία από τις διαλυμένες ουσίες. Η ουσία αυτή απορροφά την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε συγκεκριμένα μήκη κύματος και τα ηλεκτρόνιά της μεταπίπτουν σε τροχιακά υψηλότερης ενέργειας. Το όργανο μετράει με ακρίβεια για απορροφήσεις σε μήκη κύματος από 190-800nm. Την εκπεμπόμενη ακτινοβολία την παρέχει μία λάμπα υδρογόνου ή δευτερίου και ένας λαμπτήρας βολφραμίου. Το μετρούμενο μέγεθος είναι η διαπερατότητα οποία ορίζεται ως εξής:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Όπου T = διαπερατότητα, I = η ένταση της ακτινοβολίας μετά από την μερική απορρόφησή της από το δείγμα και I_0 = η αρχική ένταση της ακτινοβολίας.

Η διαπερατότητα σχετίζεται με την Απορρόφηση (A) ως εξής:

$$A = -\log T = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

Αν γνωρίζουμε την απορρόφηση σε ένα μήκος κύματος μπορούμε να βρούμε και την συγκέντρωση της ουσίας μέσω του νόμου Lambert-Beer:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \epsilon \times b \times c$$

όπου A = απορρόφηση ή οπτική πυκνότητα, T = διαπερατότητα % (δηλώνει το κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα), ϵ = μοριακή απορροφητικότητα ή μοριακός συντελεστή απόσβεσης ($l/\text{mol cm}$), b = πάχος της κυψελίδας σε cm , c = συγκέντρωση της απορροφούσας ουσίας (mol/l).

Στην πράξη, χρησιμοποιούνται διαλύματα γνωστών συγκεντρώσεων της ουσίας που θέλουμε να μετρήσουμε και μετράμε την απορρόφηση. Έτσι, δημιουργούμε μια καμπύλη αναφοράς την οποία συμβουλευόμαστε όταν θέλουμε να αποκωδικοποιήσουμε τις δικές μας απορροφήσεις.



Σχήμα 42. Το όργανο UV-Vis.

Μέτρηση pH και ORP. Φυγόκεντρος

Για την μέτρηση του pH χρησιμοποιήθηκε το πεχάμετρο pH meter Metrohm 827 Ph Lab. Για την μέτρηση του ORP χρησιμοποιήθηκε redox electrode 691 με αναφορά το $\text{Ag}/\text{AgCl}/3 \text{ M KCl}$

(Metrohm). Για τον διαχωρισμό του νανοσιδήρου από το υπόλοιπο διάλυμα χρησιμοποιήθηκε η φυγόκεντρος Hettich Centrifuge, model Universal 320A. Το διάλυμα που περιείχε τον νανοσίδηρο τοποθετήθηκε σε συγκεντρωτές Vivaspin (model VS2011), οι οποίοι περιέχουν μία μεμβράνη 2nm.

AAS (Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης)

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

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

$$-\log I/I_0 = A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

Όπου:

- $-\log I/I_0 = A$: απορρόφηση ή οπτική πυκνότητα
- T: διαπερατότητα επί τοις εκατό
- b: μήκος κυψελίδας
- ϵ : μοριακή απορροφητικότητα
- c: η συγκέντρωση

Ο «Νόμος του Lambert - Beer» ισχύει υπό προϋποθέσεις και ανταποκρίνεται ικανοποιητικά για αραιά διαλύματα (πρακτικά για συγκεντρώσεις μικρότερες από 10^{-2} M), ενώ παρουσιάζει αποκλίσεις σε πολλές περιπτώσεις. Η προετοιμασία των δειγμάτων εξαρτάται από τη φύση τους αλλά και από τη μέθοδο ατμοποίησης όπου το δείγμα πρέπει πρώτα να διαλυθεί στον κατάλληλο

διαλύτη. Η ποσοτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με τη βοήθεια καμπύλης αναφοράς. Με την AAS μπορούμε να προσδιορίσουμε 70 περίπου στοιχεία με όριο ανίχνευσης 0,01 ppm. σε περίπτωση μικρότερης συγκέντρωσης ενδείκνυται η συμπύκνωση του δείγματος η ακόμη η εκχύλιση κ η παραλαβή των στοιχείων προς μέτρηση με οργανικό διαλύτη. Η μέθοδος της προσθήκης επιτρέπει την ανάλυση δειγμάτων τα οποία παρουσιάζουν παρεμβολές μητρών επηρεάζοντας την κλίση στην καμπύλη αναφοράς. Προστίθεται λοιπόν γνωστή ποσότητα του στοιχείου που πρόκειται να μετρηθεί τόσο στα πρότυπα διαλύματα όσο κ στο άγνωστο δείγμα.

Πρέπει να τονίσουμε πως πρέπει να ισχύουν οι ακόλουθες προϋποθέσεις.

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

Δε θα πρέπει να υπάρχει αντίδραση.