



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΝΑΝΟΎΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ
ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΕΔΑΦΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΧΡΙΣΤΙΑΝΑ ΜΥΣΤΡΙΩΤΗ

Διπλωματούχου Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών

Αθήνα 2014



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος ΙΙ. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ
ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΕΔΑΦΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΧΡΙΣΤΙΑΝΑ ΜΥΣΤΡΙΩΤΗ

Διπλωματούχου Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών

Συμβουλευτική Επιτροπή: Άνθιμος Ξενίδης, Αν. Καθηγητής ΕΜΠ (Επιβλέπων)
Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ
Γεώργιος Δημόπουλος, Καθηγητής, McGill University

Εγκρίθηκε από την επταμελή εξεταστική επιτροπή:

Άνθιμος Ξενίδης, Αν. Καθηγητής ΕΜΠ

Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Γεώργιος Δημόπουλος, Καθηγητής, McGill University

Δημήτριος Δερματάς, Επ. Καθηγητής ΕΜΠ

Κων/νος Κομνίτσας, Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης

Νικόλαος Νικολαΐδης, Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης

Μαρία Χρυσοχόου, Αν. Καθηγήτρια University of Connecticut

Αθήνα 2014

Copyright © 2014 Μυστριώτη Χριστιάνα ,2014
Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved

*«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από τη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του ΕΜΠ
δεν υποδηλώνει την αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα»
(Ν.5343/1932 άρθρο 202)*

“Εάν δεν ελπίζεις, δεν θα βρεις το ανέλπιστο, που είναι ανεξερεύνητο και απλησίαστο”

Ηράκλειτος

Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή με θέμα: **“Σύνθεση και χρήση νανοϋλικών για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων”** πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π. Σημαντικό κίνητρο για την εκπόνηση της διατριβής ήταν η καινοτομία της μελέτης ενός πολλά υποσχόμενου νανοϋλικού, των σωματιδίων νανοσιδήρου και η χρήση τους σε περιβαλλοντικές εφαρμογές για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων. Έμφαση δόθηκε στην ρύπανση με εξασθενές χρώμιο, η οποία αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα που αναδείχθηκε τα τελευταία χρόνια κυρίως στην λεκάνη του Ασωπού ποταμού. Η προσέγγιση του προβλήματος ήταν ιδιαίτερα δύσκολη καθώς συνδυάζει μεγάλη ευρύτητα επιστημονικών πεδίων, από την σύνθεση νανοϋλικών έως τον έλεγχο της δραστηριότητας, διεισδυτικότητας και κινητικότητας τους σε πορώδη μέσα, που εξετάστηκαν σε εργαστηριακή αλλά και σε πιλοτική κλίμακα.

Η υλοποίηση όμως ενός τέτοιου εγχειρήματος δεν θα ήταν εφικτή αν δεν υπήρχε αφενός η υποδομή του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας ΕΜΠ και αφετέρου οι άνθρωποι, φίλοι και συνεργάτες, που συνέβαλαν, με διαφορετικό τρόπο ο καθένας, στο αίσιο τέλος αυτής της προσπάθειας, τους οποίους θα ήθελα και να ευχαριστήσω.

Κατ’ αρχήν, εκφράζω τις θερμές μου ευχαριστίες για τον επιβλέποντα μου, Αν. Καθηγητή Άνθιμο Ξενίδη ο οποίος από την πρώτη στιγμή έδειξε ιδιαίτερο ενδιαφέρον για το θέμα της διδακτορικής μου διατριβής και ανέλαβε την καθοδήγηση της. Οι οξυδερκείς παρατηρήσεις του, η ανεκτίμητη επιστημονική γνώση που μου μετέδωσε, η πρακτική του βοήθεια για την υλοποίηση των δοκιμών και ο ανεξάντλητος χρόνος που μου αφιέρωσε συνέβαλαν καθοριστικά στην ολοκλήρωση αυτής της μελέτης.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Αν. Καθηγήτρια Νυμφοδώρα Παπασιώπη, μέλος της συμβουλευτικής μου επιτροπής, για τη συνεχή καθοδήγηση, τις μεθοδολογικές της υποδείξεις, την αμεσότητα, τον ατελείωτο χρόνο και το ουσιαστικό ενδιαφέρον της σε όλη τη διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής.

Ευχαριστώ επίσης πολύ το τρίτο μέλος της συμβουλευτικής μου επιτροπής, τον Καθηγητή στο McGill University, Montreal, Καναδά, κ. Γεώργιο Δημόπουλο, ο οποίος παρά την μεγάλη απόσταση, μας έδωσε τη δυνατότητα να έχουμε μία άψογη συνεργασία, όλο το αυτό το διάστημα, με συνεχή επικοινωνία, εποικοδομητικές παρατηρήσεις, ιδέες και συμβουλές.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ, τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής Επ. Καθ. Δημήτριο Δερματά από τη Σχολή Πολιτικών Μηχανικών του ΕΜΠ και την Αν. Καθ. Μαρία Χρυσόχου από το University of Connecticut, ΗΠΑ, για την ανταλλαγή πληροφοριών και ιδεών και για τις συμβουλές και παρατηρήσεις τους που βελτίωσαν την ποιότητα αυτής της διατριβής. Επίσης, ευχαριστώ τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής, καθ. Κωνσταντίνο Κορνίτσα και Νικόλαο Νικολαΐδη για το χρόνο που διέθεσαν για τη μελέτη της διδακτορικής διατριβής και τις εύστοχες παρατηρήσεις τους.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους με βοήθησαν για την ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής. Ξεχωριστά θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Μαρία Γρέγου, την κα. Αικατερίνη Βαξεβανίδου και την κα. Δήμητρα-Αδαμαντία Χαροκόπου για τις πολυάριθμες αναλύσεις των δειγμάτων μου όλα αυτά τα χρόνια. Ευχαριστώ πολύ τον Δρ. Πέτρο Τσακίριδη για την εκπαίδευση και τη βοήθεια για την εξέταση των δειγμάτων στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων, τον Δρ. Αντώνη Πέππα για την εκπαίδευση στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, τον Δρ. Eamonn Devlin, ερευνητή στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος για τις αναλύσεις Mössbauer, την κα Ευαγγελία Μυλωνά για τη διαρκή βοήθεια και καθοδήγηση για όλα τα θέματα του εργαστηρίου και τους Δρ. Πασχάλη Ουσταδάκη και ΥΔ Κωνσταντίνο Καραλή για την πολύτιμη βοήθεια τους κυρίως σε θέματα χαρακτηρισμού με XRD. Οφείλω να ευχαριστήσω επίσης τον κ. Νίκο Κάρκαλο για την βοήθεια του στην επεξεργασία των δεδομένων της πιλοτικής δοκιμής.

Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω όλους τους Υ.Δ. στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας, για τη συμπαράσταση τους και ιδιαίτερα τους καλούς μου φίλους, Αικατερίνη Τόλη, Κωνσταντίνο Κόλλια, Λευκοθέα Σακελλαρίου και Δημήτριο Σπάρη για την πολύτιμη και πρακτική τους βοήθεια ειδικότερα στην κατασκευή και παρακολούθηση της πιλοτικής δοκιμής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το πρόγραμμα "ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ II", καθώς η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

Η όλη μου προσπάθεια, όμως, δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί, χωρίς την παρουσία της οικογένειάς μου και των φίλων μου. Η ηθική υποστήριξη, η εμπιστοσύνη τους, η στήριξη που παρείχαν στις επιλογές μου και η αγάπη τους έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στην ολοκλήρωση της προσπάθειάς μου.

Περίληψη

Στη παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε μια εναλλακτική «πράσινη» μέθοδος για τη σύνθεση νανοσωματιδίων σιδήρου, nZVI, που βασίζεται στη χρήση φυτικών εκχυλισμάτων. Η καινοτόμος αυτή μέθοδος παραγωγής νανοσιδήρου περιλαμβάνει την αναγωγή διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου με φυτικά εκχυλίσματα. Τα φυτικά εκχυλίσματα είναι πλούσια σε πολυφαινόλες, οι οποίες έχουν διπλή δράση: (α) ενεργούν ως αναγωγικά μέσα για την μετατροπή υδατικών ιόντων Fe(III) σε νανοσωματίδια σιδήρου και (β) προσροφώνται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων και δημιουργούν ένα προστατευτικό στρώμα, το οποίο αναστέλλει τη συσσωμάτωση και εμποδίζει την ταχεία οξείδωση του nZVI. Τα νανοσωματίδια σιδήρου έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικά αναγωγικά μέσα για μια ευρεία ποικιλία ρύπων συμπεριλαμβανομένων των χλωριωμένων οργανικών ενώσεων και των βαρέων μετάλλων. Παράλληλα με τη σύνθεση του νανοσιδήρου με φυτικά εκχυλίσματα και χυμούς, εξετάστηκε και η σύνθεση νανοσωματιδίων του σιδήρου και διμεταλλικών νανοσωματιδίων σιδήρου/χαλκού με την εφαρμογή της συμβατικής μεθόδου με χρήση βοροϋδριδίου το νατρίου. Τα σωματίδια αυτά ελέγχθηκαν ως προς την αποτελεσματικότητά τους για την αναγωγή των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα.

Η διδακτορική διατριβή περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: 1) Σύνθεση νανοσωματιδίων σιδήρου και διμεταλλικών σωματιδίων σιδήρου/χαλκού και χρήση τους για την αναγωγή νιτρικών ιόντων, 2) Σύνθεση αιωρημάτων νανοσιδήρου με φυτικά εκχυλίσματα και αξιολόγηση της απόδοσης διαφόρων φυτικών εκχυλισμάτων, 3) Αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας nZVI για την αναγωγή διαλύματος εξασθενούς χρωμίου σε δοκιμές παρτίδας, 4) Μελέτη της διεισδυτικότητας του αιωρήματος nZVI και δοκιμές αναγωγής εξασθενούς χρωμίου σε στήλες, και 5) Η αξιολόγηση της διασποράς και της μεταφοράς των νανοσωματιδίων σιδήρου σε ένα

εδαφικό υλικό σε πιλοτική κλίμακα και η αξιολόγηση του ως προς την αναγωγή και αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων με εξασθενές χρώμιο.

Νανოსωματίδια σιδήρου και διμεταλλικά σωματίδια nanop-Fe/Cu παρασκευάστηκαν εργαστηριακά με τη μέθοδο της υγρής αναγωγής με διάλυμα βοροϋδριδίου του νατρίου. Τα διμεταλλικά σωματίδια nanop-Fe/Cu συντέθηκαν με διάφορα ποσοστά χαλκού (0,5, 5, 10, και 20% κ.β.). Το μέγεθος των σωματιδίων του νανοσιδήρου και του nanop-Fe/Cu που παρήχθησαν ήταν μικρότερο από 100nm. Οι δοκιμές αναγωγής νιτρικών ιόντων σε διαλύματα με συγκέντρωση 100, 200, 300 και 500 mg/L, έδειξαν ότι η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων μειώθηκε δραστικά σε όλες τις περιπτώσεις μετά από δύο ώρες. Τα σωματίδια nanop-Fe/Cu (5% κ.β.) παρουσίασαν την ταχύτερη κινητική αναγωγής διαλύματος νιτρικών ιόντων με συγκέντρωση 200 mg/L καθώς το 80% των νιτρικών ιόντων ανήχθηκε μέσα σε 20 λεπτά και η πλήρης αναγωγή επιτεύχθηκε μέσα σε μία ώρα.

Η σύνθεση των αιωρημάτων $nZVI$ πραγματοποιήθηκε με εκχυλίσματα πράσινου τσαγιού (GT), δυόσμου (SM) και γαρούφαλλου (CL), χυμό ροδιού (PG) και κόκκινο κρασί (RW). Τα εκχυλίσματα και οι χυμοί μελετήθηκαν για την αποτελεσματικότητα τους τόσο στην αναγωγή ιόντων Fe(III) σε στοιχειακό σίδηρο όσο και στην παραγωγή σταθερών αιωρημάτων $nZVI$. Η κινητική της σύνθεσης του $nZVI$ ήταν ταχεία με όλα τα εκχυλίσματα και τους χυμούς. Τα αιωρήματα νανოსωματιδίων είναι πολύ σταθερά, και δεν υπήρξε συσσωμάτωση ή καταβύθιση με το πέρασμα του χρόνου. Ο διαχωρισμός της υδατικής φάσης από τα νανოსωματίδια επιτεύχθηκε με την εφαρμογή φυγοκεντρικής υπερδιήθησης καθώς δεν ήταν δυνατός με τις συμβατικές εργαστηριακές μεθόδους. Η ανάλυση του υδατοδιαλυτού σιδήρου έδειξε ότι η αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε στοιχειακό σίδηρο με τα φυτικά εκχυλίσματα, δεν ήταν πλήρης. Κυμάνθηκε από 16% χρησιμοποιώντας εκχύλισμα δυόσμου έως περίπου 50% με τη χρήση του χυμού ροδιού. Μια προκαταρκτική τεχνοοικονομική αξιολόγηση των στοιχείων έδειξε ότι, το εκχύλισμα πράσινου τσαγιού προσφέρει τον καλύτερο συνδυασμό χαμηλού κόστους και ικανοποιητικής αναγωγής Fe(III) και για το λόγο αυτό επιλέχθηκε για την μετέπειτα πειραματική εργασία.

Για να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα των αιωρημάτων $nZVI$ στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου εκτελέστηκαν αρχικά πειράματα παρτίδας. Η αποτελεσματικότητα του νανοσιδήρου που παρήχθη από εκχύλισμα τσαγιού (GT-nZVI) για την αναγωγή του Cr(VI) αξιολογήθηκε σε δύο επίπεδα συγκεντρώσεων Cr(VI) : (i) μία σχετικά υψηλή συγκέντρωση Cr(VI) , 50 mg/L και (ii) μία χαμηλή συγκέντρωση Cr(VI) των 200 $\mu\text{g/L}$, η οποία είναι πιο κοντά στα επίπεδα της ρύπανσης που παρατηρείται στην βιομηχανική περιοχή του Ασωπού. Οι παράμετροι που διερευνήθηκαν περιλαμβάνουν (α) τη δόση αιωρήματος $nZVI$ που απαιτείται για την αναγωγή του Cr(VI) σε χαμηλές συγκεντρώσεις, (β) τη σταθερότητα της αναγωγικής ικανότητας του GT-nZVI με το πέρασμα του χρόνου και (γ) τη πιθανή παρεμβολή ανταγωνιστικών ιόντων, τα οποία συναντώνται στα υπόγεια ύδατα, π.χ. νιτρικά άλατα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το Cr(VI) θα μπορούσε να μειωθεί σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 6 $\mu\text{g/L}$ σε σχετικά χαμηλές δόσεις $nZVI$, δηλαδή ~ 200 και 4 mg $nZVI/L$ στην περίπτωση της υψηλής και χαμηλής συγκέντρωσης Cr(VI) αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι τα αιωρήματα GT-nZVI διατηρούν την αναγωγική τους δράση χωρίς ειδικές συνθήκες προστασίας. Αιώρημα 2 μηνών φαίνεται να είναι εξίσου αποτελεσματικό για την αναγωγή Cr(VI) σε σύγκριση με ένα φρέσκο. Τέλος, τα πειράματα που διεξήχθησαν με την παρουσία νιτρικών ιόντων, έδειξαν ότι η αναγωγή του Cr(VI) δεν επηρεάζεται από την παρουσία νιτρικών ιόντων, τουλάχιστον μέχρι τη συγκέντρωση των 80 mg NO_3/L .

Για να αξιολογηθεί η μεταφορά του αιωρήματος GT-nZVI σε πορώδη μέσα εκτελέστηκαν κινητικές δοκιμές διεισδυτικότητας του αιωρήματος nZVI σε στήλες. Ελέγχθηκαν δύο τύποι πορωδών υλικών: (α) χαλαζιακή άμμος ως ένα τυπικό αδρανές μέσο και (β) μίγμα εδάφους από την περιοχή του Ασωπού με χαλαζιακή άμμο σε αναλογία 50% κ.β.. Η μεταφορά του GT-nZVI μέσω της στήλης με άμμο περιγράφεται αποτελεσματικά με την κλασική μονοδιάστατη εξίσωση ροής συναγωγής-διασποράς (CDE) σε συνδυασμό με τη θεωρία διήθησης των κολλοειδών (CFT). Με βάση τα πειραματικά δεδομένα και την ερμηνεία τους, με τα μοντέλα CDE και CFT, η μέγιστη απόσταση της διαδρομής του GT-nZVI στο πεδίο υπολογίζεται ως συνάρτηση της ταχύτητας Darcy. Για χαμηλές ταχύτητες Darcy, τυπικές της παροχής των υπόγειων υδάτων, 0,2 - 1 m/d, οι υπολογισμοί δείχνουν ότι η απόσταση που θα διανύσουν τα νανοσωματίδια περιορίζεται στα 5-25 cm. Εάν το αιώρημα nZVI εγχυθεί στο υπέδαφος με μια υψηλότερη ταχύτητα, π.χ. 10 m/d, η απόσταση που θα διανύσουν τα νανοσωματίδια ισούται με 2,5m. Οι ιδιότητες μεταφοράς του GT-nZVI βρέθηκαν να είναι εντελώς διαφορετικές στη στήλη εδάφους-άμμου λόγω της παρουσίας ασβεστίτη. Ο ασβεστίτης του εδάφους εξουδετερώνει το όξινο αιώρημα GT-nZVI και προκαλεί την καταβύθιση του διαλυτού Fe(III) υπό την μορφή του υδροξειδίου του σιδήρου, Fe(OH)₃. Τα νανοσωματίδια ZVI συνδέονται με το στερεό Fe(OH)₃ και ως εκ τούτου, απομακρύνονται από την υγρή φάση. Εκτελέστηκαν δοκιμές σε στήλες για να εκτιμηθεί η αναγωγική ικανότητα του αιωρήματος GT-nZVI για την απομάκρυνση Cr(VI) σε εδάφη με ασβεστολιθική μήτρα. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν σε αυτή τη σειρά δοκιμών στήλης ήταν η ποσότητα φόρτισης του εδαφικού υλικού με αιώρημα GT-nZVI και η ταχύτητα ροής του διαλύματος Cr(VI) στην αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, υπολογίστηκε ότι μία ζώνη στο υπέδαφος μήκους L = 1 m φορτισμένη με GT-nZVI, θα μπορούσε να παρέχει ένα αρκετά μεγάλο χρόνο επαφής, προκειμένου να μειωθεί η συγκέντρωση του Cr(VI) από 5 mg/L σε λιγότερο από 5 μg/L, εάν τα υπόγεια ύδατα έχουν ταχύτητα Darcy ίση ή μικρότερη από 0,1 cm/min.

Η έγχυση αιωρήματος GT-nZVI για τη δημιουργία ενός τοίχου αντίδρασης σε έδαφος ασβεστολιθικής σύστασης, αντίστοιχο με αυτό της περιοχής Ασωπού, και η αποτελεσματικότητα του τοίχου αντίδρασης για την αναγωγή του Cr(VI) μελετήθηκε σε πιλοτική κλίμακα κατασκευάζοντας μία δεξαμενή με διαστάσεις 1,5 m (ύψος) x 2,5 m (πλάτος) x 3,75 m (μήκος). Η δεξαμενή πληρώθηκε με 24 τόνους εδαφικού υλικού και δημιουργήθηκε ένας τοίχος αντίδρασης με την έγχυση 2.750 λίτρων αιωρήματος GT-nZVI, διαστάσεων 1,1 m (ύψος) x 2,5 m (πλάτος) x 0,75 m και συνολική μάζα εδάφους 3,5 τόνων. Λόγω της μεγάλης οξύτητας του αιωρήματος GT-nZVI (pH= 1,1) και της σχετικά υψηλής συγκέντρωσης χλωροϊόντων, η διοχέτευσή του στο έδαφος προκάλεσε μείωση του pH στο νερό των πόρων, από τις αρχικές τιμές 7-8 σε τιμές μικρότερες του 5, και αύξηση της αγωγιμότητας από 0,5 σε 13 mS/cm. Σημειώνεται ότι σε καμία από τις έξι δειγματοληπτικές καμπάνιες που πραγματοποιήθηκαν κατά την έγχυση του GT-nZVI δεν ανιχνεύτηκαν νανοσωματίδια nZVI στα δείγματα του νερού που ελήφθησαν. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν το αντίστοιχο εύρημα των εργαστηριακών δοκιμών ότι τα νανοσωματίδια παραμένουν προσκολλημένα στο εδαφικό υλικό και στις καταβυθίσεις Fe(OH)₃. Για να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα του τοίχου αντίδρασης ως προς την αναγωγή του χρωμίου ξεκίνησε η διαδικασία διοχέτευσης νερού με περιεκτικότητα 5 mg/L σε χρώμιο Cr(VI) μετά την διέλευση 3000 λίτρων νερού για την απομάκρυνση των υδατοδιαλυτών συστατικών. Από τα αποτελέσματα 65 ημερών λειτουργίας διαπιστώθηκε ότι το νερό στην εκροή της δεξαμενής έχει pH περίπου 6,7, αγωγιμότητα 0,64 mS/cm και δεν περιέχει καθόλου Cr(VI). Υπολογίζεται ότι ο συγκεκριμένος τοίχος που περιέχει 2,61 kg nZVI μπορεί να καθαρίσει 261 m³ νερών με ρύπανση

5 mg/L σε Cr(VI). Εάν η ταχύτητα ροής παραμένει σταθερή στην τιμή των 100 L/d ο τοίχος μπορεί να λειτουργεί αποτελεσματικά για 7 χρόνια.

Abstract

A novel “green” method was studied for the synthesis and stabilization of nanoparticles of Zero Valent Iron (nZVI) using plant extracts and juices. This innovative method of nZVI production involves mixing of plant extracts and juices with ferric solutions to produce stable dispersions of iron nanoparticles. The selected plant extracts, with a high polyphenol content, act as (a) reducing agents, converting aqueous Fe(III) to ZVI colloidal nanoparticles and (b) surface coating compounds, which are adsorbed on the surface of nanoparticles and create a protective layer, inhibiting thus agglomeration and preventing rapid oxidation of nZVI. The use of nZVI has been proven effective for the treatment of water or soils contaminated with a wide range of contaminants including chlorinated solvents and heavy metals in numerous studies. In the present Thesis, apart from nZVI synthesis from plant extracts and juices, the synthesis of iron nanoparticles and bimetallic nanoparticles of iron / copper by the conventional sodium borohydride method was also studied. The effectiveness of nZVI and nano- Fe/Cu particles to remove high concentration of nitrates in groundwater was evaluated.

The present Thesis includes the following: 1) Synthesis of nano-Fe/Cu and nZVI particles and their application for the reduction of nitrates, 2) Synthesis of nZVI with plant extracts and evaluation of the performance of alternative plant extracts, 3) Evaluation of nZVI suspensions effectiveness for Cr(VI) reduction in batch tests, 4) Evaluation of nZVI infiltration and Cr(VI) reduction in column tests and 5) Assessment of iron nanoparticles transport and effectiveness for Cr(VI) reduction in pilot tank tests.

Nano ZVI and Fe/Cu particles were produced in the lab by chemical reduction with sodium borohydride. Bimetallic nano-Fe/Cu particles were synthesized with variable Cu content (0, 0.5, 5, 10 and 20% w/w). The nano ZVI and Fe/Cu particles synthesized in the study have a particle size

finer than 100nm. Nitrate reduction, in solutions of 100, 200, 300 and 500 mg/L, was high in all cases within 2 hours. The nano-Fe/Cu particles containing 5% w/w Cu showed faster kinetics in reducing nitrate solutions with 200mg/L concentration as 80% of the nitrates were reduced in 20min and complete reduction was achieved within 1h.

Synthesis of nZVI suspensions was done with various plant extracts and juices, namely green tea (GT), spearmint (SM) and clove (CL) extracts, as well as pomegranate juice (PG) and red wine (RW). The extracts and the juices were evaluated for their effectiveness in reducing Fe(III) to nZVI and in producing stable suspensions of nZVI. The kinetics of nZVI production were very quick for all plant extracts and juices. The resulted nanoparticles suspensions were very stable, with no indication of any agglomeration or sedimentation over time. Separation of the aqueous phase from the nanoparticles was done with centrifugal ultrafiltration as any other conventional filtration method was not effective. Analysis of the water soluble iron revealed that the reduction of ferric iron to nZVI with the plant extracts was not complete, varying from 16% using SM up to about 50% using the pomegranate juice. A preliminary techno-economic evaluation of all available data proved that GT-extract provides the best combination of low cost and satisfactory Fe(III) reduction and, for that reason, green tea was selected as the most promising reagent for the subsequent experimental work.

In order to evaluate the effectiveness of GT-nZVI for the reduction of Cr(VI) batch scale experiments were conducted at two Cr(VI) levels: (i) a relatively high Cr(VI) concentration of 50 mg/l and (ii) a low Cr(VI) concentration of 200 µg/l, which best simulates the Cr(VI) contamination levels observed in the industrial area of Asopos river in Central Greece. The parameters investigated included (a) the dose of nZVI required for the reduction of Cr(VI) at low concentrations, (b) the stability of GT-nZVI reducing capacity over time and, (c) potential interference of other redox groundwater constituents, e.g. nitrates. The results indicated that Cr(VI) could be reduced to concentrations lower than 6 µg/L at relatively low doses of nZVI, i.e. about 200 and 4 mg nZVI/L in the case of high and low Cr(VI) levels, respectively. It should be noted that the GT-nZVI suspensions were found to maintain their reductive potential over time. A 2-month old suspension was proven to be equally effective for Cr(VI) reduction compared to a fresh one. Finally, the experiments carried out with increasing additions of nitrates, revealed that the reduction of Cr(VI) was not affected by the presence of nitrates, at least up to the level of 80 mg NO₃/L.

In order to evaluate the transport behaviour of nZVI synthesized by GT in porous media, column experiments were carried out. Two types of porous materials were tested: (a) silica sand as a typical inert medium and (b) a mixture of soil from Asopos area and silica sand at a ratio of 50% w/w. The transport of GT-nZVI through the sand column could be effectively described with the classic 1-D convection-dispersion flow equation (CDE) in combination with the colloid filtration theory (CFT). Based on the experimental data and their interpretation with the CDE and CFT models, the maximum travel distance of nZVI in the field was calculated by the Darcy velocity function. For low Darcy velocities, typical of normal groundwater flowrates, e.g. from 0.2 to 1 m/d, the calculations indicated that nZVI travel distance will be limited in the range of 5 to 25 cm. In the case that nZVI was injected in the subsurface with a higher velocity, e.g. 10 m/d, its travel distance would be equal to the radius of influence of the injection well (about 2.5 m). The transport properties of GT-nZVI were found to be completely different in the soil-sand column, due to the presence of reactive calcite. Soil calcite neutralizes the acidic GT-nZVI suspension

resulting to the precipitation of aquatic Fe(III) in the form of $\text{Fe}(\text{OH})_3$. In addition, the ZVI nanoparticles tend to attach themselves to the solid $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and, thus, be removed from the fluid phase. Several column experiments were also carried out to study the effectiveness of GT-nZVI suspensions for Cr(VI) reduction in soil-sand beds. The parameters examined in these particular tests were the amount of GT-nZVI loaded in the columns and the flow rate of the Cr(VI) solutions for the reduction of Cr(VI) to Cr(III). Based on the experimental results, it was concluded that a GT-nZVI treated zone in the subsurface, with a length of $L=1$ m, could provide a sufficiently long contact time for the reduction of Cr(VI) from 5 mg/l to less than 5 $\mu\text{g/l}$, if the groundwater Darcy velocity is equal or less than 0.1 cm/min.

The GT-nZVI injection for the creation of a reactive zone in a calcareous soil, similar to that of the Asopos river area, and the effectiveness of this zone for the reduction of Cr(VI) was studied in a pilot scale tank with dimensions 2.5m (width) x 3.75m (length) x 1.5m (height). The tank was filled with 24m³ of a soil mixture and 2,750L of GT-nZVI were injected, creating a reactive zone with dimensions $L\sim 0.75$ m, $W=2.5$ m, $H=1.1$ m and total mass of 3.5 ton.

The results showed a significant decrease of groundwater pH from 7.0-8.0 to values lower than 5 due to the high acidity of GT-nZVI suspension (pH 1.1). The electrical conductivity was increased from 0.5 to 13 mS/cm due to high chlorides concentration in the suspension. It should be noted that nZVI was not detected in any of the six sampling campaigns and Fe(aq) was only detected after the injection of 1800L GT-nZVI suspension. These pilot results are in agreement with those obtained from the lab scale experiments in which the ZVI nanoparticles remain attached to the solid $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Following GT-nZVI suspension injection in the tank, the soil mixture was rinsed with 3000 L of fresh water to remove the water-soluble compounds. In order to evaluate the effectiveness of the reactive zone on the reduction of Cr(VI), water with Cr(VI) concentration of 5 mg/L was introduced in the tank. The results showed that after 65 days of tank operation, the water outflow had a pH value of around 6.7, conductivity equal to 0.64 mS/cm and Cr(VI) concentration below the detection limit. It was calculated that this wall containing 2.61 kg nZVI is able to treat 261 m³ of contaminated water with Cr(VI) concentration of 5 mg/L. If the flow rate remains constant at the value of 100 L/d, the wall may work effectively for seven years.

Πίνακας Περιεχομένων

1. Χρώμιο – Αποκατάσταση εδαφών και υπογείων υδάτων	37
1.1 Γενικά για το Χρώμιο.....	37
1.2 Παραγωγή χρωμίου	38
1.3 Χημικές ιδιότητες χρωμίου	38
1.4 Χρήσεις του χρωμίου στη βιομηχανία.....	43
1.5 Πηγές έκθεσης στο χρώμιο	44
1.6 Επιπτώσεις του χρωμίου.....	45
1.7 Ρύπανση εδαφών με εξασθενές χρώμιο	46
1.8 Μέθοδοι Αποκατάστασης.....	47
1.8.1 Χημικές μέθοδοι.....	47
1.8.2 Βιολογικές μετατροπές	49
1.8.3 Φυτοαποκατάσταση	49
1.8.4 Ηλεκτροαποκατάσταση.....	50
2. Νανοσωματίδια σιδήρου	51
2.1 Νανοτεχνολογία	51
2.2 Σύγκριση μικροΖVI και νανοΖVI	53
2.3 Ιδιότητες νανοσωματιδίων σιδήρου.....	54
2.3.1 Αναγωγική ικανότητα του στοιχειακού σιδήρου.....	54
2.3.2 Ικανότητα ρόφησης-συγκαταβύθισης ρύπων	57

2.4	Δομή νανοσιδήρου.....	58
2.5	Συσσωμάτωση νανοσιδήρου	59
2.6	Μέθοδοι σύνθεσης nZVI	60
2.6.1	Φυσικές μέθοδοι σύνθεσης.....	61
2.6.2	Χημικές μέθοδοι σύνθεσης.....	62
2.6.3	Εμπορικά νανოსωματίδια.....	65
2.7	Δραστικότητα νανοσιδήρου σε διάφορες κατηγορίες ρύπων	65
2.7.1	Γενικά	65
2.7.2	Εξασθενές χρώμιο	66
2.7.3	Νιτρορύπανση.....	67
2.8	Παραλλαγές νανοσιδήρου	68
2.8.1	Διμεταλλικά σωματίδια.....	69
2.8.2	Νανოსωματίδια Fe_3O_4/Fe^0	70
2.8.3	Γαλακτοποιημένος νανοσίδηρος (e-nZVI).....	70
2.8.4	Χιτοζάνη (chitosan).....	71
2.8.5	Άμυλο	72
2.8.6	Καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC).....	73
2.8.7	Πολυακρυλικό οξύ (PAA).....	73
2.8.8	Κόμμι Γκουάρ (Guar gum)	74
2.8.9	Νανοσίδηρος ενσωματωμένος σε ενεργό άνθρακα (c-nZVI)	75
2.8.10	Σκόνη διοξειδίου του πυριτίου (SF-nZVI).....	76
2.8.11	Ενσωμάτωση νανοσιδήρου σε φυσικά προσροφητικά υλικά.....	76
2.9	Επικινδυνότητα νανοσιδήρου.....	77
2.9.1	Νομοθεσία για χρήση νανοσιδήρου.....	80
2.10	Δοκιμές πεδίου.....	81
2.11	Μηχανισμοί μεταφοράς nZVI στο έδαφος	84
3.	Σύνθεση νανοσιδήρου από φυτικές πολυφαινόλες.....	87
3.1	Πολυφαινόλες	88
3.1.1	Ιδιότητες φαινολών.....	90
3.1.2	Σύμπλοκα πολυφαινολών με μεταλλικά ιόντα	91
3.1.3	Αναγωγή $Fe(III)$ σε $Fe(II)$	93
3.1.4	Απόσπαση φαινολών από τους φυτικούς ιστούς.....	94
3.2	Επιλογή Βοτάνων και χυμών με υψηλό αντιοξειδωτικό περιεχόμενο	95
3.2.1	Πράσινο τσάι (GT)	96
3.2.2	Γαρύφαλλο (CL).....	98
3.2.3	Ρόδι (PM).....	99
3.2.4	Δυόσμος (SM).....	100
3.2.5	Κόκκινο Κρασί.....	101

Πειραματικό Μέρος	105
4. Σύνθεση nZVI και nano-Fe/Cu με βοροϋδρίδιο – Αναγωγή νιτρικών	107
4.1 Πειραματική διαδικασία	107
4.1.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων nZVI και nano-Fe/Cu	107
4.1.2 Χαρακτηρισμός στερεών με XRD, SEM και BET.	109
4.1.3 Δοκιμές αναγωγής νιτρικών ιόντων με nZVI και nano-Fe/Cu.....	109
4.2 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού nZVI και nano-Fe/Cu	110
4.2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	110
4.2.2 Ειδική επιφάνεια.....	110
4.2.3 Μέθοδος Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD)	110
4.3 Αποτελέσματα δοκιμών αναγωγής νιτρικών ιόντων με nZVI και nano-Fe/Cu.....	111
4.3.1 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην αναγωγή των νιτρικών ιόντων.....	111
4.3.2 Επίδραση του ποσοστού χαλκού των νανοσωματιδίων Fe/Cu	112
4.3.3 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων.....	114
4.3.4 Αξιολόγηση των κινητικών δεδομένων.....	115
4.4 Συμπεράσματα	117
5. Σύνθεση αιωρημάτων νανοσιδήρου με φυτικά εκχυλίσματα - Αξιολόγηση	119
5.1 Σκοπός των δοκιμών	119
5.2 Πειραματική διαδικασία	120
5.2.1 Υλικά.....	120
5.2.2 Παραγωγή εκχυλισμάτων	121
5.2.3 Σύνθεση νανοσιδήρου	121
5.2.4 Αξιολόγηση της δραστηριότητας των αιωρημάτων νανοσιδήρου	122
5.2.5 Προσδιορισμός του Συνολικού Φαινολικού Περιεχομένου (TPC) με την Μέθοδο Folin Ciocalteu.	123
5.2.6 Μέθοδος Προσδιορισμού του Ολικού Άνθρακα (TOC).	124
5.2.7 Μέθοδος μέτρησης του νανοσιδήρου.....	124
5.2.8 Μέθοδος μέτρησης του εξασθενούς χρωμίου.	124
5.2.9 Μέθοδος μέτρησης οξειδοαναγωγικού δυναμικού και pH.	124
5.3 Απόσπαση φαινολών από τους φυτικούς ιστούς - Χαρακτηρισμός των εκχυλισμάτων.....	125
5.3.1 Συνολικό φαινολικό περιεχόμενο εκχυλισμάτων και χυμών	125
5.3.2 Ολικός οργανικός άνθρακας - Σύγκριση με φαινολικό περιεχόμενο	128
5.3.3 pH και οξειδοαναγωγικό δυναμικό εκχυλισμάτων και χυμών	131
5.3.4 Επίδραση του χρόνου στην εκχύλιση	131
5.3.5 Πειράματα επαναληψιμότητας εκχύλισης	132
5.4 Σύνθεση αιωρημάτων νανοσιδήρου και χαρακτηρισμός.....	133
5.4.1 pH και οξειδοαναγωγικό δυναμικό των αιωρημάτων.....	136

5.4.2	Παραμένον φαινολικό περιεχόμενο	136
5.4.3	Χαρακτηρισμός αιωρημάτων nZVI.....	139
5.4.4	Ιξώδες αιωρημάτων	144
5.5	Συγκριτική αξιολόγηση αποτελεσματικότητας φυτικών αιωρημάτων νανοσιδήρου ως προς την αναγωγή Cr(VI)	144
5.5.1	Προκαταρκτικές συγκριτικές δοκιμές αναγωγής Cr(VI) με αιωρήματα nZVI από τα διάφορα φυτικά εκχυλίσματα.....	144
5.5.2	Αναγωγή Cr(VI) με αιωρήματα νανοσιδήρου από πράσινο τσάι, GT-nZVI	146
5.5.3	Αναγωγή Cr(VI) με αιωρήματα νανοσιδήρου από κόκκινο κρασί, RW-nZVI	147
5.5.4	Αναγωγή Cr(VI) με αιωρήματα νανοσιδήρου από χυμό ροδιού, PG-nZVI	149
5.5.5	Γενικές παρατηρήσεις για τις δοκιμές αναγωγής Cr(VI).....	150
5.6	Συμπεράσματα	152
6.	Αιωρήματα GT-nZVI. Συμπληρωματικές δοκιμές χαρακτηρισμού και αξιολόγησης δραστηριότητας για την αναγωγή Cr(VI)	155
6.1	Σκοπός των δοκιμών	155
6.2	Επαναληψιμότητα της διαδικασίας σύνθεσης GT-nZVI	155
6.3	Αναγωγή Cr(VI) σε υψηλές συγκεντρώσεις	156
6.3.1	Πειραματική διαδικασία	156
6.3.2	Επίδραση μοριακής αναλογίας Fe(0)/Cr(VI).	157
6.3.3	Διατήρηση δραστηριότητας GT-nZVI στη διάρκεια του χρόνου	158
6.4	Δοκιμές αναγωγής Cr(VI) σε χαμηλές συγκεντρώσεις.....	159
6.4.1	Ποιότητα υπόγειων νερών στην περιοχή του Ασωπού	159
6.4.2	Κινητική της αναγωγής του Cr(VI).....	160
6.4.3	Δοσολογία GT-nZVI για επίτευξη περιβαλλοντικών ορίων.....	160
6.4.4	Αξιολόγηση της ανταγωνιστικής παρεμβολής των νιτρικών ιόντων	162
6.5	Συμπεράσματα	163
7.	Μελέτη διεισδυτικότητας αιωρήματος GT-nZVI σε πορώδη υλικά. Δοκιμές σε στήλες....	165
7.1	Σκοπός των δοκιμών	165
7.2	Πειραματική διαδικασία	165
7.2.1	Πορώδη υλικά	165
7.2.2	Σύνθεση αιωρήματος GT-nZVI	166
7.2.3	Δοκιμές σε στήλες	166
7.2.4	Αναλύσεις.....	167
7.2.5	Αξιολόγηση των αντιδράσεων εξουδετέρωσης μεταξύ του όξινου αιωρήματος GT - nZVI και αλκαλικών εδαφών.....	167
7.3	Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά πορωδών υλικών.....	168
7.3.1	Χαλαζιακή άμμος	168
7.3.2	Έδαφος από την περιοχή του Ασωπού	168
7.4	Μεταφορά αιωρήματος GT-nZVI μέσω της χαλαζιακής άμμου	171

7.5	Μεταφορά αιωρήματος GT-nZVI μέσω μίγματος εδάφους-άμμου	176
7.6	Αντιδράσεις εξουδετέρωσης μεταξύ του όξινου αιωρήματος GT-nZVI και του αλκαλικού εδάφους	178
7.7	Χαρακτηρισμός του εδαφικού υλικού μετά τη διέλευση αιωρήματος nZVI.....	181
7.7.1	Πειραματική διαδικασία	181
7.7.2	Αποτελέσματα αναλύσεων στα στερεά των στηλών.....	182
7.8	Συμπεράσματα από τις δοκιμές διέλευσης των αιωρημάτων στα δύο πορώδη υλικά	186
8.	Δοκιμές αναγωγής εξασθενούς χρωμίου σε στήλες μετά από φόρτιση της εδαφικής κλίνης με GT-nZVI	187
8.1	Πειραματική διαδικασία	187
8.2	Επίδραση στην αναγωγή του Cr(VI) της ποσότητας φόρτισης του εδαφικού υλικού σε nZVI.....	189
8.3	Επίδραση στην αναγωγή του Cr(VI) της ταχύτητας ροής της υδατικής φάσης.....	194
8.4	Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των στερεών των στηλών μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών	198
8.5	Συμπεράσματα	200
9.	Πιλοτική δοκιμή έγχυσης νανοσιδήρου	203
9.1	Σχεδιασμός και κατασκευή της δεξαμενής πιλοτικής κλίμακας	203
9.2	Σύνθεση και έγχυση αιωρήματος GT-nZVI στην πιλοτική δοκιμή.....	208
9.2.1	Προκαταρκτικές εργαστηριακές δοκιμές.....	208
9.2.2	Σύνθεση αιωρήματος GT-nZVI	208
9.2.3	Έγχυση του αιωρήματος	209
9.2.4	Δειγματοληψίες	210
9.3	Αποτελέσματα έγχυσης αιωρήματος GT-nZVI σε πιλοτική κλίμακα	210
9.3.1	Επεξεργασία των αποτελεσμάτων παρακολούθησης	210
9.3.2	Εξέλιξη pH, οξειδοαναγωγικού δυναμικού και αγωγιμότητας	211
9.3.3	Νανοδοσμετρία σιδήρου και υδατοδιαλυτός σίδηρος στη διάρκεια της έγχυσης.....	214
9.4	Απομάκρυνση υδατοδιαλυτών συστατικών αιωρήματος GT-nZVI από το έδαφος.....	215
9.5	Αποτελεσματικότητα του τοίχου αντίδρασης στην αναγωγή εξασθενούς χρωμίου	217
9.5.1	Πειραματική διαδικασία	217
9.5.2	Αποτελέσματα αναγωγής χρωμίου.....	217
9.6	Συμπεράσματα	219
10.	Συμπεράσματα - Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας	221
10.1	Συμπεράσματα	221
10.2	Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας	225
	Βιβλιογραφία	227
	Παράρτημα	- 251 -
	Αναλυτικές Μέθοδοι.....	253

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1. Είδη ρύπων που μπορεί να απορρυπάνουν τα νανοσωματίδια νανοσιδήρου (Zhang, 2003)	65
Πίνακας 3.1. Αντιοξειδωτικό περιεχόμενο επιλεγμένων φυτών/ βοτάνων (Carlsen et al., 2010)	96
Πίνακας 3.2. Φαινόλες που περιέχονται στο εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (www.phenol-explorer.eu)	98
Πίνακας 3.3. Φαινόλες που περιέχονται στο εκχύλισμα γαρύφαλλου (www.phenol-explorer.eu)	99
Πίνακας 3.4. Φαινόλες που περιέχονται στο χυμό ροδιού (www.phenol-explorer.eu)	100
Πίνακας 3.5. Φαινόλες που περιέχονται στο εκχύλισμα δυόσμου (www.phenol-explorer.eu)	101
Πίνακας 3.6. Φαινόλες που περιέχονται στο κόκκινο κρασί (www.phenol-explorer.eu)	103
Πίνακας 4.1. Συνθήκες δοκιμών αναγωγής νιτρικών ιόντων με nZVI και nano-Fe/Cu	109
Πίνακας 4.2. Η ψευδο-πρώτης τάξης σταθερά ταχύτητας για την μείωση νιτρικών ιόντων με nZVI και nano-Fe/Cu	116
Πίνακας 5.1. Υλικά για την απόσπαση φαινολών.	121
Πίνακας 5.2. Συγκέντρωση ολικού σιδήρου στο αιώρημα nZVI.	122
Πίνακας 5.3. Αποτελέσματα μέτρησης συνολικού φαινολικού περιεχομένου.	125
Πίνακας 5.4. Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων (mg/L) με δεδομένα βάσης phenol-explorer.....	127
Πίνακας 5.5. Αποτελέσματα μετρήσεων ολικού άνθρακα - Σύγκριση με φαινολικό περιεχόμενο.....	128
Πίνακας 5.6. Αποτελέσματα μέτρησης pH και οξειδοαναγωγικού δυναμικού (ORP) στα διάφορα εκχυλίσματα και χυμούς.	131
Πίνακας 5.7. Επίδραση του χρόνου εκχύλισης στην εκχύλιση των φαινολών του πράσινου τσαγιού	131

Πίνακας 5.8. Αποτελέσματα πειραμάτων επαναληψιμότητας σύνθεσης.....	132
Πίνακας 5.9. Αποτελέσματα παραγωγής αιωρημάτων νανοσιδήρου από τα εκχυλίσματα βοτάνων, το κόκκινο κρασί και το χυμό ροδιού.....	133
Πίνακας 5.10. Αποτελέσματα μεταβολής φαινολικού περιεχομένου μετά την δημιουργία του νανοσιδήρου.....	137
Πίνακας 5.11. Αναγωγή Cr(VI) με αιωρήματα nZVI που παράχθηκαν σε αναλογία όγκων $V_{Fe}/V_{εχκ}=2/1$ (Συγκ. $Cr_{(VI)} = 50 \text{ mg/L}$, $Fe(T)/Cr(VI)=3 \text{ mole/mole}$. Διάρκεια 2 ημέρες).....	145
Πίνακας 5.12. Αποτελέσματα αναγωγής Cr(VI) με τα αιωρήματα GT-nZVI.....	146
Πίνακας 5.13. Αποτελέσματα αναγωγής Cr(VI) με αιωρήματα RW-nZVI που έχουν παραχθεί από μη αραιωμένο κόκκινο κρασί.....	148
Πίνακας 5.14. Αποτελέσματα αναγωγής Cr(VI) με αιωρήματα RW-nZVI που έχουν παραχθεί από αραιωμένο κόκκινο κρασί (1/5).....	148
Πίνακας 5.15. 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).....	150
Πίνακας 5.16. Αποτελέσματα αναγωγής Cr(VI) με φυτικά εκχυλίσματα και τους χυμούς. Αρχική συγκέντρωση Cr(VI) 50 mg/L και προσθήκη 14,6 mL εκχυλίσματος/χυμού ανά L διαλύματος Cr(VI).....	151
Πίνακας 5.17. Απαιτούμενη ποσότητα πράσινου τσαγιού (GT), χυμού ροδιού (PG) και κόκκινου κρασιού (RW) για την παραγωγή 1 kg nZVI και προκαταρκτική εκτίμηση κόστους.....	153
Πίνακας 6.1. Αξιολόγηση της επαναληψιμότητας της διαδικασίας σύνθεσης nZVI με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού.....	156
Πίνακας 6.2. Μοριακές αναλογίες $Fe(tot)/Cr(VI)$ και $Fe(0)/Cr(VI)$ συναρτήσει του προστιθέμενης ποσότητας αιωρήματος GT-nZVI σε 50 mL διαλύματος Cr(VI) ($C_{Feολ.} = 66,7 \text{ mM}$, $C_{Cr(VI), αρχ.} = 50 \text{ mg/L}$).....	157
Πίνακας 6.3. Αναγωγή του Cr(VI) από διάλυμα συγκέντρωσης 50 mg/L με αιώρημα GT-nZVI. Επίδραση μοριακής αναλογίας $Fe(0)/Cr(VI)$	157
Πίνακας 6.4. Αναγωγή του Cr(VI) με αιώρημα GT-nZVI παρασκευασμένο 2 μήνες πριν.....	159
Πίνακας 6.5. Δεδομένα για την ποιότητα των υπόγειων νερών στην περιοχή του Ασωπού (Γιαννουλόπουλος & Γκιντώνη, 2008).....	160
Πίνακας 6.6. Ποσότητα του Fe(0) που απαιτείται για την πλήρη αναγωγή του Cr(VI) σε χαμηλές συγκεντρώσεις, δηλαδή 200 $\mu\text{g/L}$ (3,85 μM). ($pH = 7,4$, $I = 0,02 \text{ M}$, $t = 2 \text{ ώρες}$).....	162
Πίνακας 6.7. Αξιολόγηση παρεμβολής νιτρικών ιόντων στην αναγωγή Cr(VI) ($Cr(VI)=200 \mu\text{g/L}$, $pH=7,4$, $ORP=216-220 \text{ mV}$, $I=0,02 \text{ M}$).....	163
Πίνακας 7.1. Χημική ανάλυση χαλαζιακής άμμου.....	168
Πίνακας 7.2. Φυσικές ιδιότητες και χημική ανάλυση του εδάφους.....	169
Πίνακας 7.3. Φυσικές ιδιότητες και χημική ανάλυση του μίγματος εδάφους-άμμου.....	170
Πίνακας 7.4. Παράμετροι των στηλών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα μεταφοράς αιωρήματος νανοσιδήρου.....	171
Πίνακας 7.5. Παράμετροι εισόδου και αποτελέσματα μοντέλου CXTFIT για τη στήλη άμμου.....	175
Πίνακας 7.6. Εξέλιξη του pH και του ORP μίγματος εδάφους και αιωρήματος GT-nZVI σε αναλογίες από 2,5 έως 50 g/100mL.....	180
Πίνακας 7.7. Ιδιότητες και συνθήκες λειτουργίας των στηλών.....	182
Πίνακας 8.1. Ιδιότητες και συνθήκες λειτουργίας των στηλών.....	188
Πίνακας 9.1. Παράμετροι της πιλοτικής δεξαμενής.....	205
Πίνακας 9.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του υπόγειου νερού και του αιωρήματος GT-nZVI που χρησιμοποιήθηκαν στην πιλοτική εφαρμογή.....	209

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1 Διάγραμμα Frost (Shriver et al., 1994)	39
Σχήμα 1.2. Διάγραμμα Pourbaix του χρωμίου σε αραιό υδατικό διάλυμα (10^{-6} M) (Kotas, 2000). Η σκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί στο στερεό $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$. Οι δύο κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές επισημαίνουν την περιοχή pH των φυσικών νερών.	40
Σχήμα 1.3. Διάγραμμα σταθερότητας συμπλόκων εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του pH και της ολικής συγκέντρωσης χρωμίου	41
Σχήμα 1.4. Διάγραμμα σταθερότητας συμπλόκων εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του pH για συγκέντρωση χρωμίου 10^{-6} M (συνεχής γραμμή) και 0,1 M (διακεκομμένη γραμμή) (Υπολογισμοί με χρήση του λογισμικού VMINTEQ v3).....	41
Σχήμα 1.5. Κατανομή ιόντων τρισθενούς χρωμίου συναρτήσει του pH (Υπολογισμοί με χρήση του λογισμικού VMINTEQ v3)	42
Σχήμα 1.6. Στερεές φάσεις που ελέγχουν τη διαλυτότητα του Cr(III) (Sass & Rai, 1987)	43
Σχήμα 2.1. (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.....	57
Σχήμα 2.2. Δομικό μοντέλο πυρήνα κελύφους του nZVI και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα.....	59

Σχήμα 2.3. Εικόνα και σχηματική αναπαράσταση σταγονιδίων του γαλακτώματος (O'Hara et al., 2006)	71
Σχήμα 2.4. Δομή χιτοζάνης	72
Σχήμα 2.5. Δομή καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης.....	73
Σχήμα 2.6. Δομή πολυακρυλικού οξέος	74
Σχήμα 2.7. Δομή του Κόμμι Γκούαρ.....	75
Σχήμα 3.1. Δομική μονάδα φλαβονοειδών (Perron & Broumaghim, 2009)	88
Σχήμα 3.2. Χημικές δομές πολυφαινολικών ενώσεων	89
Σχήμα 3.3. Ιδιότητες φαινολών (Quideau et al., 2011).	91
Σχήμα 3.4. Δημιουργία χηλικής ένωσης φαινόλης και Fe ²⁺ (Dai et al, 2010).....	91
Σχήμα 3.5. Σύμπλοκα ανθοκυανίνων με μέταλλα (M) όπου M μπορεί να είναι είτε Fe(III) είτε Al(III) (Bayer et al., 1966).	93
Σχήμα 3.6. Συμπλοκοποίηση σιδήρου από κατεχόλες σε οκταεδρική δομή (Perron et al., 2009)	93
Σχήμα 3.7. Μηχανισμός αναγωγής Fe(III) σε Fe(II) από πυρογαλλόλη (Hynes et al., 2001).....	94
Σχήμα 3.8. Δομή (α) επικατεχίνης (EC), (β)Επιγαλοκατεχίνη(EGC), (γ) γαλλική επικατεχίνη (ECG), (δ) γαλλική επιγαλοκατεχίνη (EGCG)	97
Σχήμα 3.9. Δομή (α) Ευγενόλης, (β) Ακετυλο ευγενόλης	99
Σχήμα 3.10. Δομή (α) Καφεϊκού Οξέος, (β) Ροσμαρινικού Οξέος, (γ) Εριοκιτρίνης (Dorman et al., 2003)	101
Σχήμα 4.1. Διάγραμμα ακτίνων X των σωματιδίων nZVI	111
Σχήμα 4.2. Ακτινοδιάγραμμα ακτίνων X νανοσωματιδίων Fe/Cu.....	111
Σχήμα 4.3. Κανονικοποιημένη συγκέντρωση των ιόντων αζώτου σε συνάρτηση με το χρόνο κατά την αναγωγή των νιτρικών από σωματίδια νανο-Fe/Cu με 5% w/w Cu.....	112
Σχήμα 4.4. Επίδραση του χρόνου και της περιεκτικότητας σε χαλκό των σωματιδίων nano-Fe/Cu στην αναγωγή των νιτρικών (αρχική συγκέντρωση νιτρικών 200 mg/L).....	112
Σχήμα 4.5. Επίδραση του χρόνου και της περιεκτικότητας σε χαλκό των σωματιδίων nano-Fe/Cu στο pH του διαλύματος (αρχική συγκέντρωση νιτρικών 200 mg/L).	113
Σχήμα 4.6. Επίδραση του χρόνου και της περιεκτικότητας σε χαλκό των σωματιδίων nano-Fe/Cu στο δυναμικό οξειδοαναγωγής του διαλύματος (αρχική συγκέντρωση νιτρικών 200 mg/L).	114
Σχήμα 4.7. Επίδραση του χρόνου και της αρχικής συγκέντρωσης νιτρικών στην αναγωγή τους με χρήση nano-Fe/Cu που περιέχει 5% w/w Cu.....	114
Σχήμα 4.8. Επίδραση του χρόνου και της αρχικής συγκέντρωσης νιτρικών στο pH του διαλύματος (περιεκτικότητα Cu στον nano-Fe/Cu 5% w/w)	115

Σχήμα 4.9. Επίδραση του χρόνου και της αρχικής συγκέντρωσης νιτρικών στο δυναμικό οξειδοαναγωγής του διαλύματος (περιεκτικότητα Cu στον nano-Fe/Cu 5% w/w)	115
Σχήμα 5.1. Χαρακτηριστικό χρώμα διαλύματος FeCl ₃ , εκχυλισμάτων/χυμών που χρησιμοποιήθηκαν και παραχθέντος αιωρήματος nZVI.	121
Σχήμα 5.2. Πρότυπη καμπύλη απορρόφησης ακτινοβολίας 765nm συναρτήσει της συγκέντρωσης του γαλλικού οξέος.	123
Σχήμα 5.3 Εκχύλιση φαινολών συναρτήσει της αναλογίας ξηρού βοτάνου προς νερό (S/L).....	126
Σχήμα 5.4. Εκχύλιση φαινολών ανά γραμμάριο ξηρού βοτάνου (σε mg GAE/g)	126
Σχήμα 5.5. Συγκέντρωση φαινολών στο χυμό ροδιού (PG) και το κόκκινο κρασί (RW) σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις στα εκχυλίσματα βοτάνων.	126
Σχήμα 5.6. Μεταβολή TOC στα εκχυλίσματα συναρτήσει της ποσότητας βοτάνου ανά όγκο διαλύματος, S/L(g/L)	129
Σχήμα 5.7. Σύγκριση τιμών ολικού άνθρακα (TOC) με οργανικό άνθρακα (OC (GAE)) όπως προσδιορίστηκε από το φαινολικό περιεχόμενο για το πράσινο τσάι (GT)	129
Σχήμα 5.8. Σύγκριση τιμών ολικού άνθρακα (TOC) με οργανικό άνθρακα (OC (GAE)) όπως προσδιορίστηκε από το φαινολικό περιεχόμενο για το γαρύφαλλο (CL).....	130
Σχήμα 5.9. Σύγκριση τιμών ολικού άνθρακα (TOC) με οργανικό άνθρακα (OC (GAE)) όπως προσδιορίστηκε από το φαινολικό περιεχόμενο για το δυόσμο (SM)	130
Σχήμα 5.10. Διάγραμμα εκχύλισης φαινολών πράσινου τσαγιού σε συνάρτηση με τον χρόνο εκχύλισης.....	132
Σχήμα 5.11. Ποσοστά αναγωγής Fe(III) σε στοιχειακό νανοσίδηρο συναρτήσει της αναλογίας ανάμιξης διαλύματος Fe(III) με εκχυλίσματα βοτάνων.....	134
Σχήμα 5.12. Ποσοστά αναγωγής Fe(III) σε στοιχειακό νανοσίδηρο συναρτήσει της αναλογίας ανάμιξης διαλύματος Fe(III) με Κόκκινο Κρασί και χυμό ροδιού (ως έχει και με αραιώση 1:5).....	134
Σχήμα 5.13. Συγκέντρωση νανοσίδηρου στο αιώρημα συναρτήσει της αναλογίας ανάμιξης διαλύματος Fe(III) με εκχυλίσματα βοτάνων	135
Σχήμα 5.14. Συγκέντρωση νανοσίδηρου στο αιώρημα συναρτήσει της αναλογίας ανάμιξης διαλύματος Fe(III) με Κόκκινο Κρασί και χυμό ροδιού (ως έχει και με αραιώση 1:5).....	135
Σχήμα 5.15. Συσχέτιση αναλογίας αρχικών φαινολών-αρχικού σιδήρου με το ποσοστό του παραγόμενου νανοσίδηρου	137
Σχήμα 5.16. Συσχέτιση φαινολικού περιεχομένου που απομένει με το ποσοστό του παραγόμενου νανοσίδηρου	138
Σχήμα 5.17. Κατανάλωση φαινολών σε συνάρτηση με την παραγωγή νανοσίδηρου, nFe	138
Σχήμα 5.18. Τελική συγκέντρωση Cr(VI) μετά από αντίδραση με αιωρήματα nZVI παρασκευασμένα με τα διαφορετικά εκχυλίσματα.....	145

Σχήμα 5.19. Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του χρόνου σε διάφορες μοριακές αναλογίες νανοσιδήρου προς Cr(VI) για το GT-nZVI	147
Σχήμα 5.20. Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του χρόνου σε διάφορες μοριακές αναλογίες νανοσιδήρου προς Cr(VI) για το RW-nZVI (παραγωγή nZVI με μη αραιωμένο κρασί)	147
Σχήμα 5.21. Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του χρόνου σε διάφορες μοριακές αναλογίες νανοσιδήρου προς Cr(VI) για το RW-nZVI (παραγωγή nZVI με αραιωμένο κρασί)	149
Σχήμα 5.22. Αναγωγή Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου για διάφορα αιωρήματα PG-nZVI	149
Σχήμα 5.23. 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	151
Σχήμα 6.1. Επίδραση της γραμμομοριακής αναλογίας Fe(0)/Cr(VI) στην τελική συγκέντρωση Cr(VI) με GT-nZVI και εκχύλισμα πράσινου τσαγιού.	158
Σχήμα 6.2. Σύγκριση της ποσότητας Cr(VI) που έχει αναχθεί σε σύγκριση με την ποσότητα του προστιθέμενου στοιχειακού σιδήρου	158
Σχήμα 6.3. Συγκέντρωση Cr(VI) στην υδατική φάση σε επαφή με φρέσκο και παλαιό (2 μηνών) αιώρημα GT-nZVI	159
Σχήμα 6.4. Τελική συγκέντρωση Cr(VI) και ολικού Cr σε συνάρτηση με τη μοριακή αναλογία Fe(0)/Cr(VI) (Διάρκεια 2 ώρες).	161
Σχήμα 7.1. Διάταξη της πειραματικής διαδικασίας	167
Σχήμα 7.2. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (α), και ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων (β) του δείγματος εδάφους από την περιοχή του Ασωπού	170
Σχήμα 7.3. Καμπύλη διέλευσης βρωμοϊόντων (ιχνηθέτη) στη στήλη με άμμο. Η συνεχής γραμμή είναι υπολογισμένη από το μοντέλο CXTFIT με γραμμική ταχύτητα $v=0,51$ cm/min και σταθερά διασποράς $D=0,0275$ cm ² /min	172
Σχήμα 7.4. Μεταβολή της συγκέντρωσης (α) ολικού σιδήρου και (β) υδατικού και στοιχειακού σιδήρου του αιωρήματος GT-nZVI στη έξοδο της στήλης σε συνάρτηση με τον αριθμό όγκων πορώδους, PVs.....	173
Σχήμα 7.5. Εξέλιξη του (α) pH και (β) οξειδοαναγωγικού δυναμικού του αιωρήματος GT-nZVI στη έξοδο της στήλης σε συνάρτηση με τα PVs	173
Σχήμα 7.6. Καμπύλες εξόδου σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα και το μοντέλο για τον υδατικό σίδηρο, Fe(υδ), και για τα νανοσωματίδια ZVI, Fe(0), μέσω της στήλης άμμου. Οι παράμετροι του μοντέλου δίνονται στον Πίνακα 7.4.....	174
Σχήμα 7.7. Απεικόνιση της μέγιστης απόστασης στην οποία το 99% των σωματιδίων GT-nZVI απομακρύνονται σε μία στήλη άμμου ως συνάρτηση της ταχύτητας Darcy (υπολογίστηκε για πορώδες $\theta = 0,32$)	176

Σχήμα 7.8. Καμπύλη εξόδου βρωμοϊόντων στη Στήλη II. Η συνεχής γραμμή υπολογίζεται σύμφωνα με το μοντέλο CTFIX	177
Σχήμα 7.9. Συγκριτική απεικόνιση των καμπυλών διέλευσης του αιωρήματος GT-nZVI μέσω της Στήλης I και Στήλης II.	177
Σχήμα 7.10. Πειραματικές καμπύλες διέλευσης του GT-nZVI μέσω της στήλης εδάφους-άμμου. (α) συγκεντρώσεις ολικού σιδήρου, Fe(ολ), (β) συγκεντρώσεις υδατικού σιδήρου, Fe(υδατ.), και στοιχειακού, Fe(0), (γ) τιμές pH, (δ) τιμές δυναμικού οξειδοαναγωγής, ORP.	178
Σχήμα 7.11. Εξέλιξη του pH σε συνάρτηση με την προσθήκη ποσότητας NaOH.	179
Σχήμα 7.12. Εξουδετέρωση της οξύτητας GT-nZVI προσθέτοντας αυξανόμενες ποσότητες εδάφους.....	180
Σχήμα 7.13. Εξέλιξη του pH (α) στα διαλύματα εκροής σε σχέση με το αριθμό όγκων πορώδους και (β) στα πέντε τμήματα των στερεών των δύο στηλών σε σύγκριση με το pH του αρχικού εδαφικού υλικού.....	183
Σχήμα 7.14 Συγκεντρώσεις (α) ασβεστίου και (β) άνθρακα στην Στήλη III και στην Στήλη IV	184
Σχήμα 7.15. Συγκεντρώσεις (α) ολικού σιδήρου και (β) άμορφων οξειδίων σιδήρου στην Στήλη III και στην Στήλη IV	184
Σχήμα 7.16. Συγκεντρώσεις υδατοδιαλυτού σιδήρου, Fe(υδ), και στοιχειακού, Fe(0) στις Στήλες III και IV σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις του αιωρήματος GT-nZVI στην τροφοδοσία.....	185
Σχήμα 8.1. Εξέλιξη του pH στη Στήλη V	190
Σχήμα 8.2. Εξέλιξη του pH στη Στήλη VI	190
Σχήμα 8.3. Εξέλιξη του ORP στη Στήλη V.....	191
Σχήμα 8.4. Εξέλιξη του ORP στη Στήλη VI.....	191
Σχήμα 8.5. Καμπύλη διέλευσης του εξασθενούς και ολικού χρωμίου στη Στήλη V (φόρτιση: 210 mL αιωρήματος GT-nZVI).....	192
Σχήμα 8.6. Καμπύλη διέλευσης του εξασθενούς και ολικού χρωμίου στη Στήλη VI (φόρτιση: 420 mL αιωρήματος GT-nZVI).....	192
Σχήμα 8.7. Σύγκριση των καμπυλών διέλευσης εξασθενούς χρωμίου στις στήλες V και VI.	194
Σχήμα 8.8. Μεταβολή του pH στα δείγματα της εκροής των στηλών V και VII και στήλης ελέγχου σε συνάρτηση με τον αριθμό όγκων πορώδους.	195
Σχήμα 8.9. Μεταβολή του ORP στα δείγματα της εκροής των στηλών V και VII σε συνάρτηση με τον αριθμό όγκων πορώδους.	195
Σχήμα 8.10. Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού σιδήρου στα δείγματα της εκροής των στηλών V και VII σε συνάρτηση με τον αριθμό όγκων πορώδους.....	196
Σχήμα 8.11. Μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στα δείγματα της εκροής των στηλών V και VII και της στήλης ελέγχου σε συνάρτηση με τον αριθμό όγκων πορώδους.....	196

Σχήμα 8.12. Συγκεντρώσεις (α) ολικού σιδήρου (β) ασβεστίου και (γ) ολικού χρωμίου στα πέντε τμήματα του εδαφικού υλικού της στήλης V σε σύγκριση με το αρχικό δείγμα	200
Σχήμα 9.1. Τρισδιάσταση απεικόνιση δεξαμενής	204
Σχήμα 9.2. Κάτοψη δεξαμενής	205
Σχήμα 9.3. Τομή A-A' δεξαμενής	206
Σχήμα 9.4. Τομή B-B' δεξαμενής.....	206
Σχήμα 9.5. Τομή Γ-Γ' δεξαμενής.....	207
Σχήμα 9.6. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης έγχυσης.....	209
Σχήμα 9.7. Κάθετες τομές ως προς ΧΥ (Υ = 0,5 m (Α), Υ = 1,25 m (Β) και Υ = 2,0 m (Γ)), για τις οποίες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των παραμέτρων παρακολούθησης.....	210
Σχήμα 9.8. Προφίλ του pH στους τρεις τομείς της δεξαμενής μετά την έγχυση 450 λίτρων αιωρήματος νανοσιδήρου (α) για Υ = 0,5 m, (β) για Υ = 1,25 m και (γ) Υ = 2,0 m.....	211
Σχήμα 9.9. Εξέλιξη του pH στον κεντρικό τομέα (Β) της δεξαμενής μετά την έγχυση α) 450, β) 950, γ) 1325, δ) 1800, ε) 2250 και στ) 2750 λίτρων αιωρήματος νανοσιδήρου.	212
Σχήμα 9.10. Εξέλιξη της αγωγιμότητας στο κεντρικό τμήμα (Β) της δεξαμενής μετά την έγχυση α) 450, β) 950, γ) 1325, δ) 1800 και ε) 2250 λίτρων αιωρήματος νανοσιδήρου	213
Σχήμα 9.11. Εξέλιξη της συγκέντρωσης του Fe(υδ) στο κεντρικό τμήμα (Β) της δεξαμενής μετά την έγχυση α) 1800 β) 2250 και γ) 2750 λίτρων αιωρήματος νανοσιδήρου.	214
Σχήμα 9.12. Συγκριτική παρουσίαση α) του pH, β) της αγωγιμότητας και γ) του Fe(υδ) σιδήρου μετά το πέρας της έγχυσης του νανοσιδήρου και μετά το ξέπλυμα της δεξαμενής.	216
Σχήμα 9.13. Παράμετροι ποιότητας εκροής της δεξαμενής σε συνάρτηση με το χρόνο (τροφοδοσία Cr(VI) 5 mg/L)	217
Σχήμα 9.14. Εξέλιξη της συγκέντρωσης του Cr(VI) κατά μήκος των τριών κάθετων τομών (για (α) Υ = 0,5m (β) Υ= 1,75m και (γ) Υ=2m) στη δεξαμενή μετά την είσοδο 1.200 λίτρων διαλύματος εξασθενούς χρωμίου με αρχική συγκέντρωση 5mg/L.	218
Σχήμα 9.15. Εξέλιξη της συγκέντρωσης του Cr(VI) κατά μήκος των τριών κάθετων τομών (για (α) Υ = 0,5m (β)Υ= 1,75m και (γ) Υ=2m) στη δεξαμενή μετά την είσοδο 2.800 λίτρων διαλύματος εξασθενούς χρωμίου με αρχική συγκέντρωση 5mg/L	219

Εισαγωγή

Ο αριθμός των ρυπασμένων περιοχών που έχουν ανάγκη αποκατάστασης, στις χώρες μέλη του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Περιβάλλοντος (ΕΟΠ), εκτιμάται ότι αγγίζουν τις 250.000 σύμφωνα με τα δεδομένα του ΕΟΠ του 2006, και ο αριθμός αυτός αναμένεται να αυξηθεί κατά τα επόμενα έτη. Στην Ελλάδα άρχισε ήδη από το αρμόδιο Υπουργείο Περιβάλλοντος και Κλιματικής Αλλαγής η αναζήτηση και καταγραφή των εν δυνάμει ρυπασμένων χώρων, ενώ αυξάνεται διαρκώς και ο αριθμός των περιοχών που έχουν αναγνωρισθεί ως ρυπασμένες με εξασθενές χρώμιο στα εδάφη, στα επιφανειακά και στα υπόγεια ύδατα κυρίως στην ευρύτερη περιοχή της λεκάνης του Ασωπού ποταμού.

Το εξασθενές χρώμιο ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων, το οποίο ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις θεωρείται τοξικό και άκρως επιβλαβές για τον ανθρώπινο οργανισμό και το περιβάλλον. Σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ θεωρείται ρύπος υψηλού κινδύνου. Η παρουσία χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον μπορεί να είναι γεωγενούς προέλευσης, καθώς φυσικές όπως τα σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα και τα οφιολιθικά συμπλέγματα μπορεί, με διάφορους μηχανισμούς, να απελευθερώσουν εξασθενές χρώμιο στο περιβάλλον. Ωστόσο, η επιβάρυνση του περιβάλλοντος με εξασθενές χρώμιο σε υψηλές συγκεντρώσεις οφείλεται κυρίως σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες και για το λόγο αυτό, αυξάνουν οι προβληματισμοί για την μη ορθή περιβαλλοντική διαχείριση και την μη τήρηση αυστηρών νομικών κυρώσεων για τους ρυπαντές.

Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων και του πόσιμου νερού με νιτρικά ιόντα αποτελεί επίσης σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα καθώς τα νιτρικά ιόντα είναι διαλυτά, και αρνητικά φορτισμένα, με μικρό βαθμό προσρόφησης στους κόκκους του εδάφους, με συνέπεια να μεταφέρονται εύκολα από την ακόρεστη ζώνη προς τα υπόγεια ύδατα. Πολλές μελέτες έχουν

δείξει ότι υπάρχει υψηλή συσχέτιση μεταξύ της γεωργικής και κτηνοτροφικής εκμετάλλευσης και της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια υδροφόρα στρώματα.

Η ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνολογιών αποκατάστασης αποτελεί ζήτημα πρωταρχικής σημασίας. Μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του '90, η κυρίαρχη τεχνολογία επεξεργασίας των υπογείων υδάτων ήταν η άντληση και επεξεργασία στην επιφάνεια. Ωστόσο, η τεχνική αυτή έχει μεγάλο κόστος ενώ παράλληλα απαιτεί μεγάλους χρόνους αποκατάστασης. Οι παθητικές μέθοδοι επεξεργασίας με κυρίαρχη την τεχνολογία των ενεργών διαπερατών φραγμών αντικατέστησαν τις μεθόδους άντλησης και επεξεργασίας. Από το 1990 μέχρι σήμερα, περισσότεροι από 100 διαπερατοί ενεργοί φραγμοί έχουν εγκατασταθεί στις ΗΠΑ και ένας σημαντικός αριθμός στην Ευρώπη. Μέχρι σήμερα, η τεχνολογία των ενεργών διαπερατών φραγμών θεωρείται ως μια αποτελεσματική τεχνολογία αποκατάστασης των ρυπασμένων υπόγειων υδάτων. Το πιο κοινό πληρωτικό υλικό στους ενεργούς διαπερατούς φραγμούς είναι ο κοκκώδης στοιχειακός σίδηρος, (Zero Valent Iron, ZVI). Ο ZVI βρέθηκε να είναι πολύ αποτελεσματικός για πολλούς ρύπους, όπως χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες και ανόργανες ενώσεις, μέταλλα και μεταλλοειδή (Cr(VI), U(VI), As).

Μια σημαντική τεχνολογική πρόοδος, η οποία εμφανίστηκε στις αρχές της δεκαετίας του 2000, ήταν η σύνθεση νανοσωματιδίων στοιχειακού σιδήρου (nano ZVI ή nZVI). Λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους, τα σωματίδια nZVI μπορεί να είναι 10-1000 φορές πιο δραστικά, σε σύγκριση με τους κόκκους ή με τα σωματίδια ZVI σε μικροκλίμακα. Εκτός από την υψηλή δραστικότητά τους, τα νανοσωματίδια μπορούν να εγχυθούν εντός του υδροφόρου ορίζοντα ως κολλοειδή αιωρήματα. Κατά συνέπεια, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την άμεση αποκατάσταση περιοχών με υψηλή ρύπανση σε αντίθεση με τις τεχνολογίες ενεργών διαπερατών φραγμών ή άντλησης και επεξεργασίας οι οποίες επεξεργάζονται μόνο τους διαλελυμένους ρύπους.

Κατά τα τελευταία 15 χρόνια αντικείμενο πολυάριθμων μελετών αποτελεί η χρήση νανοσιδήρου (nano ZVI ή nZVI) αντί των ρινισμάτων ή της σκόνης σιδήρου για την αποκατάσταση ρυπασμένων υπόγειων υδάτων. Η χρήση του nZVI θεωρείται πιο αποτελεσματική και η αντίστοιχη μέθοδος αποκατάστασης πιο οικονομική, καθώς πραγματοποιείται απευθείας έγχυση του αιωρήματος νανοσιδήρου στον ρυπασμένο υδροφόρο, αποφεύγοντας το κόστος εγκατάστασης και παρακολούθησης ενός ενεργού διαπερατού φραγμού. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος σύνθεσης nZVI περιλαμβάνει την προσθήκη ενός ισχυρού αναγωγικού μέσου σε ένα διάλυμα μεταλλικών ιόντων για την αναγωγή του σε μεταλλικά νανοσωματίδια. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιείται συνήθως διάλυμα τρισθενούς σιδήρου και ως ισχυρό αναγωγικό μέσο το βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH_4).

Παρά τα μεγάλα πλεονεκτήματα της χρήσης του nZVI, εξακολουθούν να υπάρχουν μια σειρά από τεχνολογικά προβλήματα που περιορίζουν την εφαρμογή του στο πεδίο. Αυτά τα προβλήματα περιλαμβάνουν: (α) το σχετικά σύντομο χρόνο ζωής των νανοσωματιδίων (β) τη μειωμένη διεισδυτικότητα των αιωρημάτων nZVI λόγω της ταχείας συσσωμάτωσης των σωματιδίων και, τέλος, (γ) το γεγονός ότι η σύνθεση των νανοσωματιδίων σιδήρου συχνά βασίζεται στην εφαρμογή δαπανηρών μεθόδων παρασκευής και χρήση περιβαλλοντικά επικίνδυνων αντιδραστηρίων, όπως NaBH_4 . Προκειμένου να ενισχυθεί η κινητικότητα και να περιορισθεί η συσσωμάτωση και η οξείδωση του nZVI, έχουν δοκιμαστεί διάφορες ενώσεις ως μέσα

επικάλυψης/σταθεροποίησης, όπως καρβοξυμεθυλο-κντταρίνη (CMC), κόμμι γκουάρ (guar gum), άμυλο, υδρόφιλος άνθρακας και πολυακρυλικό οξύ.

Η πιο καινοτόμος και φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία σύνθεσης αναπτύχθηκε το 2008 και περιλαμβάνει την παρασκευή νανοσωματιδίων του σιδήρου με την αναγωγή διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου με φυτικά εκχυλίσματα με υψηλή συγκέντρωση σε πολυφαινόλες. Τα διάφορα εκχυλίσματα φυτών έχουν το απαιτούμενο αναγωγικό δυναμικό για την παραγωγή σταθερών αιωρημάτων νανοσωματιδίων σιδήρου, με μέγεθος που κυμαίνεται από 5 έως 100 nm. Η μέθοδος αυτή ενδείκνυται για τη σύνθεση nZVI επί τόπου και εξαλείφει την ανάγκη για αποθήκευση και μεταφορά του αιωρήματος νανοσιδήρου στο πεδίο. Τα εκχυλίσματα από διάφορα βότανα, τα οποία είναι πλούσια σε πολυφαινόλες, λειτουργούν τόσο ως αναγωγικά όσο και ως προστατευτικά μέσα για τα σωματίδια σιδήρου. Επίσης, παρουσιάζουν υψηλή διαλυτότητα στο νερό, χαμηλή τοξικότητα και είναι βιοαποδομήσιμα. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα αυτής της περιβαλλοντικά φιλικής μεθόδου είναι η χαμηλή θερμοκρασία παρασκευής του εκχυλίσματος και η μη παραγωγή επικίνδυνων αποβλήτων. Το προκύπτον αιώρημα δεν υπόκειται σε οξειδωτική διάβρωση κατά την αποθήκευση, τη μεταφορά ή τη μεταποίηση του σε σύγκριση με άλλες διαδικασίες παραγωγής και τα σωματίδια σιδήρου που παράγονται έχουν μέγεθος που κυμαίνεται από 5 έως 50 nm.

Αντικείμενο της Διδακτορικής Διατριβής είναι:

- α) Η σύνθεση νανοσωματιδίων σιδήρου και διμεταλλικών σωματιδίων σιδήρου/χαλκού με την εφαρμογή της κλασσικής μεθόδου με χρήση βοροϋδριδίου του νατρίου ως αναγωγικού μέσου. Τα σωματίδια αυτά αξιολογήθηκαν ως προς την αποτελεσματικότητα τους για την αναγωγή νιτρικών ιόντων.
- β) Η σύνθεση νανοσωματιδίων σιδήρου με την εναλλακτική «πράσινη» μέθοδο, που βασίζεται στη χρήση φυτικών εκχυλισμάτων με υψηλό φαιολικό περιεχόμενο. Αρχικά εξετάστηκε η απόσπαση φαιολών από τους φυτικούς ιστούς, η επίδραση των συνθηκών εκχύλισης και ο λεπτομερής χαρακτηρισμός των εκχυλισμάτων. Στη συνέχεια ακολούθησε η σύνθεση αιωρημάτων νανοσιδήρου με τα διάφορα φυτικά εκχυλίσματα που επιλέχθηκαν και η συγκριτική αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των φυτικών αιωρημάτων νανοσιδήρου ως προς την αναγωγή εξασθενούς Cr(VI).
- γ) Ο έλεγχος της διεισδυτικότητας και εξάπλωσης του αιωρήματος νανοσιδήρου παρασκευασμένου με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (GT-nZVI) σε πορώδη μέσα. Στη συνέχεια εκτιμήθηκε η αναγωγική ικανότητα του αιωρήματος GT-nZVI για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου σε εδάφη με ασβεστολιθική μήτρα.
- δ) Η τελική αξιολόγηση της διεισδυτικότητας των νανοσωματιδίων σιδήρου και της δραστηρότητας τους για την αναγωγή ρυπασμένων υδάτων με εξασθενές χρώμιο, σε πιλοτική κλίμακα σε δεξαμενή όγκου 14 m³ πληρωμένη με εδαφικό υλικό. Η υλοποίηση της πιλοτικής δοκιμής παρέχει ρεαλιστικές παραμέτρους σχεδιασμού για την πρόβλεψη της απόδοσης της τεχνολογίας αυτής υπό συνθήκες πεδίου.

Δομή και περιεχόμενο της Διδακτορικής Διατριβής

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή περιλαμβάνει συνολικά δέκα κεφάλαια. Τα τρία πρώτα κεφάλαια αναφέρονται στη βιβλιογραφική ανασκόπηση, στο τέταρτο έως και το ένατο κεφάλαιο

παρουσιάζεται το πειραματικό μέρος και το δέκατο κεφάλαιο περιλαμβάνει τα συμπεράσματα και τις προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Αναλυτικά, στο **πρώτο κεφάλαιο** παρουσιάζονται συνοπτικά οι χημικές ιδιότητες του χρωμίου, το περιβαλλοντικό πρόβλημα της ρύπανσης με εξασθενές χρώμιο, οι επιπτώσεις και οι μέθοδοι αποκατάστασης.

Στο **δεύτερο κεφάλαιο** παρουσιάζεται η χρήση των νανοσωματιδίων σιδήρου, οι μέθοδοι σύνθεσης, η δραστηριότητα τους, η επικινδυνότητα και οι μηχανισμοί μεταφοράς τους στο έδαφος.

Το **τρίτο κεφάλαιο** αναφέρεται στους μηχανισμούς σύνθεσης νανοσωματιδίων σιδήρου με πολυφαινόλες και αναλυτική περιγραφή των βοτάνων και των χυμών που επιλέχθηκαν για τη σύνθεση.

Το **τέταρτο κεφάλαιο** παρουσιάζει την πειραματική σύνθεση νανοσιδήρου (nZVI) και διμεταλλικών νανοσωματιδίων Fe/Cu (nano-Fe/Cu) με την πιο διαδεδομένη μέθοδο σε εργαστηριακή και μετέπειτα βιομηχανική κλίμακα, την χημική αναγωγή διαλυμάτων τριχλωριούχου σιδήρου με βοροϋδρίδιο του νατρίου. Επίσης, περιλαμβάνει τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας του παραγόμενου νανοσιδήρου ή διμεταλλικών σωματιδίων σιδήρου/χαλκού για την αναγωγή νιτρικών ιόντων σε υδατικά διαλύματα.

Στο **πέμπτο κεφάλαιο** περιγράφεται η σύνθεση αιωρημάτων νανοσιδήρου με τα φυτικά εκχυλίσματα, το χαρακτηρισμό τους και τη συγκριτική αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των φυτικών αιωρημάτων νανοσιδήρου ως προς την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.

Στο **έκτο κεφάλαιο**, επικεντρώνεται στον περαιτέρω χαρακτηρισμό του αιωρήματος νανοσιδήρου που έχει παρασκευασθεί με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού και διερευνάται εκτενώς η δραστηριότητα του ως προς την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.

Στο **έβδομο κεφάλαιο** περιγράφονται οι εργαστηριακές δοκιμές σε στήλες για τον προσδιορισμό της διεισδυτικότητας του αιωρήματος νανοσιδήρου που παρασκευάζεται με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (GT-nZVI) και ο χαρακτηρισμός των στερεών του εδαφικού μίγματος μετά τη διέλευση του αιωρήματος GT-nZVI.

Στο **όγδοο κεφάλαιο** μελετάται η αναγωγική ικανότητα του αιωρήματος GT-nZVI για την απομάκρυνση Cr(VI) σε εδάφη με ασβεστολιθική μήτρα και ο χαρακτηρισμός των εδαφικών υλικών μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών.

Στο **ένατο κεφάλαιο** παρουσιάζεται η κατασκευή και λειτουργία της δεξαμενής πιλοτικής κλίμακας για την μελέτη της διεισδυτικότητας των νανοσωματιδίων σιδήρου και την αξιολόγηση της αναγωγής εξασθενούς χρωμίου σε συνθήκες τρισδιάστατης ροής.

Τέλος στο **δέκατο κεφάλαιο** συνοψίζονται τα γενικά συμπεράσματα που απορρέουν από την έρευνα που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της Διδακτορικής Διατριβής και διατυπώνονται προτάσεις για τη συνέχιση της έρευνας.

1.

Χρώμιο – Αποκατάσταση εδαφών και υπογείων υδάτων

1.1 Γενικά για το Χρώμιο

Το χρώμιο είναι μεταλλικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 24 και μέσο ατομικό βάρος 51,996. Είναι μέλος της ομάδας VIB στο περιοδικό πίνακα, μαζί με το μολυβδαίνιο και το βολφράμιο. Υπάρχουν τέσσερα φυσικά ισότοπα του χρωμίου, ^{50}Cr (4,35%), ^{52}Cr (83%), ^{53}Cr (9,5%) και το ^{54}Cr (2,35%). Κανένα από τα φυσικά ισότοπα δεν είναι ραδιενεργά (Weast et al., 1988). Ωστόσο είναι γνωστά τεχνητά ραδιενεργά ισότοπα με μαζικό αριθμό 42-67 (Ellis et al. 2002). Έχει θερμοκρασία τήξης 1857°C, βρασμού 2672°C και ειδικό βάρος 7,19kg/m³. Το σύμβολό του είναι "Cr". Το χρώμιο είναι ένα φυσικό συστατικό στο φλοιό της γης και κατατάσσεται ως το 21^ο μεταξύ των στοιχείων σε αφθονία στο φλοιό της γης, με μια μέση περιεκτικότητα τα 100 mg/kg. Το χρώμιο εμφανίζεται γενικά σε μικρές ποσότητες σε μεταλλεύματα σιδήρου.

Τα άλατα χρωμίου χαρακτηρίζονται από μια ποικιλία χρωμάτων, διαφορετικές διαλυτότητες και άλλες ιδιότητες. Το χημικό αυτό στοιχείο πήρε το όνομα «χρώμιο» από την ελληνική λέξη για το χρώμα (Hodgman et al., 1961) καθώς τα χρώματα των ενώσεων του χρωμίου και των διαλυμάτων τους ουσιαστικά καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα: από το ιώδες (άλατα του Cr(III)) έως το βαθύ κόκκινο (ορισμένες ενώσεις του Cr(VI)). Τα χρωμικά άλατα είναι κρυσταλλικά στερεά με κίτρινο (π.χ. K_2CrO_4) έως βαθύ ερυθρό χρώμα (π.χ. Ag_2CrO_4). Τα διχρωμικά άλατα (π.χ. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) έχουν κατά κανόνα πορτοκαλί χρώμα. Διαφορετικό χρώμα μπορεί να έχουν χρωμικά και διχρωμικά άλατα εγχρώμων κατιόντων.

1.2 Παραγωγή χρωμίου

Το κύριο ορυκτό από το οποίο εξάγεται το χρώμιο είναι ο χρωμίτης, FeCr_2O_4 , όπου το χρώμιο βρίσκεται στη σταθερή του οξειδωτική κατάσταση, Cr(III). Με την προσθήκη $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$ στο μέταλλευμα, κάτω από υψηλές θερμοκρασίες και αλκαλικό pH επιτυγχάνεται η μετατροπή του χρωμίου στην εξασθενή του οξειδωτική βαθμίδα, η οποία είναι αρκετά πιο διαλυτή από την τρισθενή. Υπάρχουν σπανιότερα ορυκτά, όπως ο κροκοϊτης, PbCrO_4 , στον οποίο το χρώμιο βρίσκεται στην εξασθενή οξειδωτική του βαθμίδα. Το ορυκτό κροκοϊτης ανακαλύφθηκε στη Σιβηρία στα τέλη του 16ου αιώνα, το έτος 1797 και χρησιμοποιήθηκε αρχικά σαν χρωστική ουσία.

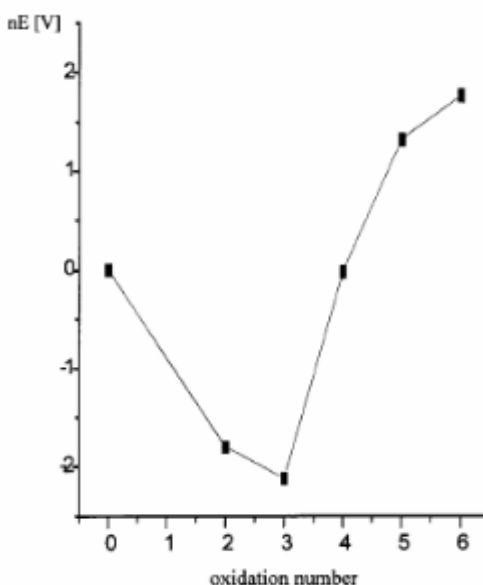
Στις αρχές του 17ου αιώνα ανακαλύφθηκε από τον Ισαάκ Τάισον μέταλλευμα χρωμίτη κοντά στη Βαλτιμόρη και η βιομηχανία του χρωμίου άρχισε να διευρύνεται. Λίγο αργότερα βρέθηκαν κοιτάσματα στην Τουρκία, στη Νότιο Αφρική, στις Φιλιππίνες και στην Κούβα, στη Ζιμπάμπουε, στη Ρωσία, στο Ιράν και σε άλλες χώρες (Weast et al., 1988) μετατρέποντας τη βιομηχανία χρωμίου σε μια παγκόσμια υπόθεση. Περίπου το 45% του ορυκτού χρωμίτη στον κόσμο εξορύσσεται στη Νότιο Αφρική με επτά μεταλλεία χρωμίτη σε λειτουργία. Το Καζακστάν, η Ινδία, η Ρωσία και η Τουρκία είναι επίσης σημαντικοί παραγωγοί χρωμίτη ενώ η Φινλανδία, το Ιράν και η Βραζιλία ακολουθούν. Μεγάλες εταιρείες παραγωγής χρωμίτη είναι (με αλφαβητική σειρά) η Anglo Platinum Ltd, η Aquarius Platinum Ltd, η Merafe Resources Ltd και η Outokompu OYJ.20 (Kuyek, 2011).

Η Ελλάδα είναι η μοναδική χώρα της Ε.Ε. που περιέχει στο υπέδαφός της σημαντικά εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα χρωμίτη. Η εκμετάλλευσή του γινόταν στο παρελθόν κυρίως στο Βούρινο Κοζάνης αλλά κατά καιρούς υπήρξαν μικρές εκμεταλλεύσεις στα Φάρσαλα, στο Δομοκό, στο Σουφλί και στη Χαλκιδική. Μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 80, οι χρωμίτες από την περιοχή του Βούρινου τροφοδοτούσαν τη βιομηχανία παραγωγής σιδηροχρωμίου στον Αλμυρό Βόλου, το οποίο χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα. Η τιμή του χρωμίτη δεν καθορίζεται στα χρηματιστήρια μετάλλων, όπως το London Metals Exchange, αλλά με διαπραγματεύσεις μεταξύ μεμονωμένων αγοραστών και πωλητών. Στην Καλιφόρνια, υπάρχουν πάνω από εκατό βιομηχανικές εγκαταστάσεις που επεξεργάζονται χρώμιο (ATSDR, 2000).

1.3 Χημικές ιδιότητες χρωμίου

Το χρώμιο είναι στοιχείο μετάπτωσης, με πολλούς αριθμούς οξείδωσης από -4 έως 6. Η υψηλότερη οξειδωτική του βαθμίδα, (+VI), που αντιστοιχεί στο συνολικό αριθμό των 3d και 4s ηλεκτρονίων, μπορεί να βρεθεί σε πολλές ενώσεις, ενώ η μικρότερη οξειδωτική βαθμίδα, (-IV), εμφανίζεται μόνο σε ορισμένες οργανομεταλλικές ενώσεις όπως η $\text{Na}_4\text{Cr}(\text{CO})_4$ (Cotton et al., 1999). Οι καταστάσεις οξείδωσης διαφοροποιούν αρκετά τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του χρωμίου. Στο περιβάλλον, δύο είναι οι κύριες καταστάσεις οξείδωσης του, το εξασθενές και το τρισθενές χρώμιο, οι οποίες έχουν διαφορετική τοξικότητα και χημική συμπεριφορά (Fendorf 1995, Kimbrough et al. 1999). Υπό οξειδωτικές συνθήκες, οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου κυριαρχούν, ενώ υπό αναγωγικές συνθήκες επικρατούν τα είδη του τρισθενούς χρωμίου (Fendorf et al 2000). Άλλες μορφές του χρωμίου όπως το δισθενές και το στοιχειακό χρώμιο, συναντώνται σπάνια στο φυσικό περιβάλλον, λόγω της ασταθούς κατάστασής τους. Οι ενώσεις του χρωμίου με αριθμούς οξείδωσης 2, 4, και 5 είναι ασταθείς και γρήγορα μετατρέπονται σε ενώσεις τρισθενούς ή εξασθενούς χρωμίου (Irwin et al., 1997).

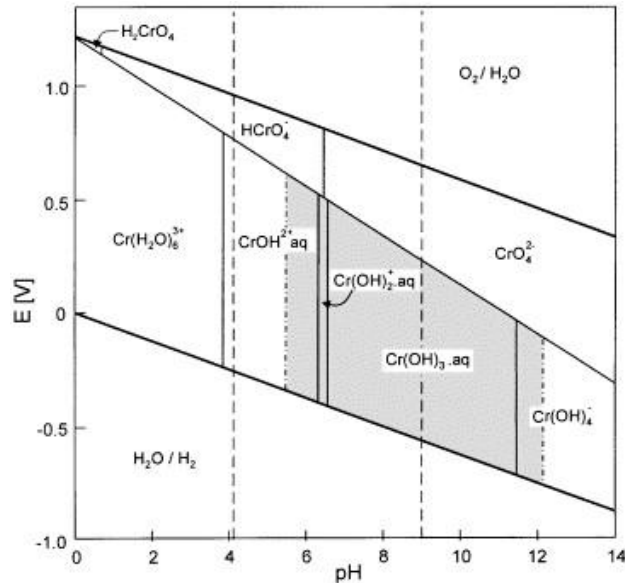
Το στοιχειακό χρώμιο Cr(0), είναι ένα αργυρότεφρο μέταλλο με υψηλό σημείο τήξεως, άσσομο, πολύ σταθερό, μη πτητικό που δεν συναντάται στη φύση (ATSDR του 2008). Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου, συναντάται σπάνια στη φύση και είναι κυρίως αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας. Το εξασθενές χρώμιο είναι ιδιαίτερα διαλυτό, με υψηλή κινητικότητα και ιδιαίτερα τοξικό για τον άνθρωπο, τα ζώα και τα φυτά. Ορισμένες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, όπως το υδατωμένο οξείδιο του Cr(VI) (χρωμικό οξύ), τα χρωμικά άλατα του αμμωνίου ή των ελαφρότερων αλκαλίων (νατρίου και καλίου) είναι πολύ διαλυτά σε νερό. Τα χρωμικά άλατα των αλκαλικών γαιών (π.χ. ασβεστίου) είναι λιγότερο διαλυτά στο νερό, ενώ τα αντίστοιχα του ψευδαργύρου (II) και του μολύβδου είναι αδιάλυτα σε ψυχρό νερό. Στα φυσικά ύδατα όμως που η συγκέντρωση των αναγωγικών παραγόντων είναι πολύ χαμηλή, οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι σταθερές. Σε αντίθεση, το τρισθενές χρώμιο (Cr(III)) συναντάται στη φύση ως ορυκτό, κυρίως ως σιδηρούχος χρωμίτης (FeCr_2O_4), ή ως οξείδιο του χρωμίου (Cr_2O_3) (Kimbrough et al 1999). Είναι ένα βασικό διατροφικό ιχνοστοιχείο, για τον άνθρωπο, για την ενεργοποίηση της ινσουλίνης και βοηθά στο μεταβολισμό της γλυκόζης, των πρωτεϊνών και των λιπών (Expert Group on Vitamins and Minerals, 2002). Παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα και μπορεί να απορροφηθεί εύκολα στις επιφάνειες των αργιλικών ορυκτών. Δεδομένου ότι η τρισθενής οξειδωτική βαθμίδα είναι η πιο σταθερή, απαιτείται σημαντική κατανάλωση ενέργειας για να την μετατροπή της σε κατώτερες ή ανώτερες βαθμίδες, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα Frost, Σχήμα 1.1. Το αρνητικό δυναμικό αναφοράς (E°) του ζεύγους Cr(III)/Cr(II) υποδηλώνει ότι το Cr(II) οξειδώνεται εύκολα προς Cr(III), και ότι το δισθενές χρώμιο, Cr(II), είναι σταθερό είδος μόνο σε απουσία οξειδωτικών μέσων (Kotas et al., 2000). Το αναγωγικό δυναμικό του Cr(II) είναι -0.91V ενώ του Cr(III) είναι -0.74V (De la Guardia and Morales-Rubio, 2003). Γενικά οι ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου είναι αδιάλυτες στο νερό (με εξαίρεση τα οξικά και νιτρικά άλατα καθώς και τα υδατωμένα χλωρίδια τους).



Σχήμα 1.1 Διάγραμμα Frost (Shriver et al., 1994)

Η θερμοδυναμική σταθερότητα των διαφόρων χημικών ειδών σε υδατικό διάλυμα εξαρτάται από τις συνθήκες pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής του διαλύματος και απεικονίζεται με τα διαγράμματα pH-Eh (διαγράμματα Pourbaix). Στο Σχήμα 1.2 απεικονίζεται το διάγραμμα σταθερότητας συμπλόκων ιόντων χρωμίου για χαμηλή ολική συγκέντρωση ίση με 10^{-6} M, παρουσία αέρα και απουσία οποιουδήποτε συμπλοκοποιητικού μέσου. Όπως φαίνεται στο

Σχήμα 1.2, 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 $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$.



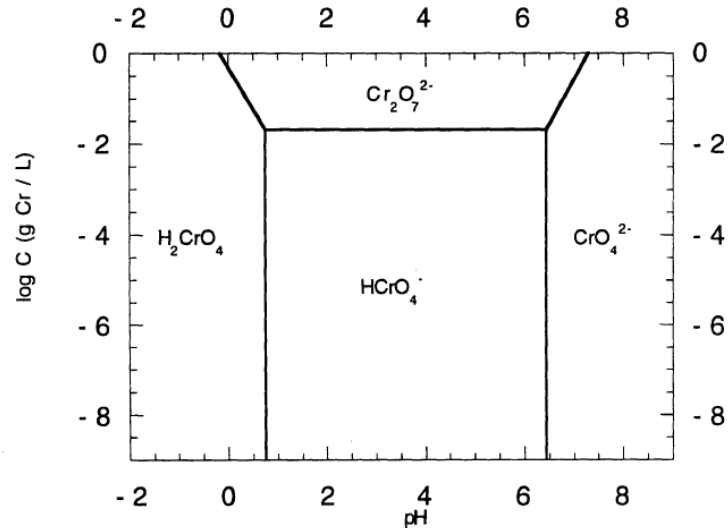
Σχήμα 1.2: Διάγραμμα Roubaix του χρωμίου σε αραιό υδατικό διάλυμα (10^{-6}M) (Kotas, 2000). Η σκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί στο στερεό $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$. Οι δύο κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές επισημαίνουν την περιοχή pH των φυσικών νερών.

Το εξασθενές χρώμιο σχηματίζει διάφορες ενώσεις, των οποίων οι σχετικές αναλογίες τους εξαρτώνται από το pH και τη συνολική συγκέντρωση του Cr(VI). Σύμφωνα με το διάγραμμα Frost σε όξινα διαλύματα το Cr(VI) παρουσιάζει υψηλό θετικό δυναμικό αναγωγής (E^0) 1.33 έως 1.38 V, το οποίο δηλώνει ότι είναι ισχυρά οξειδωτικό και ασταθές παρουσία δοτών ηλεκτρονίων.

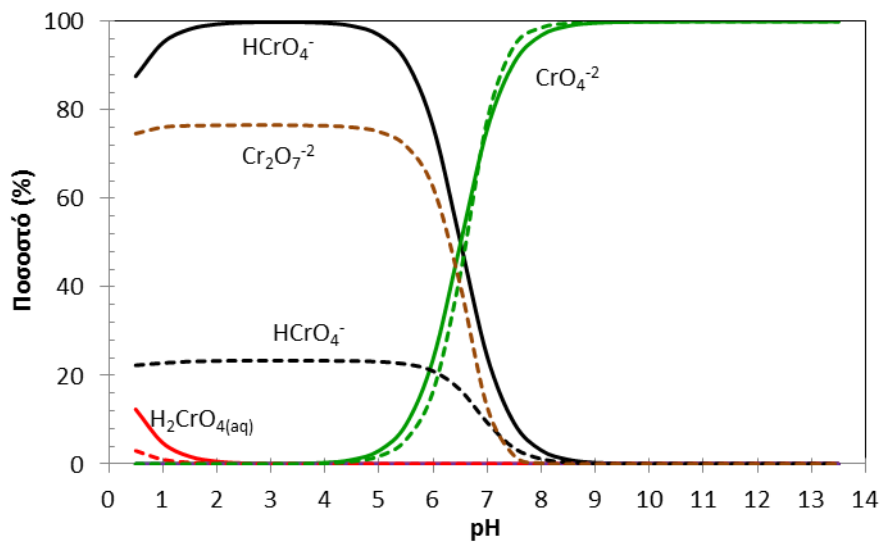
Οι κύριες υδατοδιαλυτές μορφές του Cr(VI) είναι H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} και το διμερές $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3, σε πολύ όξινα pH (<1) εμφανίζεται η μορφή του χρωμικού οξέος που δεν έχει υποστεί διάσπαση, $\text{H}_2\text{CrO}_4(\text{aq})$, το οποίο ανήκει στα ισχυρά οξέα (Kotas, 2000). Στη συνέχεια και μέχρι το $\text{pH}=7$ η κύρια μορφή είναι το μονοπρωτικό ανιόν HCrO_4^- . Το CrO_4^{2-} εμφανίζεται σε $\text{pH}>7$ και επικρατεί σε όλες τις αλκαλικές τιμές. Ωστόσο η πραγματική χημική μορφή του Cr στο φυσικό περιβάλλον διαφοροποιείται λόγω ύπαρξης άλλων παραγόντων. Το HCrO_4^- μπορεί να διμεριστεί και να σχηματιστεί το οξυανιόν του διχρωμικού $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σύμφωνα με την αντίδραση (Cotton et al 1999.):



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

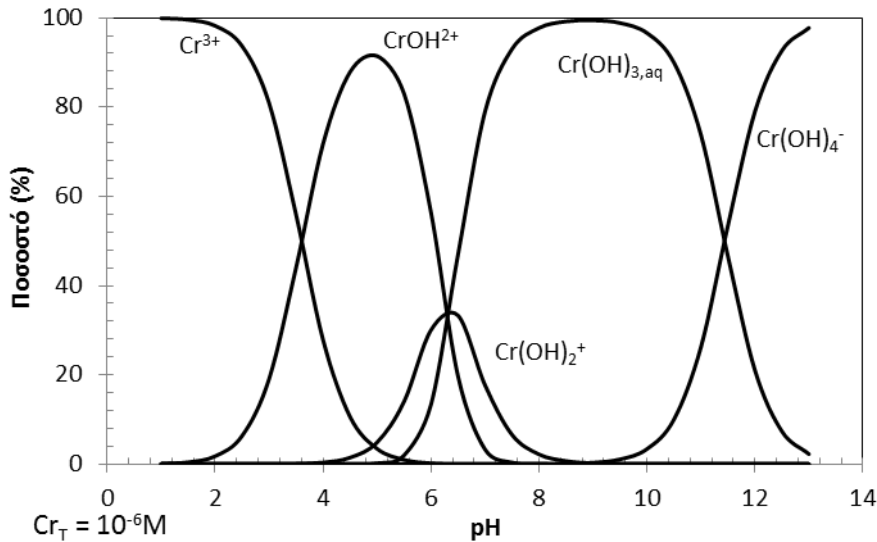


Σχήμα 1.3. Διάγραμμα σταθερότητας συμπλόκων εξαθενούς χρωμίου συναρτήσει του pH και της ολικής συγκέντρωσης χρωμίου



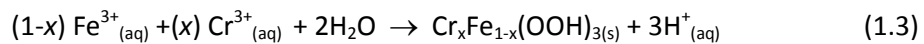
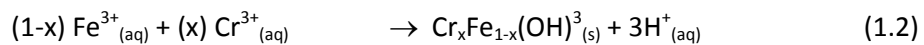
Σχήμα 1.4. Διάγραμμα σταθερότητας συμπλόκων εξαθενούς χρωμίου συναρτήσει του pH για συγκέντρωση χρωμίου $10^{-6}M$ (συνεχής γραμμή) και $0,1 M$ (διακεκομμένη γραμμή) (Υπολογισμοί με χρήση του λογισμικού VMINTEQ v3)

Το ιόν του τρισθενούς χρωμίου Cr^{3+} ενυδατώνεται με συντελεστή ενυδάτωσης 6. Τα κυριότερα σύμπλοκα ιόντα του τρισθενούς χρωμίου σε υδατικά διαλύματα είναι $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$, $[Cr(OH_2)_5(OH)]^{2+}$, $[Cr(OH_2)_4(OH)_2]^+$, $[Cr(OH_2)_3(OH)_3]^0$ και $[Cr(OH_2)_2(OH)_4]^-$ (Richard, 1991). Το σύμπλοκο ιόν $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ επικρατεί μόνο υπό όξινες συνθήκες (pH < 3,6), η στερεή φάση $Cr(OH)_3(s)$ κυριαρχεί σε ένα εύρος τιμών pH 6,5 – 11 (Rai et al. 1987, Σχήμα 1.5).



Σχήμα 1.5. Κατανομή ιόντων τρισθενούς χρωμίου συναρτήσει του pH (Υπολογισμοί με χρήση του λογισμικού VMINTEQ v3)

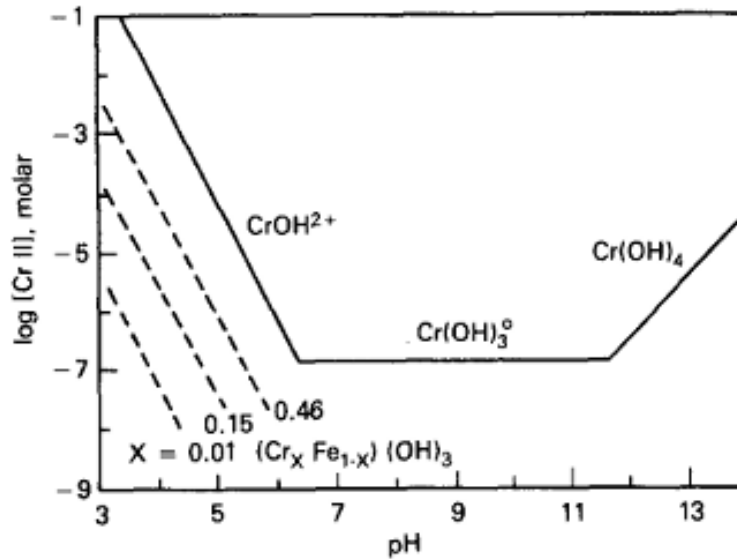
Το Cr(III) με την παρουσία διαλελυμένου τρισθενούς σιδήρου, Fe(III), σε τιμές $pH > 4$, καταβυθίζεται σχηματίζοντας μικτά (οξυ) υδροξείδια σιδήρου- χρωμίου (Fe(III)-Cr(III)) (Blowes et al. 1997)



Όπου το x παίρνει τιμές από 0-1.

Ο Rai και οι συνεργάτες του (1987, 2002, 2004, 2007) έχουν μελετήσει λεπτομερέστατα τις στερεές φάσεις του Cr(III) τόσο στα υδατικά διαλύματα όσο και κατά την επεξεργασία υδατικών αποβλήτων, καθώς επίσης και το είδος των υδατοδιαλυτών συμπλόκων του Cr(III) αλλά και τις σταθερές σχηματισμού τους. Οι ερευνητές αυτοί ταυτοποίησαν τα σημαντικότερα υδροξοσύμπλοκα του Cr(III) και προσδιόρισαν νέες σταθερές σχηματισμού τόσο για το υδροξείδιο όσο και για τα σύμπλοκα. Στα αποτελέσματά τους επισημαίνουν ότι: α) τα πολυπυρηνικά είδη δεν παίζουν σημαντικό ρόλο κάτω από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και β) η διαλυτότητα του $Cr(OH)_3$ διατηρεί συγκεντρώσεις χρωμίου κάτω από τα όρια του πόσιμου νερού (50 $\mu g/L$ με pH 6-12).

Στα πλαίσια της περιβαλλοντικής αποκατάστασής και περιορισμό-ελέγχου του Cr στο περιβάλλον η μελέτη των Sass και Rai (1987) έδειξε, πέρα από το ότι τα οξείδια $(Cr,Fe)(OH)_3$ έχουν χαμηλότερη διαλυτότητα από το $Cr(OH)_3$, ότι καθώς ο Fe παρουσιάζεται στο περιβάλλον σε μεγάλες ποσότητες παρουσιάζουν μία ταχεία κινητική διάλυσης/κατακρήμνισης, στοιχείο το οποίο είναι σημαντικό για τον έλεγχο της διαλυτότητας του Cr στο περιβάλλον. Καθώς το $(Cr,Fe)(OH)_3$ είναι στερεό διάλυμα η διαλυτότητά του εξαρτάται από το γραμμομοριακό κλάσμα του χρωμίου στο στερεό διάλυμα, έτσι όσο μικρότερο είναι το γραμμομοριακό κλάσμα τόσο μικρότερη η διαλυτότητα. Έτσι για παράδειγμα γραμμομοριακά κλάσματα < 0.1 που αναμένονται σε φυσικά περιβάλλοντα η καταβύθιση του στερεού διαλύματος διατηρεί το διαλυμένο Cr(III) κάτω από τα όρια το πόσιμου νερού για pH 4-12. Σημαντικό στοιχείο επίσης είναι το ότι η ενέργεια σχηματισμού του $(Cr,Fe)(OH)_3$ είναι μικρότερη έναντι του $Cr(OH)_3$ έτσι το στερεό διάλυμα αναμένεται να σχηματίζεται πρώτο στα γεωλογικά υλικά.



Σχήμα 1.6. Στερεές φάσεις που ελέγχουν τη διαλυτότητα του Cr(III) (Sass & Rai, 1987)

Δεδομένου ότι στα περισσότερα φυσικά νερά, η συγκέντρωση του υδατικού Cr(III) είναι $<10^{-6}$ M (Palmer, 1994) και η κινητική είναι αργή κάτω από τις τυπικές περιβαλλοντικές τιμές pH και θερμοκρασίας (Rai et al. 1987), τα σύμπλοκα ιόντα του Cr(III) δεν είναι σημαντικά στα φυσικά μη ρυπασμένα υδάτινα συστήματα (Rai et al. 1987). Ως εκ τούτου, σύμφωνα με τις περιβαλλοντικά τιμές pH, το τρισθενές χρώμιο παρουσιάζει πολύ χαμηλότερη διαλυτότητα και κινητικότητα στο νερό και στο έδαφος από ότι το εξασθενές χρώμιο.

1.4 Χρήσεις του χρωμίου στη βιομηχανία

Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου ταξινομούνται στην κατηγορία των οξειδωτικών μέσων (Cotton et al, 1999) για αυτό συχνά χρησιμοποιούνται ως εργαστηριακά αντιδραστήρια και ως ενδιάμεσα προϊόντα παραγωγής. Το χρώμιο χρησιμοποιείται στη χημική βιομηχανία και μεταλλουργία, με το μεγαλύτερο ποσοστό του να χρησιμοποιείται για την παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα. Με προσθήκη χρωμίου σε ποσοστό της τάξης του 10% κ.β., το οποίο μπορεί να αυξηθεί μέχρι 30%, οι χρωμοχάλυβες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με τον κοινό χάλυβα στη διάβρωση και στην οξείδωση σε φυσικό και αστικό περιβάλλον. Το χρώμιο παθητικοποιείται σχηματίζοντας μια αδρανή επικάλυψη Cr_2O_3 , απρόσβλητη από το νερό και τον αέρα, αλλά ταυτόχρονα εξαιρετικά λεπτή ώστε το κράμα να μην χάνει τη λάμψη του (Ashby, 1998).

Οι ευρύτερες χρήσεις του χρωμίου είναι οι εξής:

- Στη χημική βιομηχανία (χρώματα και χρωστικές)
- Στη μεταλλουργική βιομηχανία (επιμεταλώσεις)
- Στη βυρσοδεψία (κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούνται ενώσεις του Cr(III))
- Στην παρασκευή βερνικιών για τη συντήρηση του ξύλου
- Στην κατασκευή υλικών ηλεκτροσυγκόλλησης
- Στην παρασκευή αντιδιαβρωτικών για μεταλλικές επιφάνειες
- Στην κλωστοϋφαντουργία

- Στα φωσφορικά λιπάσματα
- Στο μελάνι των φωτοτυπικών μηχανημάτων
- Στις μαγνητοταινίες
- Ως καταλύτης
- Στην τσιμεντοβιομηχανία (πυρίμαχα) (Page, 2004, Molina, 2009).

Τα κράματα με σίδηρο, νικέλιο ή κοβάλτιο παρασκευάζονται σε μεταλλουργικές διεργασίες από μεταλλεύματα με πάνω από 60% οξειδίων χρωμίου για χρήση στην παραγωγή μιας ευρείας ποικιλίας χαλύβων συμπεριλαμβανομένου του ανοξειδωτού χάλυβα, του ωστενιτικού χάλυβα, για χάλυβες αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες και σε μικρά ή μεγάλα ποσοστά στην παραγωγή άλλων μη σιδηρούχων κραμάτων.

Το χρωμικό και το διχρωμικό νάτριο, τα οποία λαμβάνονται απευθείας από μεταλλεύματα χαμηλής ποιότητας χρωμίτη ($\approx 45\%$ οξείδιο του χρωμίου), είναι οι πρώτες ύλες για την παραγωγή των περισσότερων άλλων ενώσεων του χρωμίου (Page, 2004). Πολλά χρωμικά και διχρωμικά άλατα χρησιμοποιούνται ως προστατευτικά διάβρωσης, αλλά η υψηλή τους τοξικότητα έχει οδηγήσει τη βιομηχανία στην σταδιακή αντικατάστασή τους. Η διεργασία επικάλυψης με χρωμικά (chromate conversion coating, CCC) εφαρμόζεται για την παθητικοποίηση (passivation) μεταλλικών επιφανειών αλουμινίου, ψευδαργύρου, καδμίου, χαλκού, αργυρού, μαγνησίου, κασσιτέρου και κραμάτων τους. Τα κυριότερα χρωμικά άλατα που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη διεργασία είναι το χρωμικό ασβέστιο, το χρωμικό στρόντιο και ο χρωμικός ψευδάργυρος. Για την ίδια διεργασία χρησιμοποιείται και το τριοξείδιο του χρωμίου. Τα χρωμικά συχνά χρησιμοποιούνται ως χρωστικές στη φωτογραφία. Ο χρωμικός μόλυβδος ($PbCrO_4$), γνωστός ως κίτρινο του χρωμίου (Chrome Yellow) αποτελεί μια εξαιρετικής ποιότητας κίτρινη χρωστική, χρησιμοποιείται στο χρωματισμό του βινυλίου, των ελαστικών (rubber) και του χαρτιού αλλά λόγω της μεγάλης τοξικότητάς του η χρήση του πλέον περιορίζεται.

1.5 Πηγές έκθεσης στο χρώμιο

Η φυσικά απαντώμενη μορφή χρωμίου είναι το τρισθενές χρώμιο. Όταν συναντάται ως μεταλλικό ή εξασθενές χρώμιο θεωρείται συνήθως ως το αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας και βιομηχανικής ρύπανσης. Η εμφάνιση και κατανομή του χρωμίου στα διάφορα περιβαλλοντικά μέσα έχει παρουσιαστεί λεπτομερώς σε διάφορες μελέτες (Cotas, 2000; Ellis et al., 2002, IARC, 2012). Τα περισσότερα δεδομένα αφορούν το ολικό χρώμιο, ενώ είναι περιορισμένες οι μετρήσεις που σχετίζονται ειδικά με το εξασθενές χρώμιο.

Το χρώμιο ανιχνεύεται στην ατμόσφαιρα σε σωματιδιακή μορφή, συνήθως σε πολύ μικρά σωματίδια. Το χρώμιο μπορεί να εισέλθει στον αέρα του περιβάλλοντος από ανθρωπογενείς πηγές, όπως χυτήρια, είτε από αποθέσεις ρυπασμένων εδαφών, ως αναστολές σκουριάς σε πύργους ψύξης και ως αιωρούμενα σωματίδια που εκπέμπονται κατά την κατασκευή και τη χρήση χρωμικών μεταλλικών αλάτων, καθώς και ως εκπομπές από βιομηχανίες επιμετάλλωσης (ATSDR, 1993). Άλλες σημαντικές ανθρωπογενείς πηγές εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον προκύπτουν από την καύση καυσίμων, στη παραγωγή τσιμέντου, και στην αποτέφρωση/απόθεση λυμάτων (US EPA, 1984). Η συγκέντρωση του Cr(VI) σε υγρά απόβλητα τα οποία απελευθερώνονται από τέτοιες πηγές κυμαίνονται από 0,5 έως 270000 mg/L (Chiha 2006). Ως εκ τούτου, μεγάλες ποσότητες χρωμίου απορρίπτονται σε φυσικά ύδατα, είτε ως λύματα λόγω

διαρροής εξ αμελείας, ελλειπών μέτρων αποθήκευσης ή σκόπιμη διάθεση αποβλήτων (Zazo et al. 2008).

Τα επίπεδα χρωμίου στον αέρα στις ΗΠΑ είναι συνήθως $<0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στις αγροτικές περιοχές, και σε εύρος τιμών μεταξύ $0,01$ έως $0,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ σε αστικές περιοχές (ATSDR, 2000). Το εξασθενές χρώμιο στην ατμόσφαιρα αντιδρά με σωματίδια σκόνης ή άλλων ρύπων και ανάγεται σε τρισθενές χρώμιο (NAS, 1974). Ωστόσο, η ακριβής φύση αυτών των ατμοσφαιρικών αντιδράσεων δεν έχει μελετηθεί εκτενώς. Το τρισθενές και το εξασθενές χρώμιο απομακρύνονται από τον αέρα με τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα και τις βροχοπτώσεις (Fishbein, 1981). Ο χρόνος ημιζωής των σωματιδίων για την απομάκρυνση εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων και της πυκνότητας των σωματιδίων. Σωματίδια χρωμίου μικρής διαμέτρου ($<10 \mu\text{m}$) παραμένουν αιωρούμενα για μεγάλο χρονικό διάστημα (EPA, 1984).

Τα φυσιολογικά επίπεδα του χρωμίου στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται σε εύρος $1-10 \mu\text{g}/\text{L}$, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή $0,4 - 8 \mu\text{g}/\text{L}$. Η συγκέντρωση του Cr στα ποτάμια κυμαίνεται μεταξύ $0,2-114 \mu\text{g}/\text{L}$, στις λίμνες $0,07-36 \mu\text{g}/\text{L}$, ενώ στα θαλάσσια ύδατα ποικίλει από $0,005-0,8 \mu\text{g}/\text{L}$ (Ghejou, 2011). Το Cr στο νερό προέρχεται από φυσικές πηγές, όπως η αποσάθρωση των πετρωμάτων, η ατμοσφαιρική συμπύκνωση και η ξηρή απόθεση της καθώς και η απορροή από επίγεια συστήματα (έδαφος). Η τοπική αύξηση του Cr στα νερά, κυρίως των ποταμών, προκαλείται από τη ρίψη υγρών αποβλήτων της μεταλλουργικής βιομηχανίας, της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, της βυρσοδεψίας, των διεργασιών παραγωγής υφάνσιμων υλών, και από στραγγίσματα χώρων υγειονομικής ταφής.

Σύμφωνα με μελέτες έχει αποδειχθεί ότι το γεωγενές Cr(VI) στα υπόγεια νερά της Ελλάδας οφείλεται στην αποσάθρωση και διάβρωση των οφιολιθικών πετρωμάτων. Το γεωγενές Cr(III) μπορεί να οξειδωθεί φυσικά σε Cr(VI) υπό την παρουσία οξειδωτικών παραγόντων όπως διαλυμένου οξυγόνου ή λόγω της παρουσίας MnO_2 (Lilli et al., 2014, Panagiotakis et al, 2014, Dermatas et al., 2014, Μήτρακας, 2013). Η συγκέντρωση χρωμίου στα εδάφη εξαρτάται από το γεωλογικό υπόβαθρο. Για παράδειγμα, η μέση συγκέντρωση στο έδαφος στις ΗΠΑ είναι $37\text{mg}/\text{kg}$, στην Ευρώπη $60\text{mg}/\text{kg}$ ενώ στην Ελλάδα $222\text{mg}/\text{kg}$.

1.6 Επιπτώσεις του χρωμίου

Το εξασθενές χρώμιο είναι ένας από τους πιο συχνούς μεταλλικούς ρύπους και ένας από τους κορυφαίους είκοσι ρύπους στην λίστα των επικίνδυνων ουσιών υψηλής προτεραιότητας τα τελευταία 15 χρόνια στις ΗΠΑ (ATSDR 2010). Στη λίστα αυτή το εξασθενές χρώμιο ήταν στην 15^η θέση το 1995, στην 16^η το 1997 έως το 1999, στην 17^η το 2003 και στην 18^η τα έτη 2001, 2005 και 2007 από συνολικά 275 ενώσεις (ATSDR 2010). Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας θεωρεί το χρώμιο ως ρύπο υψηλής προτεραιότητας και προτείνει ένα μέγιστο επιτρεπτό όριο για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό, $50 \mu\text{g}/\text{L}$ (WHO). Σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών το όριο για το ολικό χρώμιο καθορίστηκε στα $0,1 \text{mg}/\text{L}$ ή 100ppb (US EPA, 2005a), ενώ η Ευρωπαϊκή Ένωση (οδηγία 98/83/EC) το όρισε στα $50 \mu\text{g}/\text{L}$. Στην Καλιφόρνια το όριο για το ολικό χρώμιο θεσπίστηκε στα 50ppb και για το εξασθενές χρώμιο στα 6ppb (CEPA, 2009). Επειδή οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου παρουσιάζουν μεγάλη διαλυτότητα και η δομή τους είναι όμοια με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως για διάφορες βιοχημικές διεργασίες από τους ζωντανούς οργανισμούς, εύκολα διαπερνούν από το εξωτερικό του κυττάρου προς το εσωτερικό μέσω της κυτταρικής μεμβράνης

(Costa, 2003) Η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) εντός του κυττάρου προκαλεί οξειδωτικές βλάβες, καταστροφή του DNA, σχηματισμό ενώσεων Cr(III)-DNA και ελεύθερων ριζών OH[·] (IARC 2012). Για αυτό το λόγο, το εξασθενές χρώμιο είναι ιδιαίτερα τοξικό για τα ζώα, τα ψάρια, τα φυτά και τους μικροοργανισμούς. Στους ανθρώπους, οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου προκαλούν εξελκώσεις του δέρματος, άσθμα, ρινικά έλκη και διατρήσεις, αλλοιώσεις στη λειτουργία του πνεύμονα, στα νεφρά, στο ήπαρ, γαστρικές βλάβες και γενετικές ανωμαλίες (Lin et al. 2009, Shrivastava et al. 2002).

Η έκθεση στο εξασθενές χρώμιο μέσω της εισπνοής έχει αποδειχθεί οδηγεί σε αυξημένο κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα. Ο πιθανός κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου μέσω της κατάποσης νερού επιβαρυνμένου με Cr(VI) δεν έχει ακόμα αποδειχθεί καθώς το Cr(VI) που προσλαμβάνεται με το νερό μετατρέπεται σε μεγάλο ποσοστό σε Cr(III) στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, γεγονός που δεν επιτρέπει την περαιτέρω απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό, καθώς το Cr(III) δεν μπορεί να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη. (IARC 2012). Επίσης, δεν είναι πλήρως τεκμηριωμένο ότι τα επίπεδα χρωμίου που έχουν προσδιοριστεί στα νερά μπορούν να προκαλέσουν την εμφάνιση καρκίνου (IARC, 2012).

Η ρύπανση του εδάφους και των νερών (επιφανειακών και υπογείων) με χρώμιο, εξαιτίας ανθρωπογενών δραστηριοτήτων προκαλεί σειρά προβλημάτων τόσο στη γεωργία όσο και την κτηνοτροφία. Οι ενώσεις του χρωμίου, ιδιαίτερα του Cr(VI), θεωρούνται πολύ τοξικές για τα φυτά με αποτέλεσμα την μειωμένη απόδοση της παραγωγής, την κακή ανάπτυξη των φύλλων και των ριζών του φυτού (Shanker, 2005). Η τοξικότητα του Cr(VI) οφείλεται στη μεγάλη του διαλυτότητα στο νερό και διαπερατότητα των κυτταρικών μεμβρανών, με αποτέλεσμα την απορρόφηση από το ριζικό σύστημα του φυτού όπου και μετατρέπόμενο σε Cr(III) εγκλωβίζεται στα χυμοτόπια των ριζικών κυττάρων όπου και κυρίως εναποτίθεται (Nasernejad, 2005, Weisa, 2004, Shanker, 2005). Τα φυτά που έχουν τη δυνατότητα της βιοσυσσώρευσης του χρωμίου είναι πολύ λίγα και εξωτικά (Ghosh, 2005, Shanker, 2005). Γενικά η περιεκτικότητα σε χρώμιο των φυτών κυμαίνεται από 0,006-18 mg/kg και εξαρτάται από την περιεκτικότητα του εδάφους σε χρώμιο. Η περιεκτικότητα σε χρώμιο λαχανικών και όσπριων που καλλιεργούνται σε εδάφη χαμηλής φυσικής περιεκτικότητας σε χρώμιο (20-180 mg/kg) βρέθηκε 0,02-1,01 mg/kg και 0,14-0,99 αντίστοιχα, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για καλλιέργειες σε εδάφη υψηλής σε χρώμιο περιεκτικότητας (190-10.680 mg/kg) ήταν 0,04-9,6 mg/kg (Ghosh, 2005).

1.7 Ρύπανση εδαφών με εξασθενές χρώμιο

Το εξασθενές χρώμιο ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων, το οποίο ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις θεωρείται τοξικό και άκρως επιβλαβές για τον ανθρώπινο οργανισμό και το περιβάλλον. Σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ θεωρείται ρύπος υψηλού κινδύνου (Wielinga et al., 2001). Στην Ελλάδα αυξάνεται διαρκώς ο αριθμός των περιοχών που έχουν αναγνωρισθεί ως ρυπασμένες με εξασθενές χρώμιο στα εδάφη, στα επιφανειακά και στα υπόγεια ύδατα κυρίως της ευρύτερης περιοχής του Ασωπού, της Εύβοιας και της Αργολίδας. Η παρουσία χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον μπορεί να είναι γεωγενούς προέλευσης, καθώς φυσικές πηγές εξασθενούς χρωμίου μπορεί να είναι τα σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα και τα οφιολιθικά συμπλέγματα (Lilli et al., 2014, Panagiotakis et al, 2014). Ωστόσο, η επιβάρυνση του περιβάλλοντος με εξασθενές χρώμιο σε υψηλές συγκεντρώσεις οφείλεται κυρίως σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες και για το λόγο αυτό προκύπτουν προβληματισμοί για

την μη ορθή διαχείριση των βιομηχανικών αποβλήτων και την μη τήρηση αυστηρών νομικών κυρώσεων για τους ρυπαντές (Gheju, 2005).

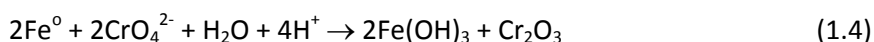
Το χρώμιο ανιχνεύεται στα πόσιμα νερά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις 2-5 µg/L. Η παρουσία χρωμίου σε συγκεντρώσεις πάνω από 10 µg/L, εκτός από ανθρώπινες δραστηριότητες (απόβλητα βιομηχανίας), μπορεί να οφείλεται και σε φυσική ρύπανση από τα πετρώματα. Η περιεκτικότητα σε χρώμιο του εδάφους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα πετρώματα της περιοχής, με μέσο όρο 40 mg/kg και με τιμές να κυμαίνονται από 5 έως 3000 mg/kg. Στην περιοχή του Ασωπού ποταμού όπου εμφανίζονται οφιολιθικά συμπλέγματα η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στα εδάφη είναι συνήθως 300-600 mg/kg (Lilli et al., 2014, Panagiotakis et al, 2014, Dermatas et al., 2014, Panagoroulos et al., 2014). Η μέση συγκέντρωση χρωμίου στο γλυκό νερό είναι 1,0 µg/L (εύρος: 0,1 έως 6,0 µg/L), ενώ η μέση συγκέντρωση του χρωμίου στο θαλασσίνο νερό είναι 0,3 µg/L (εύρος: 0,2 έως 50 µg/L). Στον αέρα βρίσκεται σε συγκεντρώσεις <0,1 µg/m³. Μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό της συγκέντρωσης του χρωμίου στα εδάφη είναι διαθέσιμο στα φυτά (μέχρι 0,19 mg/kg) και δεν έχει διευκρινιστεί επαρκώς το κατά πόσο το χρώμιο είναι γι' αυτά ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο. Στραγγίσματα από ρυπασμένες περιοχές ενδέχεται να έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις (ATSDR, 2008). Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου και η κινητικότητα/διαλυτότητα του σε διαφορετικά γεωλογικά υπόβαθρα εξαρτώνται από την κατάσταση οξείδωσης του (Rai et al., 1989).

1.8 Μέθοδοι Αποκατάστασης

Πολλές τεχνολογίες αποκατάστασης έχουν αναπτυχθεί για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τα νερά και τα εδάφη. Η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) και η καταβύθιση του Cr(III), η προσρόφηση σε διάφορα ροφητικά μέσα, η ιοντοεναλλαγή, ο διαχωρισμός με μεμβράνες, η βιολογική και η ηλεκτροχημική αποκατάσταση είναι χημικές και βιολογικές μέθοδοι που έχουν προταθεί ως μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων με Cr(VI) εδαφών και υπογείων υδάτων.

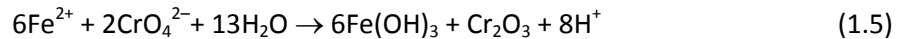
1.8.1 Χημικές μέθοδοι

Κατά την αναγωγή ο δότης ηλεκτρονίων για την μετατροπή του Cr(VI) σε Cr(III), μπορεί να είναι δισθενής σίδηρος, Fe(II), στοιχειακός σίδηρος, Fe(0), Mn(II), S²⁻, CH₄ (μεθάνιο), και διάφορες αναγωγικές οργανικές ενώσεις όπως τα χουμικά οξέα, φουλβικά οξέα και τα αμινοξέα (Palmer, 1991). Εάν στο υπέδαφος υπάρχουν υδροξείδια και οξείδια του μαγγανίου, Mn(III, IV), τα οποία είναι κύρια οξειδωτικά μέσα, τότε ευνοείται η οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI) (Palmer, 1991). Σύμφωνα με τους Palmer και Wittbrodt (1991) η ταχύτητα οξείδωσης του Cr(III) με MnO₂ αυξάνεται με την μείωση του pH και ανάλογα με τον λόγο επιφάνειας/όγκο. Στην ίδια μελέτη διαπιστώθηκε ότι το οξυγόνο (O₂) δεν επηρεάζει σημαντικά την αντίδραση της οξείδωσης. Η αναγωγή του Cr(VI) προς Cr(III) μπορεί να επηρεάσει το οξειδοαναγωγικό δυναμικό και το pH του υπεδάφους. Οι νέες συνθήκες ευνοούν την καταβύθιση του Cr(III). Οι αντιδράσεις αναγωγής που οδηγούν στην παραγωγή αλκαλικότητας ή οξύτητας παρουσιάζονται στις παρακάτω εξισώσεις (James et al., 1997).



Η Εξίσωση 1.4 απεικονίζει την πιθανή αύξηση του pH που συνδέεται με τον σχηματισμό Cr(III) με τη χρήση Fe(0). Σε ουδέτερες τιμές pH, σχηματίζονται μικτά οξείδια Cr(III)-Fe(III) και Cr(OH)₃(στερεό), αυξάνοντας το οξειδοαναγωγικό δυναμικό. Αντίθετα με τη χρήση του δισθενούς

σιδήρου, Fe(II), ως αναγωγικού μέσου, δημιουργείται οξύτητα, όπως φαίνεται στην εξίσωση 1.5 και το pH του εδάφους μπορεί να μειωθεί σημαντικά, ανάλογα με τη ρυθμιστική του ικανότητα.



Σημαντικό ζήτημα είναι η σταθερότητα και η κινητικότητα του τρισθενούς χρωμίου, που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης οξειδοαναγωγής. Οι μορφές του Cr(III), οι οποίες είναι αδρανείς στην επανοξειδωση είναι επιθυμητές. Η έρευνα έχει δείξει ότι μόλις το 15% του πρόσφατα καταβυθισμένου Cr(III) επανοξειδώνεται από οξείδια του μαγγανίου (James, 1997), ενώ ιζήματα μεγάλης ηλικίας έχουν λιγότερες πιθανότητες να υποβληθούν σε οξείδωση. Η κινητικότητα του Cr(III) μπορεί να αυξηθεί με τη συμπλοκοποίηση του με διαλυτές οργανικές ενώσεις (James et al. 1997).

Εργαστηριακές και πιλοτικές μελέτες με διαφορετικά αναγωγικά μέσα, έχουν δείξει ότι υπάρχει υψηλή αποτελεσματικότητα αποκατάστασης κατά τη διάρκεια της επί τόπου (in situ) αναγωγής. Διάφορα αναγωγικά μέσα, όπως το υδρόθειο (H_2S) (Thornton και Amonette, 1999), διθειονώδες νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) (Fruchter et al., 2000), όξινο θειώδες νάτριο (NaHSO_3), όξινο θειώδες ασβέστιο (CaHSO_3), FeSO_4 , ασβέστιο πολυσουλφιδικά (CaS_5) (Jacobs et al., 2001), δισθενής και μεταλλικός σίδηρος, Fe(II) (Seaman et al., 1999), Fe(0) (Bardos, 2011, O'Carroll 2013) ή χλωριούχος κασσίτερος (SnCl_2). Η επί τόπου χημική αναγωγή σε μεγάλο βαθμό εξαρτάται από τις υπάρχουσες φυσικές και γεωχημικές συνθήκες της ρυπασμένης περιοχής, συμπεριλαμβανομένου του pH, της διαπερατότητας, της γεωλογίας, του βάθους και του πάχους του υδροφορέα και των συγκεντρώσεων των μετάλλων στο νερό και στο έδαφος. Για την αποκατάσταση μιας ρυπασμένης περιοχής, αρχικά πραγματοποιούνται δοκιμές μικρής κλίμακας (bench scale) και στη συνέχεια ακολουθούν δοκιμές σε πιλοτική κλίμακα σε μικρές περιοχές του χώρου για την επαλήθευση των αποτελεσμάτων υπό τις περιβαλλοντικές συνθήκες της περιοχής. Μετά από μια επιτυχημένη επί τόπου δοκιμή πιλοτικής κλίμακας, μπορεί να πραγματοποιηθεί πλήρους κλίμακας αποκατάσταση. Για τις επί τόπου (in-situ) εφαρμογές, η μεταφορά του αναγωγικού μέσου στην πηγή της ρύπανσης είναι ένας από τους βασικούς παράγοντες για την επιτυχία της μεθόδου. Η έγχυση με βαρύτητα ή με εισπίεση σε φρεάτια ή γεωτρήσεις είναι μέθοδοι μεταφοράς χημικών ουσιών στο υπέδαφος.

Η προσρόφηση σε ροφητικά μέσα είναι μία διεργασία αποκατάστασης του χρωμίου. Η ρόφηση του Cr(III) παρουσιάζει ταχεία κινητική σε αργίλους, άμμους, και σε εδάφη που περιέχουν οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου. Σε εργαστηριακές μελέτες έχει καταγραφεί ότι περίπου 90% του Cr(III) που προστίθεται σε αργιλικά ορυκτά και οξείδια του σιδήρου προσροφάται μέσα σε 24 ώρες (Richard και Bourg, 1991). Το Cr(III) συμπεριφέρεται σαν ένα θετικά φορτισμένο ιόν όταν προσροφηθεί σε επιφάνειες. Καθώς αυξάνεται το pH, οι επιφάνειες αποπρωτονιώνονται αυξάνοντας την έλξη μεταξύ Cr(III) και της επιφάνειας. Η ρόφηση επομένως ενισχύεται με την αύξηση του pH. Αν το έδαφος έχει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικά, η ρόφηση είναι επίσης ενισχυμένη, καθώς περισσότερες επιφάνειες είναι παρούσες για να εμφανιστεί προσρόφηση. Μολονότι το Cr(VI) παρουσιάζει αυξημένη κινητικότητα στα υπόγεια ύδατα, κάτω από κάποιες συνθήκες μπορεί να προσροφηθεί. Το Cr(VI) σχηματίζει ανιοντικά σύμπλοκα ιόντα (όπως CrO_4^{2-} και HCrO_4^-), έτσι η ρόφηση του Cr(VI), μειώνεται με την αύξηση του pH. Σε χαμηλές τιμές pH, οι επιφάνειες θα είναι ουδέτερες ή θετικά φορτισμένες, με αποτέλεσμα να προκύψει έλξη. Ωστόσο, η ρόφηση του Cr(VI), γίνεται λιγότερο αποτελεσματική καθώς η συγκέντρωση ανταγωνιστικών ανιόντων τα οποία προσροφώνται σε στερεές επιφάνειες αυξάνονται. Στα υπόγεια ύδατα κατά

συνέπεια, η προσρόφηση του Cr(VI) είναι συνήθως περιορισμένη έως αμελητέα (Richard και Bourg, 1991). Η αποτελεσματικότητα αυτής της μεθόδου εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του εδάφους, του περιεχομένου σε άργιλο, σε οξείδια του σιδήρου, οξείδια του αργιλίου (Al_2O_3) και στη ποσότητα της οργανικής ύλης (Iskandar, 2001).

Η καταβύθιση διαλελυμένων μορφών χρωμίου είναι μια άλλη φυσικό-χημική αλληλεπίδραση που χρησιμοποιείται ως διαδικασία σταθεροποίησης του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Η καταβύθιση του Cr(III) γίνεται με τη μορφή αμόρφου $Cr(OH)_3$, χρωμίτη ($FeCr_2O_4$), ή μικτών υδροξειδίων σιδήρου-χρωμίου $Fe_xCr_{1-x}(OH)_3$ (Richard και Bourg, 1991, Papassiopri et al., 2014, Εξίσωση 1.2, 1,3). Η διαλυτότητα των ενώσεων του χρωμίου καθορίζει την κινητικότητα / μεταφορά του. Η καταβύθιση/διαλυτοποίηση εξαρτάται από το pH του διαλύματος, τη συμπλοκοποίηση του με την οργανική ύλη και την παρουσία άλλων ιόντων. Καθώς αυξάνεται το pH, αυξάνεται η συγκέντρωση των OH^- και καθιζάνει περισσότερο Cr(III). Η καταβύθιση του χρωμίου υπό την παρουσία οργανικών ενώσεων είναι δύσκολη καθώς σχηματίζονται σύμπλοκα. Ωστόσο η καταβύθιση του Cr(VI) στο φυσικό περιβάλλον δεν αποτελεί σημαντικό μηχανισμό απομάκρυνσης.

1.8.2 Βιολογικές μετατροπές

Διάφοροι μικροοργανισμοί συχνά πραγματοποιούν ενζυματικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής ως μέρος των μεταβολικών διεργασιών τους. Το εξασθενές χρώμιο μπορεί επίσης να αναχθεί με αντιδράσεις που συμβαίνουν στις επιφάνειες βακτηρίων (Fein et al., 2002). Ένας τρίτος μηχανισμός για τη αναγωγή του Cr περιλαμβάνει την ενδυκυτταρική καταβύθιση (Cervantes et al. 2001). Ωστόσο, οι περισσότερες μελέτες έχουν εστιάσει στον πρώτο μηχανισμό, όπου το Cr(VI) ανάγεται μεταβολικά παρουσία μεγάλων ποσοτήτων δοτών ηλεκτρονίων. Τα βακτήρια μπορούν να ανάγουν ενζυματικά το Cr(VI) τόσο σε αερόβια όσο και σε αναερόβια περιβάλλοντα. Υπό αναερόβιες συνθήκες, η βιολογική αναγωγή είναι τόσο αργή με αποτέλεσμα να μην είναι ανταγωνιστική η μέθοδος εξυγίανσης. Σε αντίθεση, σε αερόβιες συνθήκες η μικροβιακή αναγωγή έχει γρήγορη κινητική (Fendorf et al. 2001), όπου η συγκέντρωση οξυγόνου στο σύστημα είναι ο πρωταρχικός παράγοντας που επηρεάζει το ποσοστό αναγωγής και ακολουθεί το pH.

1.8.3 Φυτοαποκατάσταση

Η φυτοαποκατάσταση επίσης είναι μία άλλη τεχνική, η οποία περιλαμβάνει τρεις κυρίως μηχανισμούς που αντιστοιχούν σε τρεις τεχνικές αποκατάστασης: τη φυτοσταθεροποίηση, τη φυτοσυσσώρευση και τη ριζοδιήθηση. Και οι τρεις τεχνικές εξετάστηκαν τόσο σε εργαστηριακή αλλά και σε πιλοτική κλίμακα (US EPA, 1997). Η φυτοσταθεροποίηση (γνωστή επίσης και ως επί τόπου αδρανοποίηση ή φυτοακινητοποίηση) αφορά τη χρήση συγκεκριμένων φυτικών ειδών για την ακινητοποίηση του εξασθενούς χρωμίου στο έδαφος μέσω απορρόφησης και συσσώρευσης από τις ρίζες, προσρόφηση στις ρίζες, συμπλοκοποίηση, αναγωγή και καταβύθιση εντός του ριζικού συστήματος με αποτέλεσμα την μείωση της κινητικότητας και τοξικότητας του. Η φυτοσυσσώρευση είναι μια επί τόπου μέθοδος αποκατάστασης, κατά την οποία το Cr προσλαμβάνεται από το έδαφος με τις ρίζες των φυτών και τελικά συσσωρεύεται στα ανώτερα υπέργεια τμήματα των φυτών. Μερικά φυτά μπορεί να συσσωρεύουν πολύ μεγάλες ποσότητες ενός συγκεκριμένου μετάλλου (υπερσυσσωρευτές). Η επιτυχία της φυτοσυσσώρευσης εξαρτάται και από την ικανότητα των φυτών να παράγουν μεγάλες ποσότητες βιομάζας. Επιπλέον, τα φυτά θα πρέπει να είναι ανθεκτικά στους ρύπους, η απορρόφηση των οποίων εξαρτάται και από τη

βιοδιαθεσιμότητα τους. Μετά από επαρκή ανάπτυξη των φυτών και τη συσσώρευση μετάλλων, τα φυτά συλλέγονται και απομακρύνονται από το χώρο. Η επεξεργασία, που θα ακολουθηθεί εξαρτάται από την τοξικότητα των βιοσυσσωρευμένων ουσιών. Η πιο συνηθισμένη επεξεργασία είναι η θερμική αποδόμηση ή η ελεγχόμενη αποτέφρωση, ιδιαίτερα στην περίπτωση των βαρέων μετάλλων. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στην παραγόμενη τέφρα, η οποία καταλαμβάνει πολύ μικρό όγκο. Το εξασθενές χρώμιο έχει μεγάλο συντελεστή εξαγωγής για τον υπερσυσσωρευτή *Indian Mustard* ίσο με 58, ενώ το τρισθενές έχει μόνο 0,1 (Kumar et al., 1995), γεγονός που δείχνει τη δυνατότητα εφαρμογής μεθόδων φυτοσυσσώρευσης για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών με εξασθενές χρώμιο. Η τεχνολογία αυτή βρίσκει εφαρμογή μόνο σε χώρους με χαμηλά έως μέτρια επίπεδα ρύπανσης, επειδή σε υψηλές συγκεντρώσεις τα φυτά δεν έχουν σταθερή ανάπτυξη (Lotfy, 2013, Cervantes et al., 2001). Η ριζοδιήθηση (γνωστή και ως φυτο-διήθηση) είναι μια τεχνική αποτελεσματική σε περιπτώσεις τεχνητών ή φυσικών υγροτόπων όπου το σύνολο του νερού έρχεται σε επαφή με το ριζικό σύστημα. Γενικά η συγκεκριμένη τεχνολογία είναι εφαρμόσιμη για την κατεργασία μεγάλων όγκων νερού με χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων (της τάξης των ppb).

1.8.4 Ηλεκτροαποκατάσταση

Η εφαρμογή της μεθόδου για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων ξεκίνησε στις αρχές της δεκαετίας του 1980 (Hamnett 1980). Στη μέθοδο αυτή οι υδατοδιαλυτοί ρύποι μετακινούνται μέσα σε ένα πορώδες μέσο όπως τα εδάφη, κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου. Τα φαινόμενα που κυριαρχούν είναι η ηλεκτρομεταφορά (electromigration), η ηλεκτροώσμωση (electroosmosis), καθώς και η διάχυση (diffusion) που οφείλεται στις διαφορές συγκεντρώσεων που δημιουργούνται κατά μήκος του ηλεκτρικού πεδίου. Η ηλεκτροαποκατάσταση είναι μία τεχνολογία η οποία εφαρμόζεται επί τόπου σε βάθη από 3 έως 5m, σε λεπτόκοκκα εδάφη με μικρή υδραυλική διαπερατότητα, εφαρμόζοντας συνεχές και χαμηλής τάσης ηλεκτρικό ρεύμα (50 έως 150V) μεταξύ κατάλληλα κατανεμημένων ηλεκτροδίων. Ωστόσο χρησιμοποιείται και για την επεξεργασία ρυπασμένων υπόγειων υδάτων αφού αυτά αντληθούν στην επιφάνεια. Τα μέταλλα εμφανίζονται ως κατιόντα στα διαλύματα και μεταφέρονται κυρίως με ηλεκτρομεταφορά προς τη κάθοδο. Ωστόσο ορισμένα στοιχεία, π.χ. το χρώμιο, και το αρσενικό, απαντώνται ως οξυανιόντα οπότε μεταφέρονται στην άνοδο (Banerjee 1987, Lindgren et al. 1994,). Συγκεκριμένα το Cr(VI) συγκεντρώνεται γύρω από την άνοδο στην υδατική φάση ενώ το Cr(III) στην κάθοδο. Η συγκεκριμένη τεχνική μπορεί επίσης να εφαρμοστεί στην απομάκρυνση και άλλων ανιόντων όπως τα θεικές και κυανιούχες ενώσεις (Runnells και Wahli 1993). Πειραματικές δοκιμές που διεξήχθησαν για την απομάκρυνση μετάλλων όπως Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn και Zn από άργιλο, τύρφη, και αργιλώδη άμμο (Lageman et al. 1989) ή καολινίτη, μπεντονίτη, και σε μίγμα άμμου/μπεντονίτη (Pamukcu και Wittle, 1994) είχαν σαν αποτέλεσμα τη απομάκρυνση των μετάλλων σε μεγάλα ποσοστά. Οι παράγοντες που βελτιώνουν την απόδοση της μεθόδου είναι η υψηλή υγρασία του εδάφους, η χαμηλή αλατότητα και αγωγιμότητα, καθώς επίσης και οι υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων. Ωστόσο μεγάλο μειονέκτημα της μεθόδου είναι το υψηλό κόστος λόγω χρήσης ηλεκτρικής ενέργειας.

2.

Νανοσωματίδια σιδήρου

2.1 Νανοτεχνολογία

Η ιδέα και η έννοια της νανοτεχνολογίας εμφανίστηκε στα τέλη του 1959 από τον φυσικό Richard Feynman σε ένα συνέδριο της Αμερικάνικης Κοινωνίας της Φυσικής (American Physical Society), με τίτλο 'Υπάρχει αρκετός χώρος στο κάτω μέρος' που πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας της Πασαντένα στη Καλιφόρνια, πολύ πριν ο όρος *νανοτεχνολογία* χρησιμοποιηθεί. Ο Richard Feynman περιέγραψε το θεωρητικό υπόβαθρο μιας διαδικασίας στην οποία οι επιστήμονες θα είναι σε θέση να χρησιμοποιούν και να ελέγχουν μεμονωμένα άτομα και μόρια. Περίπου δέκα χρόνια αργότερα, ο καθηγητής Norio Taniguchi στο Κρατικό Πανεπιστήμιο του Τόκιο χρησιμοποίησε τον όρο *νανοτεχνολογία* για πρώτη φορά. Η σύγχρονη νανοτεχνολογία γεννήθηκε το 1981, όταν οι Ελβετοί φυσικοί Gerd Binnig και Heinrich Rohrer ανακάλυψαν το Μικροσκόπιο Σάρωσης Σήραγγας (STM) στα εργαστήρια της IBM της Ζυρίχης, καθώς τότε μπόρεσαν να δούν μεμονωμένα άτομα (Kawazoe et al., 2005). Η επιστήμη της νανοτεχνολογίας ελέγχει την ύλη σε μοριακό επίπεδο. Σύμφωνα με την Εθνική Πρωτοβουλία Νανοτεχνολογίας των ΗΠΑ η νανοτεχνολογία περιλαμβάνει α) την έρευνα και την τεχνολογική ανάπτυξη σε ατομικό, μοριακό ή μακρομοριακό επίπεδο, σε κλίμακα περίπου 1-100 νανόμετρα (nm) β) τη σύνθεση και τη χρήση δομών, συσκευών και συστημάτων που διαθέτουν χαρακτηριστικές ιδιότητες λόγω του νάνο μεγέθους τους γ) την ικανότητα διαχείρισης υλικών σε ατομική κλίμακα.

Σύμφωνα με το Βρετανικό Ίδρυμα Προτύπων (British Standards Institution) και την Αμερικανική Εταιρεία Αντοχής Υλικών (American Society for Testing Materials) οποιοδήποτε υλικό με μία διάσταση κάτω από 100nm (Klaine et al., 2008) ορίζεται ως νανοϋλικό. Σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Τυποποίησης, ISO (TS 27687:2008), νανοσωματίδια ορίζονται τα υλικά με μία έως τρεις διαστάσεις μεταξύ 1 και 100nm. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Επιτροπή (2011) νανοϋλικά ορίζονται τα φυσικά ή τεχνητά σωματίδια, μεμονωμένα ή σε σύνολο σωματιδίων

(συσσωμάτωμα), τα οποία πάνω από το 50% έχουν μία ή περισσότερες εξωτερικές διαστάσεις με μέγεθος 1nm-100nm. Η νανοκλίμακα είναι περίπου 1 έως 100 νανόμετρα (nm), όπου 1 nm είναι ίσο με το ένα δισεκατομμυριοστό του μέτρου. Για να γίνει κατανοητό το μέγεθος της νανοκλίμακας αναφέρεται ότι ένα μέσο κύτταρο βακτηρίου έχει διάμετρο περίπου 1000 nm, υπάρχουν 10 εκατομμύρια νανόμετρα σε ένα εκατοστό και 25,4 εκατ. νανόμετρα σε μια ίντσα (Davies et al., 2009).

Το πεδίο της νανοτεχνολογίας περιλαμβάνει την κατανόηση και τον έλεγχο της ύλης σε μοριακό ή ατομικό επίπεδο, όπου τα υλικά, λόγω του μικρού μεγέθους τους, παρουσιάζουν μοναδικές ιδιότητες και συμπεριφορές σε σύγκριση με το ίδιο υλικό σε μεγαλύτερη κλίμακα (US EPA 2008c, Davies et al., 2009). Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων εξαρτώνται από το μέγεθος και τη δομή τους. Τα χαρακτηριστικά που κάνουν τα περισσότερα νανοσωματίδια ποιοτικά διαφορετικά από τα σωματίδια σε μεγαλύτερη κλίμακα είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια και η μεγαλύτερη δραστηριότητα τους λόγω των περισσότερων ενεργών θέσεων αντίδρασης (Tratnyek και Johnson 2006, U.S. EPA 2008c).

Η νανοτεχνολογία απαιτεί την κατανόηση της λειτουργίας των ατόμων, των ηλεκτρονίων, των πρωτονίων και των νετρονίων για να δημιουργηθούν υλικά τα οποία μπορούν να επιλύσουν προβλήματα στον τομέα της ιατρικής, της μηχανικής, της γεωργίας, της βιολογίας, της χημείας, της επιστήμης των υλικών, της διαστημικής και σε πολλές άλλες. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η έρευνα αναπτύσσει νέα μηχανήματα ή μεθόδους για τη σύνθεση ή αξιολόγηση νέων νανοϋλικών (Kawazoe and Meeche, 2005).

Οι τεχνολογίες για την αποκατάσταση του περιβάλλοντος εξετάζουν τα οφέλη που προέρχονται από τη χρήση νανοϋλικών αλλά και τις επιπτώσεις από τη χρήση τους. Μεγάλο ποσοστό αποτελεσματικών και οικονομικά αποδοτικών μεθόδων αποκατάστασης στηρίζεται πλέον στην χρήση προϊόντων νανοτεχνολογίας με κυρίαρχη τη χρήση νανοσωματιδίων σιδήρου (U.S. EPA 2008). Η έρευνα έχει δείξει ότι τα νανοσωματίδια μηδενικού σθένους σιδήρου (nZVI), είναι αποτελεσματικά για την επί τόπου αποκατάσταση ενός μεγάλου εύρους περιβαλλοντικών ρύπων, όπως χλωριωμένους οργανικούς διαλύτες, οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα, πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) και μεταλλικά ιόντα (Chang et al., 2005, Chang et al., 2009). Τα νανοσωματίδια σιδήρου έχουν σφαιρικό σχήμα και σχηματίζουν συσσωματώματα τύπου αλυσίδας. Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες η επιφανειακή δραστηριότητα, η καταλυτική ικανότητα και οι μηχανικές ιδιότητες μπορούν να αυξηθούν κατά πέντε φορές ή παραπάνω σε σχέση με τον μεταλλικό σίδηρο σε μικροκλίμακα (O' Carroll et al., 2013).

Η χρηματοδότηση της έρευνας για τη νανοτεχνολογία έχει επεκταθεί γρήγορα σε όλο τον κόσμο κατά την τελευταία δεκαετία. Οι δαπάνες των ΗΠΑ αυξήθηκαν από 464 εκατομμύρια δολάρια το 2001 περίπου σε 1,8 δισεκατομμύρια δολάρια το 2010. Η Κίνα, η Γερμανία, η Ιαπωνία και η Κορέα ακολούθησαν σύντομα στη δημιουργία εθνικών προγραμμάτων νανοτεχνολογίας, και η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) όρισε τη νανοτεχνολογία ως ερευνητική προτεραιότητα το 2002. Περισσότερες από 60 χώρες έχουν τώρα εθνικά προγράμματα νανοτεχνολογίας. Παγκόσμια οι δημόσιες επενδύσεις σε έρευνα και ανάπτυξη (R&D) στον τομέα της νανοτεχνολογίας ανήλθαν σε 8,4 δισεκατομμύρια δολάρια το 2008, ενώ στα 8.600.000.000 δολάρια ανήλθε η ιδιωτική χρηματοδότηση (Shapira και Wang, 2010).

2.2 Σύγκριση μικροZVI και νανοZVI

Διάφορα μέταλλα σε μηδενική οξειδωτική βαθμίδα, όπως Fe^0 , Zn^0 , Sn^0 , Ni^0 , Mg^0 και Al^0 είναι αποτελεσματικά για την αποκατάσταση ρυπασμένων υπόγειων υδάτων (Powell et al., 1995, Warren et al., 1995). Περισσότερο από όλα τα μέταλλα αυτά, χρησιμοποιήθηκε ο στοιχειακός σίδηρος (Zero Valent Iron, ZVI) ο οποίος είναι ένα αναγωγικό μέσο που υπό την παρουσία οξειδωτικών παραγόντων λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων για να μετατραπεί σε Fe^{2+} και Fe^{3+} .

Η πρώτη μελέτη που περιλαμβάνει τη χρήση μετάλλου με μηδενικό σθένος για την διάσπαση οργανικών ενώσεων ήταν το 1972. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ο σίδηρος χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την αποδόμηση, μέσω αναγωγής, χλωριωμένων φυτοφαρμάκων (Sweeney και Fischer 1972). Το 1981, χρησιμοποιήθηκε σκόνη σιδήρου για την αποδόμηση διαφόρων υδρογονανθράκων, όπως το τριχλωροαιθυλένιο (TCE) (Sweeney 1981a, 1981b). Συμπληρωματικές εισηγήσεις για τη χρήση σιδήρου μηδενικού σθένους για την υποβάθμιση του τριχλωροαιθυλενίου και του τριχλωροαιθανίου έγιναν στα τέλη της δεκαετίας του '80 (Senzaki 1988). Παρατηρήθηκε ότι η ταχύτητα διάσπασης του TCE αυξήθηκε όταν αυξάνεται η αναλογία της μάζας του σιδήρου στη ροή του εισρέοντος διαλύματος.

Ωστόσο, λίγες έρευνες επικεντρώθηκαν στην εφαρμογή του μεταλλικού σιδήρου για την αποκατάσταση των ρυπασμένων υπόγειων υδάτων πεδίου μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1990 (Reynolds et al. 1990, Gillham et al. 1992). Ο μεταλλικός σίδηρος Fe^0 (ZVI) χρησιμοποιήθηκε για την αποκατάσταση ρυπασμένων χώρων με την πλήρωση του σε ενεργούς διαπερατούς φραγμούς (PRBs) για την αποκατάσταση ρυπασμένων υπόγειων υδάτων με TCE για πρώτη φορά σε Καναδική βάση Αεροπορίας, στο Οντάριο το 1991 (ITRC 2005, U.S. EPA 2009). Η δοκιμή πεδίου έδειξε ότι το ποσοστό της διάσπασης ήταν 95% (Gillham et al., 1992). Η τεχνολογία κατοχυρώθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από το Πανεπιστήμιο του Waterloo στον Καναδά το 1993 (Powell et al., 1998). Μέχρι το 2005 είχαν εγκατασταθεί παγκοσμίως περίπου 120 ενεργοί διαπερατοί φραγμοί με μεταλλικό σίδηρο με πάνω από 90 από αυτούς στις ΗΠΑ (ITRC 2005a).

Κατά τα τελευταία 15 χρόνια αντικείμενο πολυάριθμων μελετών αποτελεί η χρήση νανοσιδήρου (nano ZVI ή nZVI) αντί των ριζισμάτων ή της σκόνης σιδήρου για την αποκατάσταση ρυπασμένων υπόγειων υδάτων. Η χρήση του nZVI θεωρείται πιο αποτελεσματική και η αντίστοιχη μέθοδος αποκατάστασης πιο οικονομική, καθώς πραγματοποιείται απευθείας έγχυση του αιωρήματος νανοσιδήρου στον ρυπασμένο υδροφορέα, αποφεύγοντας το κόστος εγκατάστασης και παρακολούθησης ενός ενεργού διαπερατού φραγμού. Συνολικά, η τεχνική της επί τόπου έγχυσης nZVI στην πηγή της ρύπανσης θεωρείται ότι είναι οικονομικότερη και από τις μεθόδους άντλησης και επεξεργασίας (U.S. EPA 2009).

Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι, υπό ορισμένες προϋποθέσεις, ο νανοσίδηρος μπορεί έμμεσα να δράσει και ως οξειδωτικό μέσο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η οξείδωση του αρσενικού από As(III) σε As(V) (Leurip και Hug, 2005). Ο μηχανισμός για τη διαδικασία της οξείδωσης δεν έχει κατανοηθεί πλήρως, αλλά μπορεί να αποδοθεί στην παραγωγή οξειδωτικών προϊόντων από την διάβρωση του νανοσιδήρου (Manning et al., 1998, 2002, Ramos et al., 2009). Υπάρχουν πολλές μελέτες για την χρήση του nZVI με παρουσία O_2 ως οξειδωτικό μέσο για την απορρύπανση ενός μεγάλου εύρους οργανικών ενώσεων, όπως φυτοφάρμακα και ζιζανιοκτόνα, που βρίσκονται συνήθως υπόγεια νερά λόγω των γεωργικών απορροών (Joo et al., 2004, Feitz et al., 2005).

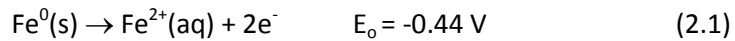
Άλλα μέταλλα, όπως Cu^0 , Ni^0 και Zn^0 έχουν επίσης εξετασθεί σε εργαστηριακό επίπεδο ως έχουν ή σε μίγματα με τον σίδηρο για την αποκατάσταση χλωριομένων διαλυτών και στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Ωστόσο δεν έχουν εφαρμοσθεί σε δοκιμές πεδίου (Cheng et al., 2010, Rivero-Huguet et al., 2009, Sarathy et al., 2010, Zhang et al., 2007).

2.3 Ιδιότητες νανοσωματιδίων 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.

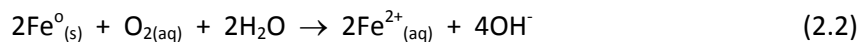
2.3.1 Αναγωγική ικανότητα του στοιχειακού σιδήρου

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



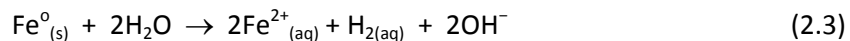
Όταν ο μεταλλικός σίδηρος βρίσκεται σε υδατικό περιβάλλον υφίσταται τις τυπικές αντιδράσεις διάβρωσης όπου ο δέκτης ηλεκτρονίων μπορεί να είναι (α) το διαλυμένο O_2 σε αερόβιες συνθήκες, (β) το νερό σε αναερόβιες συνθήκες ή (γ) τα κατιόντα υδρογόνου σε πολύ όξινα pH (Noubacter et al., 2010, Gheju et al., 2011):

(α) Οξειδωση Fe^0 σε αερόβιες υδατικές συνθήκες:

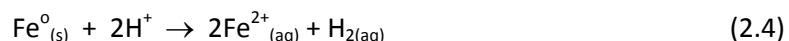


Η αντίδραση (2.2) ευνοείται θερμοδυναμικά.

(β) Οξειδωση Fe^0 σε αναερόβιες υδατικές συνθήκες:



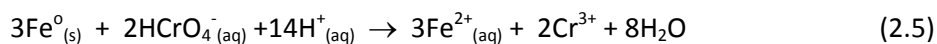
(γ) Οξειδωση Fe^0 σε πολύ όξινα pH:



Από τις αντιδράσεις 2.2 και 2.3 φαίνεται ότι παράγονται υδροξύλια, ενώ στην αντίδραση 2.4 καταναλώνονται υδρογονοκατιόντα. Σε όλες τις περιπτώσεις δηλαδή, το pH αυξάνεται. Η αύξηση του pH, πάνω από μια κρίσιμη τιμή διαφορετική για κάθε μέταλλο, βοηθά στην καταβύθιση διαφόρων ενώσεων, όπως υδροξείδια των μετάλλων και ανθρακικών ενώσεων. Συνεπώς, μέσω της αναγωγικής του ικανότητας, ο στοιχειακός σίδηρος μπορεί να βοηθήσει στην απομάκρυνση κάποιων ρύπων μέσω καταβύθισης. 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.

Το 1992 οι Blowes και Ptacek απέδειξαν ότι με το 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). Η αναγωγή του $\text{Cr}(\text{VI})$ από το στοιχειακό σίδηρο Fe^0 μπορεί να πραγματοποιηθεί δια μέσων των ακόλουθων οδών (Noubacter, 2010, Gheju, 2011):

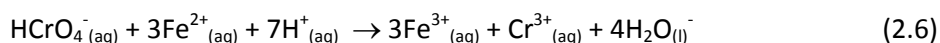
(i) Μέσω μιας τυπικής *ετερογενούς αντίδρασης*, όπου λαμβάνει χώρα άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων από τον μεταλλικό σίδηρο προς το $\text{Cr}(\text{VI})$.



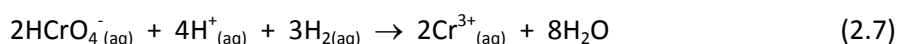
Στην περίπτωση αυτή υπεισέρχονται τα ακόλουθα βήματα: (1) μεταφορά του εξασθενούς χρωμίου στην επιφάνεια του σιδήρου, με διάχυση δια μέσου του πορώδους οξειδωμένου επιφανειακού στρώματος, (2) προσρόφηση στη επιφάνεια του μεταλλικού σιδήρου, (3) αναγωγή, (4α) καταβύθιση στην επιφάνεια του σιδήρου στη 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 οξείδωσης (διάβρωσης) του μεταλλικού σιδήρου, δηλαδή του δισθενούς σιδήρου, Fe^{2+} , του διαλυμένου μοριακού υδρογόνου, $\text{H}_2(\text{aq})$, ή και ελεύθερης ρίζας ατομικού υδρογόνου, H^\bullet .

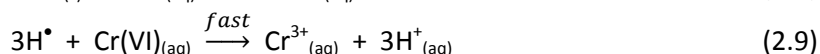
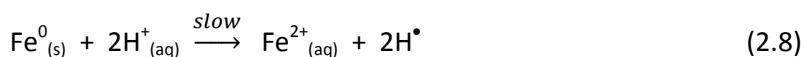
Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως η διάβρωση του Fe^0 σε *αερόβιες* συνθήκες, δηλαδή με δέκτη ηλεκτρονίων το O_2 , οδηγεί στην παραγωγή Fe^{2+} , ο οποίος μπορεί να ανάγει αποτελεσματικά τα χρωμικά ανιόντα σύμφωνα με την αντίδραση (2.15):



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 οξείδωσης-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 $\text{pH} < 2,5$ ο δέκτης είναι τα κατιόντα υδρογόνου, ευνοείται δηλαδή η έμμεση αναγωγή του Cr(VI) από το μοριακό υδρογόνο ή το ενεργό ατομικό υδρογόνο σύμφωνα με τις αντιδράσεις 2.16 έως 2.18. Για pH πάνω από 2,5 ο δέκτης είναι το εξασθενές χρώμιο ευνοείται δηλαδή η άμεση ετερογενής αντίδραση 2.15. 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. 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.

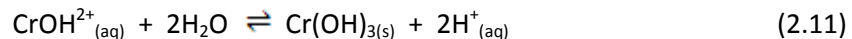
Μία από τις πρώτες εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει την κινητική της αντίδρασης του χρωμίου με το στοιχειακό σίδηρο είναι (Gould, 1981):

$$\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = -k[Cr(VI)]^{0.5}[H^+]^{0.5}(Area) \quad (2.10)$$

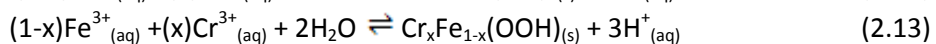
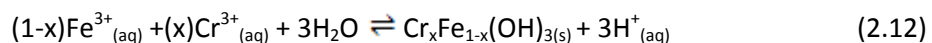
Ο συγκεκριμένος ερευνητής, θέτει την κινητική της αντίδρασης αναγωγής σαν μισού βαθμού για το εξασθενές χρώμιο και τα κατιόντα υδρογόνου και πρώτου βαθμού σε σχέση με την επιφάνεια του σιδήρου.

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

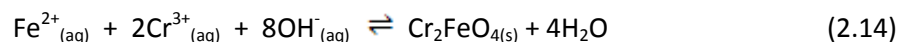
Όπως έχει ήδη αναφερθεί όταν το χρώμιο αναχθεί στην τρίτη οξειδωτική βαθμίδα και το pH είναι μεγαλύτερο από 5.5 καταβυθίζεται σαν απλό υδροξείδιο του Cr(OH)₃(s) (αντίδραση 2.20 και Σχήμα 1.5).



Παρουσία Fe(III) συγκαταβυθίζεται με τον τρισθενή σίδηρο σύμφωνα με τις αντιδράσεις 2.21 και 2.22 και η απομάκρυνσή του από την υδατική φάση αρχίζει σε χαμηλότερα pH, π.χ. pH=4, ανάλογα και με τη διαθέσιμη περίσσεια του Fe(III):



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

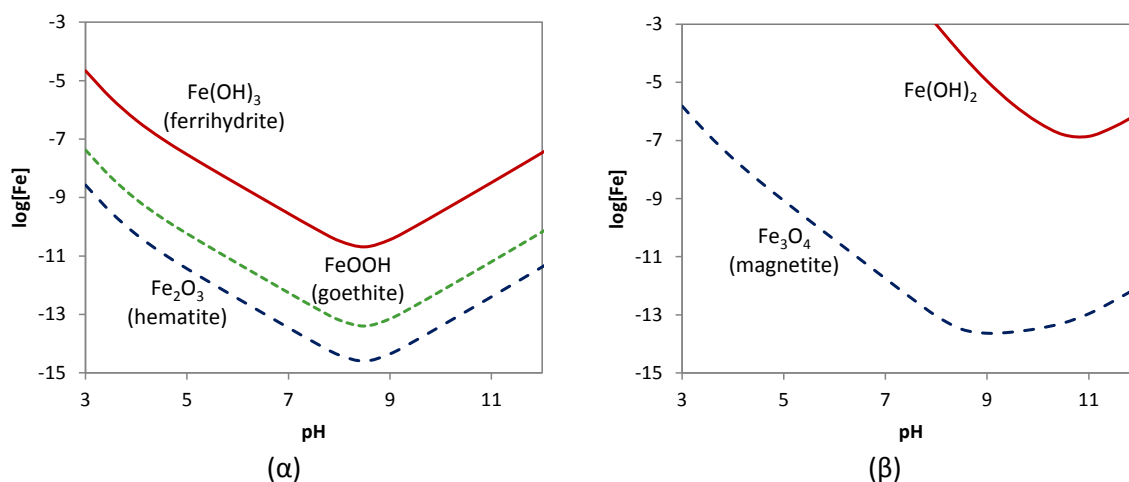


Στους μηχανισμούς απομάκρυνσης από την υδατική φάση σημαντικό ρόλο παίζει και η ρόφηση. Δηλαδή, υπάρχουν περιπτώσεις που ακόμη και εξασθενές χρώμιο (που δεν έχει αναχθεί) μπορεί να ροφηθεί στα οξειδωμένα προϊόντα της επιφάνειας του νανοσωματιδίου.

2.3.2 Ικανότητα ρόφησης-συγκρατήσεως ρύπων

Αν και από πολλούς ερευνητές θεωρείται μικρότερης σημασίας, υπάρχουν αρκετές ενδείξεις ότι ένας βασικός μηχανισμός απορρύπανσης των νερών με στοιχειακό σίδηρο είναι η συγκρατήση 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 2.3, 2.4 και 2.5 το αρχικό προϊόν της οξείδωσης (διάβρωσης) του μεταλλικού σιδήρου είναι ιόντα δισθενούς σιδήρου. Παρουσία O_2 ο δισθενής σίδηρος οξειδώνεται σε τρισθενή, ο οποίος στη συνέχεια καταβυθίζεται στη μορφή δυσδιάλυτων οξειδίων και υδροξειδίων. Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζεται η διαλυτότητα χαρακτηριστικών οξειδίων-υδροξειδίων του Fe(III) συναρτήσει του pH.



Σχήμα 2.1. (α) Διαλυτότητα καθαρών υδροξειδίων και οξειδίων τρισθενούς σιδήρου. (β) Διαλυτότητα καθαρού υδροξειδίου δισθενούς σιδήρου και μεικτού υδροξειδίου Fe(II) και Fe(III) (Fe₃O₄: μαγνητίτη). Υπολογισμοί με χρήση λογισμικού Visual Minteq, V.3.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2(α) η καταβύθιση λαμβάνει χώρα από τα όξινα pH (pH<3), ενώ οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις Fe στο διάλυμα παρατηρούνται σε pH~8.5 και αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις $10^{-14.6}$, $10^{-13.4}$ και $10^{-10.7}$ mole/L για καταβύθιση αιματίτη, γκαιτίτη και φερριδρύτη αντίστοιχα. Στο Σχήμα 2.2(β) δίνεται η διαλυτότητα του υδροξειδίου του δισθενούς σιδήρου Fe(OH)₂ καθώς και η διαλυτότητα του μαγνητίτη, Fe₃O₄, που αποτελεί ένα μεικτό οξείδιο Fe(III) και Fe(II). Όπως φαίνεται στο σχήμα το καθαρό Fe(OH)₂ έχει υψηλή διαλυτότητα σε σύγκριση με τα οξείδια και υδροξείδια του Fe(III). Παρουσία όμως Fe(III) καταβυθίζεται το μεικτό οξείδιο μαγνητίτης, Fe^{II}Fe^{III}₂O₄, το οποίο έχει πολύ χαμηλή διαλυτότητα, αντίστοιχη του γκαιτίτη, FeOOH. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο πολύ συχνά στα προϊόντα διάβρωσης του μεταλλικού σιδήρου ανιχνεύεται πολύ συχνά μαγνητίτη, μαζί με τα οξείδια και υδροξείδια του Fe(III).

Κατά την καταβύθισή τους ο Fe(III) και ο Fe(II) συμπαρασύρουν ρύπους που βρίσκονται είτε στη μορφή δισθενών και τρισθενών κατιόντων, όπως π.χ. Ni, Cr(III), κλπ., είτε στη μορφή ανιόντων, π.χ. AsO₄³⁻, με το μηχανισμό της συγκρατήσεως. 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.

Τα στερεά προϊόντα καταβύθισης πολλές φορές σχηματίζονται πάνω στην επιφάνεια των μεταλλικών σωματιδίων, δημιουργώντας ένα οξειδωμένο στρώμα. Το οξειδωμένο αυτό στρώμα δυσχεραίνει την άμεση επαφή του ρύπου με τον μεταλλικό σίδηρο, 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.

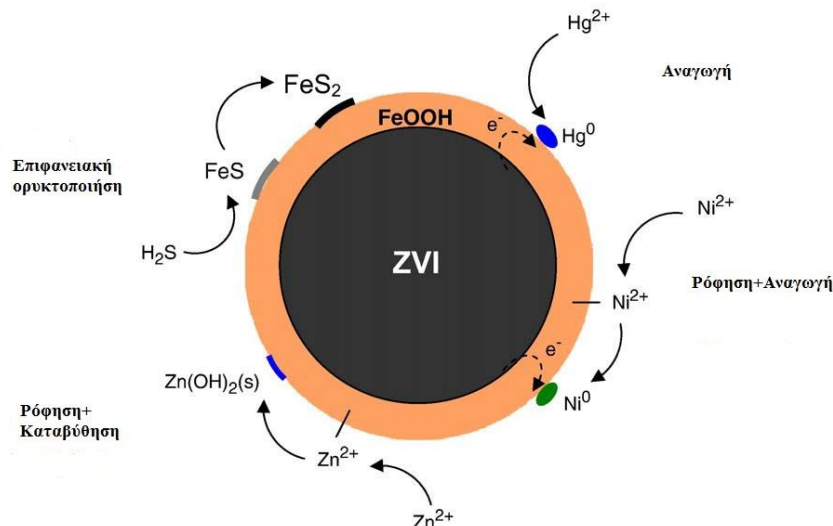
2.4 Δομή νανοσιδήρου

Τα νανοσωματίδια του σιδήρου κατά κανόνα παρουσιάζουν την τυπική δομή πυρήνα-κελύφους ως αποτέλεσμα της επιφανειακής οξείδωσης τους εξαιτίας του μικρού μεγέθους και της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους. Ο πυρήνας αποτελείται από τον μηδενικού σθένους μεταλλικό σίδηρο ενώ το κέλυφος του καλύπτεται από μικτού σθένους οξειδία [Fe(II) και Fe(III)] κοντά στην διεπιφάνεια του πυρήνα ενώ κυρίως οξειδία Fe(III) στην διεπιφάνεια κελύφους/νερού (Signorini et al., 2003; Wang et al., 2009). Η παρουσία των νανο-συστατικών στη δομή πυρήνα-κελύφους επιφέρει συνδυαστικές ιδιότητες για την απομάκρυνση των ρύπων. Ο μεταλλικός σίδηρος δρα ως η πηγή ηλεκτρονίων και έχει αναγωγικό χαρακτήρα, ενώ τα οξειδία του κελύφους διευκολύνουν την προσρόφηση των ρύπων μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων καθώς και τη συμπλοκοποίηση διαφόρων μετάλλων στην επιφάνεια τους. Ταυτόχρονα επιτρέπεται η διέλευση ηλεκτρονίων από τον μεταλλικό πυρήνα καθώς η λεπτή και παραμορφωμένη στρώση οξειδίου επιτρέπει τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το μέταλλο (α) απευθείας μέσω των ατελειών, όπως κοιλώματα ή οπές, (β) εμμέσως μέσω της ζώνης αγωγιμότητας (oxide conduction band) (γ) με την απορρόφηση από τον δομικό ή προσροφημένο Fe^{2+} , διατηρώντας έτσι την ικανότητα των σωματιδίων για τη αναγωγή των ρύπων (Li et al., 2006). Οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε μεγάλο εύρος δειγμάτων nZVI που είχαν παραχθεί σε εργαστηριακή και βιομηχανική κλίμακα (Liu et al., 2005b), έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια αποτελούνται από έναν πυρήνα μεταλλικού σιδήρου και κέλυφος από οξειδία και υδροξειδία (μαγνητίτη (Fe_3O_4), γκαϊτίτη (α -FeOOH) και βουσιτίτη (FeO). Η παρουσία του στρώματος οξειδίων δεν εμποδίζει εντελώς την δραστηριότητα του στοιχειακού σιδήρου καθώς όπως αναφέρθηκε επιτρέπεται η μεταφορά ηλεκτρονίων από τον πυρήνα στην επιφάνεια του σωματιδίου, όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις με ρύπους που είναι προσροφημένοι ή στο διάλυμα (O'Carroll et al., 2013).

Πολλοί ερευνητές για να αποτρέψουν την οξείδωση του νανοσιδήρου εφαρμόζουν ως κέλυφος ένα παθητικοποιημένο στρώμα το οποίο αποτελείται από ένα οξείδιο ή ένα σταθερό ευγενές μέταλλο. Ο υψηλός ρυθμός αντίδρασης των νανοσωματιδίων του σιδήρου με τους ρύπους οφείλεται στην μεγάλη ειδική επιφάνεια τους, η οποία προσφέρει περισσότερες και πυκνότερες ενεργές θέσεις αντίδρασης.

Οι επιφανειακές ιδιότητες του νανοσιδήρου καθορίζουν την κινητική, τους μηχανισμούς αντίδρασης, την μεταφορά και την διασπορά του. Η μέση ειδική επιφάνεια nZVI που έχει παρασκευασθεί με την μέθοδο του βορουδριδίου του νατρίου, όπως προσδιορίστηκε με τη μέθοδο BET είναι $30\text{-}35\text{m}^2/\text{g}$ (Li X.Q. et al., 2006). Ανάλογα με την μέθοδο σύνθεσης παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες. Ακόμη και τα σωματίδια με την ίδια χημική σύνθεση

παρουσιάζουν διαφορετική δραστικότητα, κινητικότητα και χρόνο ζωής, ανάλογα με την διαδικασία σύνθεσης των νανοσωματιδίων (US EPA 2008c). Ωστόσο τα νανοσωματίδια είναι ενεργά σωματίδια και οι επιφανειακές ιδιότητες μεταβάλλονται με το πέρασμα του χρόνου, με την χημεία του διαλύματος και με τις συνθήκες περιβάλλοντος. Ο όρος 'γήρανση' περιγράφει τις αλλαγές των νανοσωματιδίων του σιδήρου (Li X.Q. et al., 2006).



Σχήμα 2.2. Δομικό μοντέλο πυρήνα κελύφους του nZVI και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα.

2.5 Συσσωμάτωση νανοσιδήρου

Τα σωματίδια νανοσιδήρου έχουν την τάση να συσσωματώνονται και να σχηματίζουν συμπλέγματα σωματιδίων με αποτέλεσμα να μειώνεται η ειδική επιφάνεια, η κινητικότητα και η δραστικότητα τους. Συνεπώς περιορίζεται η ακτίνα επιρροής τους (He et al. 2007). Οι παράμετροι που επηρεάζουν το βαθμό συσσωμάτωσης των σωματιδίων nZVI είναι η συγκέντρωση των σωματιδίων nZVI, ο μαγνητισμός των σωματιδίων, η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων και το ζ δυναμικό (Phenrat et al 2007, Phenrat et al 2009b).

Η εφαρμογή των σωματιδίων nZVI σε πολύ υψηλή συγκέντρωση μπορεί να αυξήσει τις πιθανότητες συσσωμάτωσης των σωματιδίων (Saleh et al. 2007). Πρόσφατες έρευνες δείχνουν ότι τα σωματίδια παρουσιάζουν καλύτερη κινητική σε χαμηλές συγκεντρώσεις (π.χ. 30 mg/L), ανεξάρτητα από την κατανομή μεγέθους και τις μαγνητικές δυνάμεις (Phenrat et al. 2009b). Τα μεγαλύτερα σωματίδια με υψηλότερη συγκέντρωση ZVI έλκονται περισσότερο μαγνητικά μεταξύ τους αλλά και με τους κόκκους εδάφους, το οποίο μπορεί να αυξήσει την εναπόθεση του νανοσιδήρου. Τα μικρότερα σωματίδια με χαμηλή συγκέντρωση nZVI παρουσιάζουν μεγαλύτερη ακτίνα επιρροής επειδή είναι λιγότερο πιθανό να συσσωματωθούν (Phenrat et al. 2009b). Ωστόσο, απαιτείται ικανή συγκέντρωση του nZVI για την απορρόπηση των υπόγειων υδάτων συνεπώς απαιτείται μια ισορροπία μεταξύ όλων των μεταβλητών ώστε να μεγιστοποιηθεί η αποτελεσματικότητα αυτής της τεχνολογίας.

Μία άλλη παράμετρος που μπορεί να προκαλέσει συσσωμάτωση είναι το ζ-δυναμικό των σωματιδίων. Κάθε μέθοδος σύνθεσης nZVI δημιουργεί σωματίδια με διαφορετικό ζ-δυναμικό. Το ζ-δυναμικό ενός σωματιδίου καθορίζει το φορτίο στη διεπιφάνεια των σωματιδίων, και επομένως το αν θα ελκύει ή όχι άλλα σωματίδια, και ως εκ τούτου, πόσο πιθανό είναι να συσσωματώνονται. Το ζ-δυναμικό αναφέρεται στο ηλεκτρικό δυναμικό ή ηλεκτροκινητικό

δυναμικό, που υπάρχει στις διεπιφάνειες όλων των στερεών και των υγρών. Στην περίπτωση αυτή, το ζ-δυναμικό είναι η δυναμική ηλεκτρική διαφορά μεταξύ του nZVI (το μέσο διασποράς), και το σταθερό στρώμα ύδατος ή άλλο υγρό που συνδέονται με τα διεσπαρμένα σωματίδια (National Silicates 2010). Καθώς το ζ-δυναμικό προσεγγίζει το μηδέν, τα σωματίδια τείνουν να συσσωματώνονται, καθιστώντας τα λιγότερο κινητικά και μειώνοντας την δραστικότητα τους. Σωματίδια με τιμές ζ-δυναμικού μεγαλύτερες από +30 mV (millivolts) και λιγότερο από -30 mV θεωρούνται σταθερά, με τη μέγιστη αστάθεια στην μηδενική τιμή του ζ-δυναμικού (Zhang and Elliott 2006). Η επιφανειακή προσθήκη στα νανοσωματίδια φορτισμένων πολυμερών (πολυηλεκτρολύτες), ή επιφανειοδραστικών ουσιών αλλάζει το ζ-δυναμικό με την αύξηση του επιφανειακού φορτίου και την άπωση μεταξύ των σωματιδίων με αποτέλεσμα την μείωση της συσσωμάτωσης (Saleh et al. 2008). Το pH ενός διαλύματος επηρεάζει επίσης το ζ-δυναμικό. Δεδομένου ότι το pH ενός διαλύματος αυξάνει, τα σωματίδια τείνουν να αποκτήσουν αρνητικό φορτίο, το οποίο οδηγεί σε μια αρνητική τιμή ζ-δυναμικού (Zhang και Elliott 2006). Αυτό συνεπάγεται ότι το pH των υπογείων υδάτων σε μία περιοχή αποκατάστασης θα επηρεάσει άμεσα την κινητικότητα των σωματιδίων.

Η ιοντική ισχύς των υπογείων υδάτων έχει επίσης επίδραση στο ζ-δυναμικό, και ως εκ τούτου, στη κινητικότητα των nZVI σε ένα σύστημα. Έρευνες που χρησιμοποιούν νερό με τιμές ιοντικής ισχύος που προσομοιάζουν τα υπόγεια νερά, έδειξαν ότι η ιοντική ισχύς του νερού επηρεάζει το ζ-δυναμικό και ως εκ τούτου μειώνει την κινητικότητα των σωματιδίων nZVI εντός των πορωδών μέσων (Saleh et al. 2008). Οι περισσότερες μελέτες σχετικά με τη μεταφορά και την κινητικότητα των σωματιδίων νανοσιδήρου χρησιμοποιούν είτε απιονισμένο νερό ή νερό με χαμηλή ιοντική ισχύ για να εξετασθεί η διασπορά, το οποίο δεν αντιπροσωπεύει όμως τις πραγματικές συνθήκες των υπογείων υδάτων (Saleh et al. 2008). Στα υπόγεια νερά η συγκέντρωση των μονοσθενών κατιόντων (π.χ. Na⁺, K⁺) είναι τυπικά 1-10 mM και η συγκέντρωση των δισθενών κατιόντων (π.χ., Ca²⁺, Mg²⁺) είναι τυπικά 0.1-2 mM.

2.6 Μέθοδοι σύνθεσης nZVI

Η μέθοδος σύνθεσης των νανοσωματιδίων προσδίδει διαφορετικές ιδιότητες σε αυτά. Τα νανοσωματίδια με την ίδια χημική σύνθεση έχουν διαφορετική δραστικότητα, κινητικότητα και χρόνο ζωής, λόγω της μεθόδου παρασκευής (US EPA 2008c). Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του μεταλλικού σιδήρου, τόσο πιο δραστικός είναι ο νανοσίδηρος. Όταν βρίσκεται μεγάλο ποσοστό ιόντων Fe²⁺ ή Fe³⁺ στον nZVI τότε αυτός θα έχει λιγότερη δραστικότητα λόγω της μειωμένης διαθεσιμότητας των ηλεκτρονίων (Macé et al., 2006).

Οι διάφορες τεχνικές σύνθεσης νανοσωματιδίων μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες: α) φυσικές ή από την κορυφή προς τα κάτω (top-down), β) χημικές ή από κάτω προς τα πάνω (bottom-up).

Στις πρώτες ανήκουν οι μέθοδοι όπου ένα μακροσκοπικό στερεό, λειτουργεί ως πρόδρομη ένωση, διασπάται σε πολλά μικρά τεμάχια. Σε γενικές γραμμές το μέσο μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζεται από τη χρονική διάρκεια, την πίεση και τη θερμοκρασία της διαδικασίας. Ωστόσο, τέτοιες μέθοδοι, ενώ δεν είναι κατάλληλες για παραγωγή σύνθετων ενώσεων, π.χ. διμεταλλικών νανοσωματιδίων καθορισμένης στοιχειομετρίας, υπερέχουν στην οικονομική παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων νανοσωματιδίων (Kerekes et al. 2002).

Στην δεύτερη κατηγορία, η παραγωγή νανοσωματιδίων περιλαμβάνει την χημική αντίδραση ενός διαλύματος σιδήρου με ένα αναγωγικό μέσο για την μετατροπή του διαλυμένου μετάλλου σε νανοσίδηρο (nZVI) με ή χωρίς την επίδραση θερμότητας. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των χημικών μεθόδων είναι η δυνατότητα παραγωγής νανοσωματιδίων με ομοιομορφία μεγέθους, σχήματος, και σε μερικές περιπτώσεις αρκετά ομοιόμορφης σύστασης, ακόμα και για διμεταλλικά νανοσωματίδια. Σε αντίθεση με τις φυσικές μεθόδους, οι χημικές μέθοδοι δε δημιουργούν προϋποθέσεις εμφάνισης δομικών ατελειών.

Γενικά, νανοσωματίδια μεταλλικού σιδήρου, που προκύπτουν από την αναγωγή με βοροϋδρίδιο του νατρίου είναι μικρότερα (λίγα νανόμετρα), πιο τακτικά, έχουν πιο εξομαλυμένο σχήμα και δομή άμορφου υλικού (Liu and Lowry, 2006), ενώ τα σωματίδια τα οποία προκύπτουν από την αναγωγή γκαϊτίτη ή αιματίτη (RNIP από Toda Kogyo Corp.) είναι μεγαλύτερα (μέχρι 100 nm), το σχήμα τους είναι ακανόνιστο και ο πυρήνας τους έχει κρυσταλλική δομή (Yan et al., 2013). Μεγαλύτερα νανοσωματίδια (50 nm έως 1 μm) παρουσιάζονται σε άλλα εμπορικά προϊόντα (NanoFer 25 και NanoFer 25S Nanopiron, CZ), με ειδική επιφάνεια 20-25 m²/g (Laumann et al., 2013).

2.6.1 Φυσικές μέθοδοι σύνθεσης

2.6.1.1 Συμπύκνωση αδρανούς αερίου

Η ευέλικτη διαδικασία παραγωγής νανοσωματιδίων μέσω συμπύκνωσης αδρανούς αερίου (Janzen και Roth, 2001) βασίζεται στη θέρμανση ενός στερεού μέχρι την εξάτμιση του σε αέριο. Στη συνέχεια ο ατμός αναμιγνύεται με ψυχρό αέρα για να μειωθεί η θερμοκρασία και να παραχθούν τα επιθυμητά νανοσωματίδια. Ο Gleiter (1989) ήταν ο πρώτος ο οποίος συνέθεσε νανοσωματίδια σιδήρου με αυτή την μέθοδο. Οι Sanchez-Lopez et al. (1997) παρασκεύασαν νανοσωματίδια σιδήρου με μέση διάμετρο 17nm χρησιμοποιώντας την μέθοδο συμπύκνωσης αδρανούς αερίου ενώ οι Nakayama et al. (1998) χρησιμοποίησαν την ίδια μέθοδο συνδυάζοντας και συνεξάτμιση, επί τόπου οξειδωση και τεχνικές συμπίεσης παρασκεύασαν νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου με μέγεθος από 8 έως 28 nm. Όταν το επιθυμητό στερεό υλικό είναι δύσκολο να εξατμισθεί επιλέγεται η μέθοδος σύνθεσης νανοσωματιδίων με παλμική εκτομή με λέιζερ. Στη μέθοδο αυτή η σταθερή πηγή εξατμίζεται υποβάλλοντάς την σε ένα παλμικό λέιζερ που παράγει ένα νέφος ατμών. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι η δυσκολία σύνθεσης μεγάλων ποσοτήτων νανοσωματιδίων (Baer et al., 2007).

2.6.1.2 Εκτεταμένη πλαστική παραμόρφωση

Μελέτες για την πλαστική παραμόρφωση των μετάλλων ξεκίνησαν από τον Bridgman το 1952 (Valiev et al., 2000). Η μέθοδος αυτή συνδυάζει τη ταυτόχρονη στρέψη και συμπίεση του μετάλλου με αποτέλεσμα να δημιουργούνται παραμορφώσεις διάτμησης σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις. Τέτοιες συνθήκες επεξεργασίας μετάλλων έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή εξαιρετικά λεπτών δομών κόκκου (Li et al., 2006).

2.6.1.3 Μηχανική άλεση σε σφαιρόμυλο (ball milling)

Η μηχανική άλεση σε σφαιρόμυλο μικροδομημένων σωματιδίων σιδήρου χρησιμοποιεί συμβατικές μηχανικές μεθόδους για την άλεση χονδρόκοκκων τεμαχιδίων σιδήρου σε σωματίδια με μέγεθος μικρο ή νανοκλίμακας. Η επαναλαμβανόμενη άλεση μπορεί να ελαττώσει το μέγεθος των σωματιδίων σε λίγα νανόμετρα, ωστόσο έχει ως συνέπεια την παραμόρφωση των

σωματιδίων αλλά και την συσσωμάτωσή τους. Η αυστραλιανή εταιρεία Advanced Powder Technology Pty.Ltd. διαθέτει στο εμπόριο νανοϋλικά τα οποία παράγονται με την παραπάνω μέθοδο. Το μέγεθος των σωματιδίων που επιτυγχάνεται με την μηχανική άλεση είναι 15-24nm (Del Bianco et al., 1998, Malow et al., 1998). Το μειονέκτημα, ωστόσο, είναι ότι το προϊόν τείνει να έχει μεγάλο εύρος στο μέγεθος και ακανόνιστο σχήμα (L. Kerekes et al., 2002).

2.6.1.4 Λουτρό υπερήχων

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί υπερήχους σε υψηλές συχνότητες (20kHz) και μια βιομηχανική καθαρή πλάκα μετάλλου (σιδήρου) ως πρόδρομο υλικό. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η φόρτιση της επιφάνειας του σιδήρου με επαναλαμβανόμενα μηχανικά φορτία σε υψηλές ταχύτητες και σε τυχαίες κατευθύνσεις. Η επεξεργασία αυτή συνεπάγεται το σχηματισμό υπέρλεπτων κόκκων ανάλογα με την ένταση του φορτίου και το ρυθμό παραμόρφωσης (Tao et al., 1999).

2.6.2 Χημικές μέθοδοι σύνθεσης

2.6.2.1 Θερμική διάσπαση πεντακαρβονιλικού σιδήρου $Fe(CO)_5$ σε οργανικούς διαλύτες ή σε προστατευτική ατμόσφαιρα αερίου αργού.

Η ηχοχημική αποσύνθεση του πεντακαρβονυλίου του σιδήρου είναι μία πρόσφατη μέθοδος στην σύνθεση των νανοσωματιδίων σιδήρου με μέγεθος περίπου 5 nm (Karlsson et al. 2005, Suslick et al., 1996). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί υπερήχους, οι οποίοι περικλείουν υψηλή ενέργεια και επιταχύνουν την αντίδραση. Το φαινόμενο της ακουστικής σπηλαίωσης, δηλαδή της δημιουργίας, της ανάπτυξης και της κατάρρευσης φυσαλίδων μέσα σε ένα υγρό, παράγει έντονη τοπική θέρμανση και υψηλή πίεση (Cintas et al., 1999, Cravotto et al., 2006). Η ακουστική σπηλαίωση οδηγεί στην αποσύνθεση του πεντακαρβονυλίου του σιδήρου και στον σχηματισμό νανοσωματιδίων του σιδήρου. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η ευκολία χρήσης και η έλλειψη παραπροϊόντων της αντίδρασης. Το μόνο που απαιτείται για τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων είναι ο πεντακαρβονιλικός σίδηρος, η κατεργασία με υπερήχους, ένα κατάλληλο σύστημα επιφανειοδραστικού/διαλύτη και ένα μέσο για την απομάκρυνση του μοναδικού παραπροϊόντος, του μονοξειδίου του άνθρακα (Dale et al., 2005). Ωστόσο, ο έλεγχος του μεγέθους των νανοσωματιδίων κατά την παραγωγή τους θεωρείται δύσκολος (Hyeon et al., 2003) αν και μερικές έρευνες συσχετίζουν το μέγεθος με τη συγκέντρωση του καρβονυλίου του σιδήρου (Cao et al., 1995).

2.6.2.2 Ηλεκτροαπόθεση (electrodeposition) με παλμικό ρεύμα

Στη μέθοδο αυτή τα ιόντα ή σύμπλοκα ιόντα μετάλλων υδρολύονται από παραγόμενα ηλεκτρόνια και σχηματίζονται αποθέσεις οξειδίων ή υδροξειδίων στην κάθοδο. Οι αποθέσεις υδροξειδίων μπορούν να μετατραπούν στα αντίστοιχα οξείδια με θερμική επεξεργασία. Σύμφωνα με τον Natter, για να παρασκευασθούν νανοσωματίδια σιδήρου χρησιμοποιείται ως άνοδος Fe και ως κάθοδος Ti σε ηλεκτρολυτικό λουτρό κιτρικού οξέος στο οποίο τροφοδοτείται ρεύμα με μικρό πλάτος παλμού ώστε να ελεγχθεί το μέγεθος του κόκκου (Natter et al., 2000). Η θερμοκρασία του λουτρού είναι 29°C και τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια σιδήρου είχαν μέσο μέγεθος 19 nm και θερμική σταθερότητα μέχρι τους 276°C. Η συγκεκριμένη μέθοδος πρόκειται για μια φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία παρασκευής νανοϋλικών.

Η ηλεκτροχημική σύνθεση νανοσωματιδίων $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, περίπου 20 nm, έχει αναφερθεί επίσης από τους Zhang et al. (2007). Χρησιμοποίησαν ελάσματα ανοξείδωτου χάλυβα ως άνοδο και κάθοδο αντίστοιχα. Επίσης νανοσωματίδια μαγνημίτη έχουν παρασκευασθεί με ηλεκτροχημική μέθοδο, με την εμβάπτιση ενός ηλεκτροδίου σιδήρου σε υδατικό διάλυμα με διμεθυλοφορμαμίδη (DMF) και κατιονικά τασιενεργά, το μέγεθος των σωματιδίων είναι μεταξύ 3-8 nm (Pascal et al., 1999).

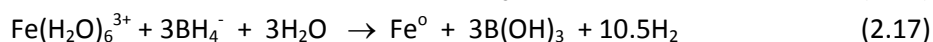
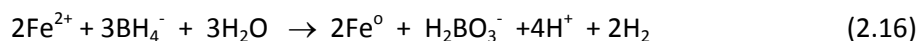
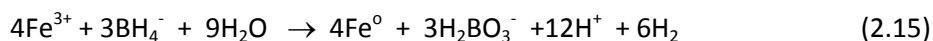
2.6.2.3 Αναγωγή υγρής φάσης - αναγωγή με βοροϋδρίδιο

Η σύνθεση νανοσωματιδίων σε υγρή φάση είναι μια διαδικασία η οποία περιλαμβάνει την προσθήκη ενός ισχυρού αναγωγικού μέσου σε ένα διάλυμα μεταλλικών ιόντων για την αναγωγή του σε μεταλλικά νανοσωματίδια. Η μέθοδος αυτή για την παραγωγή nZVI πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά στο Πανεπιστήμιο Lehigh για την διεξαγωγή πειραματικών δοκιμών και δοκιμών πεδίου με nZVI (Elliott et al., 2007) και αναφέρεται επίσης ως Τύπου I μέθοδος σύνθεσης nZVI. Ερευνητές του πανεπιστημίου Lehigh ανακάλυψαν τρεις διαφορετικές μεθόδους για την παραγωγή nZVI μέσω της αναγωγής από ένα υδατικό διάλυμα χρησιμοποιώντας βοροϋδρίδιο του νατρίου για τη χημική αναγωγή του δισθενούς (Fe^{2+}) ή τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) (Zhang και Elliott 2006). Επίσης ο nZVI μπορεί να παραχθεί από την αναγωγή των οξειδίων ή υδροξειδίων του σιδήρου (Macé et al., 2006).

Η μέθοδος αυτή έχει εξετασθεί εκτενώς και επιλέγεται από τις περισσότερες ερευνητικές ομάδες κυρίως λόγω της απλότητάς της, καθώς χρησιμοποιούνται μόνο δύο εμπορικά διαθέσιμα αντιδραστήρια. Συνήθως χρησιμοποιείται τρισθενής χλωριούχος σίδηρος ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ή θειικό άλας σιδήρου ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) και το βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH_4), το τελευταίο ως αναγωγικό μέσο. Ωστόσο υπάρχουν προβληματισμοί για την ασφάλεια της μεθόδου επειδή το βοροϋδρίδιο του νατρίου εκρήγνυται κατά την διάρκεια της αναγωγής απελευθερώνοντας υδρογόνο (Li et al., 2006).

Η χρήση του θειικού άλατος αναπτύχθηκε λόγω ορισμένων προβλημάτων που συνδέονται με τη σύνθεση νανοσωματιδίων από χλωριούχα διαλύματα σιδήρου. Τα προβλήματα αυτά είναι ο επικίνδυνος χειρισμός του όξινου και υγροσκοπικού άλατος του τρισθενούς χλωριούχου σιδήρου και η παρουσία χλωροϊόντων στη μήτρα του nZVI, που δυσχεραίνουν την χρήση του nZVI στην αποκατάσταση ρυπασμένων χώρων με υδρογονανθράκες (Elliott et al, 2007). Η μέθοδος σύνθεσης nZVI με σιδηρούχο θειικό άλας ήταν η δεύτερη μέθοδος η οποία αναπτύχθηκε στο Πανεπιστήμιο Lehigh και συχνά αναφέρεται ως Τύπος II.

Η συνολική αναγωγή του τρισθενούς/δισθενούς σιδήρου από τα ιόντα του υδροβορικού νατρίου λαμβάνει χώρα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις, αντίστοιχα:



Είναι χαρακτηριστικό ότι και με τις δύο μεθόδους έχουν παρασκευασθεί νανοσωματίδια σιδήρου με μέσο μέγεθος από 50 ± 15 nm και μέση ειδική επιφάνεια $30\text{-}40$ m²/g. Το τελικό μέγεθος ποικίλει από 3–20nm όταν προηγείται η καταβύθιση και ακολουθεί η ανάπτυξη και η κρυστάλλωση σε θερμό διάλυμα (μέθοδος Massart). Ωστόσο, οι πειραματικές συνθήκες που επηρεάζουν το μέγεθος, τη σύσταση, τις επιφανειακές ιδιότητες και τη χημική σταθερότητα των παραχθέντων νανοσωματιδίων του σιδήρου με τη μέθοδο του βοροϋδριδίου του νατρίου είναι το pH, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση των αντιδρώντων, ο ρυθμός ανάδευσης και τιτλοδότησης,

η ύπαρξη αδρανούς (μη οξειδωτικής) ατμόσφαιρας και η χρήση τασιενεργών ουσιών ή μέσω διασποράς κλπ.

2.6.2.4 Αναγωγή με εκχυλίσματα πολυφαινόλων

Η πιο καινοτόμος και φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία σύνθεσης αναπτύχθηκε το 2008 από επιστήμονες της εταιρείας VeruTEK και την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ. Η συγκεκριμένη μέθοδος περιλαμβάνει την παρασκευή νανοσωματιδίων του σιδήρου με την αναγωγή διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου με φυτικά εκχυλίσματα με υψηλή συγκέντρωση σε πολυφαινόλες. Τα φυτικά εκχυλίσματα προκύπτουν είτε με την θέρμανση των βοτάνων (καφέ, πράσινο τσάι, βάλσαμο λεμονιού) σε νερό σε θερμοκρασία περίπου 80°C για μερικά λεπτά ή τον ως έχει χυμό (ρόδι, κλπ.). Επίσης η μέθοδος αυτή ενδείκνυται για τη σύνθεση nZVI επί τόπου και εξαλείφεται η ανάγκη για αποθήκευση και μεταφορά του αιωρήματος νανοσιδήρου στο πεδίο. Τα εκχυλίσματα από διάφορα βότανα, τα οποία είναι πλούσια σε πολυφαινόλες, λειτουργούν τόσο ως αναγωγικά όσο και ως προστατευτικά μέσα για τα σωματίδια σιδήρου. Επίσης παρουσιάζουν υψηλή διαλυτότητα στο νερό, χαμηλή τοξικότητα και είναι βιοαποδομήσιμα. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα αυτής της περιβαλλοντικά φιλικής μεθόδου είναι η χαμηλή θερμοκρασία παρασκευής του βοτάνου και η μη παραγωγή επικίνδυνων αποβλήτων. Το προκύπτον αιώρημα δεν υπόκειται σε οξειδωτική διάβρωση κατά την αποθήκευση, τη μεταφορά ή τη μεταποίηση του σε σύγκριση με άλλες διαδικασίες παραγωγής και τα σωματίδια σιδήρου που παράγονται έχουν μέγεθος που κυμαίνεται από 5 έως 15 nm (Hoag et al, 2009).

2.6.2.5 Μέθοδος αναγωγής αέριας φάσης

Η αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου με υδρογόνο H₂ χρησιμοποιείται ευρέως για την παρασκευή nZVI σωματιδίων (Uegami et al., 2003). Τα νανοσωματίδια παράγονται ανάγοντας γκαϊτρίτη ή αιματίτη με H₂ σε υψηλές θερμοκρασίες (350°C -600°C). Σε αυτό το στάδιο σχηματίζονται μεγαλύτερα σωματίδια, στην κλίμακα μεγέθους 200-300 nm (Li et al., 2006b). Μετά ακολουθεί χώνευση σε οξύ, ψύξη και ξήρανση των σωματιδίων σιδήρου με αποτέλεσμα να σχηματισθεί ένα επιφανειακό στρώμα οξείδωσης ως κέλυφος (Azad, 2007, Uegami et al., 2004). Τα νανοσωματίδια έχουν μέσο μέγεθος 50-300nm και ειδική επιφάνεια 7-55m²/g.

2.6.2.6 Υδροθερμική σύνθεση

Η υδροθερμική σύνθεση των νανοσωματιδίων είναι μια άλλη τεχνική στην οποία η αντίδραση λαμβάνει χώρα μέσα σε αυτόκλειστα για την παραγωγή μεταλλικών οξειδίων με υδρόλυση μεταλλικών ιόντων (Baer et al., 2007). Οι Darab και Matson (1998) περιγράφουν μια τεχνική με την οποία επιτυγχάνεται η υδροθερμική σύνθεση νανοσωματιδίων (ζirkονίου, τιτανίου, και οξειδίων και οξυ-υδροξειδίων του σιδήρου) με μία συνεχή διαδικασία όπου τα άλατα και τα αντιδραστήρια διέρχονται μέσω ενός θερμαινόμενου σωλήνα και αποβάλλονται μέσω ενός ακροφυσίου στο τέλος της συσκευής (Darab και Matson, 1998).

2.6.2.7 Υγρός ψεκασμός φλόγας (LFS)

Ένα από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι σχεδόν κάθε στοιχείο το οποίο μπορεί να τροφοδοτηθεί σε υγρή μορφή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον σχηματισμό νανοσωματιδίων. Σύμφωνα με τους ερευνητές, παρασκευάστηκαν νανοσωματίδια Fe, Pd, Ag με την συγκεκριμένη μέθοδο με μέγεθος σωματιδίων των τριών μετάλλων μεταξύ 10-50 nm με τα νανοσωματίδια σιδήρου να έχουν μέγεθος 40nm (Makela et al., 2004).

Εκτός από τις μεθόδους σύνθεσης οι οποίες έχουν αναφερθεί, υπάρχουν ορισμένες εναλλακτικές μέθοδοι σύνθεσης nZVI όπως οι μέθοδοι επαγωγής πλάσματος και η μέθοδος μικροκυμάτων πλάσματος. Ωστόσο, αυτές δεν χρησιμοποιούνται εμπορικά λόγω του περιορισμού στην διαθεσιμότητα των προδρόμων ενώσεων και στην αντιοικονομική φύση της διαδικασίας (Kalyanaraman, 1998).

2.6.3 Εμπορικά νανοσωματίδια

Μεταξύ όλων αυτών των μεθόδων, η αναγωγή αέριας φάσης και η αναγωγή υγρής φάσης είναι οι πιο κοινές μέθοδοι για τη σύνθεση νανοσωματιδίων σιδήρου. Η εταιρεία Toda Kogyo Corporation, Onoda, στην Ιαπωνία παράγει, με την μέθοδο της αναγωγής με υδρογόνο του γκαϊτίτη, ένα κρυσταλλικό τύπο νανοσιδήρου με την ονομασία RNIP (RNIP, reactive nano iron particles). Τα νανοσωματίδια αυτά αποτελούνται από ένα πυρήνα στοιχειακού σιδήρου (α -Fe) και κέλυφος μαγνητίτη (Fe_3O_4). Τα σωματίδια έχουν μέσο μέγεθος 70nm και μέση ειδική επιφάνεια $29\text{m}^2/\text{g}$. Τα νανοσωματίδια επικαλύπτονται με πολυμηλείνικό ή πολυακρυλικό οξύ (Uegami et al., 2006).

Η εταιρεία **Nanoiron** στην Δημοκρατία της Τσεχίας, παράγει από το 2008 νανοσωματίδια σιδήρου από νανοφερριδρίτη (**NANOFER**). Τα νανοσωματίδια αυτά αποθηκεύονται σε αδρανή ατμόσφαιρα μέχρι να επικαλυφθούν επιφανειακά με διάφορες χημικές ουσίες. Έχουν μέσο μέγεθος 50 nm και μέση ειδική επιφάνεια $20\text{-}25\text{m}^2/\text{g}$ (<http://www.nanoiron.cz>).

2.7 Δραστηκότητα νανοσιδήρου σε διάφορες κατηγορίες ρύπων

2.7.1 Γενικά

Πολλές εργαστηριακές έρευνες έχουν εξετάσει σε μεγάλο βαθμό την δραστηκότητα των νανοσωματιδίων του σιδήρου με ένα μεγάλο εύρος ρύπων. Τα νανοσωματίδια σιδήρου αποδεικνύονται ως αποτελεσματικά αναγωγικά μέσα για μια ευρεία ποικιλία κοινών περιβαλλοντικών ρύπων συμπεριλαμβανομένων των χλωριωμένων οργανικών ενώσεων και των βαρέων μετάλλων (Lien et al., 2000, Lien & Zhang, 1999, Zhang et al, 1998) όπως δίδονται αναλυτικά στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1. Είδη ρύπων που μπορεί να απορρυπάνουν τα νανοσωματίδια νανοσιδήρου (Zhang, 2003)

Χλωριωμένα μεθάνια Τετραχλωράνθρακα (CCl_4) Χλωροφόρμιο (CHCl_3) Διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2) Χλωρομεθάνιο (CH_3Cl)	Ιόντα Βαρέων Μετάλλων Υδράργυρος (Hg^{2+}) Νικέλιο (Ni^{+2}) Αργυρός (Ag^+) Κάδμιο (Cd^{2+})	Τριαλογονομεθάνια Βρωμοφόρμιο (CHBr_3) Διβρωμοχλωρομεθάνιο (CHBr_2Cl) Διχλωροβρωμομεθάνιο (CHBrCl_2)
Χλωριωμένα βενζόλια Εξαχλωροβενζόλιο (C_6Cl_6) Πενταχλωροβενζόλιο (C_6HCl_5) Τετραχλωροβενζόλιο ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$) Τριχλωροβενζόλιο ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$) Διχλωροβενζόλιο ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$) Χλωροβενζόλιο ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)	Χλωριωμένα αιθέρια Τετραχλωροαιθέριο (C_2Cl_4) Τριχλωροαιθέριο (C_2HCl_3) cis-διχλωροαιθέριο ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) trans-διχλωροαιθέριο ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) 1,1-διχλωροαιθέριο ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) Χλωριούχου βινυλίου ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$)	Οργανικές χρωστικές Orange II ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$) Chrysoidine ($\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ClN}_4$) Tropaeolin O ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}$) Acid Orange διχρωμικό ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-7}$) Acid Red
Ανόργανα ανιόντα Διχρωμικό ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-7}$) Αρσενικό (AsO_3^{-4})	Άλλες οργανικές ενώσεις N-νιτροδοδιμεθυλαμίνη (NDMA ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$))	Πολυχλωριωμένοι υδρογονάνθρακες φυτοφάρμακα PCBs

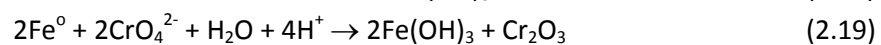
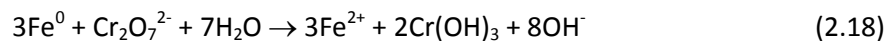
Υπερχλωρικό (ClO ₄ ⁻) Νιτρικά (NO ₃ ⁻) Παρασιτοκτόνα DDT (C ₁₄ H ₉ Cl ₅) Lindane (C ₆ H ₆ Cl ₆)	TNT (C ₇ H ₅ N ₃ O ₆)	Διοξίνες Πενταχλωροφαινόλη (C ₆ HCl ₅ O)
--	--	---

Οι μηχανισμοί αποκατάστασης βαρέων μετάλλων με nZVI εξαρτώνται από το πρότυπο οξειδοαναγωγικό δυναμικό (E^ο) των μετάλλων. Το E^ο του nZVI είναι -0.44V. Προσρόφηση των βαρέων μετάλλων στο κέλυφος του nZVI επιτυγχάνεται όταν τα μέταλλα, όπως Cd και Zn, έχουν E^ο αρνητικότερο ή παρόμοιο με το E^ο του Fe^ο. Ενώ με αναγωγή και καταβύθιση απομακρύνονται μέταλλα με E^ο με μεγαλύτερο από το E^ο του Fe^ο (π.χ. Cr, As, Cu, U, και Se). Μέταλλα με ελαφρώς πιο θετικό E^ο από το E^ο του Fe^ο, (π.χ., Pb και Ni) μπορούν να απομακρυνθούν λόγω αναγωγής και προσρόφησης (Li et al., 2007). Οι μηχανισμοί που θα κυριαρχήσουν εξαρτώνται από τις γεωχημικές συνθήκες, όπως pH, Eh, καθώς και την αρχική συγκέντρωση και οξειδωτική κατάσταση των μετάλλων. Μερικά μέταλλα αντιδρούν με τα nZVI σωματίδια με περισσότερους από ένα μηχανισμούς. Στις κύριες αλληλεπιδράσεις μεταξύ βαρέων μετάλλων και nZVI συμπεριλαμβάνονται (Ό Carroll et al. 2013):

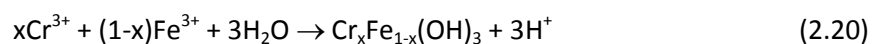
1. Αναγωγή: Cr, As, Cu, U, Pb, Ni, Se, Co, Pd, Pt, Hg, Ag.
2. Προσρόφηση:– Cr, As, U, Pb, Ni, Se, Co, Cd, Zn, Ba.
3. Οξείδωση/επανοξείδωση: As, U, Se, Pb.
4. Συγκαταβύθιση: Cr, As, Ni, Se.
5. Καταβύθιση: Cu, Pb, Cd, Co, Zn

2.7.2 Εξασθενές χρώμιο

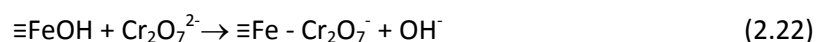
Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI) μπορεί να αναχθεί σε Cr(III) και να σχηματιστούν μικτά υδροξείδια, Cr³⁺-Fe³⁺ ή να προσροφηθεί στα υδροξείδια του σιδήρου του κελύφους. Η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) μπορεί να περιγραφεί με διάφορες εξισώσεις ανάλογα με τα ιόντα χρωμίου που επικρατούν στις συγκεκριμένες συνθήκες και τα προϊόντα που καταβυθίζονται. Ενδεικτικά δίδονται οι ακόλουθες εξισώσεις αναγωγής:



Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενες παραγράφους, ανάλογα με το pH και την συγκέντρωση του διαλύματος σε τρισθενές χρώμιο και σίδηρο, μπορεί να σχηματισθεί μικτά υδροξείδια σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Επιπλέον Cr(VI) μπορεί να προσροφηθεί στην επιφάνεια των υδροξειδίων του σιδήρου:



Ο σχηματισμός των μικτών υδροξειδίων σιδήρου-χρωμίου στα οξειδωμένα επιφανειακά στρώματα του nZVI μπορεί να περιορίσει το ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων από τον πυρήνα του Fe^ο.

2.7.3 Νιτρορύπανση

Το άζωτο είναι ένα από τα βασικά στοιχεία των ζωντανών οργανισμών, που αποτελεί μαζί με τον άνθρακα, το υδρογόνο και το οξυγόνο σχεδόν το 96% του συνολικού βάρους τους. Ωστόσο, η υπερβολική απελευθέρωση του αζώτου στο περιβάλλον μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα όπως ο ευτροφισμός.

Σύμφωνα με την Υπηρεσία προστασίας περιβάλλοντος, EPA (EPA, 1999), τα νιτρικά ιόντα κατατάσσονται στην 18η θέση μεταξύ των 100 κύριων ρύπων, ενώ η ρύπανση των πόσιμων υδάτων από νιτρικά ιόντα είναι το 4^ο κατά σειρά σπουδαιότητας πρόβλημα ρύπανσης, δεδομένου ότι στο προσεχές μέλλον θα υπάρξει παγκοσμίως πρόβλημα επάρκειας πόσιμου νερού.

Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων και του πόσιμου νερού με νιτρικά ιόντα αποτελεί σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα καθώς τα νιτρικά ιόντα είναι διαλυτά, και αρνητικά φορτισμένα, με μικρό βαθμό προσρόφησης στα στους κόκκους του εδάφους, με συνέπεια να μεταφέρονται εύκολα από την ακόρεστη ζώνη προς τα υπόγεια ύδατα.

Πολλές μελέτες έχουν δείξει μια υψηλή συσχέτιση μεταξύ της γεωργίας και της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια υδροφόρα στρώματα (Hiscock et al., 1991, Hatfield et al., 2001). Η εκτεταμένη χρήση των αζωτούχων λιπασμάτων θεωρείται ως η κύρια πηγή ρύπανσης των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια νερά. Σηπτικά συστήματα φαίνονται επίσης να συμβάλλουν στη νιτρορύπανση των υπογείων υδάτων. Άλλες πηγές νιτρικών αλάτων είναι τα στραγγίσματα από τις χωματερές, την απορροή ομβρίων και βιομηχανικές απορρίψεις αποβλήτων (Hiscock et al., 1991).

Η υψηλή συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στο πόσιμο νερό μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα υγείας, όπως η μεθαιμοσφαιριναιμία, επίσης γνωστή ως σύνδρομο blue baby σε βρέφη, και καρκίνο όταν τα νιτρικά ιόντα αναχθούν σε νιτρώδη ιόντα (Joekar-Niasar et al., 2009). Έτσι, η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στο πόσιμο νερό έχει οριστεί σε 10 mg/L, που ισοδυναμεί με 44 mg νιτρικών/L στις Ηνωμένες Πολιτείες (EPA, 1999), και 50 mg/L για τους ενήλικες και 15 mg/L για βρέφη στις χώρες της Ευρωπαϊκή Ένωση (EEC 1998).

Διάφορες μέθοδοι αποκατάστασης έχουν προταθεί για την αντιμετώπιση των νιτρικών ιόντων όπως η προσρόφηση, η χημική αναγωγή, η βιολογική απονιτροποίηση και η ιοντοανταλλαγή. Ωστόσο, οι μέθοδοι αυτές είναι είτε πολύ ακριβές ή απαιτούν μια δεύτερη φάση επεξεργασίας. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι η βιολογική απονιτροποίηση, η οποία βασίζεται στην δραστηριότητα των μικροοργανισμών που μετατρέπουν τα νιτρικά ιόντα σε αέριο άζωτο (Mateju et al., 1992, Bae et al., 2004). Αν και αυτή η μέθοδος η οποία εφαρμόζεται ευρέως, έχει πολλά μειονεκτήματα, είναι αργή, με δυσκολίες παρακολούθησης, παράγει οργανικά υπολείμματα και απαιτεί συνεχή συντήρηση και προμήθεια οργανικού υποστρώματος (Zumft, 1997). Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι έχουν επίσης μελετηθεί εκτενώς κατά τα τελευταία 30 χρόνια για την απομάκρυνση νιτρικών ιόντων από υδατικά διαλύματα. (Xiang et al., 1997, Chebotareva et al., 1997). Οι φυσικοχημικές μέθοδοι όπως η ιοντοανταλλαγή και η αντίστροφη όσμωση απομακρύνουν αποτελεσματικά τα νιτρικά άλατα από το νερό και παράγουν δευτερογενή ρεύματα αποβλήτων που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών, θέτοντας ένα πρόσθετο πρόβλημα διάθεσης (Paynor et al., 1996, Schoeman et al., 2003). Παρά αυτά τα μειονεκτήματα, οι φυσικοχημικές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ένα πρώτο στάδιο απομάκρυνσης των νιτρικών, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όπου βιολογικές μέθοδοι δεν μπορούν να εφαρμοστούν.

Η χημική αναγωγή των νιτρικών ιόντων με τη χρήση του νανοσιδήρου (nZVI) έχει μελετηθεί τα τελευταία χρόνια. Οι έρευνες δείχνουν ότι σε δοκιμές ενός σταδίου τα νιτρικά ιόντα ανάγονται σε νιτρώδη, αμμωνία και αέριο άζωτο (Hwang et al., 2011). Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι διάφορα είδη αζώτου παράγονται χρησιμοποιώντας nZVI. Οι περισσότερες μελέτες προτείνουν ότι το κύριο προϊόν της αναγωγής των νιτρικών ιόντων με νανοσίδηρο είναι η αμμωνία, η οποία είναι ένα ανεπιθύμητο τελικό προϊόν (Song et al., 2004). Ωστόσο, μερικοί ερευνητές ισχυρίζονται ότι το τελικό προϊόν της αντίδρασης είναι το αέριο άζωτο, το οποίο είναι ένα ιδανικό προϊόν της αναγωγής νιτρικών ιόντων (Choe et al., 2008).

2.8 Παραλλαγές νανοσιδήρου

Για να αποτραπεί η συσσωμάτωση των μεταλλικών νανοσωματιδίων ή για να σταθεροποιηθούν τα νανοσωματίδια nZVI προστίθεται ένα σταθεροποιητικό μέσο, όπως ένα διαλυτό πολυμερές ή ένα επιφανειοδραστικό. Τα μόρια του σταθεροποιητή έχουν σχεδιαστεί να παρέχουν ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων ή/και στερικές απωστικές δυνάμεις ώστε να υπερτερούν των ελκτικών δυνάμεων Van der Waals και των μαγνητικών δυνάμεων (Nadagouda et al., 2009). Για τη σταθεροποίηση του nZVI, δύο γενικές μέθοδοι εφαρμόζονται: (i) χρήση των σταθεροποιητών κατά την διάρκεια σύνθεσης των νανοσωματιδίων (πριν σχηματιστούν συσσωματώματα) (ii) καταστροφή των συσσωματωμάτων που έχουν σχηματιστεί και στη συνέχεια προσθήκη του σταθεροποιητικού μέσου (σταθεροποίηση μετα-συσσωμάτωσης). Με την επικάλυψη της επιφάνειας των νανοσωματιδίων με διάφορες ενώσεις αυξάνεται η κινητικότητα/διεισδυτικότητα του nZVI και μειώνεται ο ρυθμός οξειδωσής του.

Ωστόσο, πολλοί ερευνητές αναφέρουν ότι με την προσθήκη των σταθεροποιητικών μέσων μειώνεται η δραστηριότητα των νανοσωματιδίων σιδήρου καθώς οι ενεργές θέσεις αντίδρασης στην επιφάνεια του nZVI επικαλύπτονται με τα πολυμερή. Η επικάλυψη του νανοσωματιδίου με το πολυμερές πολλές φορές αντισταθμίζει την μερική απώλεια της δραστηριότητας του nZVI αφού σε ορισμένες περιπτώσεις τα φυσικά πολυμερή (όπως χουμικά και φουλβικά οξέα) μπορούν να λειτουργήσουν ως δότες ηλεκτρονίων ταυτόχρονα με τον nZVI και να αποδομήσουν ρύπους, όπως χλωριωμένες ενώσεις. Τα σωματίδια nZVI εγχύονται ως αιώρημα στο υπέδαφος και για να προσεγγίσουν τη ζώνη ρύπανσης πρέπει να παρουσιάζουν σταθερότητα και κινητικότητα, η οποία προκύπτει μόνο με την επικάλυψη του nZVI με πολυμερή ή με άλλα σταθεροποιητικά μέσα. Ο τρόπος τροποποίησης της επιφάνειας σχετίζεται και με την γεωχημεία της περιοχής και την απόσταση που πρέπει να διανύσουν τα σωματίδια (U.S.EPA, 2005). Σε κάθε περίπτωση, η σύνθεση των νανοσωματιδίων βασίζεται σε μία εξισορρόπηση μεταξύ της δραστηριότητας και της σταθεροποίησης/κινητικότητας καθώς η προσθήκη πολυμερών μειώνει τις ενεργές θέσεις αντίδρασης. Άλλοι τρόποι σταθεροποίησης προβλέπουν το συνδυασμό του νανοσιδήρου με άλλα μέταλλα (bimetallic nZVI), με άνθρακα και ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων σε οργανικές μεμβράνες (emulsified nZVI).

Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται για σταθεροποίηση είναι:

- Υδρόφιλα (βιοδιασπώμενα) βιοπολυμερή, όπως άμυλο, κόμμι γκουάρ, αλγίνη και ασπαρτάμη (Zhao et al., 2005, Tiraferri et al., 2008, Saleh et al., 2008, Tiraferri et al., 2009, Bezbaruah et al., 2009)
- Η καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC), (He et al., 2007, Phenrat et al., 2008)
- Η χιτοζάνη (ή χιτοσίνη) (Zhu et al., 2006, Geng et al., 2009)

- Φυσική οργανική ύλη, όπως χουμικά οξέα (Shang et al., 2005, Zhu et al., 2008)
- Πολυηλεκτρολύτες όπως πολυακρυλικό οξύ, πολυ (μεθακρυλικό μεθύλιο), ρητίνες ανταλλαγής ιόντων και συμπολυμερή (Kanel και Choi 2007, Zhao et al., 2008, Sirk et al., 2009, Wang et al., 2010)
- Αμφίφιλες ενώσεις που δρουν ως επιφανειοδραστικά, οι οποίες μπορούν να είναι ανιοντικές ή κατιοντικές (Hydutsky et al., 2007, Kanel et al., 2007, Zhu et al., 2008) και συμπολυμερή (Saleh et al., 2005).

2.8.1 Διμεταλλικά σωματίδια

Τα διμεταλλικά νανοσωματίδια σιδήρου παρασκευάζονται με την προσθήκη του nZVI σε ένα διάλυμα δραστικού μετάλλου όπως χαλκού, λευκόχρυσου, αργύρου, νικελίου ή παλλάδιου (Cu, Pt, Ag, Ni, Pd). Θεωρείται ότι το δεύτερο ευγενές μέταλλο προάγει την οξειδωση του σιδήρου και μπορεί να λειτουργήσει ως καταλύτης για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων. Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι τα διμεταλλικά νανοσωματίδια σιδήρου (Fe-Pd, Pt-Fe, Ni-Fe, Ag-Fe) μπορούν να επιτύχουν σημαντικά υψηλότερη κινητικότητα και ενίσχυση των αντιδράσεων αναγωγής. Επίσης η προσθήκη ενός δευτέρου μετάλλου μειώνει τον ρυθμό σχηματισμού του στρώματος οξειδίων/υδροξειδίων. Οι ρύποι προσροφώνται στο κέλυφος των νανοσωματιδίων και σημειώνονται περαιτέρω αντιδράσεις αναγωγής. Τα διμεταλλικά νανοσωματίδια (BNZVI) παρουσιάζουν σημαντικά γρηγορότερο ρυθμό αντίδρασης και υψηλή σταθερότητα.

Ο μηχανισμός που περιγράφει τα διμεταλλικά συστήματα είναι ο εξής: ο Fe⁰ δρα ως άνοδος και οι ρύποι ανάγονται λόγω της μεταφοράς ηλεκτρονίων από το σίδηρο. Με την προσθήκη ενός δευτέρου μετάλλου η σχετική διαφορά δυναμικού οδηγεί τα ηλεκτρόνια από το σίδηρο στο δεύτερο μέταλλο πριν ένα προσροφημένο ιόν υδρογόνου δεχτεί ένα ηλεκτρόνιο και μετατραπεί σε προσροφημένο ατομικό H₂. Το προσροφημένο υδρογόνο δρα ως αναγωγικό μέσο πιο γρήγορα από την άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων στα διμεταλλικά συστήματα (Zhang et al., 2003).

Η αποδοτικότητα του καταλύτη στα διμεταλλικά συστήματα μειώνεται με το πέρασμα του χρόνου εξαιτίας του σχηματισμού στρώματος σιδηρούχων υδροξειδίων, το οποίο εμποδίζει την επαφή των αντιδρώντων με τον καταλύτη. Η αναλογία των δύο μετάλλων στο διμεταλλικό σύστημα σωματιδίων έχει μεγάλη σημασία για την δραστικότητα του στην αναγωγή των ρύπων. Η αύξηση της συγκέντρωσης του δευτέρου μετάλλου δεν συνεπάγεται απαραίτητα την γραμμική αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης των ρύπων καθώς καλύπτονται οι ενεργές θέσεις αντίδρασης στο κέλυφος των σωματιδίων με συνέπεια την χαμηλότερη έκθεση του ρύπου στην επιφάνεια του νανοσιδήρου και την αρνητική επίδραση στην δραστικότητα. Το τριμεταλλικό σύστημα Zn/Cu/Fe (5:5:90 w/w/w) είναι μια πιο οικονομική και εναλλακτική λύση ανάλογη του συστήματος Pd/Fe για την αποκατάσταση διαλυμάτων με Cr(VI) (U.S. EPA 2008c). Στην Ευρώπη δεν έχουν γίνει εφαρμογές στο πεδίο με BNZVI λόγω της ανησυχίας σχετικά με την τοξικότητα των καταλυτών (π.χ. το Ni θεωρείται ως επικίνδυνη χημική ουσία σύμφωνα με την οδηγία της ευρωπαϊκής ένωσης για τα νερά). Στις ΗΠΑ περίπου το 40% των επί τόπου εφαρμογών χρησιμοποιούν BNZVI και το 50% σκέτο nZVI. Ειδικό στην Ευρώπη συμφωνούν ότι τα πιθανά πλεονεκτήματα των διμεταλλικών συστημάτων BNZVI (υψηλότερη δραστικότητα) δεν αντισταθμίζουν τα μειονεκτήματα (πιθανή τοξικότητα, υψηλότερα κόστη σύνθεσης). Επιπλέον σημειώνεται ότι τα σωματίδια BNZVI οξειδώνονται πριν φτάσουν στην ρυπασμένη περιοχή με συνέπεια να μη χρησιμοποιούνται στην Ευρώπη για εφαρμογές πεδίου (Mueller et al., 2012).

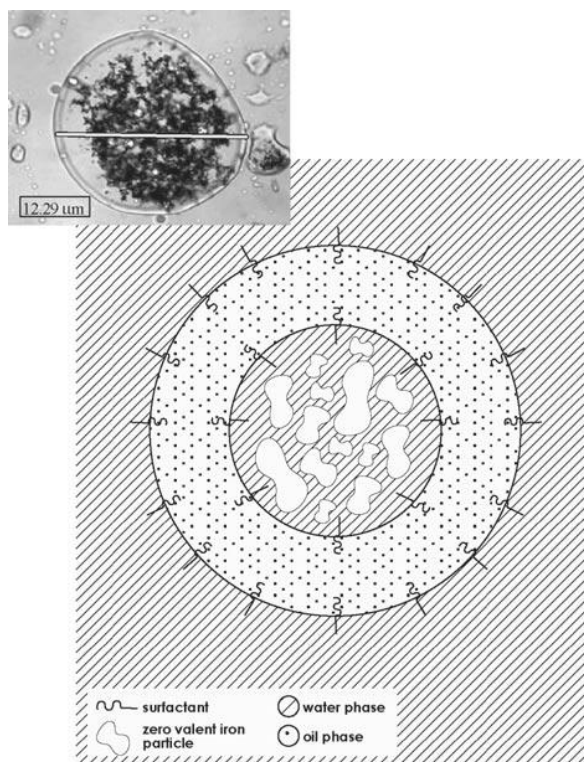
2.8.2 Νανωσωματίδια Fe_3O_4/Fe^0

Η χρήση του ιδιαίτερα δραστικού μαγνητίτη (Fe_3O_4) στη σύνθεση σταθεροποιημένων νανωσωματιδίων Fe^0 , για τη μείωση του Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα, έχει παρουσιάσει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η υψηλή απόδοση του σταθεροποιημένου με Fe_3O_4 νανοσιδήρου στη μείωση του Cr(VI) ήταν άμεση εξαιτίας του μαγνητισμού των νανωσωματιδίων Fe^0 στην επιφάνεια του μαγνητίτη, που εμποδίζει την συσσωμάτωση του nZVI. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, το Cr(VI) αντιδρά με το Fe(II) στην επιφάνεια του μαγνητίτη και παράγεται Fe (III). Στη συνέχεια ο Fe(III) ανάγεται από τα ηλεκτρόνια που μεταφέρονται από τον Fe^0 μέσω της διεπιφάνειας $Fe^0-Fe_3O_4$. Αυτός ο μηχανισμός προσφέρει μια εναλλακτική οδό για τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τον μεταλλικό σίδηρο στο Cr(VI). Έτσι ξεπερνιέται το πρόβλημα της παθητικοποίησης της επιφάνειας η οποία περιορίζει τη μεταφορά ηλεκτρονίων στο εξασθενές χρώμιο και ως εκ τούτου ενισχύει την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας αναγωγής. Σε αυτή τη διαδικασία ο Fe(II) του μαγνητίτη δρα ως αναγωγικό μέσο που παράγει οξειδωμένο Fe(III). Ο Fe(III) μπορεί στη συνέχεια εύκολα να αναχθεί σε Fe(II) από μία θερμοδυναμικά ευνοϊκή μεταφορά ηλεκτρονίων από Fe^0 μέσω της διεπιφάνειας $Fe^0-Fe_3O_4$. Ως εκ τούτου, ο Fe_3O_4 ενεργεί σαν καταλύτης, μπορεί να υποστεί πολλούς διαδοχικούς κύκλους αναγωγής/οξείδωσης κατά τη διάρκεια της διαδικασίας με συνέπεια το σύστημα $Fe^0-Fe_3O_4$ να είναι πολύ αποτελεσματικό για τη μείωση του Cr(VI) (Wu, 2009).

2.8.3 Γαλακτοποιημένος νανοσίδηρος (e-nZVI)

Ο γαλακτοποιημένος νανοσίδηρος (emulsified nZVI, e-nZVI) αναπτύχθηκε από ερευνητές της NASA στο Διαστημικό Κέντρο Kennedy και στο Πανεπιστήμιο της Φλόριντα για την αντιμετώπιση οργανικών ρύπων υψηλής πυκνότητας (Dense Non-Aqueous Phase Liquids, DNAPLs). Στην μέθοδο αυτή ο νανοσίδηρος επικαλύπτεται με μία μεμβράνη (Σχήμα 2.4) που κατασκευάζεται από βιοδιασπώμενα τασιενεργά φυτικά έλαια και νερό για να διευκολυνθεί η επεξεργασία των χλωριωμένων υδρογονανθράκων καθιστώντας υδρόφοβα τα σωματίδια nZVI (Quinn et al., 2005). Αυτό επιτρέπει στα σωματίδια να αναμειγνύονται άμεσα με τις οργανικές ενώσεις DNAPL, όπως π.χ. τους χλωριωμένους διαλύτες TCE, PCE, κλπ., και να αυξηθεί η μεταφορά μάζας μεταξύ της DNAPL και του nZVI μέσω του γαλακτώματος (Quinn et al., 2005). Η υδρόφοβη μεμβράνη, επίσης, προστατεύει το εσωτερικό του σιδήρου από ανόργανα συστατικά των υπόγειων υδάτων, τα οποία μειώνουν τη δραστικότητα του νανοσιδήρου.

Ο γαλακτοποιημένος νανοσίδηρος σχεδιάστηκε για την επιτόπια αντιμετώπιση των DNAPLs και είναι από τις λίγες μεθόδους που μπορεί να επεξεργαστεί πυκνά μη υδατικά υγρά στη πηγή της ρύπανσης. Αρχικά ο e-nZVI εισχωρεί στις περιοχές DNAPL και οι ρύποι διαχέονται εντός της υδρόφοβης μεμβράνης του e-nZVI, όπου πραγματοποιείται η αντίδραση ρύπου με το e-nZVI. Η πρώτη δοκιμή πεδίου, με την εφαρμογή e-nZVI, πραγματοποιήθηκε στο Ακρωτήριο Κανάβεραλ, στη Φλόριντα των ΗΠΑ, όπου η συγκέντρωση χλωριωμένων υδρογονανθράκων είχε σημαντική μείωση (O'Hara et al., 2006).



Σχήμα 2.3. Εικόνα και σχηματική αναπαράσταση σταγονιδίων του γαλακτώματος (O'Hara et al., 2006)

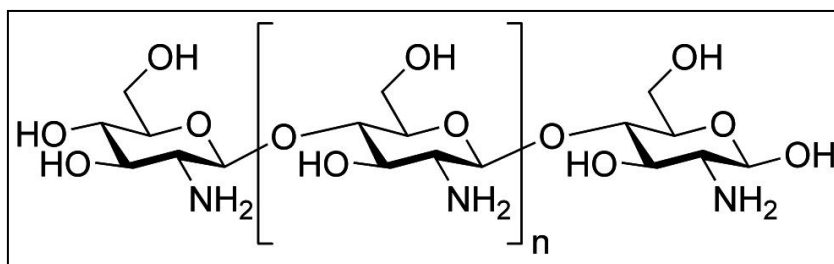
2.8.4 Χιτοζάνη (*chitosan*)

Η χιτοζάνη είναι ένας τροποποιημένος πολυσακχαρίτης που αποτελείται από αμινομάδες και υδροξυλομάδες οι οποίες σταθεροποιούν τον nZVI (Liu et al., 2010). Αυτός ο σταθεροποιητής είναι βιοδιασπώμενος, μη τοξικός, βιοσυμβατός και έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά ως προστατευτικό πολυμερές στη σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων (Fe, Ag, Au, Pt).

Η χιτοζάνη είναι ένα κατιοντικό πολυμερές και προέρχεται από τη χιτίνη, ένα φυσικό πολυμερές, που βρίσκεται άφθονο στον εξωσκελετικό σχηματισμό των εντόμων και των οστρακοειδών. Η χιτίνη είναι υψηλού μοριακού βάρους και μετά την κυτταρίνη είναι ο πιο κοινά διαδεδομένος πολυσακχαρίτης στο περιβάλλον. Η χιτοζάνη παραλαμβάνεται από την αποακετυλίωση της α-χιτίνης με αλκαλικά υδατικά διαλύματα υδροξειδίου του νατρίου στους 120-150°C. Η χιτοζάνη λαμβάνεται από την απομάκρυνση ακετυλικών ομάδων ($\text{CH}_3\text{-CO}$) από το οργανικό μόριο και την καθιστά διαλυτή στα αραιά οξέα. Η αποακετυλίωση δίνει στη χιτοζάνη κατιοντικό χαρακτήρα σε όξινο περιβάλλον (Hong et al., 1995, Brine et al., 1982). Η συμπλοκοποίηση της χιτοζάνης με τα μέταλλα πραγματοποιείται με την ρόφηση/σχηματισμό χηλικού συμπλόκου ή την ιοντοανταλλαγή ανάλογα με το pH, καθώς η πρωτονίωση των μακρομορίων της καθορίζεται από την παράμετρο αυτή. Ο μηχανισμός του χηλικού φαινομένου λειτουργεί με την δέσμευση των μεταλλικών ιόντων από τις αμινομάδες, καθώς οι αμινικές θέσεις είναι οι κύριες δραστικές ομάδες για τα μεταλλικά ιόντα παρά οι υδροξυλομάδες. Σε όξινα διαλύματα η χιτοζάνη πρωτονιώνεται και διαθέτει ρυθμιστικές ιδιότητες καθώς η τιμή pKa της έχει ένα εύρος από 6,2 έως 7. Τα μεταλλικά ιόντα ροφώνται μέσω της ιοντοανταλλαγής.

Μελετήθηκε η συμπεριφορά του nZVI-χιτοζάνης για αποκατάσταση διαλυμάτων με Cr(VI) με αρχική συγκέντρωση 40ppm και ο ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου είναι 3 φορές

υψηλότερος σε σχέση με τον μη σταθεροποιημένο nZVI. Η χιτοζάνη αφενός αναστέλλει την συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων nZVI, αφετέρου μπορεί να αναστείλει και την καταβύθιση των Fe(III) - Cr(III) στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων φαινόμενο το οποίο οδηγεί στην σταδιακή αδρανοποίηση του στοιχειακού σιδήρου (Geng et al., 2009).



Σχήμα 2.4. Δομή χιτοζάνης

2.8.5 Άμυλο

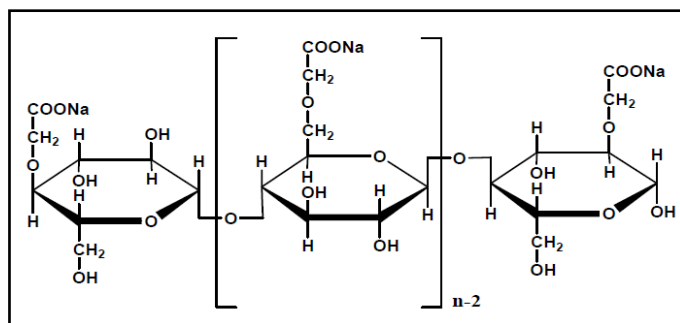
Το άμυλο είναι ένας υδατάνθρακας που αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό μονάδων γλυκόζης οι οποίες ενώνονται με γλυκοσιδικούς δεσμούς. Ο κοινός αυτός πολυσακχαρίτης παράγεται από τα περισσότερα φυτά. Το άμυλο είναι ένα μη-τοξικό, βιοδιασπώμενο και υδρόφιλο πολυμερές που έχει μελετηθεί ως αποτελεσματικό μέσο διασποράς για τα νανοσωματίδια σιδήρου. Η χρήση του αμύλου ως προστατευτικό μέσο παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως α) η διασπορά του στο υπόγειο νερό δεν είναι περιβαλλοντικά επιβαρυντική, β) οι δεσμοί μεταξύ του αμύλου και των μεταλλικών νανοσωματιδίων είναι σχετικά αδύναμοι, σε σύγκριση με τους δεσμούς μεταξύ των νανοσωματιδίων με άλλες προστατευτικές ομάδες που βασίζονται στη θειόλη. Ο διαχωρισμός των νανοσωματιδίων από το άμυλο είναι εύκολος σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (Raveendran et al., 2003).

Όταν προστίθεται άμυλο σε διάλυμα τρισθενούς σιδήρου, οι υδροξυλομάδες του αμύλου συμπλοκοποιούν τα ιόντα τρισθενούς σιδήρου εντός του μοριακού του πλέγματος. Κατά την προσθήκη του ισχυρού αναγωγικού μέσου (NaBH_4), τα ενδο-συμπλοκοποιημένα ιόντα Fe(III) ανάγονται σε Fe^0 και σχηματίζουν συμπλέγματα Fe^0 . Οι υδροξυλομάδες του αμύλου λειτουργούν ως μέσα παθητικοποίησης, εμποδίζοντας έτσι τα προκύπτοντα νανοσωματίδια να συσσωματωθούν (Raveendran et al., 2003). Τα σταθεροποιημένα με άμυλο νανοσωματίδια σιδήρου σχηματίζουν συσσωματώματα με το πέρασμα ορισμένων ημερών. Ωστόσο, τα συσσωματώματα διαλύονται και επανέρχονται σε αιώρηση με απλή κατεργασία με υπερήχους (He, 2007).

Η δέσμευση του αμύλου πάνω στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων Fe^0 δεν είναι πολύ ισχυρή με συνέπεια το στρώμα του πολυμερούς να διαλύεται παρουσία βαρέων μετάλλων, όπως του Cr(VI). Ως εκ τούτου, λαμβάνει χώρα η οξείδωση του πυρήνα Fe^0 και η διαδικασία μεταφοράς των ηλεκτρονίων. Στη δομή πυρήνα-κελύφους των νανοσωματιδίων Fe^0 θεωρείται δεδομένο ότι η οξείδωση του πυρήνα Fe^0 είναι υπεύθυνη για την δραστικότητα των νανοσωματιδίων. Η εφαρμογή του αμύλου αποτρέπει την συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων Fe^0 και παρουσιάζει αποτελεσματική αναγωγή του Cr(VI) στα φυσικά και στα ασθενώς αλκαλικά διαλύματα (pH 7-9) (Alidokht et al., 2011).

2.8.6 Καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC)

Η κυτταρίνη είναι ένας υδατάνθρακας που αποτελείται από μια σειρά από μονάδες υδρογλυκόζης οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με έναν δεσμό οξυγόνου (γνωστό ως βήτα δεσμό) για να σχηματίσουν μια γραμμική μοριακή δομή αλυσίδας. Η κυτταρίνη μπορεί εύκολα να τροποποιηθεί σε καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC) με την αντικατάσταση της φυσικής ομάδας γλυκόζης CH_2OH από μια καρβοξυμεθυλομάδα. Η δομή του CMC και του αμύλου είναι παρόμοια, ωστόσο, η CMC είναι πολυηλεκτρολύτης και φέρει καρβοξυλικές ομάδες εκτός από τις υδροξυλομάδες (He, 2007). Η καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC) χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής στη σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων καθώς παρέχει στερεοχημική σταθεροποίηση, μέσω της καρβοξυλικής δέσμησης, η οποία είναι μεγαλύτερη από ότι η ηλεκτροστατική άπωση. Η CMC είναι υδατοδιαλυτή ένωση και χρησιμοποιείται συνήθως στην επεξεργασία τροφίμων (Gilbert, 1994), έχει χρησιμοποιηθεί ως αποτελεσματικός σταθεροποιητής στην παρασκευή νανοσωματιδίων Ag, οξειδίων του σιδήρου και νανοσωματιδίων Fe^0 . Σύμφωνα με τον He (2007) όσο αυξάνει η μοριακή αναλογία CMC: Fe^{2+} μειώνεται το μέγεθος των νανοσωματιδίων Fe^0 . Τα νανοσωματίδια CMC- Fe^0 παρουσιάζουν υψηλότερη απόδοση στην αναγωγή Cr(VI) σε σχέση με τα νανοσωματίδια Fe^0 χωρίς σταθεροποιητή σε δοκιμές υπό ανάδευση, επειδή η CMC αυξάνει τη διασπορά των νανοσωματιδίων. Ωστόσο τα αποτελέσματα των μελετών δείχνουν ότι όσο αυξάνει η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) μεταξύ 8 και 20 mgL^{-1} , μειώνεται η αναγωγική ικανότητα των νανοσωματιδίων. Η βέλτιστη αναλογία μάζας CMC- Fe^0 νανοσωματιδίων σε Cr(VI) είναι περίπου 10:1. Τα νανοσωματίδια που σταθεροποιούνται με πολυμερή υστερούν γιατί είναι αποδοτικά σε μικρές συγκεντρώσεις Cr(VI) και σε υψηλές θερμοκρασίες (Wang et al., 2010). Οι δοκιμές διέλευσης σε στήλες έχουν δείξει ότι η προσκόλληση στο πορώδες μέσο για τα νανοσωματίδια CMC- Fe^0 είναι 1-2 τάξεις μεγέθους μικρότερη από ότι αναφέρθηκε για νανοσωματίδια ZVI που σταθεροποιήθηκαν με άλλα εμπορικά πολυμερή (He et al., 2009).

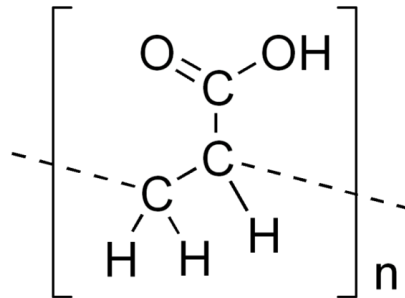


Σχήμα 2.5. Δομή καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης

2.8.7 Πολυακρυλικό οξύ (PAA)

Πολυακρυλικό οξύ (Polyacrylic acid, PAA) ή Carbomer, ονομάζεται ένας τύπος ανιοντικών πολυμερών. Το μονομερές του πολυακρυλικού οξέος είναι το ακρυλικό οξύ. Σε ένα υδατικό διάλυμα με ουδέτερο pH, πολλές από τις πλευρικές αλυσίδες του PAA χάνουν πρωτόνια και αποκτούν αρνητικό φορτίο. Αυτό κάνει τον PAA έναν ιδανικό πολυηλεκτρολύτη, ο οποίος χρησιμοποιείται ως επιφανειακός τροποποιητής των νανοσωματιδίων σιδήρου. Ο PAA έχει μελετηθεί εκτενώς καθώς προσδίδει ένα αρνητικό επιφανειακό φορτίο στον nZVI με συνέπεια να παρέχεται ηλεκτροστατική και στερεοχημική άπωση στα σωματίδια οι οποίες αντισταθμίζουν τις ελκτικές, μαγνητικές και τις δυνάμεις Van der Waals (Phenrat et al., 2010). Το πολυακρυλικό οξύ

με τον μοριακό τύπο $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Na})]_n$ περιέχει καρβοξυλικές ομάδες (-COOH) για τη σταθεροποίηση του nZVI. Σε ένα αλκαλικό διάλυμα, οι καρβοξυλομάδες λειτουργούν ως πολικές ομάδες αγκύρωσης επάνω στην επιφάνεια του σιδήρου. Σε γενικές γραμμές, τα πολυμερή αποτελούνται από πολικές ομάδες αγκύρωσης (π.χ., -COOH, -OH, -CO) και σταθεροποιητικές αλυσίδες υδρογονανθράκων. Οι πολικές ομάδες μπορούν χημικά ή φυσικά να συνδεθούν στην επιφάνεια του nZVI.



Σχήμα 2.6. Δομή πολυακρυλικού οξέος

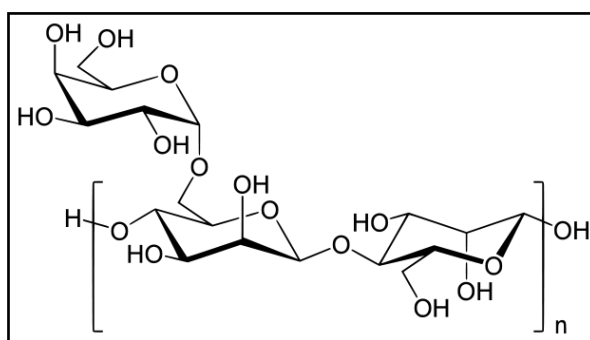
Η σύγκριση των σταθεροποιητικών μέσων PAA και CMC για την σύνθεση και μεταφορά του nZVI (Lin Yu-Hao, 2010) με μέσο μέγεθος σωματιδίων 12 nm έδειξε ότι τόσο το PAA όσο και το CMC προσροφώνται στο nZVI μέσω χημικής ρόφησης και οι καρβοξυλικές ομάδες σχηματίζουν συνδέσεις με έναν διπλό τρόπο γεφύρωσης. Συγκεκριμένα το PAA σχηματίζει ένα δίκτυο γέλης πάνω στα σωματίδια το οποίο προστατεύει τα σωματίδια από τη συσσωμάτωση και παρέχει τη σταθεροποίηση. Τα αποτελέσματα από τις δοκιμές σε στήλες υπέδειξαν ότι η κινητικότητα του PAA-nZVI για χαμηλές συγκεντρώσεις Ca^{2+} , μικρότερες από 40 mM είναι υψηλότερη σε σχέση με του CMC-nZVI. Η υψηλή συγκέντρωση ασβεστίου καταστρέφει το δίκτυο γέλης του PAA με συνέπεια τη μείωση της κινητικότητας του PAA-nZVI. Ωστόσο, δεν υπάρχει σαφής επίδραση της συγκέντρωσης Ca^{2+} στην κινητικότητα του CMC-nZVI λόγω της περίσσειας ποσότητας του CMC στο αιώρημα (Lin Yu-Hao, 2010).

2.8.8 Κόμμι Γκουάρ (Guar gum)

Το κόμμι γκουάρ είναι ένας φυσικός υδατοδιαλυτός πολυσακχαρίτης. Αποτελείται από μια αλυσίδα (1→4) συνδεδεμένη με μονάδες β-d-μαννοπυρανόζης με α-d-γαλακτοπυρανόζης, οι οποίες συνδέονται στο σκελετό της μαννόζης μέσω (1→6) γλυκοζιτικών δεσμών (Σχήμα 2.7). Κάθε μονάδα περιέχει εννέα υδροξύλια, τα οποία μπορούν να σχηματίσουν με άλλα μόρια δεσμούς υδρογόνου (Mackenzie et al., 1980). Το κόμμι γκουάρ παραμένει ουδέτερα φορτισμένο καθώς δεν έχει διασπώμενες λειτουργικές ομάδες, αποδομείται σε ακραίες τιμές pH και σε υψηλές θερμοκρασίες (Wang et al., 2000, Bradley et al., 1989). Λόγω του χαμηλού κόστους χρησιμοποιείται εκτεταμένα ως μέσο διασποράς και σταθεροποίησης σε βιομηχανικές εφαρμογές (Goldstein et al., 1973).

Σε δοκιμές πεδίου το κόμμι γκουάρ έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως υγρό αντιστήριξη για την τοποθέτηση ενεργών διαπερατών φραγμών, όπου στην συνέχεια προσθέτουν ένζυμα για την διάσπαση του (Day et al., 1999; Di Molfetta and Sethi, 2006; Gavaskar, 1999). Το κόμμι γκουάρ έχει την ιδιότητα να διατηρεί τα νανοσωματίδια σε αιώρηση για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα και να διευκολύνει την εισαγωγή τους σε πορώδη μέσα (Tiraferrri et al., 2008, Cantrell et al., 1997, Comba and Braun, 2012). Αυτό το βιοπολυμερές καλύπτει αποτελεσματικά τα νανοσωματίδια του σιδήρου και δημιουργεί ένα ελαφρώς αρνητικά φορτισμένο στρώμα. Επίσης,

τα νανοσωματίδια που σταθεροποιούνται με κόμμι γκουάρ είναι πολύ μικρότερα σε σύγκριση με τα μη σταθεροποιημένα νανοσωματίδια και με αυτά που έχουν σταθεροποιηθεί με πολυασπαρτάτη (polyaspartate). Η αύξηση της σταθερότητας ελέγχεται από τις ηλεκτροστατικές και στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων σιδήρου και του σταθεροποιητικού μέσου, οι οποίες εξαρτώνται από τη μοριακή δομή του σταθεροποιητή. Στερεοχημική παρεμπόδιση εμφανίζεται όταν μεγάλου μεγέθους σταθεροποιητές απορροφηθούν στα σωματίδια, δημιουργώντας ογκώδεις ομάδες στην επιφάνεια των σωματιδίων. Αυτές οι ομάδες εμποδίζουν τις αλληλεπιδράσεις σωματιδίου-σωματιδίου με συνέπεια να περιορίζονται οι ελκτικές δυνάμεις που οδηγούν σε συσσωμάτωση των σωματιδίων. Ηλεκτροστατική παρεμπόδιση γίνεται μέσω της αύξησης του φορτίου της επιφάνειας των σωματιδίων, οδηγώντας σε απωστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων με παρόμοιο φορτίο. Σύμφωνα με μελέτη που συνέκρινε πράσινα πολυμερή όπως το κόμμι γκουάρ, το άμυλο πατάτας και την αλγίνη για την σταθεροποίηση του RNIP, έδειξε ότι το κόμμι γκουάρ απέδωσε τα πιο σταθερά αιωρήματα RNIP (Tiraferrri et al., 2008., Tiraferrri και Sethi, 2009). Ωστόσο το κόμμι γκουάρ στις περισσότερες μελέτες έχει προστεθεί αφού παρασκευασθεί ο νανοσίδηρος και όχι κατά την διάρκεια σύνθεσης. Σε μία μελέτη αποκατάστασης TCE συγκρίθηκε η δράση διμεταλλικών νανοσωματιδίων Fe/Pd, τα οποία είχαν σταθεροποιηθεί με κόμμι γκουάρ, με CMC και με PVP (πολυβινυλοπυρρολιδόνη) (Sakulchaicharoen et al., 2010). Σταθερότερα αιωρήματα παρασκευάστηκαν με CMC και κόμμι γκουάρ λόγω της διαφορετικής μοριακής δομής του κάθε πολυμερούς. Το κόμμι γκουάρ αυξάνει το ιξώδες του αιωρήματος λόγω της δημιουργίας σταυροειδών δεσμών με τα ιόντα του βορίου. Ωστόσο παρατηρήθηκε μικρότερη δραστηριότητα των νανοσωματιδίων τα οποία ήταν σταθεροποιημένα με το κόμμι γκουάρ σε σχέση με τα άλλα δύο σταθεροποιητικά μέσα. Τα νανοσωματίδια περιβάλλονται από τη γέλη του κόμμι γκουάρ και απελευθερώνονται αργά, με συνέπεια να μην καταναλώνονται σε πλευρικές αντιδράσεις πριν από τη προσέγγιση της ρυπασμένης περιοχής. Το σταθεροποιητικό/επιφανειοδραστικό μέσο για τα νανοσωματίδια σιδήρου επιλέγεται ανάλογα με τις συνθήκες του πεδίου και της συγκεκριμένης εφαρμογής. Η ιδανική επιλογή μπορεί να μην είναι ένα νανοϋλικό με την υψηλότερη δραστηριότητα αλλά αυτό με την μεγαλύτερη κινητικότητα (Sakulchaicharoen et al., 2010).



Σχήμα 2.7. Δομή του Κόμμι Γκούαρ

2.8.9 Νανοσίδηρος ενσωματωμένος σε ενεργό άνθρακα (c-nZVI)

Η υδρόφοβη φύση του άνθρακα και οι ροφητικές ιδιότητες του υποδεικνύουν ότι είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό (Müller και Nowack 2010) για τη ενσωμάτωση νανοσωματιδίων σιδήρου ή διμεταλλικών συστημάτων (π.χ., Fe/Ni). Η παραγωγή νανοσιδήρου ενσωματωμένου σε λεπτά διαιρεμένο ενεργό άνθρακα έχει ως στόχο να επιτρέψει την καλύτερη μεταφορά του

νανοσιδήρου καθώς ο άνθρακας αποτελείται από σωματίδια που είναι 50-200 nm σε διάμετρο, δηλαδή, μικρότερο από το μέγεθος των κενών ανάμεσα στους πόρους του εδάφους. Ο ρυθμός αποκατάστασης ενισχύεται με τον συνδυασμό του ενεργού άνθρακα (ροφητικό μέσο) και του nZVI (αναγωγικό μέσο) μέσω της βελτίωσης της διασποράς του στα πορώδη μέσα ως κολλοειδές. (Mackenzie et al. 2008). Αρχικά τα σωματίδια του άνθρακα υπόκεινται σε μία κατεργασία με διαζωνιακό άλας βενζολοσουλφονικού οξέος ώστε τα φύλλα του άνθρακα να φορτιστούν αρνητικά. Το διαζωνικό άλας βενζολοσουλφονικού οξέος αντιδρά κυρίως στις άκρες των φύλλων άνθρακα, και τα μεταλλικά νανοσωματίδια στηρίζονται στα κρυσταλλικά επίπεδα του άνθρακα. (Ponder et al., 2000; 2001; Schrick et al., 2002). Δεν υπάρχουν πιλοτικές δοκιμές με c-nZVI σωματίδια ακόμα, επομένως, είναι ασαφές εάν αυτές αποτελούν μια αξιόλογη εναλλακτική λύση στις δοκιμές με τροποποιημένο nZVI με άλλες επιφανειοδραστικές ουσίες. Εργαστηριακές δοκιμές έδειξαν ότι με προσθήκη c-nZVI σε διαλύματα εξασθενούς χρωμίου αρχικής συγκέντρωσης 10ppm, σε μοριακή αναλογία Fe/Cr= 10:3, επιτεύχθηκε αναγωγή εξασθενούς χρωμίου σε ποσοστό 90% σε διάστημα τριών ημερών (Hoch et al., 2008).

2.8.10 Σκόνη διοξειδίου του πυριτίου (SF-nZVI)

Η σκόνη διοξειδίου του πυριτίου (μέγεθος 60-180 nm, 85% SiO₂), η οποία παράγεται κατά την παραγωγή του μεταλλικού πυριτίου σε καμίους και θεωρείται απόβλητο, έχει εξετασθεί ως ιδανικός σταθεροποιητής για τα νανοσωματίδια Fe⁰. Το διοξείδιο του πυριτίου είναι ένα μη τοξικό υλικό, φθινό, εύκολα διαθέσιμο με μεγάλη ειδική επιφάνεια, και μπορεί να βοηθήσει στην ομοιογενή διασπορά των νανοσωματιδίων του σιδήρου καθώς είναι αρνητικά φορτισμένη, με αποτέλεσμα τη μεταφορά των νανοσωματιδίων μέσα στο έδαφος. Επιπλέον, στην επιφάνεια του διοξειδίου του πυριτίου έχει αποδειχθεί ότι αποτίθενται τα μικτά υδροξείδια σιδήρου (Fe(III)) και χρωμίου (Cr(III)) μέσω συμπλοκοποίησης, με αποτέλεσμα να μην εμποδίζεται η αναγωγή του Cr(VI) από την καταβύθιση τους στην επιφάνεια του Fe⁰ (Li et al., 2011). Επί πλέον, η αναγωγή του Cr(VI) φτάνει το ποσοστό 97% με αρχική συγκέντρωση 40mg/L και προσθήκη νανοσωματιδίων SF-nZVI 0,5g/L. Αντίστοιχα μόνο το 85% του εξασθενούς χρωμίου απομακρύνεται με μη τροποποιημένο nZVI σε διάστημα 120λεπτών. Τα αποτελέσματα από δοκιμές σε στήλες αναφέρουν ότι σταθεροποιημένος με σκόνη διοξειδίου του πυριτίου nZVI παρουσιάζει καλή κινητικότητα καθώς από κατακόρυφη στήλη ο SF-nZVI ανιχνεύθηκε σε ποσοστό 51,50% και σε ποσοστό 38,29% σε οριζόντια στήλη (Li et al., 2011). Πρόσφατες μελέτες χρησιμοποιούν SF-nZVI για την απορρύπανση ρυπασμένων υδάτων με ψευδάργυρο με ικανοποιητικά αποτελέσματα (Křžišník et al., 2014). Περισσότερη διερεύνηση απαιτείται για την χρήση του SF-nZVI σε δοκιμές πεδίου καθώς πρέπει παράλληλα να εξετασθούν οι συνθήκες των υπόγειων υδάτων και του εδάφους.

2.8.11 Ενσωμάτωση νανοσιδήρου σε φυσικά προσροφητικά υλικά

Σε ορισμένες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα κατά την κατεργασία υγρών αποβλήτων, δεν ενδιαφέρει τόσο η διατήρηση των νανοσωματιδίων σε αιώρηση όσο η ευκολία διαχωρισμού τους μετά την ολοκλήρωση της απομάκρυνσης των ρύπων από την υδατική φάση. Για τον λόγο αυτό επιχειρείται η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων στη μήτρα ενός υλικού που να είναι ευκολότερη η διαχείρισή του. Τα κυριότερα πετρώματα και ορυκτά τα οποία χρησιμοποιούνται ως μήτρα ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων του σιδήρου ανήκουν στην ομάδα των φυσικών αργίλων και συγκεκριμένα στα αργιλοπυριτικά – φυλλοπυριτικά όπως οι μπεντονίτες και οι ζεόλιθοι (Kadu et al., 2011). Οι Li et al. (2007) χρησιμοποίησαν μπεντονίτη ως υλικό υποστήριξης

κατά τη σύνθεση nZVI με τη μέθοδο υγρής αναγωγής και οι Fan et al. (2010) χρησιμοποίησαν επίσης μπεντονίτη για τη σύνθεση νανοσωματιδίων ευγενών μετάλλων, όπως Rh, Pt και Au, μέσω της αναγωγής των αλάτων τους με βοροϋδρίδιο του νατρίου.

Στην περίπτωση των μπεντονιτών, ο μοντμοριλλονίτης ο οποίος αποτελεί το κύριο ορυκτό του μπεντονίτη, έχει υψηλό πορώδες, ενισχύει τη διασπορά των νανοσωματιδίων (Uzum et al., 2009) και αυξάνει σημαντικά την ειδική τους επιφάνεια σε σύγκριση με τα νανοσωματίδια χωρίς την παρουσία μπεντινίτη. Σύμφωνα με τον Uzum et al. (2009) ο απλός νανοσίδηρος έχει επιφάνεια 39,94 m²/g, ενώ ο nZVI παρουσία μπεντονίτη έχει 54,04 m²/g.

Η δομή του μοντμοριλλονίτη προσφέρει σημαντικά μεγάλες σε αριθμό επιφανειακές θέσεις προσρόφησης για διασπασμένα μέταλλα (ιοντοανταλλακτική ικανότητα 97meq/100g) όπως τα Pb, Zn, Ni, Cd, Cu (Bhattacharyya and Gupta, 2008). Στον συγκεκριμένο τρόπο αξιοποίησής του οι ενεργές θέσεις χρησιμοποιούνται αρχικά για την προσρόφηση του Fe(II) ή Fe(III), ο οποίος στη συνέχεια ανάγεται σε στοιχειακή μορφή, δημιουργώντας τα νανοσωματίδια ZVI και απελευθερώνοντας ενεργές θέσεις προσρόφησης. Το υλικό που προκύπτει συνδυάζει την αναγωγική δράση του νανοσιδήρου με την προσροφητική ικανότητα του μοντμοριλλονίτη και θεωρείται πολύ αποτελεσματικό για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά απόβλητα.

Σε ότι αφορά τους ζεόλιθους, η φυλλοπιριτική τους δομή περιλαμβάνει ευμεγέθεις πόρους (διαύλους) και κοιλότητες εντός των οποίων μπορούν να συγκρατηθούν πολλά διασπασμένα και μονοσθενή ενυδατωμένα ιόντα αλλά και μόρια νερού με χαλαρές δυνάμεις Van der Waals. Το γεγονός αυτό προσδίδει στα ορυκτά αυτά μεγάλη προσροφητική ικανότητα, ανθεκτικότητα σε όξινο περιβάλλον και υψηλή υδροφοβία με αποτέλεσμα να προσροφούν ταχύτατα βαρέα μέταλλα και σε συνδυασμό με υλικά όπως ο νανοσίδηρος να επιτυγχάνονται πολύ υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης με ταχεία κινητική (Kim et al., 2013). Σύμφωνα με τους ερευνητές μίγμα ζεόλιθου και nZVI, όταν προστεθεί σε υδατικό διάλυμα που περιέχει 100 mgPb/L σε αναλογία 1 g μίγματος ανά λίτρο διαλύματος, μπορεί να απομακρύνει το 96% του Pb σε διάστημα 140 λεπτών (Kim et al., 2013).

2.9 Επικινδυνότητα νανοσιδήρου

Τα νανοσωματίδια απελευθερώνονται στο έδαφος, στην ατμόσφαιρα και στα υδάτινα συστήματα σε καθημερινή βάση και βρίσκονται στο περιβάλλον σε όλο και αυξανόμενους όγκους. Ωστόσο η άμεση έγχυση μεγάλης ποσότητας νανοσωματιδίων για την αποκατάσταση εδαφών και υπόγειων υδάτων προκαλεί ανησυχία για τις συνέπειες στο οικοσύστημα λόγω της πιθανής τοξικότητας των νανοσωματιδίων (Nowack και Bucheli 2007).

Η βρετανική κυβέρνηση το 2010 υπέδειξε ότι απαιτούνται σύγχρονοι μέθοδοι ανάλυσης για τον προσδιορισμό των νανοσωματιδίων μέσα σε εδάφη, ιζήματα και ύδατα (HM Government, 2010). Η εισαγωγή συνθετικά κατασκευασμένων νανοσωματιδίων στο περιβάλλον επηρεάζει την βιωσιμότητα του περιβάλλοντος παρόλο που αντιπροσωπεύουν μικροσκοπικό κλάσμα της νανοσωματιδιακής ύλης στο περιβάλλον (Watlington, 2005). Ο σίδηρος είναι ένα σημαντικό συστατικό πολλών εδαφικών σχηματισμών/ορυκτών και βρίσκεται σε αφθονία στο περιβάλλον. Πολλοί ερευνητές θεωρούν ότι τα νανοσωματίδια σιδήρου λόγω της υψηλής δραστηριότητας και του μεγέθους τους συμπεριφέρονται διαφορετικά από τα σωματίδια σε μικροκλίμακα. Ωστόσο πολλά συνθετικά νανοσωματίδια μεταλλικών οξειδίων και άλλα ανόργανα νανοσωματίδια

εμφανίζουν σχηματισμούς παρόμοιους με εκείνη των φυσικών νανοσωματιδίων. Τα νανοσωματίδια σιδήρου σε υδατικό περιβάλλον μετατρέπονται σε οξύ-υδροξείδια του σιδήρου, παρόμοια σε σύνθεση με τα ορυκτά του σιδήρου (Gilbert et al., 2007, Karn et al., 2009). Σύμφωνα με τους ερευνητές η ποσότητα που εισάγεται στο υπέδαφος σε μία πιλοτική εφαρμογή συνήθως είναι 7- 150 κιλά νανοσιδήρου, δηλαδή το ένα δέκατο της ποσότητας που εισάγεται σε μία πλήρους κλίμακας αποκατάσταση. Στην Ευρώπη, η μέγιστη ποσότητα που έχει εγχυθεί αγγίζει τους 1,3 τόνους (Gottschalk et al., 2009; Mueller και Nowack, 2008).

Τα νανοσωματίδια είναι δραστικά λόγω του μικρού μεγέθους τους και της υψηλής οξειδοαναγωγικής τους δράσης, αυτές οι ιδιότητες τα μετατρέπουν δυνητικά επιβλαβή για τους ζωντανούς οργανισμούς (Nel et al., 2006). Ορισμένες μελέτες αναφέρουν ότι τα νανοσωματίδια σιδήρου είναι επικίνδυνα για τα προκαρυωτικά και τα ευκαρυωτικά κύτταρα, αν και αυτός ο κίνδυνος φαίνεται να μειώνεται σημαντικά για τις μορφές του νανοσιδήρου που προκύπτουν αφού αντιδράσει και παθητικοποιηθεί. Υποστηρίζεται ότι ο νανοσίδηρος προκαλεί οξειδωτικό στρες στα κύτταρα (Auffan et al., 2008) ή ότι ο οξειδωμένος νανοσίδηρος μπορεί να προσροφήσει ρύπους και να τους μεταφέρει σε άλλες τοποθεσίες με αποτέλεσμα να διαχυθεί η ρύπανση (Gilbert et al., 2007). Ωστόσο η τοξικότητα του νανοσιδήρου δεν είναι ακόμα αποδεδειγμένη. Μέχρι σήμερα, ένας περιορισμένος αριθμός μελετών αναφέρουν τοξικότητα του νανοσιδήρου σε κύτταρα στα υδατικά συστήματα και όχι σε εδάφη (Auffan et al., 2008, Lee et al., 2008, Pisanic et al., 2007, Waychunas et al., 2005, Phenrat et al., 2009, Keenan et al., 2009). Αυτές οι μελέτες έδειξαν ότι ο nZVI αντιδρά γρήγορα με το οξυγόνο του πνεύμονα και τα κύτταρα δύναται να αλλοιωθούν, ενώ σύμφωνα με τους Pisanic et al. (2007) παρατηρήθηκε περιορισμένη ανάπτυξη και μερική βλάβη στα νευρικά κύτταρα που εκτίθενται στον nZVI. Ο κύριος μηχανισμός για την κυτταρική βλάβη, θεωρείται ότι σχετίζεται με την οξείδωση του nZVI και την παραγωγή δραστικών μορφών οξυγόνου (ROS) λόγω της οξείδωσης του Fe⁰ εντός του κυττάρου, η οποία μπορεί να προκαλέσει υπεροξείδωση λιπιδίων και βλάβες στις εσωτερικές δομές του DNA. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης, στην οποία συγκρίθηκαν φρέσκα σωματίδια nZVI, εν μέρει οξειδωμένα σωματίδια nZVI (ηλικίας > 11 μήνες) και καθαρά οξείδια του σιδήρου (μαγνητιτς), τα σωματίδια nZVI έχουν μεγαλύτερη τοξικότητα από τα σωματίδια του μαγνητιτς σε νανοκλίμακα, τονίζοντας τη μείωση της τοξικότητας με την αύξηση του βαθμού οξείδωσης του σιδήρου. Επίσης, τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου τα οποία παράγονται από τη διάβρωση/γήρανση του nZVI ενέχουν σημαντικά μικρότερο κίνδυνο, επειδή η εγγενή τους νανοτοξικότητα είναι χαμηλότερη και η αύξηση του όγκου τους (στη μικροκλίμακα) μειώνει σημαντικά την πιθανότητα κυτταρικής πρόσληψής τους. Μια άλλη μελέτη έδειξε ότι ο nZVI με επικάλυψη πολυακρυλικού οξέος, δύναται να προκαλέσει κυτταρικές βλάβες αφού τα σωματίδια δεν οξειδώνονται και παραμένουν δραστικά για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (Pisanic et al., 2007).

Σε δοκιμή ανθρώπινων βρογχικών επιθηλιακών κυττάρων με νανοσίδηρο παρατηρήθηκε περιορισμένο οξειδωτικό στρες και κυτταρικές βλάβες (Keenan et al., 2009). Σύμφωνα με έρευνες έχει επισημανθεί ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις ο nZVI δεν επηρεάζει αρνητικά τα φυτά και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μεθόδους φυτοαποκατάστασης. Ανασταλτικές επιδράσεις του nZVI παρατηρήθηκαν σε συγκεντρώσεις ≥ 500 mg nZVI ανά κιλό εδάφους (Sayed El-Temsah et al., 2010). Ωστόσο ένας άλλος πιθανός κίνδυνος με τη χρήση του nZVI προκύπτει από τη προσρόφηση μη βιοδιασπώμενων ρύπων, π.χ. φυτοφάρμακα ή κάδμιο, τη βιοσυσσώρευση τους και την ενδεχόμενη μεταφορά τους στην τροφική αλυσίδα (Waite et al., 1999). Η επικινδυνότητα

μιας ουσίας είναι συνάρτηση τριών παραγόντων: α) του χρόνου ζωής της ουσίας στο περιβάλλον β) της μεταφοράς της ουσίας στον δέκτη και γ) της τοξικότητας της (Bardos et al., 2011). Όπως έχει αναφερθεί ο nZVI παρουσιάζει μικρή κινητικότητα λόγω της τάσης να συσσωματώνεται και να προσροφάται σε επιφάνειες. Τα νανοσωματίδια του σιδήρου που δεν είναι σταθεροποιημένα έλκονται φυσικά με αποτέλεσμα τον σχηματισμό συσσωμάτων σε μέγεθος μικροκλίμακας (μεγαλύτερα από 100 nm) (Tratnyek and Johnson 2006, Phenrat et al., 2007). Όταν συμβαίνει αυτό, το αιώρημα νανοϋλικών αποκτά συμπεριφορά κolloειδών μεγάλου μεγέθους (Tratnyek and Johnson 2006), με αποτέλεσμα οι νανοϊδιότητες να χάνονται. Σύμφωνα με τους Auffan et al. (2009), τα σωματίδια τα οποία είναι μεγαλύτερα από 30nm ουσιαστικά συμπεριφέρονται ως χύδην υλικό, ενώ τα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από 30 nm παρουσιάζουν διαφορετική κρυσταλλικότητα που τους δίνει δραστικές ιδιότητες διαφορετικές από το χύδην υλικό. Μελέτες έχουν δείξει ότι τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν περιορισμένη κινητικότητα στο υπέδαφος λόγω της συσσωμάτωσης με αποτέλεσμα να περιορίζεται η ακτίνα επιρροής, η επιφάνεια αντίδρασης των σωματιδίων και ο χρόνος που τα νανοσωματίδια συμπεριφέρονται ως νανοσωματίδια είναι πολύ περιορισμένος (Ό Carroll et al., 2013).

Αρχικές μελέτες εκτιμούσαν ότι τα νανοσωματίδια σιδήρου μπορούν να παραμείνουν δραστικά στα υπόγεια ύδατα για 4-8 εβδομάδες και να ρέουν με το υπόγειο νερό για πάνω από 20 μέτρα (Zhang, 2003). Η διασπορά τους στο υπέδαφος περιορίζεται σε λίγα εκατοστά από το σημείο έγχυσης λόγω της συσσωμάτωσης ακόμα και σε σταθεροποιημένα σωματίδια με χαμηλό ζ-δυναμικό (Saleh et al., 2008). Ο χρόνος ζωής των νανοσωματιδίων είναι περιορισμένος καθώς καταναλώνονται σε παράλληλες αντιδράσεις πριν έρθουν σε επαφή με τους ρύπους. Το διαλελυμένο οξυγόνο γρήγορα οξειδώνει τα νανοσωματίδια σε οξείδια του σιδήρου. Συνήθως τα νανοσωματίδια σιδήρου αντιδρούν στο υπέδαφος, υπό ανοξικές ή οξικές συνθήκες και σχηματίζονται παθητικοποιημένα στρώματα νανοϋδροξειδίων του σιδήρου ή σωματίδια ανθρακικού σιδήρου στον πυρήνα του Fe⁰. Δεδομένου ότι η διαλυτότητα των δύο αυτών ορυκτών είναι σημαντική υπό όξινες συνθήκες, η καταβύθιση των ορυκτολογικών αυτών φάσεων πραγματοποιείται σε φυσικούς υδροφόρους ορίζοντες με pH μεγαλύτερο από 7. Σύμφωνα με τους Auffan et al. (2009) τα σταθεροποιημένα νανοσωματίδια σιδήρου δεν παρουσιάζουν καμία κυτταρική τοξικότητα, ενώ όταν τα νανοσωματίδια οξειδώνονται, ανάγονται ή διαλύονται είναι κυτταροτοξικά και ακόμη γενοτοξικά για τους κυτταρικούς οργανισμούς.

Επίσης άλλοι συγγραφείς αναφέρουν ότι σε αναγωγικό αναερόβιο περιβάλλον, το οποίο προκύπτει μετά την αποκατάσταση με nZVI, μπορεί να ενισχύσει την ανάπτυξη βακτηρίων τα οποία μπορούν συνεργιστικά με τον νανοσίδηρο να αποικοδομήσουν τους ρυπαντές (Elliott and Zhang, 2001). Σε δοκιμή πεδίου για την αποκατάσταση χλωριωμένων διαλυτών έχει παρατηρηθεί αυτό το συνεργιστικό φαινόμενο μεταξύ του nZVI και των μικροβίων τα οποία προκαλούν αναερόβια βιοαποδόμηση (Elliott, 2010).

Ο νανοσίδηρος είναι δυνητικά ύποπτος για την πρόκληση κινδύνων στην υγεία και στην ασφάλεια των χειριστών, αν δεν χρησιμοποιείται σύμφωνα με τα μέτρα προστασίας (γυαλιά, ειδικά γάντια, ειδική στολή και μάσκα). Η έκθεση του ανθρώπου σε νανοσωματίδια σιδήρου μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της δερματικής επαφής, της κατάποσης ή της εισπνοής. Σε εφαρμογές αποκατάστασης, η δερματική επαφή είναι μειωμένη λόγω των μέτρων ασφαλείας που λαμβάνονται. Ωστόσο η τυχαία επαφή θα μπορούσε να οδηγήσει τον σίδηρο στο εσωτερικό των κυττάρων. Η κατάποση είναι δυνατή εάν οι συνήθειες προφυλάξεις υγιεινής αγνοηθούν ή εάν τα πηγάδια έγχυσης ρυπάνουν πηγές υπόγειων υδάτων. Ωστόσο, η κατανάλωση πόσιμου ύδατος

από υδροφόρους ορίζοντες που γειτνιάζουν σε ρυπασμένους χώρους και υπόγεια ύδατα με βαρέα μέταλλα, όπως TCE, PCE, Cr(VI) είναι απίθανη. Η εισπνοή είναι δυνητικά η πιο σημαντική οδός έκθεσης για νανοσωματίδια με μέγεθος μικρότερο από 100nm όταν αυτά παρασκευάζονται. Τα νανοσωματίδια τη στιγμή της σύνθεσης τους έχουν μέγεθος μεταξύ δέκα και εκατό νανόμετρα, η τοξικότητα τείνει να αυξηθεί λόγω του μεγέθους, ακόμη και αν η μακροσκοπική μορφή του υλικού είναι αδρανής. Η επικινδυνότητα μετριάζεται με προφυλάξεις χειρισμού ανάλογες με άλλες χημικές ουσίες, όπως αυτές που χρησιμοποιούνται για την επί τόπου χημική οξείδωση. Στις περιβαλλοντικές εφαρμογές η εισπνοή δεν είναι συχνή οδός έκθεσης για τα σωματίδια του νανοσιδήρου καθώς χρησιμοποιείται σε μορφή αιωρήματος.

Οι ελλιπείς πληροφορίες για τα νανοσωματίδια του σιδήρου πρέπει να αντιμετωπιστούν με περαιτέρω επιστημονική έρευνα. Η χρήση στο πεδίο σε πολλές χώρες δείχνει ότι οι όποιοι κίνδυνοι προκύπτουν από την εφαρμογή του νανοσιδήρου, συμπεριλαμβανομένων πολλών τροποποιημένες μορφές αυτού, είναι διαχειρίσιμοι, δεδομένου ότι η παραμονή τους στο περιβάλλον φαίνεται να είναι σχετικά μικρή (<1 έτους) και η κινητικότητα τους από τα σημεία έγχυσης είναι περιορισμένη, της τάξεως 1 έως 100m (για ορισμένους τύπων τροποποιημένου νανοσιδήρου). Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι και άλλες τεχνικές αποκατάστασης εγκυμονούν κινδύνους.

Η υγεία και η ασφάλεια του χειριστή έχει τεθεί ως θέμα που αφορά τη χρήση του νανοσιδήρου. Ωστόσο, μπορεί να αντιμετωπιστεί με συμβατικές πρακτικές ασφαλείας καθώς γίνεται χρήση και πιο επικίνδυνων χημικών αντιδραστηρίων στο υπέδαφος, όπως το αντιδραστήριο Fenton, το οποίο βασίζεται στο υπεροξειδίο του υδρογόνου. Στην επί τόπου (in situ) επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών με την μέθοδο της χημικής οξείδωσης αδειοδοτούνται οι εγχύσεις οξειδωτικών μέσων όπως το υπερμαγγανικό κάλιο, υπερθειικό οξύ και το αντιδραστήριο Fenton (Nathanail et al. 2007, US EPA 2006) στο Ηνωμένο Βασίλειο. Οι ουσίες αυτές ομοίως μπορούν να χαρακτηριστούν δυνητικά επιβλαβείς για τη βιολογία του υπεδάφους, ωστόσο χρησιμοποιούνται ευρέως. Άλλες τεχνολογίες αποκατάστασης που εφαρμόζονται στο Ηνωμένο Βασίλειο περιλαμβάνουν την έκπλυση με επιφανειοδραστικές ουσίες και θέρμανση, διεργασίες που αλλοιώνουν τη δομή του εδάφους (Nathanail et al., 2002). Ως εκ τούτου, ένα πλεονέκτημα που προκύπτει από τη χρήση του νανοσιδήρου είναι οι μειωμένες επιπτώσεις στην δομή του εδάφους σε σύγκριση με πολλές ανταγωνιστικές τεχνολογίες. Ωστόσο, η σημασία της λειτουργικότητας του εδάφους εξαρτάται από την τελική χρήση για την οποία προορίζεται το πεδίο.

2.9.1 Νομοθεσία για χρήση νανοσιδήρου

Το νομοθετικό πλαίσιο για την αποκατάσταση ρυπασμένων χώρων με έγχυση νανοϋλικών στο υπέδαφος δεν έχει ακόμα καθοριστεί σε καμία ευρωπαϊκή χώρα. Η τεχνολογία έγχυσης νανοσιδήρου είναι σχετικά πρόσφατη. Σύμφωνα με την διεθνή βιβλιογραφία κάθε εφαρμογή αποκατάστασης ρυπασμένου χώρου σε πιλοτική ή πλήρη κλίμακα υπόκειται σε αξιολόγηση από τους κυβερνητικούς φορείς μέσω των ισχυόντων νόμων και κανονισμών σχετικά με την έγχυση χημικών ουσιών/νανοϋλικών στο υπέδαφος. Οι περιβαλλοντικές υπηρεσίες στην Γερμανία και την Δημοκρατία της Τσεχίας φαίνεται να είναι θετικές στην εφαρμογή nZVI καθώς αδειοδοτούν πιλοτικές εφαρμογές ή εφαρμογές πλήρους κλίμακας. Αντίθετα στην Αμερική χρησιμοποιείται ευρέως σε δοκιμές πεδίου νανοσίδηρος αλλά και διάφορα τροποποιημένα είδη νανοσιδήρου

(π.χ. διμεταλλικά νανοσωματίδια και νανοσίδηρος επικαλυμμένος με πολυμερή) (Bardos et al., 2011).

Για την αδειοδότηση έγχυσης νανοσιδήρου σε πλήρη κλίμακα, απαιτούνται ακριβείς επιτόπιες έρευνες που εξετάζουν την υδρογεωλογία και την γεωχημεία της περιοχής (Karn et al., 2009). Η υδρογεωλογία επηρεάζει τη δυνατότητα μεταφοράς των σωματιδίων ενώ η γεωχημεία παρουσιάζει τα πιθανά ανταγωνιστικά ιόντα που θα μπορούσαν να αντιδράσουν με τον nZVI. Με βάση και την ύπαρξη τέτοιων ενώσεων προσδιορίζεται η διάρκεια ζωής των σωματιδίων.

Οι πιλοτικές δοκιμές πραγματοποιούνται αρχικά για να παρέχουν περαιτέρω πληροφορίες σχετικά με την απαραίτητη ποσότητα nZVI και τη ρύθμιση πολλών παραμέτρων/συνθηκών όπως η μέθοδος έγχυσης, η συγκέντρωση του nZVI και ο ρυθμός έγχυσης του αιωρήματος στις εφαρμογές πλήρους κλίμακας. Τα φυσικά χαρακτηριστικά του πεδίου που καθορίζουν την ποσότητα του νερού που διέρχεται στον υδροφορέα είναι η υδραυλική αγωγιμότητα και η υδραυλική κλίση. Αυτές οι τιμές και το πορώδες προσδιορίζουν σε μεγάλο βαθμό τον χρόνο παραμονής των σωματιδίων καθώς και την εξάπλωση τους (διασπορά και διάχυση τους). Η ίδια η εξάπλωση του νανοσιδήρου μπορεί να επηρεάσει τοπικά την υδραυλική αγωγιμότητα του υδροφόρου. Η δευτερεύουσα επίδραση της έγχυσης nZVI είναι η δυνατότητα αλλαγής του πορώδους του υδροφορέα μετά από αντίδραση του νανοσιδήρου και τη παραγωγή ανόργανων ιζημάτων οξειδίων/υδροξειδίων σιδήρου. Αυτά τα ιζήματα προέρχονται από αντιδράσεις με τα υπόγεια ύδατα και τον σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης του νανοσιδήρου, όπως συμβαίνει με τη συμβατική χρήση του ZVI σε μικροκλίμακα (Phillips et al., 2003). Εκτιμήσεις για την αδειοδότηση θα πρέπει να περιλαμβάνουν στοιχεία σχετικά με τις πιθανές επιπτώσεις στην διαπερατότητα του υδροφορέα, αλλά με τον ίδιο τρόπο όπως και για οποιαδήποτε άλλη επί τούτου τεχνική αποκατάστασης. Η μεταφορά του nZVI εντός των υπόγειων υδάτων και στο έδαφος επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την γεωχημεία του συστήματος, την ορυκτολογία και κατανομή των πετρωμάτων του εδάφους καθώς και των υπογείων υδάτων. Τα γεωχημικά χαρακτηριστικά του υδροφορέα τα οποία επηρεάζουν την μεταφορά του nZVI, είναι τα εξής:

- α) Η ιοντική ισχύς, καθορίζει τις πιθανότητες για συσσωμάτωση του μεταλλικού νανοσιδήρου (Keane et al., 2009) και ιδιαίτερα η μοριακή συγκέντρωση σε ασβέστιο (Ca), η οποία συχνά καθορίζει τη σταθεροποίηση και καταβύθιση των νανοσωματιδίων λόγω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων
- β) Οι συνθήκες οξειδοαναγωγής οι οποίες καθορίζουν το ποσοστό της παθητικοποίησης του nZVI
- γ) Το pH
- δ) Τα διαλυμένα είδη (κυρίως νιτρικά ιόντα και η διαλυμένη οργανική ύλη), τα οποία καταναλώνουν σε παράπλευρες αντιδράσεις τον nZVI.
- ε) Η φύση του υδροφόρου ορίζοντα (δηλαδή η παρουσία επιφανειών οι οποίες θα αντιδράσουν ή θα προσροφήσουν τα σωματίδια nZVI)

2.10 Δοκιμές πεδίου

Εφαρμογές αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών, μεγάλης κλίμακας, με νανοσωματίδια σιδήρου (nZVI) ξεκίνησαν από τις ΗΠΑ και τον Καναδά και στη συνέχεια έλαβαν χώρα σε ορισμένες ανεπτυγμένες χώρες με κυριότερες ερευνητικές πρωτοβουλίες που βρίσκονται σε

εξέλιξη στη Γερμανία, την Ισπανία και πρόσφατα στην Γαλλία. Οι περισσότερες εφαρμογές του nZVI έγιναν σε εδάφη για την αποκατάσταση ρυπασμένων υδροφορέων με χλωριωμένους διαλύτες (κυρίως τετραχλωροαιθένια και τριχλωροαιθένια). Η πρώτη εφαρμογή του nZVI στο πεδίο διεξήχθη χρησιμοποιώντας διμεταλλικά νανοσωματίδια (Fe/Pd) πραγματοποιήθηκε σε μια μονάδα παραγωγής στο Trenton, στο New Jersey στις ΗΠΑ. Η αρχική πιλοτική δοκιμή στο Trenton το 2000 (Elliott και Zhang 2001), διεξήχθη σε μία επιφάνεια 3m x 4,5m, και ακολούθησε μεγαλύτερης κλίμακας έγχυση το 2003 και στη συνέχεια η εφαρμογή πεδίου το 2007, όπου εγχύθηκαν 224 kg nZVI σε δύο διακριτά σημεία (Elliot et al., 2010).

Το 2005, 15 εφαρμογές αποκατάστασης μεγάλης κλίμακας δημοσιεύθηκαν στις ΗΠΑ με nZVI και διμεταλλικό nZVI (Watlington 2005, Kovalick 2005). Μέχρι τον Σεπτέμβριο του 2008, υπήρχαν στοιχεία συνολικά για 26 τοποθεσίες όπου έγιναν εφαρμογές πεδίου με nZVI (US EPA 2008) και το 2009 αναφέρθηκαν έργα αποκατάστασης με την συγκεκριμένη τεχνολογία σε 44 τοποθεσίες σε επτά χώρες: ΗΠΑ, Καναδάς, Γερμανία, Δημοκρατία Τσεχίας, την Ιταλία, τη Σλοβακία και την Ταϊβάν (Karn et al.2009, Εικόνα 2.1). Σύμφωνα με τις δημοσιευμένες μελέτες αποδεικνύεται ότι η Βόρεια Αμερική, και ιδιαίτερα οι ΗΠΑ έχουν το μεγαλύτερο αριθμό εφαρμογών πεδίου με νανοσωματίδια σιδήρου για την αποκατάσταση εδαφών και υπόγειων υδάτων. Ενώ στην Ασία έχει σημειωθεί μόνο μία εφαρμογή πεδίου στην Ταϊβάν. Στην Ευρώπη πραγματοποιούνται εφαρμογές πεδίου, κυρίως στη Γερμανία και στη Δημοκρατία Τσεχίας, λόγω των σημαντικών ερευνητικών προγραμμάτων και των αναμενόμενων πλεονεκτημάτων της υψηλής δραστηριότητας και των καταλυτικών ιδιοτήτων του νανοσιδήρου.



Εικόνα 2.1. Θέσεις ρυπασμένων περιοχών που έχει πραγματοποιηθεί κάποιο είδος αποκατάστασης με νανοϋλικά.

Πηγή:(http://www.nanotechproject.org/inventories/remediation_map/)

Η πρώτη δοκιμή πεδίου με nZVI στην Ευρώπη πραγματοποιήθηκε στην Γερμανία στην πόλη Borneheim. Η περιοχή ήταν ρυπασμένη με πολλούς τόνους PCE, η έκταση της ρύπανσης είχε επεκταθεί αρκετά τετραγωνικά χιλιόμετρα και σε βάθος 20μ. Στο υπόγειο νερό γινόταν επεξεργασία με την μέθοδο άντλησης και επεξεργασίας, για τουλάχιστον 14 χρόνια, και είχαν απομακρυνθεί 5 τόνοι PCE με κόστος που υπερέβαινε το 1 εκατ. δολάρια. Με την μέθοδο άντλησης και επεξεργασίας απαιτούνταν άλλα 50 χρόνια για την πλήρη αποκατάσταση του χώρου. Στην συγκεκριμένη περιοχή πραγματοποιήθηκε αποκατάσταση με nZVI (έγχυση ενός τόνου nZVI με μέγεθος σωματιδίου 70 nm, σταθεροποιημένο με πολυκαρβοξυλικό οξύ) και 2 τόνοι στοιχειακού σιδήρου σε μικροκλίμακα σε διάστημα ενός μήνα (Αύγουστος, 2007). Το αιώρημα περιείχε 30-90 g/L nZVI και 60 g/L 2.5 μm σιδήρου) και εγχύθηκε σε 10 φρεάτια με

βάθους 16–22 m. Επιτεύχθηκε μείωση της αρχικής συγκέντρωσης χλωριωμένων υδρογονανθράκων κατά 75%.

Στην πόλη Horice της Δημοκρατίας της Τσεχίας, πραγματοποιήθηκε αποκατάσταση πλήρους κλίμακας σε μία έκταση 120×60 m ρυπασμένη με PCE, TCE και DCE. Η ρύπανση ήταν σε ένα βάθος 3 -10 m, με συγκεντρώσεις μέχρι 70 mg/L, και χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα (κάτω από 10^{-6} m/s). Η δοκιμή πεδίου υλοποιήθηκε σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, τον Νοέμβριο του 2008, εγχύθηκαν 300 kg nZVI (NANOFER, Nanoiron) υπό πίεση (0,8 Mpa) σε 82 γεωτρήσεις με τη μέθοδο της άμεσης ώθησης. Επιτεύχθηκε μείωση της αρχικής συγκέντρωσης χλωριωμένων υδρογονανθράκων κατά 60-75%. Στο δεύτερο στάδιο τον Νοέμβριο του 2009 εγχύθηκαν ακόμα 300 kg nZVI. Το κόστος για την έγχυση αλλά και για την παρακολούθηση του έργου της αποκατάστασης ανήλθε στα € 300.000 (Černík, 2010)

Επίσης στην Δημοκρατία της Τσεχίας, στην πόλη Písecká, πραγματοποιήθηκε αποκατάσταση πλήρους κλίμακας το διάστημα 2009-2010. Η έκταση της ρυπασμένης περιοχής με χλωριωμένους υδρογονάνθρακες, ήταν 2000 τετραγωνικά μέτρα. Συνολικά εγχύθηκαν 2000 kg nZVI σε 30 πηγάδια, σε βάθος 20-35m κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Ο νανοσίδηρος που χρησιμοποιήθηκε στην πρώτη εφαρμογή ήταν RNIP και NANOFER ενώ στην επόμενη εφαρμογή ήταν μόνο NANOFER. Το συνολικό κόστος υπολογίστηκε στα 360.000€ και η μείωση στη συγκέντρωση των χλωριωμένων υδρογονανθράκων ανήλθε στο 80% (Černík 2010).

Τον Μάιο του 2013 ολοκληρώθηκε μία ερευνητική πιλοτική εφαρμογή αποκατάστασης εξασθενούς χρωμίου και TCE στην Γαλλία σε δύο στάδια. Μετά την δεύτερη έγχυση nZVI η συγκέντρωση TCE μειώθηκε σε ποσοστό 97% και η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου σε ποσοστό 100% (Dumestre et al. 2013).

Τα αιωρήματα νανοσιδήρου συνήθως εφαρμόζονται σε πηγές ρυπασμένων υπογείων υδάτων μέσω της άμεσης έγχυσης, είτε της βαρύτητας ή υπό πίεση. Τα νανοσωματίδια συνήθως παρέχονται υπό μορφή αιωρήματος/πολφού για να εξασφαλιστεί ότι ο νανοσίδηρος είναι ομοιογενής και σταθεροποιημένος (Henn και Waddill 2006, Müller και Nowack 2010). Τα νανοσωματίδια σιδήρου εγχύονται υπό μορφή πολφού, σε μία ποικιλία υγρών όπως νερό, και φυτικά έλαια (Cook et al., 2009). Ο πολφός προορίζεται να αντληθεί και να εγχυθεί στα υπόγεια ύδατα. Η επιθυμητή συμπεριφορά για το αιώρημα nZVI μπορεί να είναι η αραιώση του με τη μεταφορά του από τη ροή των υπογείων υδάτων ή το αντίθετο, έτσι ώστε ο nZVI να παραμένει κοντά στα σημεία εγχύσεως ανάλογα με τις επιθυμητή εφαρμογή αποκατάστασης.

Τυπικά, η έγχυση του nZVI μπορεί να διεξαχθεί χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους (Müller και Nowack 2010, US EPA 2008):

- Οι τεχνικές Άμεσης ώθησης (Direct push) συνεπάγονται άμεση ώθηση από ένα σταθερό σημείο έγχυσης για να εισαχθεί το αιώρημα nZVI εντός της ζώνης αποκατάστασης.
- Πνευματική ή υδραυλική (Pneumatic or hydraulic) έγχυση, με χρήση αέρα ή νερού δημιουργείται ένα δίκτυο προτιμητέων οδών ροής γύρω από το σημείο της έγχυσης και την ενίσχυση της διασποράς του nZVI.
- Τεχνολογία παλμού πίεσης (Pressure pulse technology) χρησιμοποιεί περιοδικούς παλμούς πίεσης για την έγχυση του nZVI.

- Η έγχυση με υγρό ψεκασμό, τη μεταφορά του αιωρήματος με ένα αέριο φορέα (για παράδειγμα άζωτο) ως αερόλυμα, για τη βέλτιστη διασπορά εντός της ζώνης επεξεργασίας .
- Έγχυση μέσω βαρύτητας (Henn και Waddill 2006)

Η επιλογή της μεθόδου και ο λεπτομερής σχεδιασμός της διαδικασίας έγχυσης στο πεδίο (π.χ. οι αποστάσεις μεταξύ των γεωτρήσεων έγχυσης, το βάθος και η συχνότητα των εγχύσεων με την πάροδο του χρόνου) εξαρτώνται από τον ρυπασμένο χώρο. Εξαρτάται από την ποσότητα (συγκέντρωση και ροή) των ρύπων στα υπόγεια ύδατα, τη γεωλογία του υδροφόρου ορίζοντα, καθώς επηρεάζεται η ρόφηση/εκρόφηση των ρύπων αλλά και του νανοσιδήρου. Η υδρογεωλογία της περιοχής (στρωματογραφία, διαπερατότητα, η ροή των υπόγειων υδάτων), το είδος του νανοσιδήρου που θα χρησιμοποιηθεί (η δραστηκότητά του, ο χρόνος ημιζωής και η κινητικότητα του στο υπέδαφος), και η υφιστάμενη φυσική ικανότητα εξασθένησης του υδροφορέα (λόγο της βιοαποδόμησης) επηρεάζουν τον σχεδιασμό μίας πιλοτικής εφαρμογής.

2.11 Μηχανισμοί μεταφοράς nZVI στο έδαφος

Όταν τα νανοσωματίδια μεταφέρονται σε ένα πορώδες μέσο, τόσο φυσικοί όσο και φυσικοχημικοί μηχανισμοί συμβάλλουν στην απομάκρυνση τους ως κολλοειδή σωματίδια από το νερό των πόρων του εδάφους. Η εναπόθεση των σωματιδίων στους κόκκους του εδάφους οφείλεται σε φυσικά φαινόμενα, όπως η μηχανική διήθηση και η πρόσκρουση των μεμονωμένων σωματιδίων καθώς και των συσσωματωμάτων. Η μηχανική διήθηση είναι μία μη αντιστρεπτή διαδικασία ενώ η πρόσκρουση και εναπόθεση επηρεάζεται από φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις και είναι μια αντιστρεπτή διαδικασία. Η κυρίαρχη διεργασία που επικρατεί στη διέλευση των νανοσωματιδίων από ένα πορώδες μέσο είναι η μηχανική κατακράτηση (retention) των συσσωματωμάτων που σχηματίζουν τα νανοσωματίδια. Τα μεμονωμένα σωματίδια nZVI διέρχονται αφού είναι πολύ μικρότερα από τους πόρους του εδάφους. Οι φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και του πορώδους μέσου τυπικά οδηγούν σε δυναμική προσκόλληση των σωματιδίων. Κατά την έναρξη της διέλευσης, (σχεδόν) κανένα σωματίδιο δεν προσκολλάται στην επιφάνεια των στερεών κόκκων, και ως εκ τούτου δεν επηρεάζεται η συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ σωματιδίων και στερεών κόκκων. Στα επόμενα στάδια της διέλευσης-εναπόθεσης μία σημαντική ποσότητα των σωματιδίων προσκολλάται στη μήτρα, και έτσι επηρεάζεται η κινητική της διέλευσης, καθώς ο 'συλλέκτης' τώρα είναι τόσο το πορώδες μέσο όσο και τα προσκολλημένα σωματίδια. Επίσης, η παρουσία του στρώματος προσροφημένων μορίων στα σταθεροποιημένα νανοσωματίδια παίζουν ένα ρόλο στον έλεγχο της μεταφοράς των σωματιδίων (Torkzaban et al., 2012).

Σε αυτό το στάδιο, διαφορετικοί μηχανισμοί λαμβάνουν χώρα, ανάλογα με τις δυνάμεις σωματιδίων-σωματιδίων και την αλληλεπίδραση σωματιδίων-συλλέκτη:

- Γραμμική προσκόλληση (αναστρέψιμη): όταν οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης σωματιδίου-σωματιδίου και σωματιδίου-συλλέκτη είναι παρόμοιες, η εναπόθεση δεν περιορίζεται ούτε επηρεάζεται από τον αριθμό των σωματιδίων που έχουν προσκολληθεί.
- Φαινόμενο εμπόδισσης (Blocking phenomenon): όταν οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης σωματιδίου- σωματιδίου είναι απωστικές, τα προσκολλημένα σωματίδια εμποδίζουν τα αιωρούμενα νανοσωματίδια να προσεγγίσουν την επιφάνεια του πορώδους μέσου (Ko και Elimelech, 2000).

- Το φαινόμενο ωρίμανσης (Ripening): όταν οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης σωματιδίου-σωματιδίου είναι ελκτικές, τα προσκολλημένα σωματίδια τείνουν να προσελκύουν τα αιωρούμενα νανοσωματίδια. Η προσοδευτική αύξηση των σωματιδίων που προσκολλούνται οδηγεί σε όλο και υψηλότερες συγκεντρώσεις προσκολλημένων σωματιδίων μέχρι το πορώδες μέσο να φράξει.

Στην περίπτωση του φαινομένου εμπόδισης, η παρουσία ενός στρώματος προσκολλημένων νανοσωματιδίων δεν επηρεάζει σημαντικά τη ροή του αιωρήματος ανάμεσα στους πόρους. Αντίθετα, στην περίπτωση του φαινομένου της ωρίμανσης, τα προσκολλημένα και τα αιωρούμενα νανοσωματίδια επηρεάζουν τις ιδιότητες του πορώδους μέσου (πορώδες, αγωγιμότητα) και τελικά προκύπτει μια προσοδευτική μείωση του πορώδους και της διαπερατότητας (Tosco και Sethi, 2010). Τα μοντέλα που περιγράφουν την κίνηση του αιωρήματος νανοσιδήρου σε πορώδη μέσα βασίζονται στη θεωρία διήθησης των κολλοειδών (CFT), τα οποία αρχικά αναπτύχθηκαν για την επεξεργασία υδάτων και στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν ευρέως για να περιγράψουν φυσικοχημική διήθηση σε πορώδη μέσα.

Αρκετοί ερευνητές έχουν περιγράψει την απομάκρυνση των νανοσωματιδίων σιδήρου διαμέσου της άμμου με τη βοήθεια της θεωρίας διήθησης των κολλοειδών η οποία ελέγχεται από κινητική πρώτης τάξεως (Shrick et al., 2004, He et al., 2009, Raychoudhury et al., 2010). Για την ενσωμάτωση της θεωρίας αυτής απαιτείται να προστεθεί στην εξίσωση συναγωγής - διασποράς ο πρόσθετος όρος της κινητικής πρώτης τάξης. Οι μαθηματικές εκφράσεις των εξισώσεων αυτές δίδονται σε επόμενες παραγράφους.

3.

Σύνθεση νανοσιδήρου από φυτικές πολυφαινόλες

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο από το 2009 έχει αναπτυχθεί μια καινοτόμος μέθοδος παραγωγής νανοσιδήρου. Ο τρόπος αυτός περιλαμβάνει την ανάμειξη εκχυλισμάτων από πράσινο τσάι με ένα διάλυμα που περιέχει 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. χαλαζιακή 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, διάλυμα κιτρικού Fe(III) ή Fe(II), Fe(II)-EDTA 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).

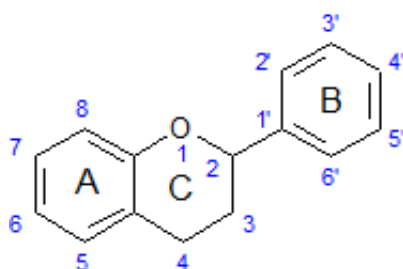
3.1 Πολυφαινόλες

Κάθε ένωση η οποία περιέχει μια υδροξυλομάδα (OH⁻) ενωμένη με ένα βενζολικό δακτύλιο ονομάζεται φαινόλη. Ανάλογα με τον αριθμό των αρωματικών ομάδων διακρίνονται σε μονοφαινόλες (έχουν ένα φαινύλιο), σε διφαινόλες (δύο φαινύλια) και σε πολυφαινόλες. Η δραστηριότητα τους οφείλεται στη όξινη δράση τους λόγω του πυρηνόφιλου χαρακτήρα του βενζολικού δακτυλίου. Οι φαινόλες ταξινομούνται σε μη-φλαβονοειδή και φλαβονοειδή.

Οι φαινολικές ενώσεις βρίσκονται συνήθως σε βρώσιμα και μη βρώσιμα φυτά, και έχουν αναφερθεί να έχουν πολλαπλές βιολογικές δράσεις, συμπεριλαμβανομένης της αντιοξειδωτικής δράσης. Επιπλέον, οι φαινόλες συχνά δεσμεύουν άλλες ελεύθερες ρίζες, όπως OH⁻, NO₂, N₂O₃, ONOOH και HOCl. Οι διφαινόλες και οι πολυφαινόλες αντιδρούν με O₂ ή άλλες χηλικές δομές και μπορούν να δεσμεύουν ιόντα μετάλλων (κυρίως σιδήρου και χαλκού) (Halliwell και Gutteridge 2007).

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 φαινολικές ενώσεις των φυτών διακρίνονται σε διάφορες υπόκατηγορίες, τις απλές φαινόλες, τα φαινολικά οξέα (παράγωγα της κινναμωμικής και του βενζοϊκού οξέος), τις κουμαρίνες, τα φλαβονοειδή, τα στυλβένια, τις ταννίνες, τις λιγνάνες και τις λιγνίνες.

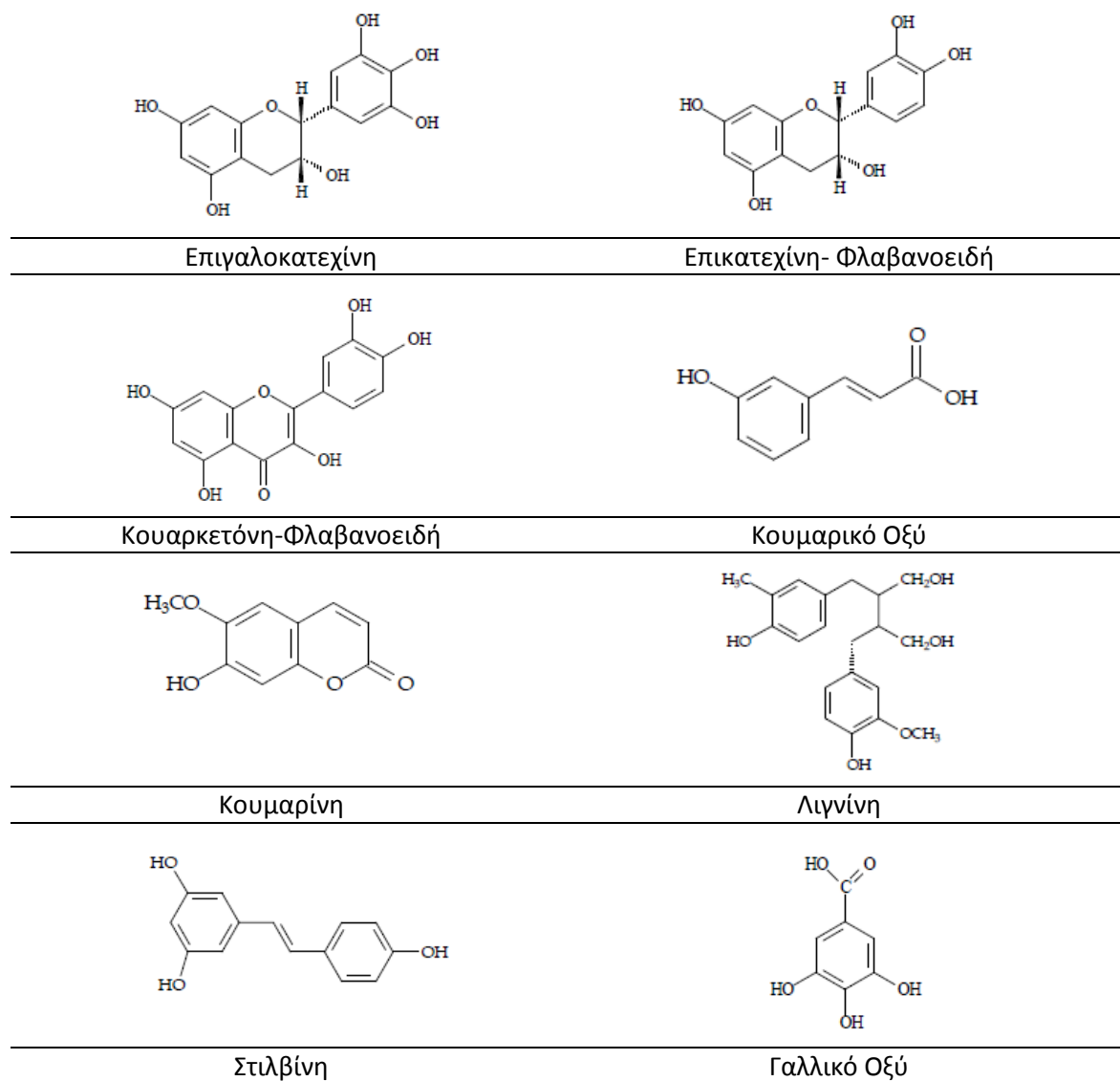
- Η βασική ομάδα των φλαβονοειδών αποτελείται από ένα ανθρακικό σκελετό με 15 άτομα άνθρακα που κατανέμονται σε 3 δακτυλίους (Dai et al., 2010, Σχήμα 3.1). Τα φλαβονοειδή έχουν την ισχυρότερη δράση ως αντιοξειδωτικά μέσα και είναι παράγωγα της βενζο-γ-πυρόνης, αποτελούνται από δακτυλίους φαινολικούς και πυράνιο. 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. Οι κύριες πολυφαινόλες στο τσάι και στον καφέ είναι τα φλαβονοειδή, ιδιαίτερα φλαβανόλες (δηλ., οι κατεχίνες), και φαινολικά οξέα. Το εκχύλισμα πράσινου τσαγιού περιέχει κατεχίνες σε συγκέντρωση έως και 2g/L.



Σχήμα 3.1. Δομική μονάδα φλαβονοειδών (Perron & Broumaghim, 2009)

- Τα φαινολικά οξέα διαχωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες, 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.

Η χημική δομή ορισμένων φαινολικών ενώσεων δίδεται στο Σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2. Χημικές δομές πολυφαινολικών ενώσεων

Τα φλαβονοειδή εντοπίζονται στα φυτά, στα τρόφιμα και στα διάφορα φυτικά εκχυλίσματα και θεωρείται ότι έχουν θετική επίδραση στην ανθρώπινη υγεία. Μελέτες σχετικά με τα παράγωγα των φλαβονοειδών έχουν δείξει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών ως αντιβακτηριακές, αντιιικές, αντιφλεγμονώδεις, αντικαρκινικές, και αντι-αλλεργικές ουσίες (Di Carlo et al., 1999., Montoro et al., 2005). Όλες αυτές οι ευεργετικές ιδιότητες των φλαβονοειδών τα καθιστούν σημαντικά

συστατικά στη διατροφή του ανθρώπου, αν και γενικά θεωρούνται ως μη-θρεπτικά συστατικά. Η αντιοξειδωτική δράση των φλαβονοειδών ήταν ο πρώτος μηχανισμός που μελετήθηκε όσον αφορά την προστατευτική τους δράση κατά των καρδιαγγειακών νοσημάτων. Τα φλαβονοειδή φαίνεται να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί δεσμευτές των περισσότερων μορίων οξειδωσης, συμπεριλαμβανομένων του απλού οξυγόνου και των διάφορων ελεύθερων ριζών (Bravo, 1998).

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 δακτυλίους 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).

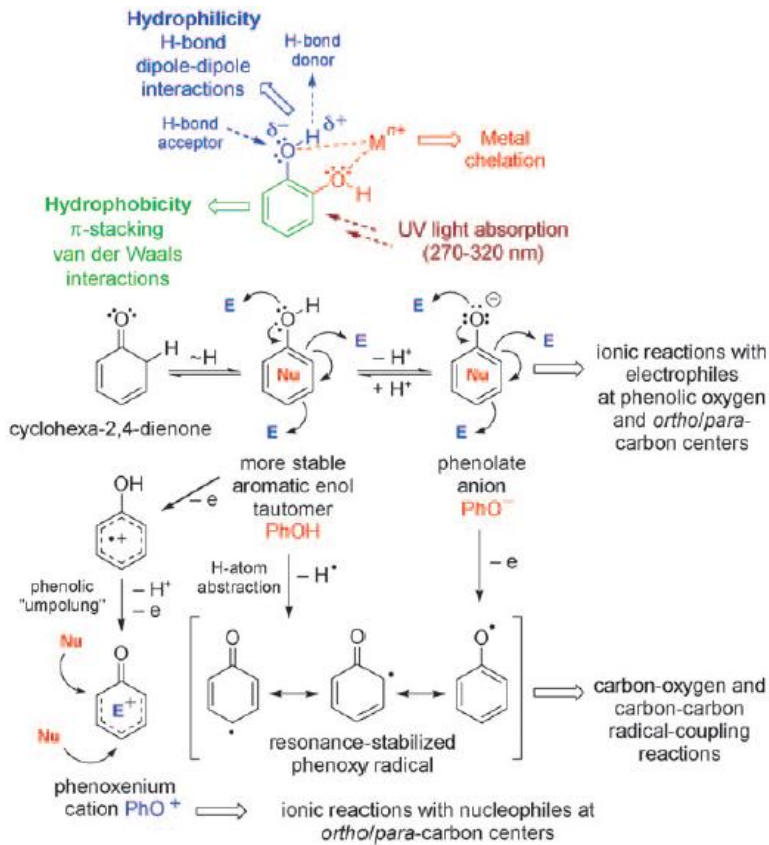
Ακατέργαστα εκχυλίσματα φρούτων, βοτάνων, λαχανικών και δημητριακών πλούσια σε φαινολικές ενώσεις χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο στη βιομηχανία τροφίμων, επειδή επιβραδύνουν την οξειδωτική αποικοδόμηση (υπεροξειδωση) των λιπιδίων και βελτιώνουν τη ποιότητα και τη διατροφική αξία των τροφίμων (Kähkönen et al., 1999). Τα πολυφαινολικά αντιοξειδωτικά έχουν την ικανότητα να εξολοθρεύουν τις ελεύθερες ρίζες και να ανάγουν ορισμένες χηλικές ενώσεις. Τα δραστικά ιόντα που περιέχουν οξυγόνο (ελεύθερες ρίζες) πρέπει να αφαιρούνται από τα κύτταρα διαρκώς για να διατηρηθεί ο σωστός μεταβολισμός.

3.1.1 Ιδιότητες φαινολών

Ορισμένες από τις βασικές ιδιότητες των φαινολών παρουσιάζονται συνοπτικά στο Σχήμα 3.3. 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.

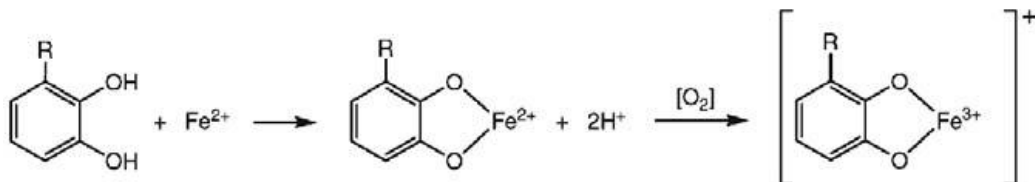
Οι φαινόλες (Ph) συμπεριφέρονται σαν οξέα χάνοντας το κατιόν υδρογόνου που περιέχεται στην υδροξυλομάδα με την αντίδραση $\text{PhOH} \rightarrow \text{PhO}^- + \text{H}^+$. Όταν χάνεται το κατιόν υδρογόνου η φαινόλη γίνεται πιο νουκλεοφιλική, δηλαδή έχει μεγαλύτερη τάση να δώσει ηλεκτρόνιο είτε από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

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.



Σχήμα 3.3. Ιδιότητες φαινόλων (Quideau et al., 2011).

Ακόμη λόγω της παρουσίας 2 ή και περισσότερων γειτονικών υδροξυλομάδων οι πολυφαινόλες μπορούν να δημιουργούν χηλικές ενώσεις με μέταλλα (Σχήμα 3.4.). 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 3.4. Δημιουργία χηλικής ένωσης φαινόλης και Fe^{2+} (Dai et al, 2010).

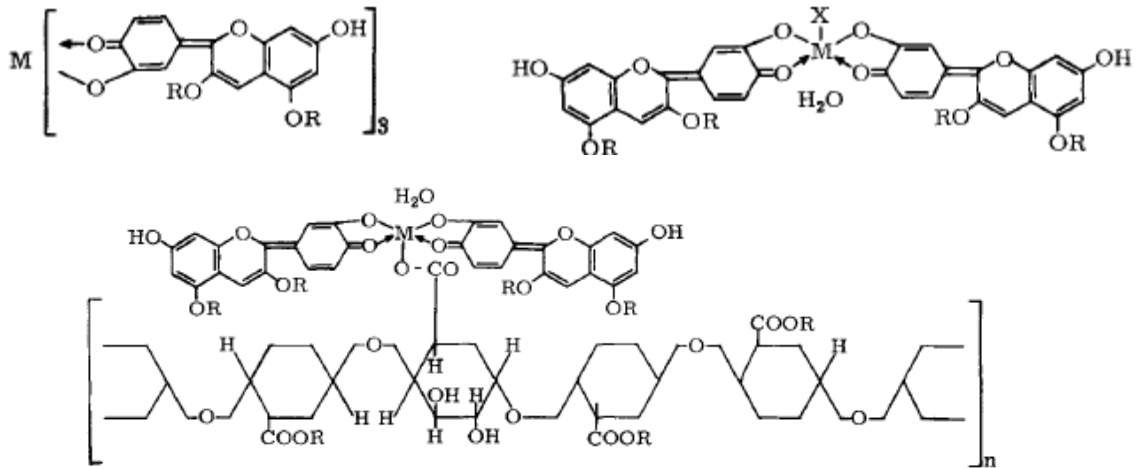
3.1.2 Σύμπλοκα πολυφαινολών με μεταλλικά ιόντα

Η ικανότητα των πολυφαινολικών ενώσεων για τη μείωση της επίδρασης των ελεύθερων ριζών οφείλεται εν μέρει στην ικανότητα "παγίδευσης" των ελεύθερων ριζών και στην ικανότητα σχηματισμού χηλικών συμπλόκων με τα μεταλλικά ιόντα. Οι δραστικές ουσίες στα εκχυλίσματα φυτών, οι οποίες είναι γνωστό ότι είναι ισχυρά αναγωγικές, σχηματίζουν χηλικά παράγωγα και σταθερά σύμπλοκα με τον σίδηρο (Perron και Brumaghim, 2009). Η ικανότητα των

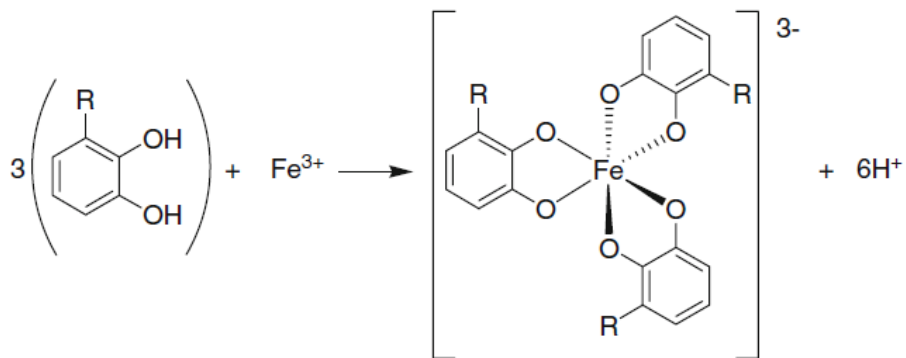
πολυφαινολών να σχηματίζουν χηλικά παράγωγα με τον σίδηρο και άλλα μέταλλα (π.χ. Cu, Zn, Mg) πιθανότατα οφείλεται στον βασεόφιλο χαρακτήρα του αρωματικού δακτυλίου που περιέχουν στο μόριο τους ο οποίος συνδέεται και με την αντιοξειδωτική τους δράση (Saskia et al., 1998). Ωστόσο αρκετές μελέτες της κινητικής και των μηχανισμών της αλληλεπίδρασης των πολυφαινολών και του Fe(III) αναφέρουν ότι ανάλογα με το είδος της πολυφαινόλης διαφέρουν οι μηχανισμοί αντίδρασης (El-Ayaan U et al. 1997, Mentasti et al., 1973). 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 3.5.

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 3.2) (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.

Προηγούμενες μελέτες αναφέρουν ότι οι υποκαταστάτες (ligands) περιέχουν μόνο μία δυνατή θέση στην οποία ο Fe(III) θα μπορούσε να συνδεθεί/ δεσμευθεί. Οι περισσότερες πολυφαινολικές ενώσεις περιέχουν πολλές θέσεις σύνδεσης, ικανές να δεσμεύσουν τον σίδηρο (III), καθιστώντας έτσι κάθε μελέτη της κινητικής και του μηχανισμού των αντιδράσεων εξαιρετικά πολύπλοκο. Με βάση τις παρατηρήσεις που αναφέρονται στην βιβλιογραφία (Navarro et al., 2005, Ohgoshi et al., 1999) φαίνεται πιθανό ότι ένας υποκαταστάτης μπορεί να δεσμεύσει δύο ιόντα Fe^{3+} . Η μεγάλη χωρική απόσταση των B και D δακτυλίων διευκολύνει τη δέσμευση Fe^{3+} , καθώς μειώνονται οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Ο σχηματισμός συμπλόκου σιδήρου-φαινολών προσδιορίστηκε, με τη μέθοδο των Brune et al., χρησιμοποιώντας δύο μήκη κύματος για την συμπλοκοποίηση του σιδήρου (Fe^{3+}) με τα διάφορα είδη πολυφαινολών (Brune et al., 1991). Η μέγιστη απορρόφηση για το σύμπλοκο σιδήρου-κατεχίνης και σιδήρου-ταννικού οξέος εντοπίζεται στα 680 και 587 nm αντίστοιχα. Δεδομένου ότι οι πιθανές θέσεις σύνδεσης είναι είτε τύπου κατεχόλης, γαλλοκατεχόλης ή γαλλικού οξέος, οι αντιδράσεις τους με Fe^{3+} θα πρέπει να εμφανίζουν τη χαρακτηριστική μέγιστη απορρόφηση στα 700 nm.



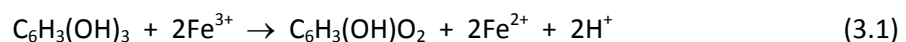
Σχήμα 3.5. Σύμπλοκα ανθοκυανίνων με μέταλλα (M) όπου M μπορεί να είναι είτε Fe(III) είτε Al(III) (Bayer et al., 1966).



Σχήμα 3.6. Συμπλοκοποίηση σιδήρου από κατεχόλες σε οκταεδρική δομή (Perron et al., 2009)

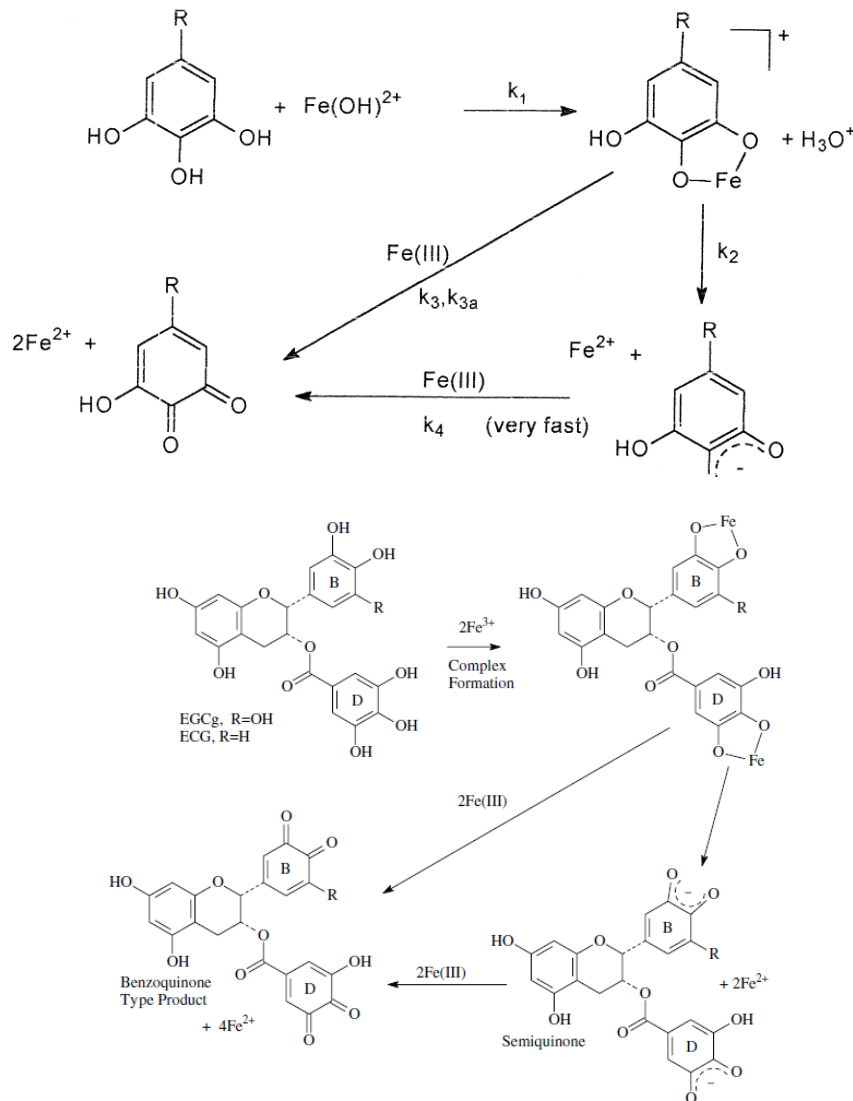
3.1.3 Αναγωγή Fe(III) σε Fe(II)

Σε χαμηλές τιμές pH, οι φαινόλες μπορούν να ανάγουν τον τρισθενή σίδηρο με τον οποίο έχουν συμπλοκοποιηθεί σε δισθενή. Ο μηχανισμός παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.7. 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:



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). Αρκετές αναφορές περιγράφουν την προοξειδωτική συμπεριφορά των πολυφαινόλων.



Σχήμα 3.7. Μηχανισμός αναγωγής Fe(III) σε Fe(II) από πυρογαλλόλη (Hynes et al., 2001)

Η προοξειδωτική δραστηριότητα των πολυφαινόλων προκύπτει από την ικανότητα των πολυφαινολικών ενώσεων να δεσμεύουν και να ανάγουν τον τρισθενή σίδηρο σε δισθενή. Οι επιγαλλοκατεχίνη γαλλικού εστέρα (EGCG) και η επικατεχίνη γαλλικού εστέρα (ECG) έχουν αναφερθεί για την αναγωγή έως και τέσσερων ισοδύναμων Fe³⁺ με τον τρόπο αυτό.

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

3.1.4 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 διείδυση 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.

3.2 Επιλογή Βοτάνων και χυμών με υψηλό αντιοξειδωτικό περιεχόμενο

Η ισχυρή αναγωγική ικανότητα του πράσινου τσαγιού, το οποίο χρησιμοποιείται στην σύνθεση του nZVI από τρισθενή ή δισθενή διαλύματα σιδήρου, είναι στενά συνδεδεμένη με τις αντιοξειδωτικές ιδιότητες του φυτού. Οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες θεωρούνται πρωταρχικής σημασίας, με πολλά οφέλη για την υγεία του ανθρώπου, και έχουν αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένων ερευνών στον τομέα της ιατρικής και σε διατροφικές μελέτες. 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 (Spearmint, 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. Ο Πίνακας 3.1 συνοψίζει την περιεκτικότητα σε αντιοξειδωτικό περιεχόμενο αυτών των προϊόντων.

Πίνακας 3.1. Αντιοξειδωτικό περιεχόμενο επιλεγμένων φυτών/ βοτάνων (Carlsen et al., 2010)

Βότανο / φρούτο	Ξηρή βάση (mmol/100g ξηρού)	Εκχύλισμα ή χυμός (mmol/100g υγρού)
Πράσινο Τσάι (Green tea, GT,)	24 - 1350	2,0 - 2,5
Γαρύφαλλο (Clove, CL)	125 - 465	
Δυόσμος (Spear Mint, SM)	70 - 160	
Ρόδι (Pomegranate, PM)	5 - 55	2,0 - 2,6
Κόκκινο Κρασί (RW)		2.5

3.2.1 Πράσινο τσάι (GT)

Το Τσάι, *Camellia sinensis*, είναι ένα από τα πιο δημοφιλή ροφήματα σε όλο τον κόσμο και η κατανάλωση του, συγκρίνεται με αυτή του καφέ. Οι δύο ποικιλίες τσαγιού που προέρχονται από το φυτό *Camellia sinensis*, είναι η *Camelia Assamica* και *Camelia Sinensis*. Το πράσινο τσάι παράγεται με ατμοποίηση των φρέσκων φύλλων του φυτού *Camellia Sinensis*. Ο λόγος για την υψηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες του πράσινου τσαγιού, σε αντίθεση με τα άλλα είδη τσαγιού, οφείλεται στην ατμοποίηση του πριν την ξήρανση. Αυτό αδρανοποιεί τα ένζυμα που υπάρχουν στα φύλλα του τσαγιού και αναστέλλει τη φυσική διαδικασία οξείδωσης, εμποδίζοντας την αποδόμηση των πολυφαινολών (Bastianetto et al., 2005).

Τα φρέσκα φύλλα του τσαγιού περιέχουν κατά μέσο όρο περίπου 36% πολυφαινολικά συστατικά, 25% υδατάνθρακες, 15% πρωτεΐνες, 6,5% λιγνίνη, 5% τέφρα, 4% αμινοξέα, 2% λιπίδια, 1,5% οργανικά οξέα, 0,5% χλωροφύλλη, καθώς και καροτενοειδή και διάφορες άλλες ουσίες σε ποσοστό κάτω του 0,1% (Luczaj και Skrzydlewska, 2005). Στο πράσινο τσάι, τα κυριότερα αμινοξέα που συναντώνται είναι η τρυπτοφάνη, η γλυκίνη, η σερίνη, η λυσίνη και το γλουταμινικό οξύ, ενώ η θειανίνη, ένα παράγωγο των αμινοξέων, εμφανίζεται σε αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις. Από υδατάνθρακες το τσάι περιέχει γλυκόζη, φρουκτόζη, σουκρόζη, πηκτίνες και κυτταρίνη, ενώ από λιπίδια κυρίως λινολεϊκό οξύ, α-λινολενικό οξύ και σιγμαστερόλη. Επίσης, το πράσινο τσάι περιέχει βιταμίνες B, C και E, βάσεις της ξανθίνης, όπως η καφεΐνη και η θεοφυλλίνη, αλδεΐδες, εστέρες, αλκοόλες, λακτόνες, μέταλλα και ιχνοστοιχεία (Ca, Mg, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, Se, Na, P, Co, Sr, Ni, K, F) (Cabrera, Artacho & Gimenez, 2006).

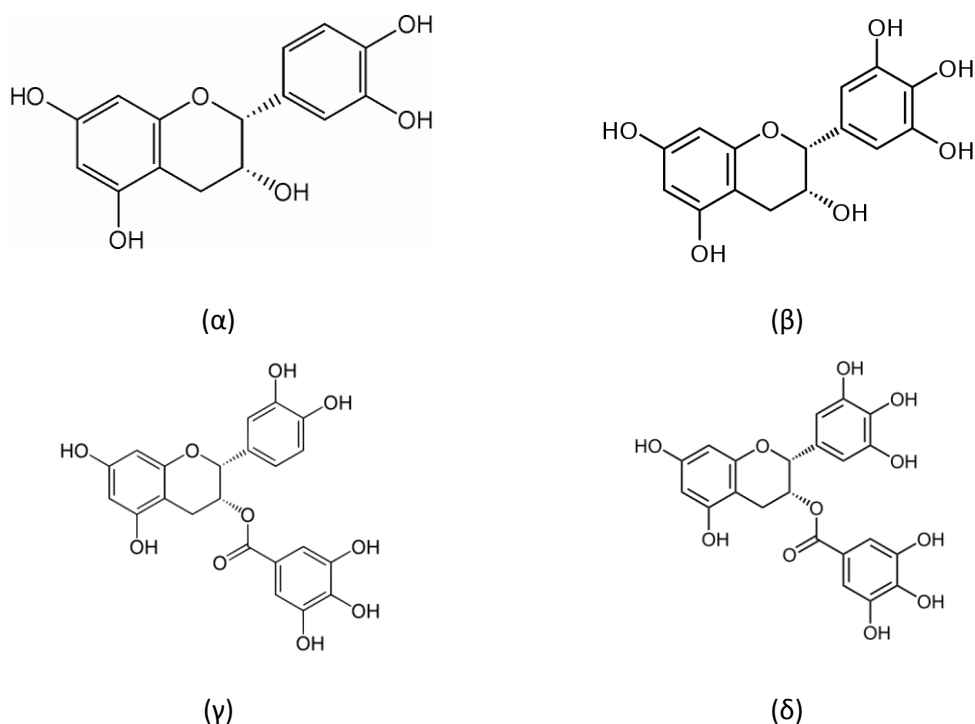
Οι πολυφαινόλες αποτελούν την πιο ενδιαφέρουσα ομάδα εκ των συστατικών των φύλλων του τσαγιού, με σημαντικότερη κατηγορία τους τα φλαβονοειδή (Das, Thakuria & Kanodia, 2008), τα οποία δύναται να καταλαμβάνουν έως και το 42% του ξηρού βάρους του εκχυλίσματος του πράσινου τσαγιού (Rice Evans, Miller & Paganga, 1997).

Οι πολυφαινόλες αποτελούν το 18-36% του ξηρού βάρους των φύλλων του τσαγιού και βρίσκονται είτε υπό μορφή γλυκοζιτών, είτε ως ελεύθερες αγλυκόνες. Οι κυριότερες πολυφαινόλες που απαντούν στο τσάι είναι τα φλαβονοειδή και τα φαινολικά οξέα. Από τα φλαβονοειδή οι κατεχίνες αποτελούν το 12-24% του ξηρού βάρους, οι φλαβονόλες το 3-4% και οι ανθοκυανιδίνες το 2-3%. (Wan, Huang και Shen, 2003, Luczaj και Skrzydlewska, 2005). Από τις

ανθοκυανιδίνες στο τσάι βρίσκονται ιδίως η πελαργονιδίνη, η κυανιδίνη, η δελφινιδίνη και η τρισετινιδίνη. Αναφορικά με τις φλαβονόλες στο τσάι απαντώνται ιδίως η κερσετίνη, η καμφερόλη, η μυρισετίνη και η ρουτίνη. Από τα φαινολικά οξέα, τα οποία βρίσκονται στα φύλλα του τσαγιού σε ποσοστό περίπου 5%, τα κυριότερα που συναντώνται είναι το γαλλικό οξύ, το χλωρογενικό οξύ και η θεογαλλίνη. (Ho, Lin & Shahidi, 2009).

Οι κυριότερες κατεχίνες που απαντώνται στα φρέσκα φύλλα του τσαγιού είναι η επικατεχίνη, η επιγαλλοκατεχίνη, η γαλλική επικατεχίνη, η γαλλική επιγαλλοκατεχίνη, η κατεχίνη και η γαλλοκατεχίνη (Luczaj και Skrzydlewska, 2005, Yilmaz, 2006, Das, Thakuria και Kanodia, 2008, Ho, Lin και Shahidi, 2009). Η γαλλική επιγαλλοκατεχίνη (EGCG), δηλαδή ο εστέρας της επιγαλλοκατεχίνης με το γαλλικό οξύ, είναι η πιο άφθονη κατεχίνη στο τσάι (8-12%) και ακολουθεί η επιγαλλοκατεχίνη (EGC) (3-6%) και η γαλλική επικατεχίνη (ECG) (3-6%) (Wan, Huang και Shen, 2003; Cabrera et al., 2006).

Η χημική δομή των κατεχινών βασίζεται στην ύπαρξη δύο αρωματικών δακτυλίων Α και Β που ενώνονται μεταξύ τους μέσω ενός οξυγονομένου ετεροδακτυλίου C. Στον Α αρωματικό δακτύλιο βρίσκεται μία ομάδα ρεσορκινόλης ενώ μια ομάδα κατεχόλης πυρογαλλόλης επί του Β-δακτυλίου. Η διαφορετική θέση των υδροξυλομάδων και η ύπαρξη ή όχι γαλλικών εστέρων καθορίζει τα είδη των κατεχινών, όπως φαίνονται στο Σχήμα 3.4 (Harborne και Williams, 2000; Ho et al., 2009).



Σχήμα 3.8. Δομή (α) επικατεχίνης (EC), (β)Επιγαλοκατεχίνη(EGC), (γ) γαλλική επικατεχίνη (ECG), (δ) γαλλική επιγαλλοκατεχίνη (EGCG)

Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται αναλυτικά τα είδη των φαινολών που περιέχονται στο εκχύλισμα του πράσινου τσαγιού και οι συγκεντρώσεις αυτών.

Πίνακας 3.2. Φαινόλες που περιέχονται στο εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (www.rphenol-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
Prodelphinidin 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

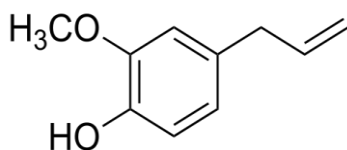
3.2.2 Γαρύφαλλο (CL)

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση το γαρύφαλλο (*Syzygium aromaticum*, της οικογένειας Myrtaceae) παρουσιάζει αντιβακτηριακή δράση (Shafi et al., 2002), αντιφλεγμονώδη δραστηριότητα (Muruganadan et al., 2001) και έχει χρησιμοποιηθεί στην λαϊκή ιατρική ως φάρμακο για το στομάχι και για την καρδιά. Τα γαρύφαλλα (*Syzygium aromaticum* L.) είναι τα αρωματικά αποξηραμένα μπουμπούκια του δέντρου της οικογένειας Myrtaceae. Το γαρύφαλλο είναι ένα αιθαλές δέντρο που μεγαλώνει σε ύψος που κυμαίνεται μεταξύ 10-20m, με μεγάλα φύλλα και πορφυρά άνθη. Τα μπουμπούκια στην πρώτη φάση ανάπτυξης τους έχουν ένα χλωμό χρώμα, σταδιακά γίνεται πράσινο και εξελίσσεται σε ένα φωτεινό κόκκινο, όταν είναι έτοιμα για τη συγκομιδή. Τα γαρύφαλλα συλλέγονται όταν είναι 1,5 - 2 εκατοστά (Kim et al. 1998).

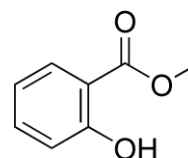
Το εκχύλισμα του γαρύφαλλου αποτελείται κυρίως φαινολικά οξέα (γαλλικό οξύ), φλαβονοειδή, γλυκοζίτες, φαινολικά πτητικά έλαια (ευγενόλη, ακετυλο ευγενόλη) και ταννίνες (Πίνακας 3.3, Σχήμα 3.9). Σε μεγάλο ποσοστό εντοπίζεται η ευγενόλη (64%) και η ακετυλοευγενόλη (Ivanovica et al., 2013). Οι διάφοροι μηχανισμοί της αντιοξειδωτικής δράσης του εκχυλίσματος του γαρύφαλλου έχουν ως αποτέλεσμα τη δέσμευση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, των ελεύθερων ριζών και την ισχυρή του ικανότητα δημιουργίας χηλικών συμπλόκων με τα μέταλλα. Σε μία έρευνα, όπου μελετήθηκε η συνολική αντιοξειδωτική ικανότητα (TAC) και το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο (TPC) 26 εκχυλισμάτων από βότανα, αναφέρεται ότι η συνολική αντιοξειδωτική ικανότητα για το εκχύλισμα του γαρύφαλλου ήταν 168,7 mmol /100g ξηρού βάρους βοτάνου και η τιμή συνολικού φαινολικού περιεχομένου ήταν ίση με 16,38g GAE/100g. Η εκχύλιση του βοτάνου πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα μεθανόλης (80%) σε θερμοκρασία 23°C για 24 ώρες (Bin Shan et al., 2005).

Πίνακας 3.3. Φαινόλες που περιέχονται στο εκχύλισμα γαρύφαλλου (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



(α)



(β)

Σχήμα 3.9. Δομή (α) Ευγενόλης, (β) Ακετυλο ευγενόλης

3.2.3 Ρόδι (PM)

Το ρόδι είναι σημαντική πηγή βιοενεργών συστατικών (bioactive compounds) και χρησιμοποιείται στην ομοιοπαθητική ιατρική για πολλούς αιώνες. Πολλά μέρη του ροδιού έχουν μεγάλη αντιοξειδωτική δράση και διάφορες έρευνες αναφέρουν ότι το ρόδι προλαμβάνει την αρτηριοσκλήρωση, τον καρκίνο του προστάτη και διάφορα καρδιαγγειακά νοσήματα (Adhami & Mukhtar, 2006). Στο χυμό του ροδιού κυριαρχούν πολυφαινόλες όπως ανθοκυανίνες, φλαβονόλες και φλαβονόνες, φαινολικοί εστέρες καθώς και φαινολικά οξέα κυρίως

υδρολυομένες ταννίνες (Mousavinejad et al., 2009, Πίνακας 3.4). Σύμφωνα με τον Tezcan η μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση οφείλεται στην υδρολυομένη ταννίνη που ονομάζεται πουνικαλαγίνη (Tezcan et al, 2009). Επίσης ο φλοιός του ροδιού είναι πλούσιος σε ταννίνες, φλαβονοειδή και ανθοκυανίνες, ενώ η εσωτερική φλούδα είναι πλούσια σε ταννίνες και άλλα φαινολικά στοιχεία (Ozkal et al., 1994). Σύμφωνα με τον Carlsen ο φρεσκοσθημένος χυμός ροδιού περιέχει υψηλό αντιοξειδωτικό περιεχόμενο, 2,57 mmol TAC/100g (Carlsen et al., 2010). Οι ανθοκυανίνες ανήκουν στην ομάδα φλαβονοειδών και αυτές προσδίδουν το κόκκινο χρώμα στον χυμό του ροδιού. Οι ταννίνες διακρίνονται σε χημικές, συμπυκνωμένες ή υδρολιωμένες ταννίνες και γαλλοταννίνες. Ο φλοιός του ροδιού αποτελείται από υδρολιωμένες ταννίνες κυρίως πουνικαλίνη πουνικαλαγίνη και γαλλοταννίνες.

Πίνακας 3.4. 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

3.2.4 Δυόσμος (SM)

Ο δυόσμος ανήκει στην οικογένεια *Mentha spicata* Labiatae, το γένος *Mentha* είναι υποκατηγορία της οικογένειας Lamiales (Labiatae) και αποτελείται από 25–30 είδη (Saleem et al., 2002). Αυτή η οικογένεια είναι πλούσια σε φαινολικές ενώσεις και παρουσιάζει ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες (Palmer και Ting 1995, Bimkr et al., 2010). Το εκχύλισμα της *Mentha spicata* περιέχει υδροξυκιναμικά οξέα, όπως το καφεϊκό οξύ και έστερες (ροσμαρινικό οξύ, χλωρογενικό οξύ), το π-κουμαρικό και το φερούλικό οξύ. Επίσης εντοπίζονται τριυδροβενζοϊκά οξέα (γαλλικό οξύ, συριγγικό οξύ), διυδοβενζοϊκά οξέα (βανιλλικό οξύ) καθώς και αρκετά

αντιμικροβιακή προστασία και συμβάλλουν στις διάφορες επεξεργασίες και στην παλαίωση τους. Ο καρπός των σταφυλιών αποτελείται από μη-φλαβονοειδή ενώ στις φλούδες και στους πυρήνες υπάρχουν φλαβονοειδή. Η φαινολική σύνθεση των κρασιών εξαρτάται από την ποικιλία των σταφυλιών και από άλλους παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη των καρπών, όπως το έδαφος, τη γεωγραφική θέση, τις καιρικές συνθήκες και την μέθοδο καλλιέργειας (Jackson, 2008). Επίσης, οι συνθήκες ζύμωσης, ο χρόνος ωρίμανσης καθώς και η συσκευασία επηρεάζουν την φαινολική σύνθεση των κρασιών καθώς και την σταθερότητα τους.

Οι πολυφαινόλες στο κρασί είναι ανθοκυανίνες, φλαβονόλες, παράγωγα του υδροξυκινναμικού οξέος (βενζοϊκά και κινναμωμικά οξέα), μονομερή της γλαβαν-3-όλης, στιλβένια και φλαβονοειδή. Με συμπύκνωση, γλυκοσυλίωση (glucosylation) και πολυμερισμό σχηματίζονται πιο σύνθετες ενώσεις. Τα κόκκινα κρασιά περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό πολυφαινολών σε σύγκριση με τα λευκά. Οι φλοιοί και οι πυρήνες των σταφυλιών, στους οποίους βρίσκονται οι φαινολικές ενώσεις, συμμετέχουν στην τεχνική της οινοποίησης του κόκκινου κρασιού σε αντίθεση με τα λευκά κρασιά. Μερικές φαινολικές ενώσεις, όπως το καφεϊκό και το γαλλικό οξύ, έχουν την ιδιότητα να οξειδώνονται εύκολα και να μετατρέπονται σε κινόνες. Τα βενζοϊκά οξέα δε βρίσκονται ελεύθερα στο σταφύλι, αλλά με μορφή σύνθετων χημικών ενώσεων. Ωστόσο στις ενώσεις αυτές φαίνεται να συμμετέχουν και ανθοκυανίνες. Το γαλλικό οξύ είναι το μόνο φυσικό υδροξυβενζοϊκό οξύ που βρίσκεται στο σταφύλι, είτε σε ελεύθερη μορφή ή σε μορφή εστέρα φλαβανόλης (δηλ., επικατεχίνη-3-O-gallate) (Su και Singleton, 1969). Ωστόσο, άλλα υδροξυβενζοϊκά οξέα, εντοπίζονται στο κρασί, συμπεριλαμβανομένων του αιθυλο-υδροξυλοβενζοϊκού οξέος, πρωτοκατεχικού οξέος και εστέρας βανιλλικού οξέος (Guntert et al., 1986). Τα παράγωγα του υδροξυκινναμικού οξέος σχηματίζουν ενώσεις με τις ανθοκυανίνες και με το τρυγικό οξύ, με το οποίο δίνουν παράγωγα, όπως το π-κουμαριλοτρυγικό οξύ, το καφειλοτρυγικό οξύ και φαιρουλοτρυγικό οξύ. Η τυροσόλη, η φαινυλοαιθανόλη και η τρυπταφόλη συμμετέχουν στη διαμόρφωση χαρακτηριστικών του οίνου (Jackson, 2008, Monagas, Bartolomé, & Gómez-Cordonés, 2005).

Οι δύο τελευταίες ενώσεις έχουν επίσης ανιχνευθεί στα ερυθρά κρασιά (Monagas et al, 2003a. Monagas, 2004). Οι κύριες ομάδες των φλαβονοειδών ενώσεων που βρίσκονται στα σταφύλια και το κρασί είναι φλαβονόλες. Στις φλαβονοειδείς φαινόλες περιλαμβάνονται οι φλαβονόλες που έχουν ανοιχτό κίτρινο χρώμα και αφθονούν στους πυρήνες, οι φλαβονόλες-3 (κατεχίνες), που υπάρχουν κυρίως στο φλοιό και στους πυρήνες και οι φλαβονοδιόλες 3,4 (λευκοανθοκυανές ή προκυανιδίνες), που υπάρχουν στο φλοιό και κυρίως στους πυρήνες. Εντός κάθε ομάδας, οι ενώσεις διαφέρουν από τον αριθμό και τον εντοπισμό των υδροξυλίων και μεθοξυλίων στον Β δακτύλιο. Οι ανθοκυανίνες είναι παράγωγα του φαινυλο – 2 βενζοπυριλίου, το οποίο περιέχει σε μορφή θετικού ιόντος έναν οξυγονούχο ετεροκυκλικό δακτύλιο (το πυρόλιο) που επιτρέπει το σχηματισμό αλάτων με τα ανιόντα. Οι ανθοκυανίνες εντοπίζονται κυρίως στο φλοιό του σταφυλιού και δρουν ως ερυθρές χρωστικές του σταφυλιού. Οι ταννίνες είναι προϊόντα πολυμερισμού των απλών φαινολών, διακρίνονται στις υδρολυμένες και στις συμπυκνωμένες. Οι συμπυκνωμένες ταννίνες είναι οι φυσικές ταννίνες των οίνων και προέρχονται από τον πολυμερισμό της κατεχίνης, οι φλαβονάλες. Οι υδρολυμένες ταννίνες αποτελούνται από ένα γλυκοσίδιο πάνω στο οποίο προσκολλούνται διάφορες φαινολικές ενώσεις, όπως το γαλλικό και το ελλαγικό οξύ. Ωστόσο, οι υδρολυμένες ταννίνες δεν περιέχονται στα σταφύλια αλλά χρησιμοποιούνται στις διάφορες κατεργασίες αυτών.

Η μέτρηση του φαινολικού περιεχομένου με τη μέθοδο Folin Ciocalteu υπερεκτιμά τη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες, λόγω της συμβολής άλλων μη πολυφαινολικών ενώσεων στην φασματοφωτομετρική απορρόφηση (Blasco et al, 2005).

Πίνακας 3.6. 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
Peonidin 3-O-(6''-acetyl-glucoside)	0.47	0.08	1.1
Peonidin 3-O-(6''-p-coumaroyl-glucoside)	0.52	0.02	1.02
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

Όνομα φαινόλης	Μέση συγκέντρωση σε mg/100mL	Ελάχιστη συγκέντρωση σε mg/100mL	Μέγιστη συγκέντρωση σε mg/100mL
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
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
Στυλβένια			
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 aidehyde	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

Πειραματικό Μέρος

4.

Σύνθεση nZVI και nano-Fe/Cu με βοροϋδρίδιο – Αναγωγή νιτρικών

Αρχικά η σύνθεση νανοσιδήρου (nZVI) και διμεταλλικών νανοσωματιδίων Fe/Cu (nano-Fe/Cu) πραγματοποιήθηκε με την πιο διαδεδομένη μέθοδο σε εργαστηριακή και μετέπειτα βιομηχανική κλίμακα, την χημική αναγωγή διαλυμάτων τριχλωριούχου σιδήρου με βοροϋδρίδιο του νατρίου. Ο παραγόμενος νανοσίδηρος χαρακτηρίστηκε και αξιολογήθηκε για την αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων με νιτρικά ιόντα.

Όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος η περίπτωση των νιτρικών ιόντων ως ρύπου στα υπόγεια νερά και το έδαφος είναι μια από τις πλέον σημαντικές οι οποίες χρήζουν ιδιαίτερης έρευνας και αντιμετώπισης. Η χρήση διμεταλλικών σωματιδίων nano Fe/Cu για την απομάκρυνση νιτρικών ιόντων από τα υδατικά συστήματα είναι μια νέα τεχνολογία η οποία δεν έχει διερευνηθεί ακόμη σε βάθος, αλλά τα πρώτα αποτελέσματα αυτής σε εργαστηριακής κλίμακας μελέτες έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα ενθαρρυντικά και υποσχόμενα.

4.1 Πειραματική διαδικασία

4.1.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων nZVI και nano-Fe/Cu

Η σύνθεση των νανοσωματιδίων σιδήρου με τη μέθοδο αναγωγής με βοροϋδρίδιο του νατρίου περιλαμβάνει την έντονη ανάμιξη διαλύματος βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH_4) με διάλυμα χλωριούχου σιδήρου ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) σε θερμοκρασία δωματίου. Η σύνθεση των νανοσωματιδίων πραγματοποιήθηκε στο εσωτερικό θαλάμου ελεγχόμενης σύστασης αερίων μιγμάτων (glovebox, Εικόνα 4.1) με συνεχή διοχέτευση αερίου αζώτου ώστε να αποφευχθεί η οξείδωση του παραγόμενου νανοσιδήρου από το διαλυμένο στο απιονισμένο νερό οξυγόνο και στην

ατμόσφαιρα. Σε έναν υάλινο αντιδραστήρα 500mL εισήχθησαν, σε 200 mL διάλυμα τρισθενούς σιδήρου (0.1M), 200mL διαλύματος NaBH_4 με ρυθμό 18 mL/λεπτό χρησιμοποιώντας έναν αυτόματο δοσομετρητή (Metrohm, Dosimat 665), για την αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου προς nZVI. Παρατηρήθηκε ότι μόλις η πρώτη σταγόνα NaBH_4 έρθει σε επαφή με το διάλυμα FeCl_3 αλλάζει το χρώμα του διαλύματος από πορτοκαλί σε σκούρο μαύρο, λόγω του σχηματισθέντος νανοσιδήρου. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:

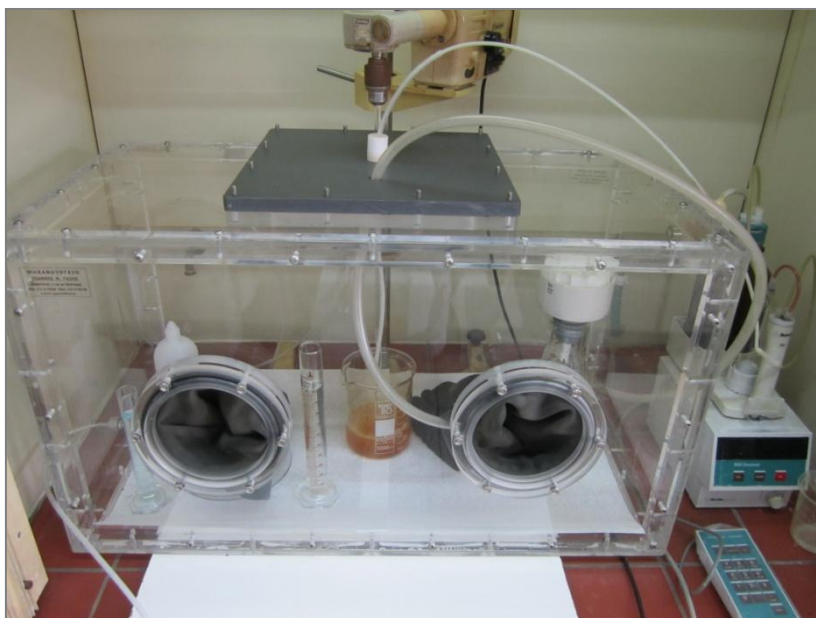


Μετά το πέρας της αντίδρασης προστίθενται 100 mL διαλύματος αιθανόλης 3% και συνεχίστηκε η ανάδευση για ακόμα 20 λεπτά.

Για τη σύνθεση νανοσωματιδίων Fe/ Cu προστίθεται διάλυμα CuCl_2 συγκέντρωσης Cu 1 g/l στο νανοσίδηρο και αναδεύεται για 10min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η αντίδραση οξειδοαναγωγής που πραγματοποιείται είναι η ακόλουθη:



Στη συνέχεια διηθείται το διάλυμα υπό κενό για να παραληφθεί ο νανοσίδηρος με τη χρήση διηθητικής μεμβράνης 0,2μm και ξεπλένονται τα νανοσωματίδια τρεις φορές με αιθανόλη 3% και τέλος μία φορά με απιονισμένο νερό. Τα νανοσωματίδια Fe/Cu τοποθετήθηκαν σε ξηραντήριο στους 75°C για 24h σε αδρανή ατμόσφαιρα N_2 . Το τελικό προϊόν που λήφθηκε έχει μορφή μαύρης σκόνης με κοκκομετρία 30-100nm. Με τις συγκεκριμένες αναλογίες στοιχειομετρικά έχουν κατασκευαστεί 1g nZVI, αλλά λόγω απωλειών κατά τη διάρκεια του πειράματος, λαμβάνονται περίπου 0,9g προϊόντος. Ο νανοσίδηρος φυλάσσεται σε ξηραντήρα σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα και αντέχει στην οξείδωση για περίπου δύο μήνες.



Εικόνα 4.1. Πειραματική Διάταξη παραγωγής νανοσιδήρου

Ο ρυθμός με τον οποίο διοχετεύεται το διάλυμα του NaBH_4 παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην ομοιομορφία των κόκκων του νανοσιδήρου που παρασκευάζεται. Η αιθανόλη χρησιμοποιήθηκε για να αποτρέψει την οξείδωση του νανοσιδήρου από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και για να εμποδίσει τη συσσωμάτωση των παραγόμενων κόκκων νανοσωματιδίων Fe/Cu.

4.1.2 Χαρακτηρισμός στερεών με XRD, SEM και BET.

Τα δείγματα διμεταλλικών νανοσωματιδίων Fe/Cu και νανοσιδήρου εξετάστηκαν με περίθλαση ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD), και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). Επιπλέον προσδιορίστηκε και η ειδική επιφάνεια με τη μέθοδο BET (Brunauer–Emmett–Teller, BET). Η ανάλυση XRD διεξήχθη χρησιμοποιώντας το περιθλασίμετρο ακτίνων Χ, Bruker D8-Focus με ακτινοβολία CuKα με φίλτρο νικελίου ($k = 1.5405\text{\AA}$), 40 kV και 40 mA και με ταχύτητα σάρωσης μία μοίρα/λεπτό. Το μέγεθος και η μορφολογία των νανοσωματιδίων σιδήρου και nano-Fe/Cu παρατηρήθηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM, Jeol 6380LV, 20kV). Η χημική σύνθεση των νανοσωματιδίων εξετάστηκε με ένα φασματόμετρο διασποράς ενέργειας (EDS), Oxford INCA, που συνδέεται με το SEM. Η ειδική επιφάνεια BET των νανοσωματιδίων καθορίστηκε με έναν αναλυτή Quantachrome Nova 1200.

4.1.3 Δοκιμές αναγωγής νιτρικών ιόντων με nZVI και nano-Fe/Cu

Για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας του νανοσιδήρου που παράχθηκε με βοροϋδρίδιο του νατρίου και των διμεταλλικών νανοσωματιδίων Fe/Cu για την αναγωγή νιτρικών ιόντων σε υδατικά διαλύματα πραγματοποιήθηκαν δοκιμές παρτίδας (batch) σε κωνικές φιάλες των 500mL στις οποίες προστέθηκαν 300mL διαλύματος NO_3 (με συγκεντρώσεις 100, 200, 300, 500 mg l^{-1}) και 1g νανοσωματιδίων σιδήρου ή διμεταλλικών σωματιδίων Fe/Cu (με ποσοστό επικάλυψης χαλκού 0.5%, 5%, 10%, 20%w/w). Οι δοκιμές έλαβαν χώρα χωρίς την ρύθμιση του pH του διαλύματος των νιτρικών ιόντων (αρχική τιμή pH: 6,2-7,2). Σε μία δοκιμή ρυθμίστηκε το pH σε τιμή 2.3 για λόγους σύγκρισης. Οι κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν σε μηχανικό σύστημα ανάδευσης με ρυθμό ανάδευσης 200 στροφές ανά λεπτό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C). Στο διάλυμα εμφυσήθηκε αέριο άζωτο για πέντε λεπτά και, στη συνέχεια, η φιάλη σφραγίστηκε. Δείγματα ελήφθησαν περιοδικά με τη χρήση προχοϊδας. Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών και των νιτρικών προσδιορίστηκαν σε ιοντικό χρωματογράφο (DX-120, Dionex Co, Sunnyvale, CA, USA). Οι αναλύσεις για τις συγκεντρώσεις του αμμωνίου και της αμμωνίας έγιναν με τη χρήση της μεθόδου Nessler και ένα φασματοφωτόμετρο (SMART SpectroTM). Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του διαλύματος μετρήθηκε χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl (3M KCl).

Οι συνθήκες λειτουργίας και οι παράμετροι που εξετάστηκαν ως προς την επίδρασή τους στην αποτελεσματικότητα αναγωγής νιτρικών ιόντων σε υδατικά διαλύματα με τη χρήση νανοσωματιδίων Fe/ Cu παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

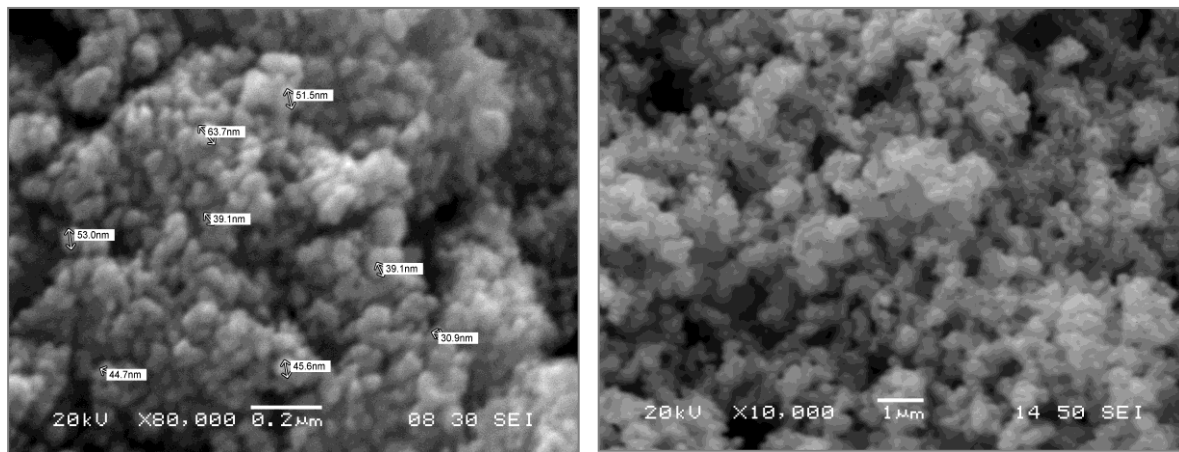
Πίνακας 4.1. Συνθήκες δοκιμών αναγωγής νιτρικών ιόντων με nZVI και nano-Fe/Cu

Δοχεία Πειραμάτων	Κωνικές φιάλες 500mL
Θερμοκρασία	Περιβάλλοντος
Ανάδευση	Μηχανική (200 rpm)
Όγκος Διαλύματος (mL)	300
Ποσότητα Fe/Cu (g)	1
Χρόνος αντίδρασης (min)	0, 1, 2, 5, 10, 20, 60, 120
Αρχική συγκέντρωση νιτρικών (mg/L)	100, 200, 300, 500
Ποσοστό χαλκού στον nano Fe/Cu (%)	0,5, 5, 10, 20

4.2 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού nZVI και nano-Fe/Cu

4.2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Στην Εικόνα 4.2 δίδονται οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των νανοσωματιδίων ZVI και Fe/Cu.



α)

β)

Εικόνα 4.2. α) Εικόνα νανοσιδήρου και β) νανοσωματιδίων Fe/Cu από Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Σύμφωνα με την Εικόνα 4.2 τα νανοσωματίδια nZVI έχουν σφαιρικό μέγεθος, σχηματίζουν συστοιχίες και έχουν μέγεθος μικρότερο από 100nm. Τα nano-Fe/Cu σωματίδια είναι επίσης σφαιρικά με παρόμοιο μέγεθος (Εικόνα 4.1). Σύμφωνα με την ανάλυση EDS, τα κύρια στοιχεία που ανιχνεύθηκαν στον nZVI ήταν Fe και O. Το οξυγόνο προέρχεται από τη μερική επιφανειακή οξείδωση του nZVI νανοσωματιδίων.

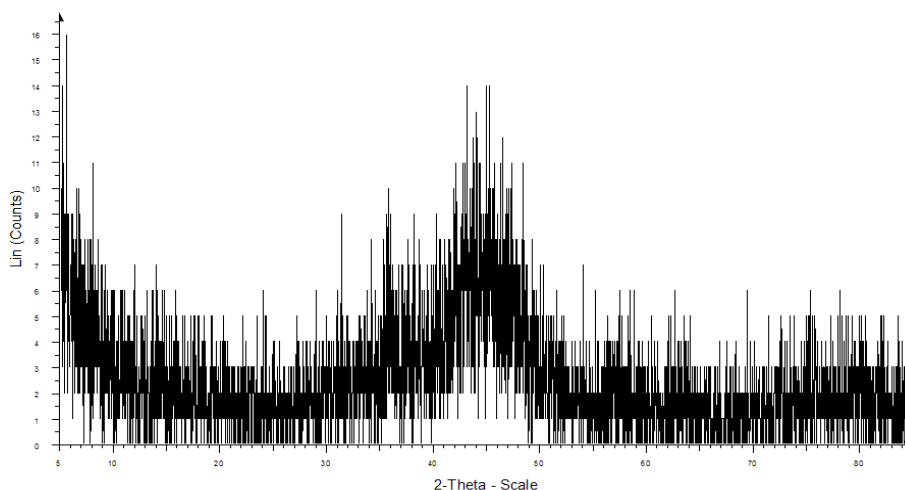
4.2.2 Ειδική επιφάνεια

Η ειδική επιφάνεια των νανοσωματιδίων Fe/Cu (με 5% w/w περιεκτικότητα σε χαλκό) είναι $33.92 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας από άλλους ερευνητές έδειξαν ότι αυτή κυμαίνεται σε ένα εύρος τιμών $30\text{-}40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, τιμές πολύ κοντά με την μετρηθείσα (Mossa et al., 2011).

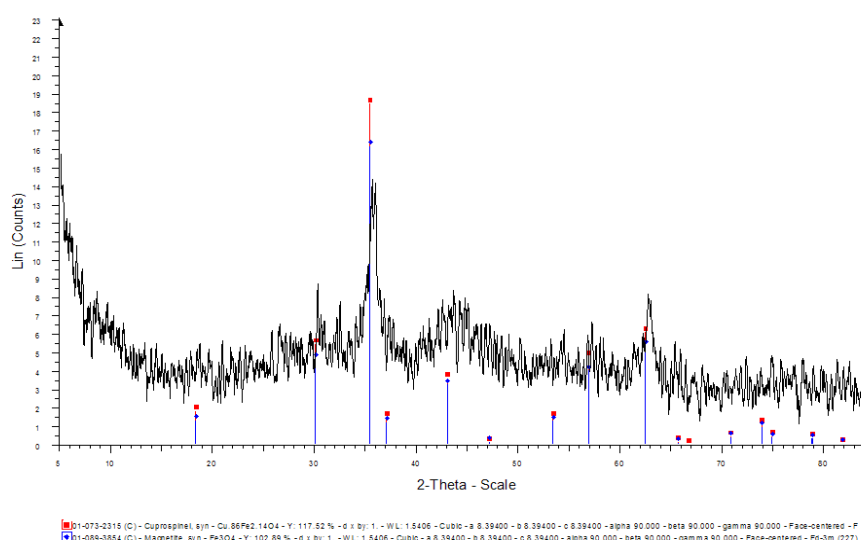
4.2.3 Μέθοδος Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD)

Τα διάγραμμα ακτίνων Χ του νανοσιδήρου δίδεται στο Σχήμα 4.1 ενώ των νανοσωματιδίων Fe/Cu δίδεται στο Σχήμα 4.2.

Η κορυφή στο $2\theta=45^\circ$ στο φάσμα XRD του nZVI υποδεικνύει ότι το υλικό είναι μεταλλικός σίδηρος (Σχήμα 4.1), ενώ οι μικρότερες κορυφές $2\theta=35^\circ$, 65° στο φάσμα XRD των νανοσωματιδίων Fe/Cu υποδεικνύουν την ύπαρξη του μαγνητίτη (Fe_3O_4) και/ή χαλκό φερρίτη σπινελίου (χαλκοσπινέλιος CuFe_2O_4), το οποίο καθορίζει τη δομή πυρήνα-κελύφους (Σχήμα 4.2.).



Σχήμα 4.1. Διάγραμμα ακτίνων Χ των σωματιδίων nZVI



Σχήμα 4.2. Ακτινοδιάγραμμα ακτίνων Χ νανοσωματιδίων Fe/Cu

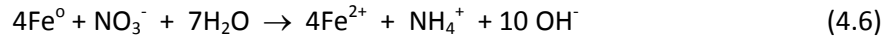
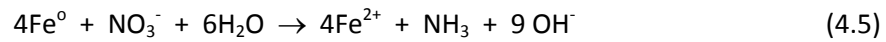
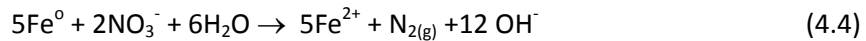
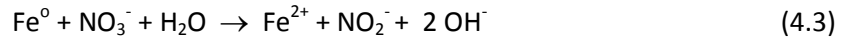
4.3 Αποτελέσματα δοκιμών αναγωγής νιτρικών ιόντων με nZVI και nano-Fe/Cu

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις δοκιμές παρτίδας αναγωγής νιτρικών ιόντων με nZVI και διμεταλλικά νανοσωματίδια σιδήρου χαλκού (nano-Fe/Cu). Αξιολογήθηκαν η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος των νιτρικών ιόντων, ο χρόνος αντίδρασης και τα προϊόντα αναγωγής των νιτρικών ιόντων.

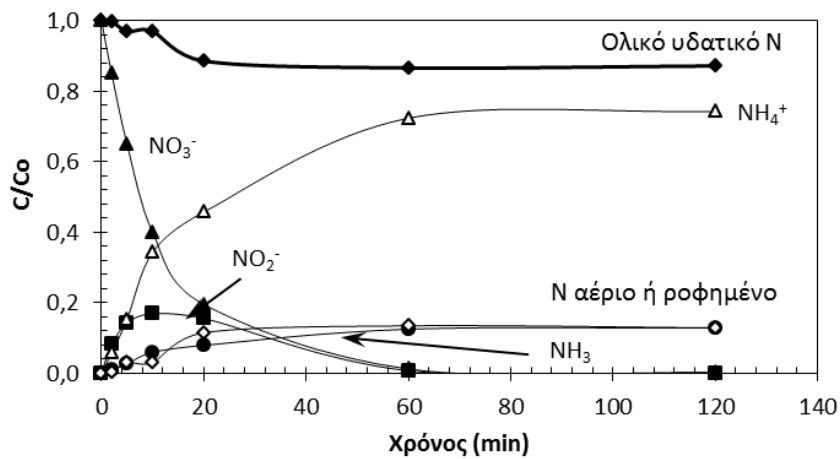
4.3.1 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην αναγωγή των νιτρικών ιόντων

Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζεται η συγκέντρωση των ιόντων αζώτου κατά την διάρκεια της αντίδρασης διαλύματος νιτρικών ιόντων με αρχική συγκέντρωση 200mg/L με σωματίδια νανο-Fe/Cu (5% w/w Cu). Στο Σχήμα 4.3 δίδονται οι ανηγμένες συγκεντρώσεις (C/C_0) των ιόντων, δηλαδή ο λόγος της συγκέντρωσης κάθε ιόντος (C , mmoles/l) προς την αρχική συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων C_0 (mmoles/l). Αποδεικνύεται ότι μέσα σε μία ώρα επιτυγχάνεται 99% αναγωγή των νιτρικών ιόντων και πλήρης απομάκρυνση επιτυγχάνεται μέσα σε 90 λεπτά. Τα νιτρώδη αρχικά παράγονται σαν το κύριο παραπροϊόν, αλλά η συγκέντρωσή τους μειώνεται γρήγορα

μετά την πλήρη αναγωγή των νιτρικών ιόντων. Στο ίδιο χρονικό διάστημα, παράγεται αμμωνία και αμμώνιο, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



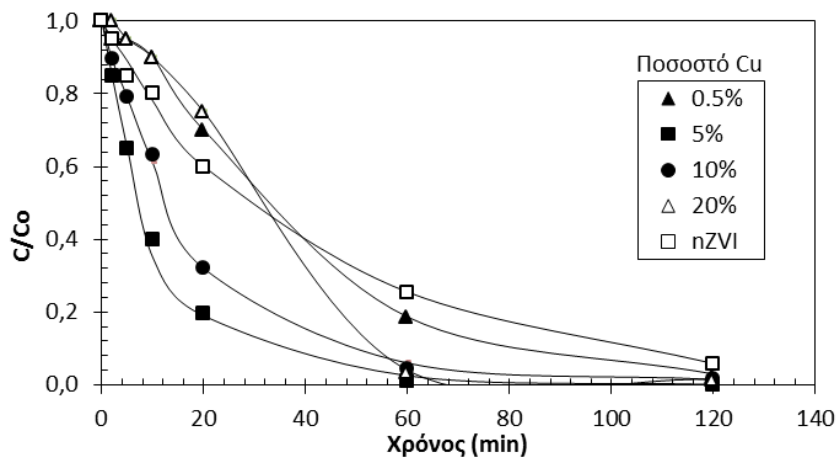
Τα κύρια ιόντα αζώτου που παραμένουν στο διάλυμα είναι αμμώνιο, που αντιστοιχεί σε 74% του ολικού αζώτου που εισήχθη ενώ η συγκέντρωση της αμμωνίας είναι 7 mg/L που αντιστοιχεί στο 12% του ολικού αζώτου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3, η συγκέντρωση του συνολικού υδατικού αζώτου στις 2 ώρες επαφής αντιστοιχεί στο 87% της αρχικής συγκέντρωσης του αζώτου. Η διαφορά στο ισοζύγιο μάζας (13%) μπορεί να αποδοθεί στην εν δυνάμει παραγωγή αέριου αζώτου ή αμμωνίας και επακόλουθη εκπομπή στον αέρα (Hwang et al. 2011, Liou et al. 2005), στη ρόφηση των νιτρικών ιόντων/αμμωνιακών στα νανοσωματίδια ή στο πειραματικό σφάλμα.



Σχήμα 4.3. Κανονικοποιημένη συγκέντρωση των ιόντων αζώτου σε συνάρτηση με το χρόνο κατά την αναγωγή των νιτρικών από σωματίδια νανο-Fe/Cu με 5% w/w Cu

4.3.2 Επίδραση του ποσοστού χαλκού των νανοσωματιδίων Fe/Cu

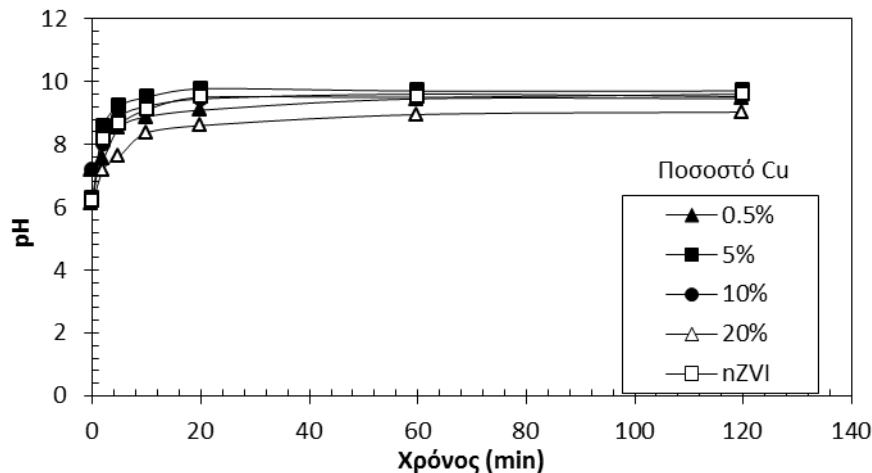
Η επίδραση της περιεκτικότητας σε χαλκό στα νανο-Fe/Cu σωματίδια για την απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.4.



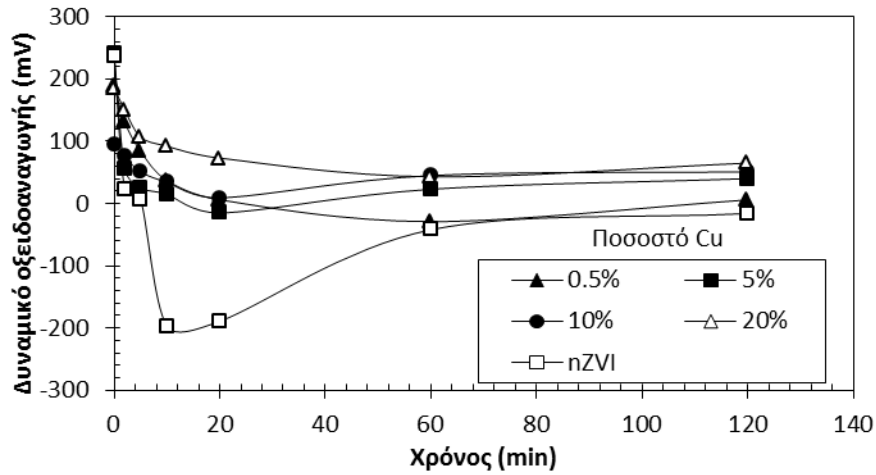
Σχήμα 4.4. Επίδραση του χρόνου και της περιεκτικότητας σε χαλκό των σωματιδίων nano-Fe/Cu στην αναγωγή των νιτρικών (αρχική συγκέντρωση νιτρικών 200 mg/L).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.4 ελήφθησαν υψηλά ποσοστά αναγωγής των νιτρικών σχεδόν σε όλα τα συστήματα που εξετάστηκαν. Το υψηλότερο ποσοστό αναγωγής επιτεύχθηκε με τη χρήση σωματιδίων nano-Fe/Cu με 5% χαλκό, και το χαμηλότερο χρησιμοποιώντας χωρίς επικάλυψη nZVI. Αυτό είναι σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες (Liou et al., 2005). Χαμηλότερα ποσοστά αναγωγής επιτεύχθηκαν σε υψηλότερη περιεκτικότητα σε Cu, που αποδίδεται στην αύξηση της κάλυψης της επιφάνειας των nano-Fe/Cu επιφάνεια με χαλκό. Περισσότερο από το 80% των νιτρικών μειώθηκε με σωματίδια nano-Fe/Cu (5% w/w χαλκός) εντός 20 λεπτών και η πλήρης απομάκρυνση επιτεύχθηκε μέσα σε 1 ώρα. Χρησιμοποιώντας nZVI χωρίς επικάλυψη, η απομάκρυνση των νιτρικών ήταν 74,5% μέσα σε 1 ώρα.

Η μεταβολή του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τις διάφορες συγκεντρώσεις επικάλυψης χαλκού σε nano-Fe/Cu παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.5 και 4.6 αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.5, το pH του διαλύματος αυξήθηκε από 6,2 σε υψηλότερες τιμές από 9 στα πρώτα πέντε λεπτά της αντίδρασης. Η αύξηση του pH αποδίδεται στην αναγωγή των νιτρικών σε αμμωνία και αμμώνιο και παραγωγή ανιόντων υδροξυλίου σύμφωνα με τις αντιδράσεις 4.5 και 4.6 αντίστοιχα. Το τελικό pH σε χρόνο αντίδρασης 120 λεπτά ήταν περίπου 9,6 σε σχεδόν όλα τα συστήματα με εξαίρεση τη δοκιμή με nano-Fe/Cu 20%w/w Cu που έφτασε την τιμή 9,1. Η αυξημένη περιεκτικότητα των νανοσωματιδίων σε Cu οδηγεί σε αυξημένη κάλυψη της επιφάνειας τους με χαλκό που οδηγεί στη μείωση της δραστηριότητάς τους, και επομένως και μη αύξηση του τελικού pH όπως στις άλλες περιπτώσεις. Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του διαλύματος μειώνεται σημαντικά από 240 σε -30 mV. Ακόμη χαμηλότερες τιμές μέχρι και -200 mV μετρήθηκαν όταν χρησιμοποιήθηκε καθαρός nZVI για την αναγωγή των νιτρικών στα 10 πρώτα λεπτά της αντίδρασης ενώ η τιμή ORP αυξήθηκε σταδιακά (έως -16 mV) στο τέλος του πειράματος.



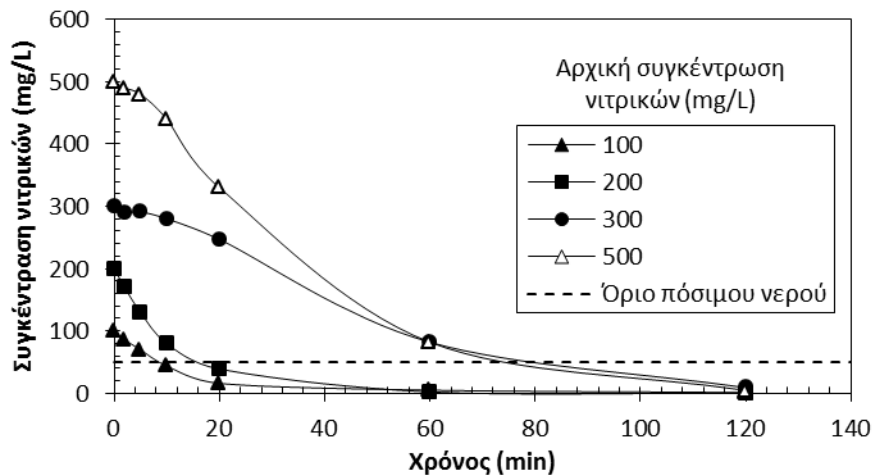
Σχήμα 4.5. Επίδραση του χρόνου και της περιεκτικότητας σε χαλκό των σωματιδίων nano-Fe/Cu στο pH του διαλύματος (αρχική συγκέντρωση νιτρικών 200 mg/L).



Σχήμα 4.6. Επίδραση του χρόνου και της περιεκτικότητας σε χαλκό των σωματιδίων nano-Fe/Cu στο δυναμικό οξειδοαναγωγής του διαλύματος (αρχική συγκέντρωση νιτρικών 200 mg/L).

4.3.3 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων

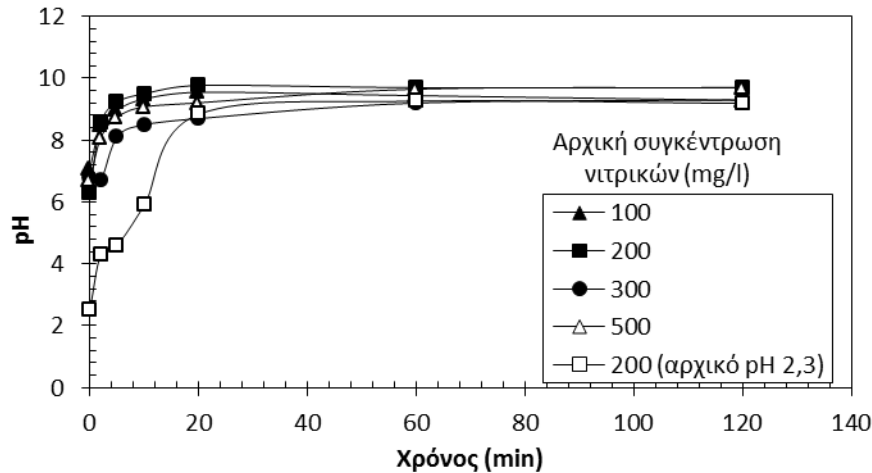
Για να αξιολογηθεί η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων στην μείωση τους με nano-Fe/Cu με 5% w/w Cu εξετάστηκαν τέσσερις αρχικές συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων, 100, 200, 300 και 500 mg/L. Τα αποτελέσματα των δοκιμών αυτών δίδονται στα Σχήματα 4.7-4.9. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.7, η συγκέντρωση των νιτρικών μειώθηκε, μετά από 10 λεπτά και 15 λεπτά για αρχική συγκέντρωση του διαλύματος 100 και 200 mg/L αντίστοιχα, κάτω από 50 mg/L, που αποτελεί και το όριο των νιτρικών ιόντων για το πόσιμο νερό στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Στις υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις που διερευνήθηκαν, δηλαδή 300 και 500 mg/L, ο χρόνος που απαιτείται για τη μείωση των νιτρικών ιόντων κάτω από το όριο των 50 mg/L ήταν περίπου 80 λεπτά.



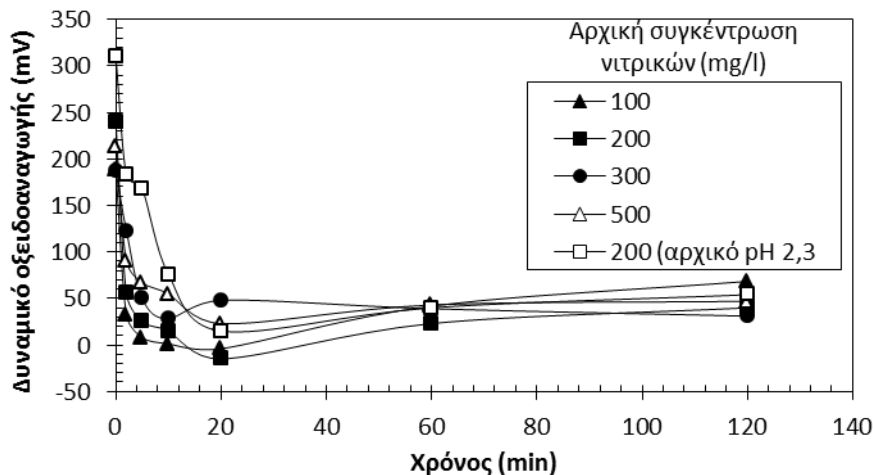
Σχήμα 4.7. Επίδραση του χρόνου και της αρχικής συγκέντρωσης νιτρικών στην αναγωγή τους με χρήση nano-Fe/Cu που περιέχει 5% w/w Cu.

Τα αποτελέσματα του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε σχέση με τον χρόνο για τις διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.8 και 4.9 αντίστοιχα. Στα ίδια σχήματα δίδονται και τα αποτελέσματα της δοκιμής η οποία διεξήχθη με αρχική τιμή pH 2,3 και αρχική συγκέντρωση νιτρικών 200 mg/L.

Όπως φαίνεται Σχήμα 4.8, το pH αυξήθηκε σε τιμές πάνω από 9 κατά την αρχική περίοδο των πειραμάτων και στην συνέχεια παρέμεινε σταθερός γύρω στο 9,6. Το pH της δοκιμής με αρχική τιμή pH 2,3, αυξήθηκε επίσης και προοδευτικά σταθεροποιήθηκε σε λιγότερο αλκαλικές τιμές, περίπου 8,5. Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό μειώθηκε σε τιμές γύρω στα 0 mV σε χρόνο αντίδρασης 10-20 λεπτά ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση νιτρικών. Στη συνέχεια, αυξήθηκε ελαφρά και στην συνέχεια οι τιμές παρέμειναν σταθερές στα 50 mV. Η ίδια τάση ακολουθήθηκε στην περίπτωση της δοκιμής με το αρχικά οξεισιμένο διάλυμα νιτρικών.



Σχήμα 4.8. Επίδραση του χρόνου και της αρχικής συγκέντρωσης νιτρικών στο pH του διαλύματος (περιεκτικότητα Cu στον nano-Fe/Cu 5% w/w)



Σχήμα 4.9. Επίδραση του χρόνου και της αρχικής συγκέντρωσης νιτρικών στο δυναμικό οξειδοαναγωγής του διαλύματος (περιεκτικότητα Cu στον nano-Fe/Cu 5% w/w)

4.3.4 Αξιολόγηση των κινητικών δεδομένων

Ποικίλα κινητικά μοντέλα έχουν αναφερθεί για την περιγραφή της απομάκρυνσης νιτρικών ιόντων με τη χρήση νανοσωματιδίων σιδήρου, συμπεριλαμβανομένης της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξεως. Η κινητική αυτή, η οποία έχει χρησιμοποιηθεί στη βιβλιογραφία για την αναγωγή νιτρικών ιόντων με στοιχειακό σίδηρο, χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα διατριβή για να προσδιοριστεί η ταχύτητα της αντίδρασης αναγωγής των νιτρικών υπό τις διάφορες πειραματικές συνθήκες. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, ο ρυθμός αντίδρασης είναι ανάλογος με τη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων, όπως δίνονται στην ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{dC_{NO_3}}{dt} = -k_{obs} \cdot C_{NO_3} \quad (4.7)$$

όπου k_{obs} (h^{-1}) είναι η σταθερά ταχύτητας πρώτης τάξης. Η ολοκλήρωση της εξίσωσης 4.7 οδηγεί στην παρακάτω αντίδραση:

$$C_{NO_3} = C_o \cdot e^{-k_{obs} \cdot t} \quad (4.8)$$

όπου C_o η αρχική συγκέντρωση νιτρικών. Οι παρατηρούμενες σταθερές πρώτης τάξης υπολογίστηκαν εφαρμόζοντας γραμμική παλινδρόμηση των τιμών $\ln(C_{NO_3}/C_o)$ συναρτήσεως του χρόνου (t). Η παλινδρόμηση έγινε με βάση όλα τα δεδομένα κάθε πειρατικής δοκιμής μέχρι ένα ορισμένο χρόνο αντίδρασης. Θεωρήθηκε ότι οι αρχικές ταχύτητες αντιδράσεως μέχρι τον χρόνο αντίδρασης 20 min παραμένουν σχεδόν σταθερές, ενώ πέραν των 20 min αλλάζουν σημαντικά, κυρίως λόγω των υψηλών τιμών pH που προκύπτει από την αναγωγή των νιτρικών ιόντων σε αμμώνιο και αμμωνία. Τα αποτελέσματα των τιμών k_{obs} παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.2 η τιμή k_{obs} της αντίδρασης αναγωγής των νιτρικών με nZVI προσδιορίστηκε σε $1,52 h^{-1}$, παρόμοιες με τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (Hwang et al., 2011, Mossa et al., 2005). Η τιμή k_{obs} στην αντίδραση νιτρικών με τη χρήση των διμεταλλικών νανοσωματιδίων αυξάνεται με την αύξηση της προσθήκης χαλκού έως 5% w/w, υποδεικνύοντας την αύξηση της δραστηριότητας με την αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό των διμεταλλικών νανοσωματιδίων. Η υψηλότερη τιμή, δηλαδή $5,03 h^{-1}$ ελήφθη χρησιμοποιώντας nanoFe/Cu με προσθήκη χαλκού 5% w/w. Ελαφρώς χαμηλότερη τιμή k_{obs} ($4,45 h^{-1}$) καταγράφηκε όταν στο διάλυμα νιτρικών ρυθμίστηκε αρχικά το pH σε 2,5. Περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε Cu των σωματιδίων νανο-Fe/Cu οδήγησε σε μείωση της τιμής k_{obs} , η οποία οφείλεται στην αυξημένη κάλυψη της επιφάνειας των νανοσωματιδίων με χαλκό και ως εκ τούτου μείωση της δραστηριότητας τους.

Πίνακας 4.2. Η ψευδο-πρώτης τάξης σταθερά ταχύτητας για την μείωση νιτρικών ιόντων με nZVI και nano-Fe/Cu

Δοκιμή	Αρχική συγκ. νιτρικών (Co, mg/L)	k_{obs} (για 20 min) (h^{-1})	Συντελεστής συσχέτισης (R^2)
nano ZVI	200	1.52	0,986
nano Fe/Cu (0.5% w/w)	200	0.97	0,930
nano Fe/Cu (5% w/w)	200	5.03	0,995
nano Fe/Cu (10 % w/w)	200	3.26	0,987
nano Fe/Cu (20 % w/w)	200	0.80	0,962
nano Fe/Cu (5% w/w)	200*	4.45	0,999
nano Fe/Cu (5% w/w)	100	5.32	0,994
nano Fe/Cu (5% w/w)	300	0.55	0,952
nano Fe/Cu (5% w/w)	500	1.12	0,930

*Το αρχικό pH του διαλύματος ρυθμίστηκε σε τιμή 2,5

Η αρχική συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων επηρεάζει σημαντικά τις τιμές k_{obs} που λαμβάνονται. Στις χαμηλότερες τιμές συγκέντρωσης νιτρικών που εξετάστηκαν (100 και 200 mg/L), οι αντίστοιχες τιμές k_{obs} που καταγράφηκαν ήταν υψηλές, δηλαδή $5,32$ και $5,03 h^{-1}$ αντίστοιχα. Χαμηλότερες τιμές k_{obs} και συντελεστή συσχέτισης παρατηρήθηκαν για αρχικές συγκεντρώσεις νιτρικών 300 και 500 mg/L ($0,55$ και $1,12 h^{-1}$ αντίστοιχα). Ωστόσο, αυτά τα χαμηλά ποσοστά αυξάνονται για χρόνο αντίδρασης μεγαλύτερο από 20 λεπτά. Μια σημαντική φάση υστέρησης στην έναρξη της αντίδρασης αναγωγής των νιτρικών ιόντων έχει επίσης αναφερθεί σε άλλες

μελέτες (Alowitz et al., 2002), χρησιμοποιώντας μεταλλικό σίδηρο σε μικροκλίμακα για την αναγωγή των νιτρικών.

Με βάση την τιμή του συντελεστή της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξεως k_{obs} μπορεί να προκύψει ο κανονικοποιημένος συντελεστής επιφάνειας, k_{SA} ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) σύμφωνα με τη σχέση:

$$k_{SA} = \frac{k_{obs}}{\rho_a} \quad (4.9)$$

Η τιμή του ρ_a ($m^2 \cdot L^{-1}$) υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη τη συγκέντρωση του nano-Fe/Cu στο διάλυμα (3,33 g/L) και την ειδική επιφάνεια του nano-Fe/Cu, η οποία για περιεκτικότητα σε Cu 5% w/w μετρήθηκε ίση με $34 m^2 \cdot g^{-1}$. Με αυτά τα δεδομένα η τιμή του ρ_a υπολογίστηκε στα $113,3 m^2 \cdot L^{-1}$ και η τιμή του κανονικοποιημένου συντελεστή επιφάνειας, k_{SA} σε $1,34 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$. Η τιμή αυτή βρέθηκε χαμηλότερη από τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τα αντίστοιχα νανοσωματίδια.

Αυτή η διαφορά αποδίδεται στην κατά μία τάξη μεγέθους υψηλότερη συγκέντρωση του nano-Fe/Cu στο διάλυμα που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη (3,33 g/L σε σύγκριση με 0,35 g/L που χρησιμοποιείται από Liou et al. (2005), και το γεγονός ότι ο σίδηρος και χαλκός παίζουν διαφορετικούς ρόλους στη διαδικασία μείωσης των νιτρικών ιόντων. Άμεση σύγκριση των τιμών k_{SA} των nano ZVI και nano-Fe/Cu θα μπορούσε να γίνει μόνο αν διακρίνονταν το ποσοστό του σιδήρου και του χαλκού στην επιφάνεια των διμεταλλικών σωματιδίων (Liou et al., 2005).

4.4 Συμπεράσματα

Νανοσωματίδια σιδήρου και διμεταλλικά σωματίδια nano-Fe/Cu παρασκευάστηκαν εργαστηριακά με τη μέθοδο της υγρής αναγωγής με διάλυμα βοροϋδριδίου του νατρίου. Τα διμεταλλικά σωματίδια nano-Fe/Cu συντέθηκαν με διάφορα ποσοστά χαλκού (0,5, 5, 10, και 20% w/w) και χρησιμοποιήθηκαν σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις (3,33 g/L) για την αναγωγή νιτρικών ιόντων. Το μέγεθος των σωματιδίων του νανοσιδήρου και του nano-Fe/Cu είναι μικρότερο από 100nm. Η ειδική επιφάνεια των σωματιδίων nano-Fe/Cu (5%w/w) είναι ίση με $34 m^2 \cdot g^{-1}$ και οι κύριες φάσεις που προσδιορίστηκαν, με την περίθλαση ακτίνων X, είναι κυρίως μαγνητίτης, και χαλκοσπινέλιος.

Οι δοκιμές αναγωγής νιτρικών ιόντων σε διαλύματα με συγκέντρωση 100, 200, 300 και 500 mg/L, έδειξαν ότι η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων μειώθηκε δραστικά σε όλες τις περιπτώσεις μετά από δύο ώρες. Τα σωματίδια nano-Fe/Cu (5% w/w) παρουσίασαν την ταχύτερη κινητική αναγωγής διαλύματος νιτρικών ιόντων με συγκέντρωση 200 mg/L καθώς το 80% των νιτρικών ιόντων ανήχθηκε μέσα σε 20 λεπτά και η πλήρης αναγωγή επιτεύχθηκε μέσα σε μία ώρα. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων από 100 σε 500 mg/L οδήγησε σε σημαντική αύξηση του χρόνου επεξεργασίας, από 10 έως 80 λεπτά, που απαιτείται για να μειωθεί η συγκέντρωση νιτρικών ιόντων κάτω από το όριο ανίχνευσης της Ε.Ε. για το πόσιμο νερό.

Τα αμμωνιακά ιόντα και η αμμωνία είναι τα κύρια προϊόντα αναγωγής των νιτρικών ιόντων με σωματίδια nano-Fe/Cu. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς ισοζυγίων μάζας προσδιορίστηκε ότι το 13% w/w του αζώτου απελευθερώθηκε στον αέρα ως αμμωνία ή αέριο άζωτο, ή ροφήθηκε στα σωματίδια nano-Fe/Cu. Η προσθήκη χαλκού στα σωματίδια nano-Fe/Cu σε ποσοστό 20% w/w είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση της αναγωγικής ικανότητας τους αφού καλύπτονται οι ενεργές θέσεις αντίδρασης.

Η αναγωγή νιτρικών ιόντων με σωματίδια nano-Fe/Cu οδηγεί στην αύξηση της τιμής pH του διαλύματος, περίπου στο 9,6. Η ψευδο-πρώτης τάξης κινητική περιγράφει τα πειραματικά δεδομένα που προκύπτουν, ο συντελεστής k_{obs} παίρνει τιμές $1,52 \text{ h}^{-1}$ για nZVI και $5,03 \text{ h}^{-1}$ για σωματίδια nano-Fe/Cu (5% w/w). Ο συντελεστής πρώτης τάξης μειώθηκε σε νανοσωματίδια με χαμηλότερες ή υψηλότερες από 5%w/w περιεκτικότητα σε χαλκό και για συγκέντρωση νιτρικών μεγαλύτερη από 300 mg/L.

5.

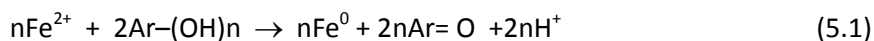
Σύνθεση αιωρημάτων νανοσιδήρου με φυτικά εκχυλίσματα - Αξιολόγηση

5.1 Σκοπός των δοκιμών

Η παραγωγή σωματιδίων νανοσιδήρου με βοροϋδρίδιο του νατρίου που αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο είναι μια χημική διεργασία, με υψηλό κόστος αντιδραστηρίων, επικινδυνότητα από το παραγόμενο υδρογόνο, ανάγκη για χειρισμό σε ανοξικές συνθήκες και εφαρμογή ενός επί πλέον σταδίου κατεργασίας για τη σταθεροποίηση των παραγόμενων σωματιδίων νανο σιδήρου και την αποφυγή επαναοξείδωσης και συσσωμάτωσης τους.

Στη παρούσα διδακτορική διατριβή, πέραν της κλασσικής μεθόδου παρασκευής νανοσιδήρου με βοροϋδρίδιο, επιλέχθηκε και αξιολογήθηκε μια εναλλακτική «πράσινη» μέθοδος για τη σύνθεση nZVI, που βασίζεται στη χρήση φυτικών εκχυλισμάτων. Τα φυτικά εκχυλίσματα που επιλέχθηκαν είναι πλούσια σε πολυφαινόλες και έχουν διπλή δράση: (α) ενεργούν ως αναγωγικά μέσα για την μετατροπή υδατικών ιόντων Fe(III) σε κολλοειδή νανοσωματίδια σιδήρου και (β) προσροφώνται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων και δημιουργούν ένα προστατευτικό στρώμα, το οποίο αναστέλλει τη συσσωμάτωση και εμποδίζει την ταχεία οξείδωση του nZVI.

Τα εκχυλίσματα πλούσια σε πολυφαινόλες περιέχουν στο μεγαλύτερο βαθμό επικατεχίνες, οι οποίες σχηματίζουν αμέσως σύμπλοκα με τον σίδηρο και ταυτόχρονα ανάγουν τον τρισθενή σίδηρο σε μεταλλικό σίδηρο. Το αναγωγικό δυναμικό της επικατεχίνης είναι 0,57V το οποίο επαρκεί για την αναγωγή του Fe²⁺ σε Fe⁰ (-0,44 V). Η γενική αντίδραση είναι η παρακάτω:



όπου Ag είναι η φαινυλοομάδα και n είναι ο αριθμός των υδροξύλιο ομάδων που οξειδώνονται από Fe^{2+} .

Ένα πρόσθετο πλεονέκτημα της πράσινης αυτής διαδικασίας σύνθεσης αιωρημάτων nZVI είναι ότι η σύνθεση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος και ότι δεν χρησιμοποιούνται επικίνδυνα/τοξικά υλικά ως αναγωγικά μέσα ή σταθεροποιητικά μέσα, ούτε δημιουργούνται οποιαδήποτε επικίνδυνα απόβλητα. Η νέα αυτή μέθοδος είναι μια εξαιρετικά απλή πράσινη προσέγγιση που παράγει μεγάλες ποσότητες σταθερών νανοσωματιδίων του σιδήρου (Fe), χρησιμοποιώντας εκχύλισμα φυτών. Το παραγόμενο αιώρημα nZVI δεν υπόκειται σε οξειδωτική διάβρωση κατά την αποθήκευση, τη μεταφορά ή την επεξεργασία, σε σύγκριση με άλλες διαδικασίες σύνθεσης (Hoag et al., 2009).

Στο πλαίσιο της διδακτορικής διατριβής αποφασίστηκε να αξιολογηθούν φυτικά εκχυλίσματα, τα οποία είναι γνωστό από το πεδίο της διατροφολογίας ότι έχουν σημαντικές αντιοξειδωτικές ιδιότητες. Η επιλογή των φυτικών εκχυλισμάτων έγινε με βάση μια μελέτη που διεξήχθη από τον Carlsen et al. (2010), η οποία περιλαμβάνει τον προσδιορισμό του αντιοξειδωτικού περιεχομένου σε περισσότερο από 3010 τρόφιμα, ποτά, μπαχαρικά, βότανα και συμπληρώματα διατροφής. Επιλέχθηκαν τα εκχυλίσματα εκείνα που έχουν αυξημένο φαινολικό περιεχόμενο και είναι εύκολα διαθέσιμα όπως τα εκχυλίσματα πράσινου τσαγιού (Green Tea, GT), δυόσμου (Spear Mint, SM) και γαρύφαλλου (Clove, CL), καθώς επίσης και χυμός ροδιού (Pomegranate, PM) και κόκκινο κρασί (RW), για την εξέταση της αποτελεσματικότητας τους ως αναγωγικών μέσων, τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικές πηγές για τη σύνθεση του nZVI. Η αρχική αξιολόγηση αυτών των εκχυλισμάτων περιελάμβαναν τις ακόλουθες δοκιμές:

- i. Απόσπαση φαινολών από τους φυτικούς ιστούς. Επίδραση συνθηκών εκχύλισης. Λεπτομερής χαρακτηρισμός των εκχυλισμάτων
- ii. Σύνθεση αιωρημάτων νανοσιδήρου με τα διάφορα φυτικά εκχυλίσματα
- iii. Συγκριτική αξιολόγηση αποτελεσματικότητας φυτικών αιωρημάτων νανοσιδήρου ως προς την αναγωγή Cr(VI)

5.2 Πειραματική διαδικασία

5.2.1 Υλικά

Η προέλευση των φυτών, χυμών και κρασιού που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του νανοσιδήρου παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1 Επιπρόσθετα, χρησιμοποιήθηκε τριχλωριούχος σίδηρος ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ >99.0%, Merck, Germany) για την παραγωγή του νανοσιδήρου. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης, γαλλικό οξύ (Sigma Aldrich, China), το αντιδραστήριο Follin & Ciocalteu's (Sigma Aldrich, Swiss), ανθρακικό νάτριο (Sigma Aldrich, Swiss) για τον χρωματομετρικό προσδιορισμό του ολικού φαινολικού περιεχομένου με τη μέθοδο Folin Ciocalteu (ISO 14502-1). Για τη μέτρηση του δισθενούς σιδήρου χρησιμοποιήθηκε φαιναθρολίνη (>99% Sigma Aldrich, Swiss) και φθαλικό οξύ ($\geq 99.5\%$, Sigma Aldrich, Japan).

Πίνακας 5.1. Υλικά για την απόσπαση φαινολών.

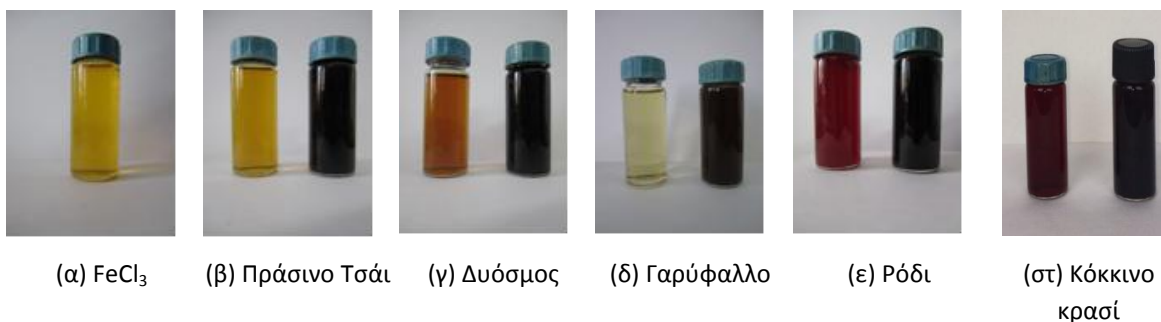
Υλικά	Προέλευση
Πράσινο τσάι (συντομογραφία: GT)	Πράσινο εμπορικό τσάι (Twinings)
Δυόσμος (συντομογραφία: SM)	Ξηρός δυόσμος, εμπορικό προϊόν (Carrefour)
Γαρύφαλλο (συντομογραφία: CL)	Κλωνάρια γαρύφαλλου, εμπορικό προϊόν (Carrefour)
Κόκκινο κρασί (συντομογραφία: RW)	Κρασί, (Ένωση Πεζών Κρήτης)
Χυμός ροδιού (συντομογραφία: PG)	Χυμός ροδιού, εμπορικό προϊόν (Ρόδιον)

5.2.2 Παραγωγή εκχυλισμάτων

Για την παραγωγή των εκχυλισμάτων από τα τρία βότανα, προστέθηκε το κάθε βότανο σε νερό στους 80°C για 5 min. Η προσθήκη βοτάνων στο νερό ήταν 20 g/L. Εξετάστηκαν επίσης και άλλες συγκεντρώσεις βοτάνων στο νερό (5, 10, 20, 50 και 100 g/L). Ακολούθησε διήθηση με φίλτρο μεμβράνης 0,45μm (Whatman). Στη συνέχεια τα εκχυλίσματα αφέθηκαν να επανέλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το κρασί και ο χυμός ροδιού χρησιμοποιήθηκαν αρχικά ως είχαν. Σε μία σειρά δοκιμών χρησιμοποιήθηκε το κρασί και ο χυμός αραιωμένος σε αναλογία 1:5.

5.2.3 Σύνθεση νανοσιδήρου

Αρχικά παρασκευάζεται διάλυμα $FeCl_3$ συγκέντρωσης 0,1M. Η σύνθεση του νανοσιδήρου πραγματοποιείται με την προσθήκη του διαλύματος 0,1M $FeCl_3$ στο εκχύλισμα σε διάφορες αναλογίες όγκων διαλυμάτων τριχλωριούχου σιδήρου προς εκχύλισμα (2:1, 1:1, 1:2). Τα εκχυλίσματα πράσινου τσαγιού, δυόσμου και γαρύφαλλου παρήχθησαν με συγκέντρωση 20g βοτάνου/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. Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, το ρόδι και το κρασί χρησιμοποιήθηκαν χωρίς να υποστούν καμιά κατεργασία, ενώ μια σειρά δοκιμών πραγματοποιήθηκε με αραιώση του αρχικού χυμού 1:5. Η ανάμιξη πραγματοποιήθηκε με έντονη ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. 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 5.1.).



Σχήμα 5.1. Χαρακτηριστικό χρώμα διαλύματος $FeCl_3$, εκχυλισμάτων/χυμών που χρησιμοποιήθηκαν και παραχθέντος αιωρήματος nZVI.

Το διήθημα αναλύθηκε για ολικό σίδηρο, δισθενή σίδηρο, ολικό οργανικό άνθρακα και συνολικό φαιολικό περιεχόμενο. Ο χαρακτηρισμός του σχήματος και της μορφολογίας των νανοσωματιδίων πραγματοποιήθηκε με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (TEM, Jeol 2100 HR, 200kV). Η συγκέντρωση ολικού σιδήρου στο προκύπτων αιώρημα nZVI με τις αναλογίες όγκου διαλύματος σιδήρου προς εκχύλισμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.

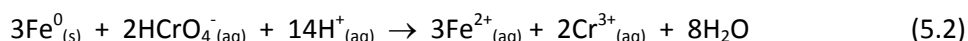
Πίνακας 5.2. Συγκέντρωση ολικού σιδήρου στο αιώρημα nZVI.

Αναλογία όγκων διαλ. FeCl ₃ /εκχύλισμα (ν/ν)	Αρχική συγκέντρωση FeCl ₃ (M) πριν την ανάμειξη	Συγκέντρωση ολικού Fe στο αιώρημα μετά την ανάμειξη (mM)
1:2	0,1	33
1:1	0,1	50
2:1	0,1	66

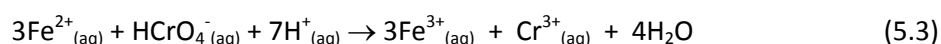
5.2.4 Αξιολόγηση της δραστηριότητας των αιωρημάτων νανοσιδήρου

Για το έλεγχο της δραστηριότητας των αιωρημάτων 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, VFe/Vεκχ πραγματοποιήθηκαν δοκιμές αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου με αρχική συγκέντρωση Cr(VI)=50 mg/L (0.96 mM). Οι πειραματικές δοκιμές διεξήχθησαν σε κωνικές φιάλες των 250 mL, εις διπλούν. Το υδατικό διάλυμα Cr(VI) παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας διχρωμικό κάλιο (K₂Cr₂O₇). Ποσότητα 50mL διαλύματος Cr(VI) μεταφέρθηκε στις κωνικές φιάλες όπου στη συνέχεια προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα αιωρήματος nZVI.

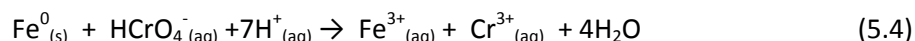
Όπως έχει ήδη αναφερθεί η αναγωγή του Cr(VI) από τον στοιχειακό σίδηρο λαμβάνει χώρα σύμφωνα με την παρακάτω ετερογενή αντίδραση:



Το Cr(VI) ανάγεται όμως και από τον δισθενή σίδηρο:



Από τον συνδυασμό των δύο αντιδράσεων προκύπτει η συνολική αντίδραση αναγωγής του Cr(VI), σύμφωνα με την οποία ένα mole Fe⁰ μπορεί να ανάγει ένα mole Cr(VI):



Η προσθήκη των αιωρημάτων πραγματοποιήθηκε έτσι ώστε η μοριακή αναλογία ολικού σιδήρου προς Cr(VI), Fe(T)/Cr(VI), να είναι ίση με 1, 3 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. Δηλαδή ορισμένες δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με υποστοιχειομετρική ποσότητα nZVI ως προς το Cr(VI), οπότε δεν αναμένεται στις δοκιμές αυτές η πλήρης αναγωγή του χρωμίου. 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.

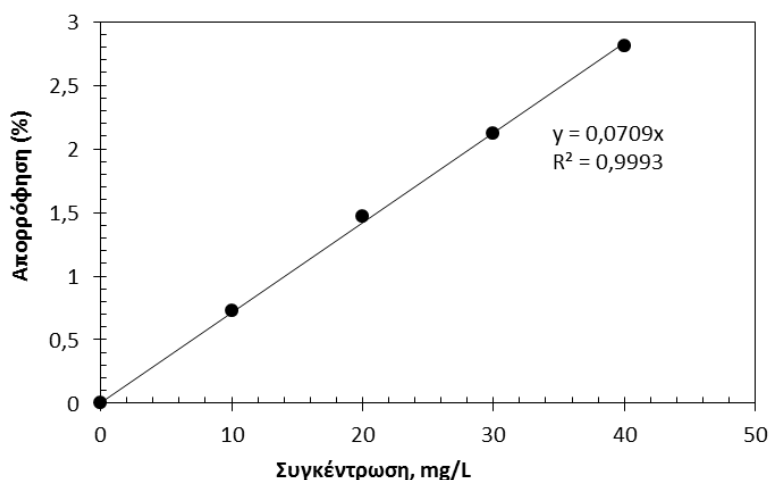
Σε μια πρώτη σειρά δοκιμών αξιολογήθηκαν αιωρήματα που παρήχθησαν με όλα τα φυτικά εκχυλίσματα (σε αναλογία όγκων $V_{\text{Fe}}/V_{\text{εχκ}} = 2/1$) χρησιμοποιώντας μοριακό λόγο $\text{Fe(II)} / \text{Cr(VI)} = 3$ mole / mole και διάρκεια δοκιμής 2 ημερών. Στη συνέχεια έγινε λεπτομερέστερη μελέτη της κινητικής της αναγωγής με αιωρήματα που παράχθηκαν με πράσινο τσάι, κόκκινο κρασί και ρόδι σε διάφορες αναλογίες ανάμιξης με το διάλυμα FeCl_3 . Για την παρακολούθηση της κινητικής της αναγωγής πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες στους χρόνους 5 min, 2h και 24h. Τα δείγματα διηθούνταν και στο διήθημα πραγματοποιούνταν μέτρηση pH και δυναμικού και ανάλυση της περιεκτικότητας σε εξασθενές χρώμιο, Cr(VI) , και ολικό χρώμιο.

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

Ο προσδιορισμός των ολικών φαινολικών συστατικών των εκχυλισμάτων έγινε με τη μέθοδο Folin Ciocalteu (ISO 14502-1). Το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο προσδιορίζεται με το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (UV-VIS) διπλής δέσμης, με το οποίο γίνεται μέτρηση της απορρόφησης του διαλύματος στα 765nm. Αναλυτικά για τη μέτρηση ακολουθείται η εξής διαδικασία:

Σε ογκομετρικές φιάλες των 10mL προστέθηκαν 1 mL διηθήματος εκχυλίσματος για το οποίο επιθυμείται η μέτρηση, μετά από κατάλληλη αραιώση. Στη συνέχεια προστέθηκε το διάλυμα Folin Ciocalteu, 5 mL, και, μετά από 5-8 min, 4mL Na_2CO_3 7,5% w/v 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. Στη συνέχεια, ακολούθησε μέτρηση της απορρόφησης στα 765 nm σε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους ορατού (UV-VIS) με χρήση κυψελίδας 5 cm.

Πριν τη μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο κατασκευάστηκε η πρότυπη καμπύλη γαλλικού οξέος. Για την κατασκευή της μετρήθηκε η απορρόφηση του φασματοφωτομέτρου για διάφορες συγκεντρώσεις γαλλικού οξέος (Σχήμα 5.2). Στη συνέχεια οι μετρήσεις απορρόφησης του φασματοφωτομέτρου αντιστοιχίζονται μέσω της πρότυπης καμπύλης σε τιμές mg γαλλικού οξέος (Gallic Acid Equivalents, GAE).

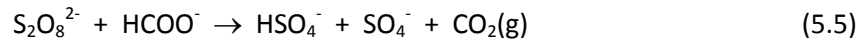


Σχήμα 5.2. Πρότυπη καμπύλη απορρόφησης ακτινοβολίας 765nm συναρτήσεως της συγκέντρωσης του γαλλικού οξέος.

5.2.6 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 οργανικού άνθρακα του δείγματος σε CO₂.

Αρχικά σε 10mL δείγματος 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:



Κατά τη διάρκεια της χώνευσης, ελευθερώνεται διοξείδιο του άνθρακα και λόγω του σχηματισμού 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 έγινε με χρήση σετ φιαλιδίων TOC-Hach Lange σε μήκος κύματος 430 nm σε φασματοφωτόμετρο Hach DR/2500.

5.2.7 Μέθοδος μέτρησης του νανοσιδήρου.

Ο διαχωρισμός της υδατικής φάσης από τα στερεά νανοσωματίδια αποδείχθηκε μεγάλη πρόκληση καθώς δεν ήταν εφικτός με τις συμβατικές εργαστηριακές μεθόδους (διάθηση, φυγοκέντρηση). Η εφαρμογή της φυγοκεντρικής υπερδιήθησης με συσκευές Vivaspin 6, Polyethersulfone της εταιρείας Sartorius, με όριο διαχωρισμού μεμβράνης 5000 Dalton, ήταν πρωτοποριακή καθώς στην διεθνή βιβλιογραφία δεν αναφέρεται ο διαχωρισμός της υδατικής φάσης από τα στερεά νανοσωματίδια. Η φυγοκεντρική υπερδιήθηση έγινε στη φυγόκεντρο (Hettich, Universal 320), με 9000 στροφές ανά λεπτό, για μισή ώρα. Στην συνέχεια, αναλύθηκε το δείγμα για ολικό και δισθενή σίδηρο με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης καθώς επίσης και για ολικό οργανικό άνθρακα και συνολικό φαινολικό περιεχόμενο. Το ποσοστό του νανοσιδήρου σιδήρου υπολογίζεται από την διαφορά της συγκέντρωσης του ολικού σιδήρου στο αιώρημα και του διαλύματος μετά τη φυγοκεντρική υπερδιήθηση. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του δισθενούς σιδήρου έγινε με τη μέθοδο της φαιναθρολίνης.

5.2.8 Μέθοδος μέτρησης του εξασθενούς χρωμίου.

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

5.2.9 Μέθοδος μέτρησης οξειδοαναγωγικού δυναμικού και pH.

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 ± 10mV (στους 20°C) μικρότερη από αυτή του ηλεκτροδίου του υδρογόνου, το οποίο χρησιμοποιείται σαν αναφορά. Για τις μετρήσεις pH χρησιμοποιήθηκε pH-μετρο Metrohm 827.

5.3 Απόσπαση φαινολών από τους φυτικούς ιστούς - Χαρακτηρισμός των εκχυλισμάτων

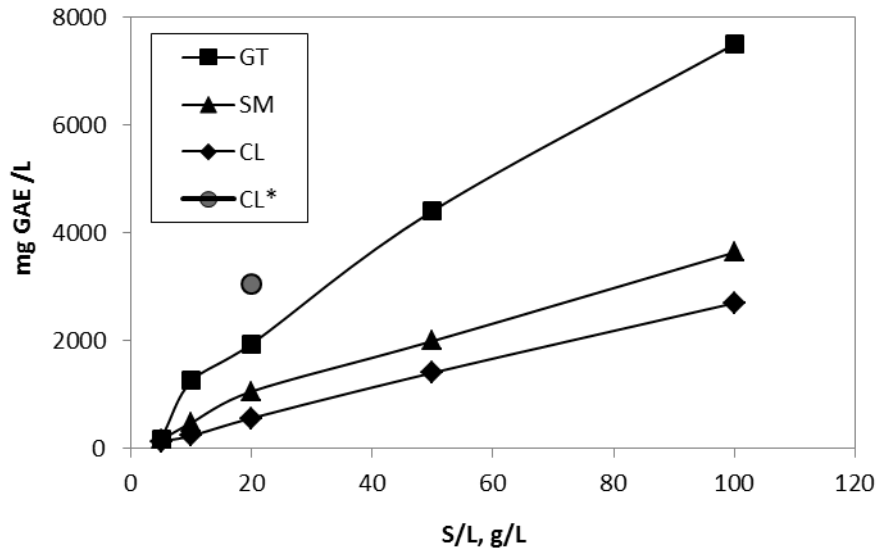
5.3.1 Συνολικό φαινολικό περιεχόμενο εκχυλισμάτων και χυμών

Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσδιορισμού του συνολικού φαινολικού περιεχομένου (Total Phenolic Content, TPC) που μετρήθηκε στα εκχυλίσματα των βοτάνων, το χυμό ροδιού και το κρασί. Οι μεταβολές της ποσότητας των φαινολών που εκχυλίζονται σε συναρτήσει του λόγου βάρους ξηρού βοτάνου προς όγκο απιονισμένου νερού (S/L), παρουσιάζονται επίσης στο Σχήμα 5.3.

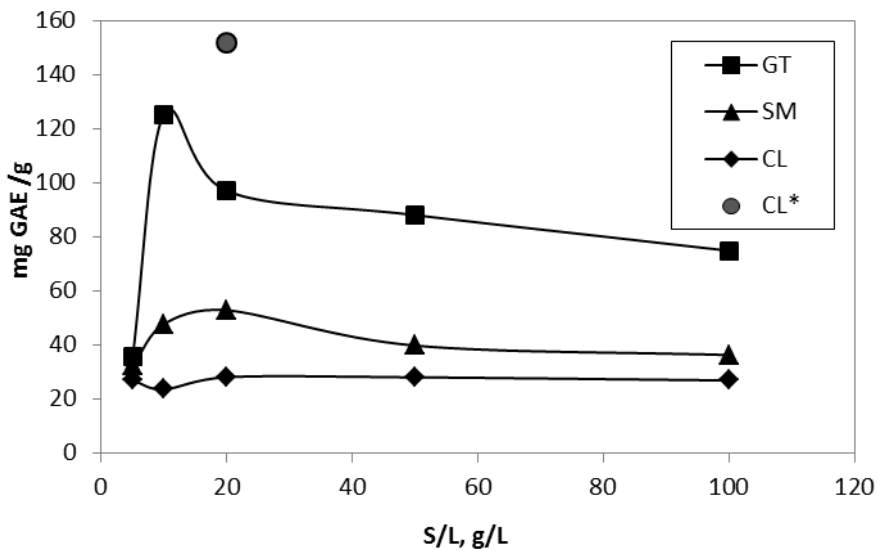
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.2, η μέγιστη συγκέντρωση φαινολών προκύπτει κατά την εκχύλιση πράσινου τσαγιού σε σχέση με τα άλλα εκχυλίσματα βοτάνων που εξετάστηκαν (Σχήμα 5.3). Σε αναλογία ξηρού βοτάνου προς απιονισμένο νερό S/L=100 g/L, η συγκέντρωση φαινολών στο εκχύλισμα αντιστοιχεί σε 7500 mg/L για το GT, 3600 mg/L για το SM, 2700 mg/L για το CL. Η μέγιστη ποσότητα φαινολών 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 5.4). Δοκιμές εκχύλισης που πραγματοποιήθηκαν με λειοτριβημένο γαρύφαλλο έδειξαν ότι με αυτή την προεργασία μπορεί να επιτευχθεί υψηλή εκχύλιση φαινολών της τάξεως των 150 mg/g και από το γαρύφαλλο.

Πίνακας 5.3. Αποτελέσματα μέτρησης συνολικού φαινολικού περιεχομένου.

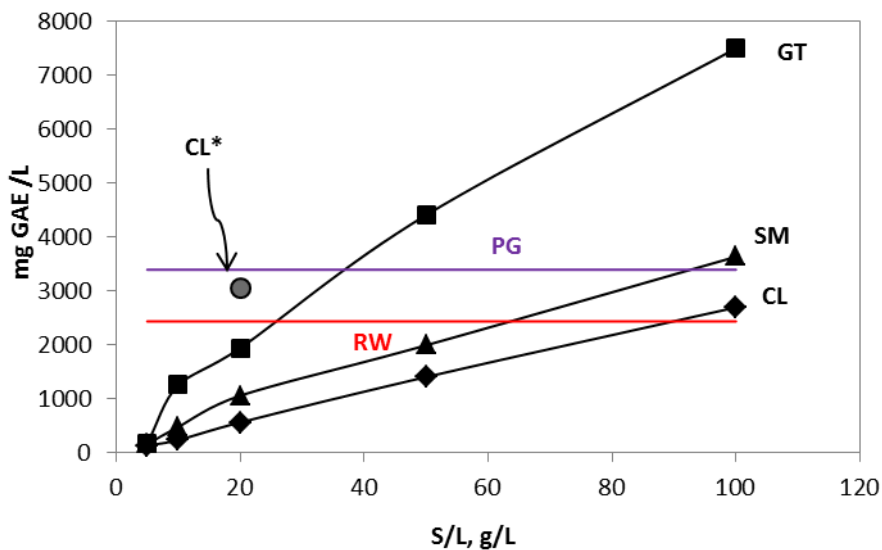
Είδος	S/L (g/L)	GAE,mg/L	GAE, mg/g
Γαρύφαλλο (CL)	5	134,8	27,0
Γαρύφαλλο (CL)	10	236,4	23,6
Γαρύφαλλο (CL)	20	563,6	28,2
Γαρύφαλλο λειοτριβημένο (CL*)	20	3.041,1	152,1
Γαρύφαλλο (CL)	50	1.406,1	28,1
Γαρύφαλλο (CL)	100	2.697,0	27,0
Πράσινο τσάι (GT)	5	178,8	35,8
Πράσινο τσάι (GT)	10	1.254,5	125,5
Πράσινο τσάι (GT)	20	1.942,4	97,1
Πράσινο τσάι (GT)	50	4.409,1	88,2
Πράσινο τσάι (GT)	100	7.500,0	75,0
Δυόσμος (SM)	5	162,1	32,4
Δυόσμος (SM)	10	478,8	47,9
Δυόσμος (SM)	20	1.059,1	53,0
Δυόσμος (SM)	50	1.993,9	39,9
Δυόσμος (SM)	100	3.636,4	36,4
Ρόδι (PG)		3.394,0	-
Κοκκίνο κρασί (RW)		2436,4	



Σχήμα 5.3 Εκχύλιση φαινολών συναρτήσει της αναλογίας ξηρού βοτάνου προς νερό (S/L).



Σχήμα 5.4. Εκχύλιση φαινολών ανά γραμμάριο ξηρού βοτάνου (σε mg GAE/g)



Σχήμα 5.5. Συγκέντρωση φαινολών στο χυμό ροδιού (PG) και το κόκκινο κρασί (RW) σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις στα εκχυλίσματα βοτάνων.

Στο Σχήμα 5.3 παρατηρείται ότι με την αύξηση της ποσότητας του ξηρού βοτάνου ανά λίτρο νερού, αυξάνεται το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο στο διάλυμα. Στο Σχήμα 5.4 φαίνεται ότι η απόδοση της εκχύλισης αυξάνει αρχικά με το βάρος του βοτάνου που προστίθεται ανά μονάδα όγκου εκχυλιστικού μέσου, στη συνέχεια όμως μειώνεται. 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 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. 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. Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζονται οι τιμές συγκέντρωσης πολυφαινολών που μετρήθηκαν στο χυμό ροδιού και στο κόκκινο κρασί, σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις στα εκχυλίσματα 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 περίπου 25 g/L. Στο χυμό ροδιού μετρήθηκαν τιμές TPC 3390 mg/L, συγκέντρωση που αντιστοιχεί στις φαινόλες του πράσινου τσαγιού όταν η εκχύλιση γίνεται σε αναλογία περίπου 35 g/L.

Στον Πίνακα 5.4 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 μετρήσεις της διδακτορικής διατριβής στις αναλογίες 5-10 g/L. Στο χυμό ροδιού η μέτρηση της παρούσας εργασίας είναι αρκετά υψηλότερη από τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

Πίνακας 5.4. Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων (mg/L) με δεδομένα βάσης phenol-explorer

Είδος	Δεδομένα phenol-explorer		Πειραματικές τιμές	Παρατηρήσεις
	Μέση τιμή	Εύρος		
Πράσινο τσάι (GT), mg/L	618,6	287 - 1029	179 - 1255	S/L= 5-10 g/L
Δυόσμος (SM), mg/g	65,75	16,5-115	32,4-53	S/L= 5-20 g/L
Γαρύφαλλο (CL), mg/g	160,47	113 - 244	27-28 (152*)	S/L= 5-20 g/L
Ρόδι (PG), mg/L	2.038	1.748 - 2.566	3.394	-
Κόκκινο κρασί (RW), mg/L	2.155	736 - 4.177	2.436	-

* Λειοτριβημένο

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, χρήση 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.

5.3.2 Ολικός οργανικός άνθρακας - Σύγκριση με φαινολικό περιεχόμενο

Στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων ολικού οργανικού άνθρακα, TOC, στα εκχυλίσματα των βοτάνων και στο χυμό ροδιού. Σημειώνεται ότι οι μετρήσεις οργανικού άνθρακα στο κόκκινο κρασί δεν μπόρεσαν να γίνουν λόγω της πολύ μεγάλης συγκέντρωσης οργανικών σε αυτό. Στο Σχήμα 5.6 παρουσιάζεται η μεταβολή του οργανικού άνθρακα στα εκχυλίσματα, συναρτήσει της ποσότητας του βοτάνου ανά όγκο διαλύματος, S/L (g/L). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.6, 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, 16.900 mg/L, στο εκχύλισμα με λόγο S/L 100 g/L. Στην τελευταία στήλη του Πίνακα 5.5 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:

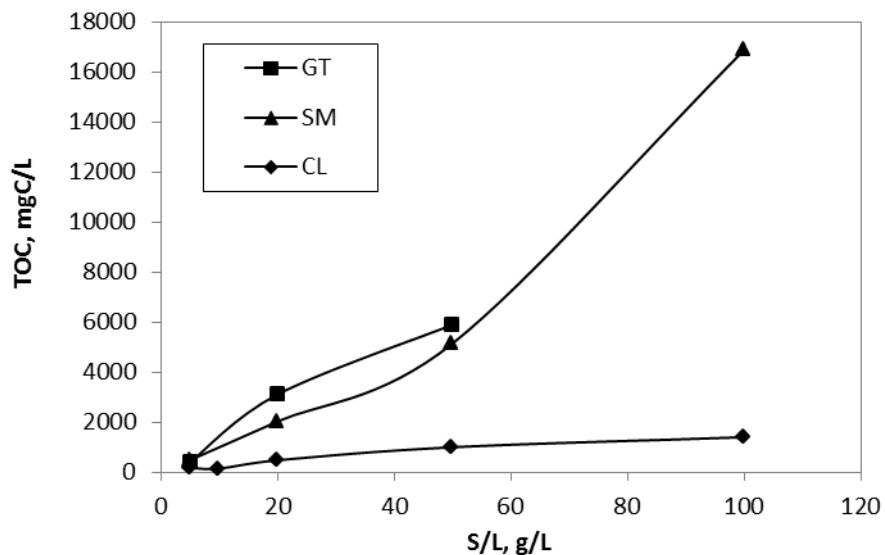
$$x = \left[\frac{(TPC)}{M} \right] * 7 * 12 \quad (5.6)$$

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 5.5. Αποτελέσματα μετρήσεων ολικού άνθρακα - Σύγκριση με φαινολικό περιεχόμενο

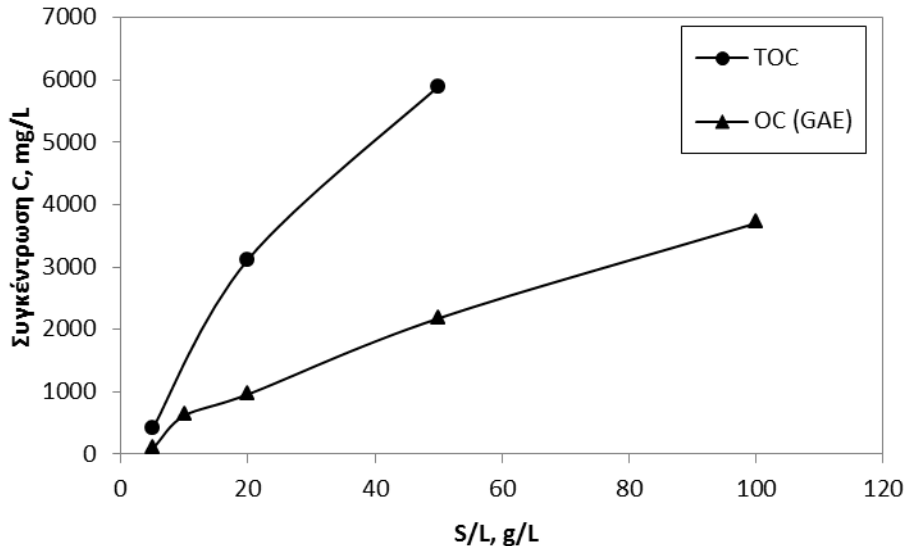
Είδος	S/L (g/L)	TOC, mg C/L	TOC, mg C/g	OC (GAE)*, mg C/L
CL	5	170	34	66,6
CL	10	149	14,9	117
CL	20	480	24	278
CL	50	1000	20	694
CL	100	1400	14	1332
GT	5	410	82	88,3
GT	10	-	-	619
GT	20	3120	156	959
GT	50	5900	118	2177
GT	100	-	-	3703
SM	5	490	98	80,1
SM	10	-	-	236
SM	20	2040	102	523
SM	50	5160	103,2	984
SM	100	16900	169	1795
PG	-	5850	-	1676

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

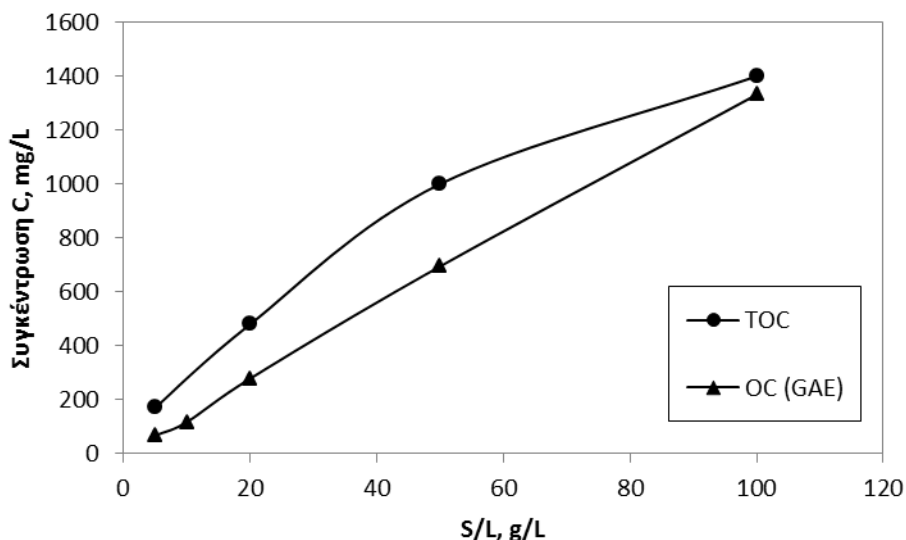


Σχήμα 5.6. Μεταβολή TOC στα εκχυλίσματα συναρτήσει της ποσότητας βοτάνου ανά όγκο διαλύματος, S/L(g/L)

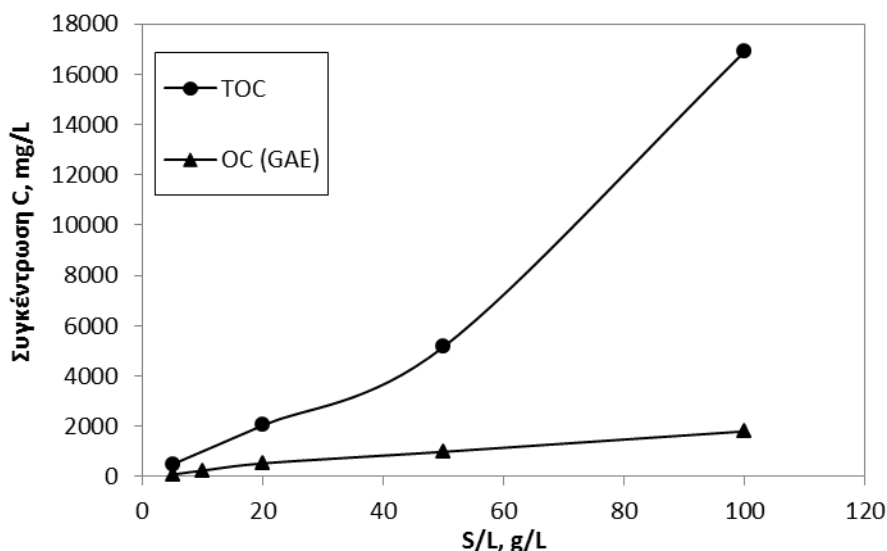
Στα Σχήματα 5.7 έως 5.9 παρουσιάζονται συγκριτικά οι τιμές του ολικού οργανικού άνθρακα, TOC, και του οργανικού άνθρακα των πολυφαινολών, OC(GAE), για το πράσινο τσάι, το γαρύφαλλο και το δυόσμο. Όπως φαίνεται στα σχήματα οι μετρήσεις TOC είναι συστηματικά μεγαλύτερες από τις υπολογιζόμενες τιμές OC(GAE). Οι τιμές είναι παραπλήσιες στην περίπτωση του γαρύφαλλου, CL, (Σχήμα 5.8), αλλά παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στην περίπτωση του πράσινου τσαγιού, GT, και του δυόσμου, SM.



Σχήμα 5.7. Σύγκριση τιμών ολικού άνθρακα (TOC) με οργανικό άνθρακα (OC (GAE)) όπως προσδιορίστηκε από το φαινολικό περιεχόμενο για το πράσινο τσάι (GT)



Σχήμα 5.8. Σύγκριση τιμών ολικού άνθρακα (TOC) με οργανικό άνθρακα (OC (GAE)) όπως προσδιορίστηκε από το φαινολικό περιεχόμενο για το γαρύφαλλο (CL)



Σχήμα 5.9. Σύγκριση τιμών ολικού άνθρακα (TOC) με οργανικό άνθρακα (OC (GAE)) όπως προσδιορίστηκε από το φαινολικό περιεχόμενο για το δυόσμο (SM)

Οι σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ TOC και OC (GAE) μπορεί να αποδοθούν σε δύο πιθανά ταυτόχρονα φαινόμενα. Πρώτον, εκτός από τις πολυφαινόλες εκχυλίζονται και άλλες οργανικές ενώσεις, οι οποίες δεν παρουσιάζουν την χαρακτηριστική αντίδραση Folin Ciocalteu. Δεύτερον, είναι πιθανό οι συγκεκριμένες πολυφαινόλες του κάθε εκχυλίσματος να έχουν διαφορετική αναλογία ατόμων άνθρακα προς φαινολικά υδροξύλια σε σύγκριση με το γαλλικό οξύ. Για παράδειγμα στις ενώσεις erigallochatechin-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 $C/OH=7/3=2.33$.

5.3.3 pH και οξειδοαναγωγικό δυναμικό εκχυλισμάτων και χυμών

Στον Πίνακα 5.6 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 προς νερό 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 5.6. Αποτελέσματα μέτρησης pH και οξειδοαναγωγικού δυναμικού (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	6,10	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				

5.3.4 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 20 g/L. Οι δοκιμές έγιναν εις διπλούν και τα αποτελέσματα (μέση τιμή και απόκλιση από το μέσο όρο των δύο μετρήσεων) παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.7.

Πίνακας 5.7. Επίδραση του χρόνου εκχύλισης στην εκχύλιση των φαινολών του πράσινου τσαγιού

Χρόνος min	Συγκεντρώσεις στο διάλυμα mg GAE/L		Εκχύλιση φαινολών ανά g GT g GAE/g	
	Μέση τιμή	Απόκλιση	Μέση τιμή	Απόκλιση
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

Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.10 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 χαρακτήριζε θεωρώντας ότι η εκχύλιση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης σύμφωνα με την εξίσωση 5.3

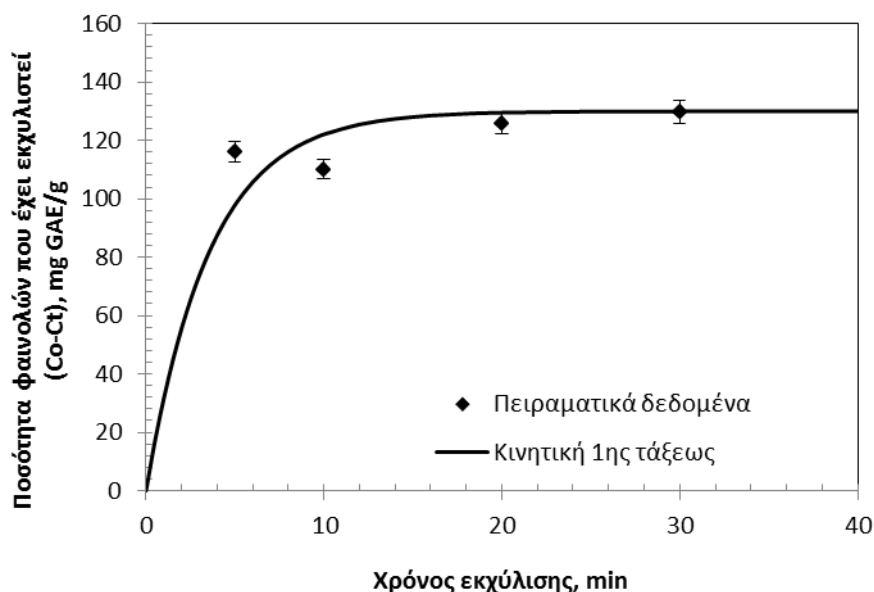
$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C \Rightarrow C_t = C_0 \cdot \exp(-k \cdot t) \quad (5.7)$$

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 5.10 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 $C_0=130 \text{ mg GAE/g}$ και $k=0,28 \text{ min}^{-1}$ οι οποίες υπολογίστηκαν με γραμμική παλινδρόμηση της εξίσωσης 5.3 στα πειραματικά δεδομένα.



Σχήμα 5.10. Διάγραμμα εκχύλισης φαινολών πράσινου τσαγιού σε συνάρτηση με τον χρόνο εκχύλισης

5.3.5 Πειράματα επαναληψιμότητας εκχύλισης

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 20 g/L στους 80° C για 5 λεπτά. Τα αποτελέσματα δίδονται στον Πίνακα 5.8.

Πίνακας 5.8. Αποτελέσματα πειραμάτων επαναληψιμότητας σύνθεσης

Δοκιμή	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 5.8, η μέθοδος της εκχύλισης παρουσιάζει ικανοποιητική επαναληψιμότητα. Για το πράσινο τσάι ο μέσος όρος συνολικού φαινολικού περιεχομένου αντιστοιχεί στα 2200 mg/L, η τυπική απόκλιση στα 64,18 mg/L το οποίο είναι ποσοστό 2.9% του μέσου όρου.

5.4 Σύνθεση αιωρημάτων νανοσιδήρου και χαρακτηρισμός

Ο σχηματισμός του nZVI κατά την ανάμιξη των φυτικών εκχυλισμάτων με το διάλυμα FeCl₃ 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 5.1).

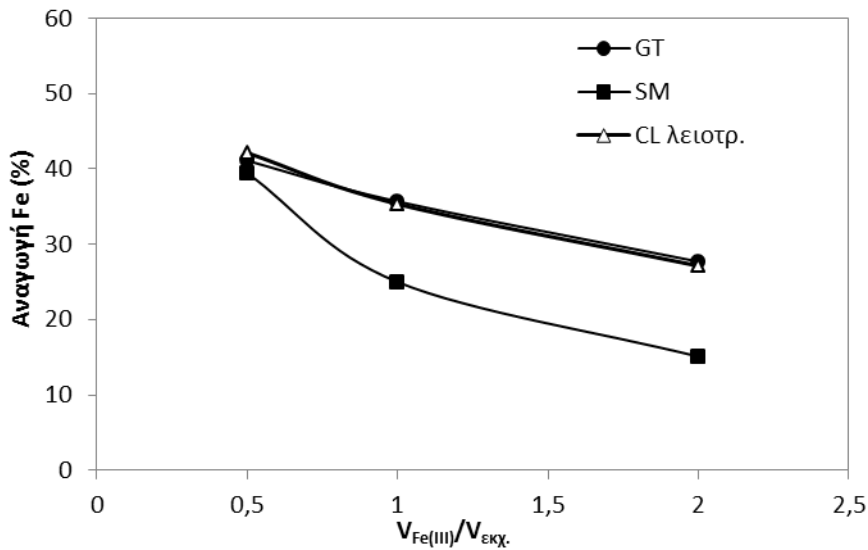
Τα αιωρήματα nZVI είναι πολύ σταθερά χωρίς καμία ένδειξη καθίζησης, ακόμα και με την παρέλευση μεγάλου χρονικού διαστήματος. Η συγκέντρωση του διαλυτού Fe στην υδατική φάση παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.9 μαζί με τις τιμές pH και δυναμικού οξειδοαναγωγής στα αρχικά εκχυλίσματα και στα αιωρήματα νανοσιδήρου.

Πίνακας 5.9. Αποτελέσματα παραγωγής αιωρημάτων νανοσιδήρου από τα εκχυλίσματα βοτάνων, το κόκκινο κρασί και το χυμό ροδιού.

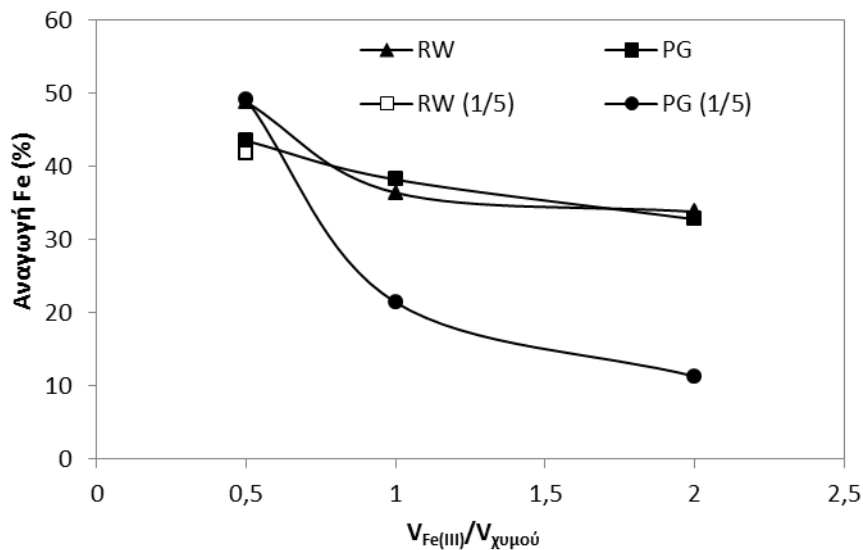
V _{Fe} /V _{εκχ}	pH	ORP (mV)	pH	ORP (mV)	Fe _{δισαλ} (mM)	Fe ⁰ mM	Ποσοστό αναγωγής %
Εκχύλισμα GT (20g/L)			Αιώρημα GT-nZVI				
2:1	5,71	189	1.64	549	48,2	18,45	27,7
1:1	5,71	189	1,63	526	32,1	17,86	35,7
1:2	5,71	189	1,61	500	19,6	13,69	41,1
Εκχύλισμα CL (λ, 20g/L)			Αιώρημα CL-nZVI				
2:1	4,15	279	1,52	560	48,4	18,10	27,1
1:1	4,15	279	1,49	529	32,3	17,68	35,4
1:2	4,15	279	1,57	517	19,3	14,05	42,2
Εκχύλισμα SM (20g/L)			Αιώρημα SM-nZVI				
2:1	6,19	184	1,73	582	56,6	10,06	15,1
1:1	6,19	184	1,72	516	37,5	12,50	25,0
1:2	6,19	184	1,85	545	20,1	13,15	39,5
Κρασί RW			Αιώρημα RW-Nzvi				
2:1	3,31	193	1,40	554	44,1	22,56	33,8
1:1	3,31	193	1,35	524	31,7	18,21	36,4
1:2	3,31	193	1,47	476	17,1	16,24	48,8
Κρασί RW(αραίωση 1:5)			Αιώρημα RW (1:5)-nZVI				
1:2			1,70	583	19,5	13,87	41,7
Χυμός PG			Αιώρημα PG- nZVI				
2:1	2,96	333	1,17	533	44,8	21,85	32,8
1:1	2,96	333	1,23	482	30,8	19,11	38,2
1:2	2,96	333	1,55	411	18,8	14,49	43,5
Χυμός PG (αραίωση 1:5)			Αιώρημα PG- nZVI				
2:1			1,53	583	59,1	7,56	11,3
1:1			1,49	561	39,2	10,71	21,4
1:2			1,66	525	16,9	16,39	49,2

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.9 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) στο κόκκινο κρασί σε αναλογία ανάμιξης V_{Fe}/V_{εκχ} 2:1.

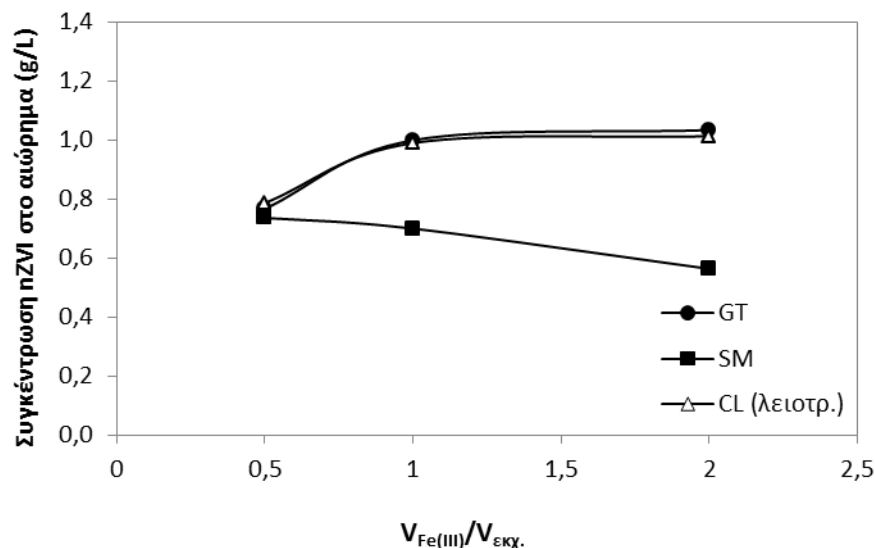
Τα ποσοστά αναγωγής του σιδήρου σε στοιχειακό νανοσίδηρο σε συνάρτηση με τους λόγους όγκων διαλυμάτων τριχλωριούχου σιδήρου προς εκχύλισμα για τα φυτικά εκχυλίσματα και για τους χυμούς δίδονται στα Σχήματα 5.11 και 5.12 αντίστοιχα.



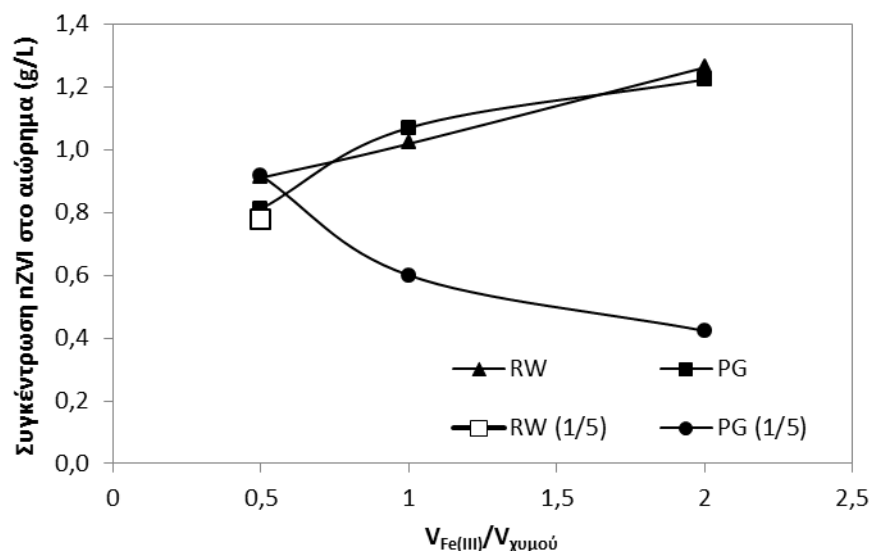
Σχήμα 5.11. Ποσοστά αναγωγής Fe(III) σε στοιχειακό νανοσίδηρο συναρτήσει της αναλογίας ανάμιξης διαλύματος Fe(III) με εκχυλίσματα βοτάνων



Σχήμα 5.12. Ποσοστά αναγωγής Fe(III) σε στοιχειακό νανοσίδηρο συναρτήσει της αναλογίας ανάμιξης διαλύματος Fe(III) με Κόκκινο Κρασί και χυμό ροδιού (ως έχει και με αραιώση 1:5)



Σχήμα 5.13. Συγκέντρωση νανοσίδηρου στο αιώρημα συναρτήσει της αναλογίας ανάμιξης διαλύματος Fe(III) με εκχυλίσματα βοτάνων



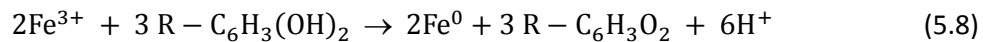
Σχήμα 5.14. Συγκέντρωση νανοσίδηρου στο αιώρημα συναρτήσει της αναλογίας ανάμιξης διαλύματος Fe(III) με Κόκκινο Κρασί και χυμό ροδιού (ως έχει και με αραιώση 1:5)

Τα ποσοστά αναγωγής του Fe(III) μειώνονται με την αύξηση της αναλογίας διαλύματος σιδήρου προς εκχύλισμα ή χυμό (Σχήμα 5.11 και 5.12). Σε μικρό 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. Για τον μεγαλύτερο λόγο που εξετάστηκε $V_{Fe}/V_{εκχ.}=2/1$ το ποσοστό αναγωγής γίνεται 27% για το πράσινο τσάι και το λειοτριβημένο γαρύφαλλο, 15% για τον δυόσμο, 33-35% για το χυμό ροδιού και το κόκκινο κρασί και 11% για το 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. Στις υψηλότερες αναλογίες $V_{Fe}/V_{εκχ.}$ ο αραιός χυμός ροδιού (PG 1/5) παρουσιάζει σημαντικά χαμηλότερη ικανότητα αναγωγής (Σχήμα 5.12 και 5.14).

5.4.1 pH και οξειδοαναγωγικό δυναμικό των αιωρημάτων

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.9, το pH των αιωρημάτων του νανοσιδήρου είναι πολύ όξινο και κυμαίνεται από 1,2 μέχρι 1,9. Σημειώνεται ότι το pH του διαλύματος FeCl₃ 0,1 M είναι 1,82, 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 που περιγράφει τη σύνθεση του στοιχειακού νανοσιδήρου. Στην αντίδραση 5.5 προβλέπεται ότι για την παραγωγή 1 mole στοιχειακού σιδήρου παράγονται 3 mole κατιόντων υδρογόνου. Συνεπώς, κατά την παραγωγή νανοσιδήρου έχουμε μείωση του pH.



Στην αντίδραση η ένωση [R-C₆H₃(OH)₂] συμβολίζει μια διφαινόλη και η [R-C₆H₃O₂] 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. Δηλαδή, μολονότι τα αιωρήματα nZVI αναμένεται ότι συμπεριφέρονται σαν ισχυρώς αναγωγικά αντιδραστήρια, το δυναμικό τους έχει πολύ υψηλές τιμές που συνήθως χαρακτηρίζουν οξειδωτικές συνθήκες στα υδατικά διαλύματα. Αυτό μάλλον, οφείλεται στην παρουσία του ζεύγους Fe²⁺-Fe³⁺ 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 FeCl₃ 0,1M, όπου μετρήθηκε ORP 685 mV (Ag/AgCl). Είναι πιθανό δηλαδή μέρος του σιδήρου στην υδατική φάση να βρίσκεται στη δισθενή οξειδωτική βαθμίδα.

5.4.2 Παραμένον φαινολικό περιεχόμενο

Στον Πίνακα 5.10 παρουσιάζονται επίσης 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.

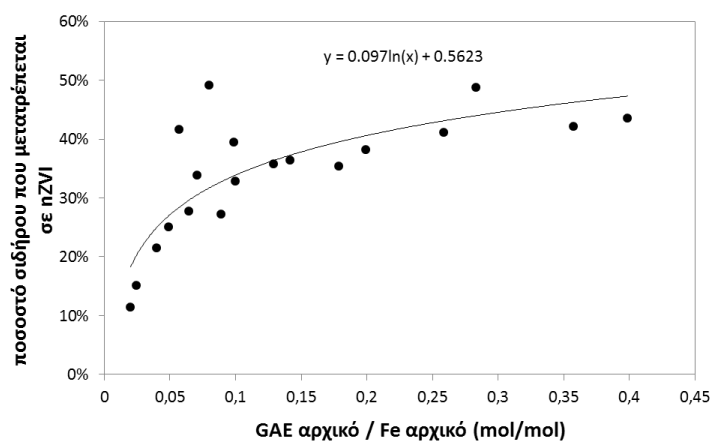
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.15, υπάρχει λογαριθμική σχέση του ποσοστού του νανοσιδήρου που παράγεται με την αναλογία των φαινολών προς τον ολικό σίδηρο στο αρχικό διάλυμα. Δηλαδή, όσες περισσότερες φαινόλες είναι διαθέσιμες ανά μονάδα μάζας σιδήρου που εισάγεται για ανάμιξη τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του νανοσιδήρου που παράγεται. Από το Σχήμα 5.16, προκύπτει ότι όσες λιγότερες φαινόλες απομένουν διάλυμα, τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του νανοσιδήρου που έχει παραχθεί.

Η συγκέντρωση νανοσωματιδίων σιδήρου που παράχθηκε στις δοκιμές σύνθεσης 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 5.5 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 5.17, η κατανάλωση φαινολών είναι μικρότερη ακόμη και από την αναλογία 0,33/1 mole GAE/mole νανοσιδήρου.

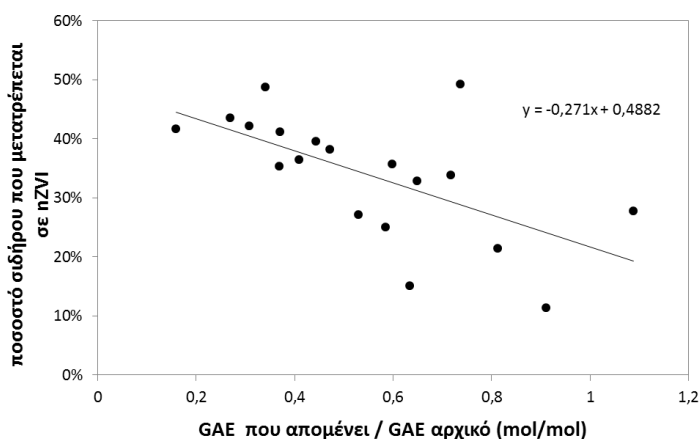
Πίνακας 5.10. Αποτελέσματα μεταβολής φαινολικού περιεχομένου μετά την δημιουργία του νανοσιδήρου

Είδος	$V_{Fe}/V_{εκχ}$	Παραγωγή nZVI (mM)	Αρχική τιμή GAE (mM)*	Τελική τιμή GAE (mM)**	GAE που καταναλώθηκε (%)
GT-nZVI	2:1	18,45	4,31	4,69	<0
GT-nZVI	1:1	17,86	6,47	3,87	40,22
GT-nZVI	1:2	13,69	8,62	3,19	63,02
SM-nZVI	2:1	10,06	1,64	1,04	36,64
SM-nZVI	1:1	12,50	2,47	1,44	41,52
SM-nZVI	1:2	13,15	3,29	1,46	55,60
CL-nZVI	2:1	18,10	5,96	3,16	46,94
CL-nZVI	1:1	17,68	8,94	3,30	63,13
CL-nZVI	1:2	14,05	11,92	3,68	69,13
RW-nZVI	2:1	22,56	4,72	3,38	28,30
RW-nZVI	1:1	18,21	7,08	2,89	59,12
RW-nZVI	1:2	16,24	9,44	3,22	65,90
RW-nZVI (1/5)	1:2	13,87	1,90	0,30	84,04
PG-nZVI	2:1	21,85	6,65	4,32	35,05
PG-nZVI	1:1	19,11	9,98	4,70	52,86
PG-nZVI	1:2	14,49	13,30	3,58	73,08
PG-nZVI (1/5)	2:1	7,56	1,33	1,21	8,93
PG-nZVI (1/5)	1:1	10,71	2,00	1,62	18,75
PG-nZVI (1/5)	1:2	16,39	2,66	1,96	26,34

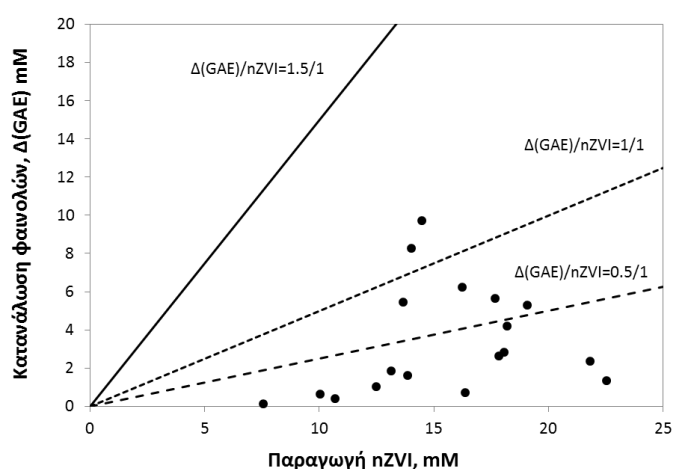
* Λήφθηκε υπόψη και η αραιώση, ** Στο αιώρημα



Σχήμα 5.15. Συσχέτιση αναλογίας αρχικών φαινολών-αρχικού σιδήρου με το ποσοστό του παραγόμενου νανοσιδήρου



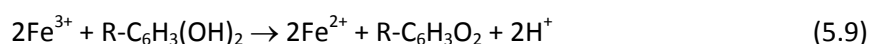
Σχήμα 5.16. Συσχέτιση φαινολικού περιεχομένου που απομένει με το ποσοστό του παραγόμενου νανοσιδήρου



Σχήμα 5.17. Κατανάλωση φαινολών σε συνάρτηση με την παραγωγή νανοσιδήρου, nFe

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

- (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. Ωστόσο, μετρήσεις συγκέντρωσης Fe(II) στην υδατική φάση του αιωρήματος έδειξαν ότι η συγκέντρωση του Fe(II) είναι μικρή, οπότε ο παράγοντας αυτός θεωρείται ότι είναι αμελητέος.
- (β) Υπάρχει πιθανότητα τα νανοσωματίδια μαύρου χρώματος να μην αποτελούνται μόνο από στοιχειακό σίδηρο, αλλά και από το μικτό οξείδιο μαγνητίτη, $Fe^II Fe^III_2 O_4$. 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 υδροξύλια του γαλλικού οξέος μπορούν να ανάγουν δύο άτομα Fe(II).



Δηλαδή για κάθε 6 mole Fe 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.

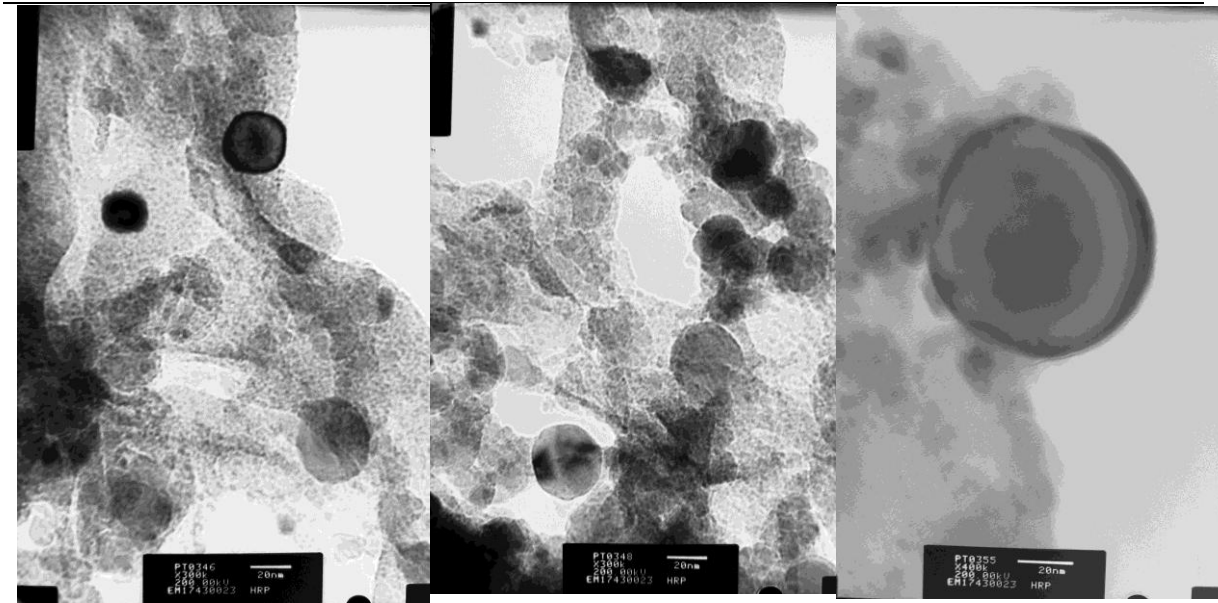
- (γ) Μια άλλη εξήγηση για τη μεγάλη δραστικότητα των πολυφαινολών μπορεί να συνδέεται με το φαινόμενο της διαρκούς αναγέννησής τους. Το φαινόμενο αυτό έχει αναφερθεί για την περίπτωση της α-tocopherol (βιταμίνη Ε) παρουσία άλλων αντιοξειδωτικών φαινολών, όπως η eugenol (Kadoma et al., 2006).

5.4.3 Χαρακτηρισμός αιωρημάτων nZVI

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι λόγω της υψηλής σταθερότητας των αιωρημάτων νανοσιδήρου που παρασκευάστηκαν από φυτικά εκχυλίσματα, δεν ήταν δυνατό να διαχωριστούν αποτελεσματικά τα νανοσωματίδια από την υδατική φάση, είτε με διήθηση ή με φυγοκέντρηση. Για το λόγο αυτό, δεν ήταν δυνατό να συλλεχθεί ένα στερεό δείγμα και να προβεί σε χαρακτηρισμό της από άλλες συμβατικές τεχνικές όπως περίθλαση ακτίνων Χ.

Στα αιωρήματα νανοσιδήρου πραγματοποιήθηκε μελέτη της μορφολογίας και του μεγέθους των σωματιδίων nZVI με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM). Παρουσιάζονται εικόνες από τα αιωρήματα που έχουν παρασκευασθεί με τα πέντε φυτικά εκχυλίσματα και χυμούς. Τα αιωρήματα που εξετάστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) έχουν παρασκευασθεί με αναλογία ανάμιξης Fe/εκχυλίσματος 2:1 και τα η εκχύλιση των βοτάνων έγινε με συγκέντρωση 20g στερεού βοτάνου/L.

Στο αιώρημα νανοσιδήρου παρασκευασμένο με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού παρατηρήθηκαν σωματίδια εύρους 10 έως 60nm. Τα νανοσωματίδια εμφανίζονται σφαιρικά στην πλειοψηφία τους, ενώ ορισμένα παρουσιάζονται ως πολυγωνικά πλακίδια τα οποία περιβάλλονται σε μια γέλη (Εικόνα 5.1). Αυτή η γέλη αποδίδεται στις πολυφαινόλες του εκχυλίσματος. Περίθλαση ηλεκτρονίων σε Επιλεγμένη Περιοχή (SAED) διεξήχθη σε ένα μεγάλο αριθμό νανοσωματιδίων. Αντιπροσωπευτικά φάσματα SAED παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.2α,β,γ και αντιστοιχούν στις επιλεγμένες περιοχές της Εικόνας 5.1δ, ε και ζ. Οι διατάξεις των φωτεινών σημείων είναι χαρακτηριστικές του κυβικού εδροκεντρωμένου συστήματος στο οποίο είναι κρυσταλλωμένος ο στοιχειακός σίδηρος. Δεν παρατηρήθηκαν συσσωματώματα ενώ σε ορισμένα νανοσωματίδια παρατηρήθηκε οξειδωμένο κέλυφος.



(α)

(β)

(γ)

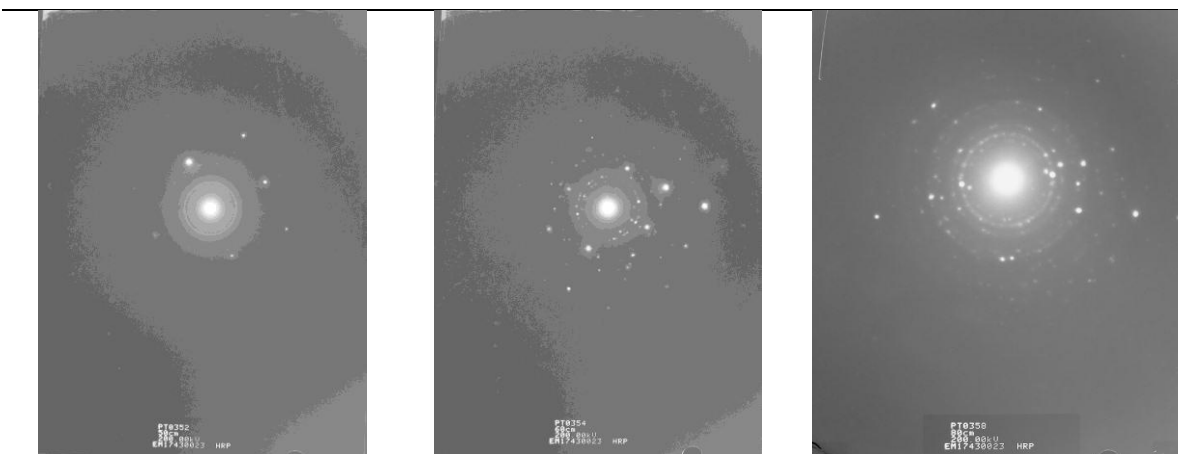


(δ)

(ε)

(ζ)

Εικόνα 5.1. Εικόνες TEM του αιωρήματος GT-nZVI (κλίμακα 20nm)

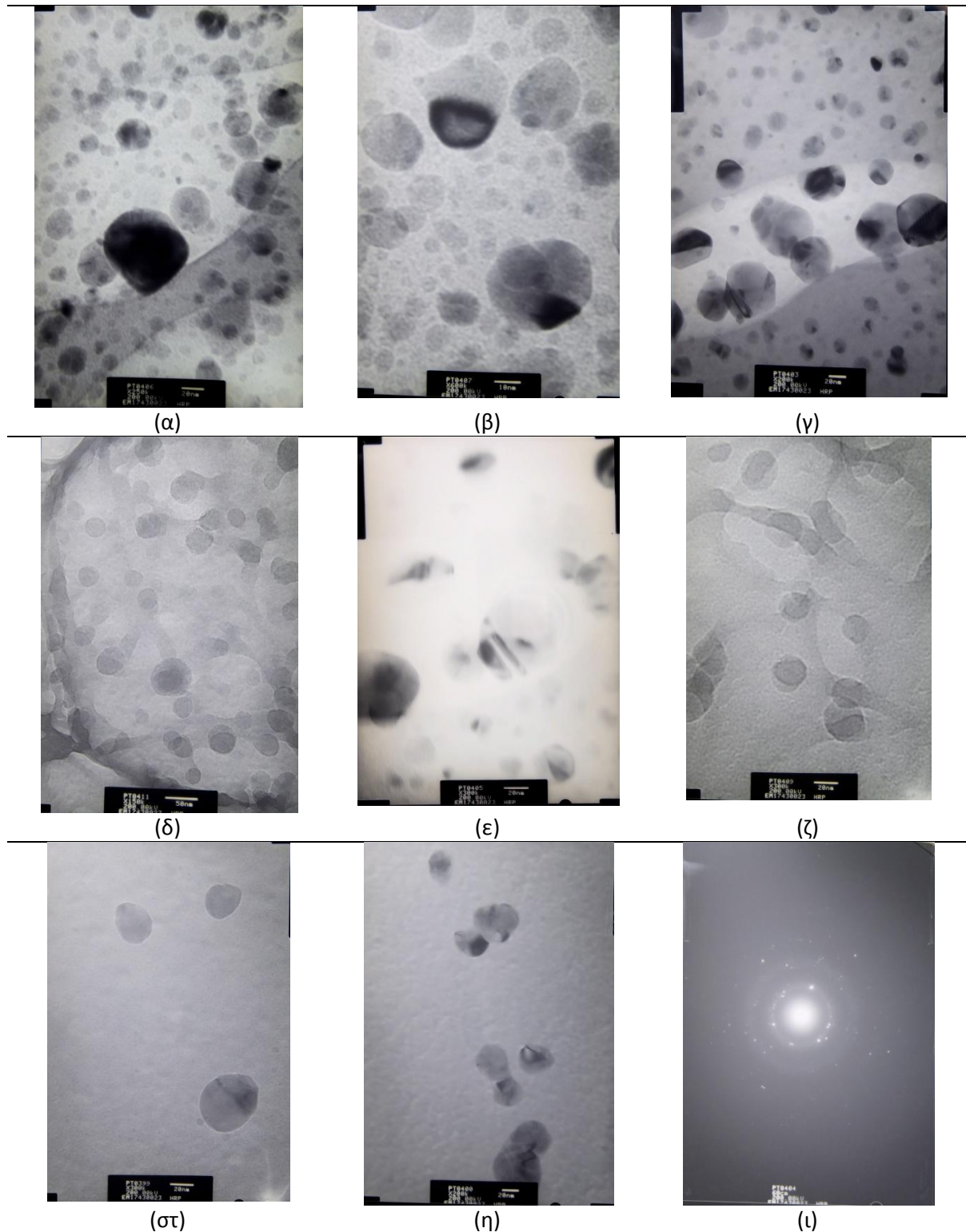


(α)

(β)

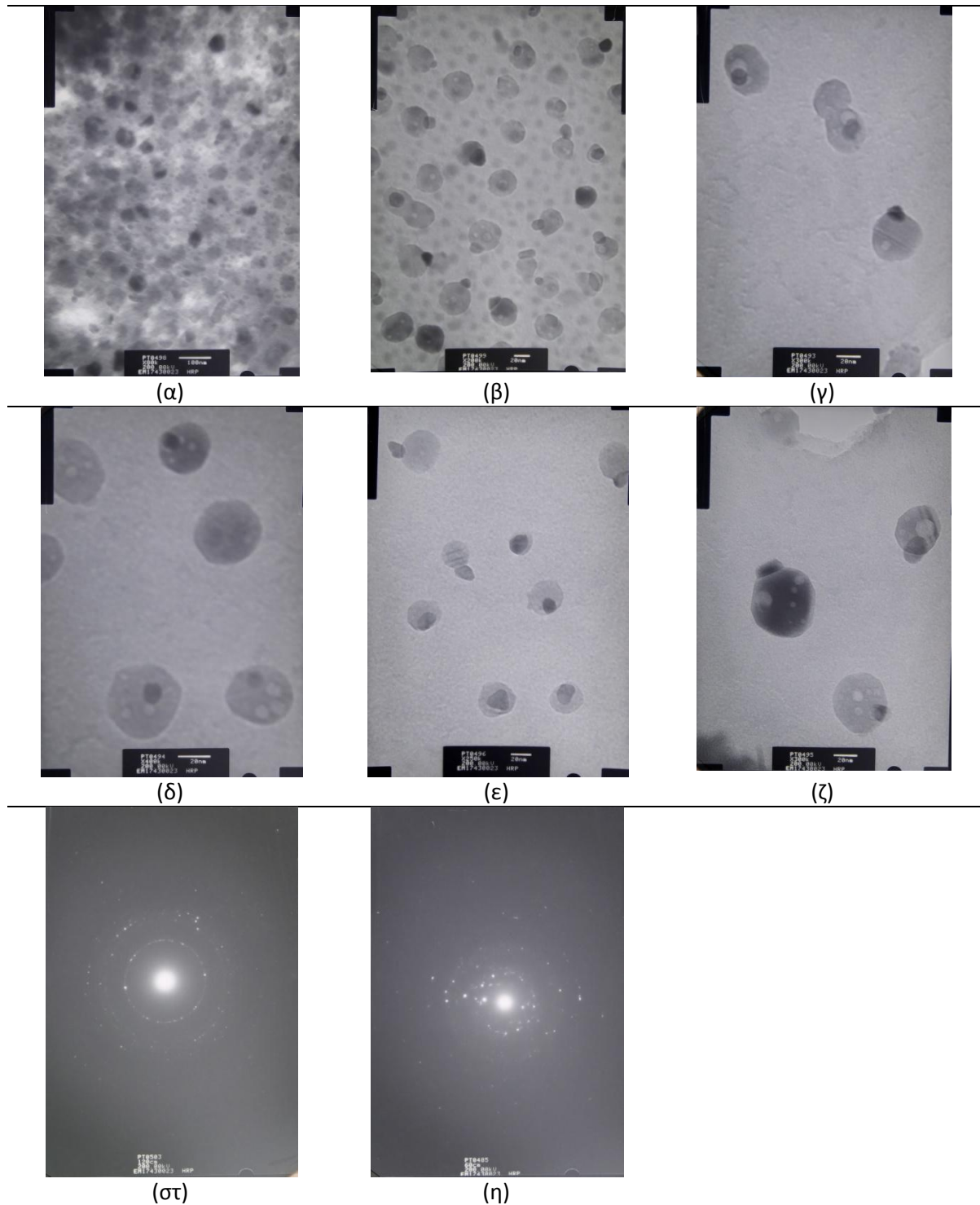
(γ)

Εικόνα 5.2. Φάσματα SAED των νανοσωματιδίων του αιωρήματος GT-nZVI



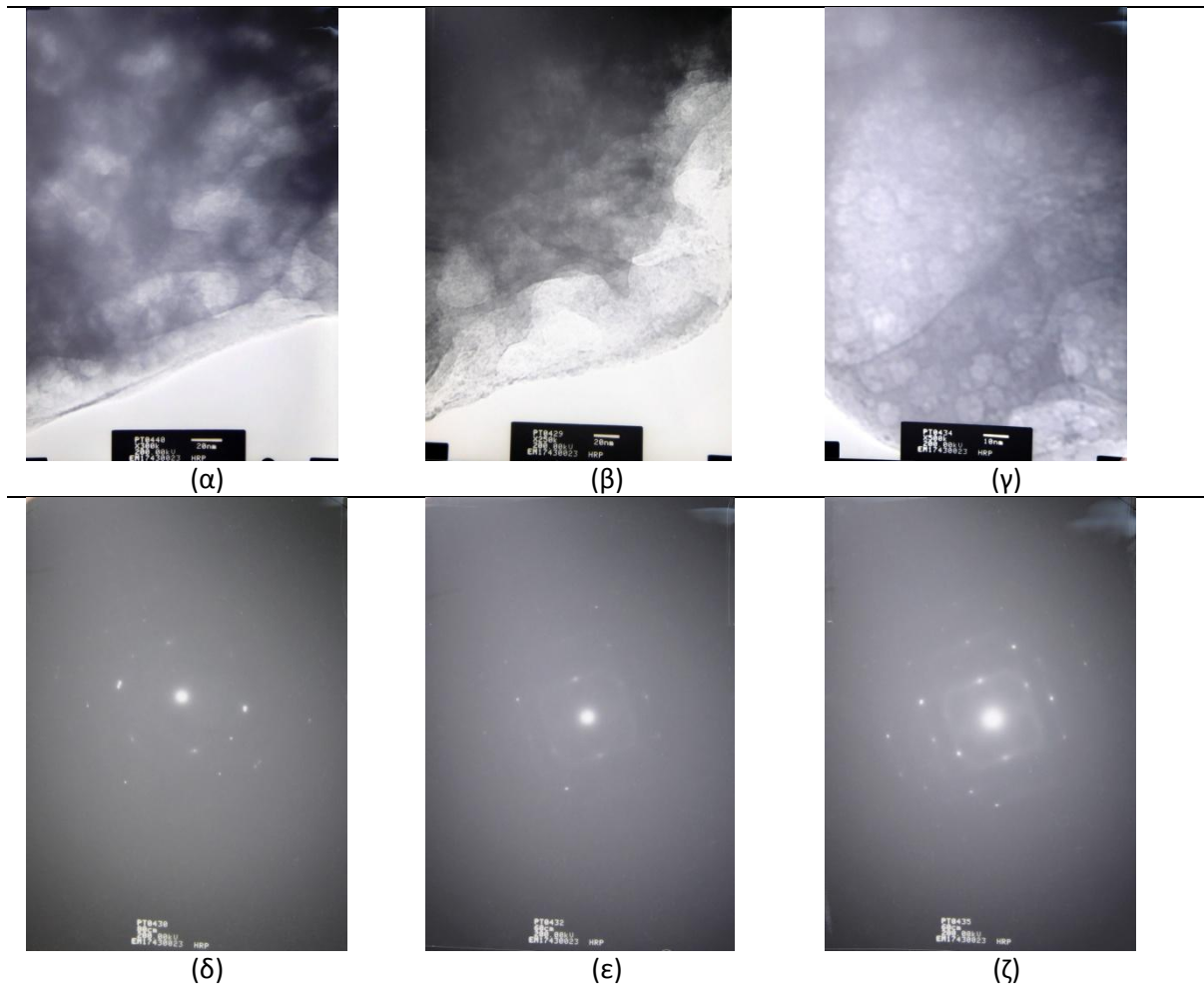
Εικόνα 5.3. Παρουσιάζονται εικόνες TEM και φάσματα SAED του αιωρήματος PG-nZVI (κλίμακα 20nm)

Στο αιώρημα νανοσιδήρου παρασκευασμένο με χυμό ροδιού παρατηρήθηκε μία ανομοιογένεια στο μέγεθος των σωματιδίων, η πλειοψηφία των σωματιδίων έχουν μέγεθος 5-20 nm ενώ εμφανίζεται και ένα 10% με μέγεθος 60nm. Επίσης είναι σφαιρικού σχήματος ή ωσειδούς. Τα φάσματα SAED υποδεικνύουν επίσης ότι είναι στοιχειακός σίδηρος.



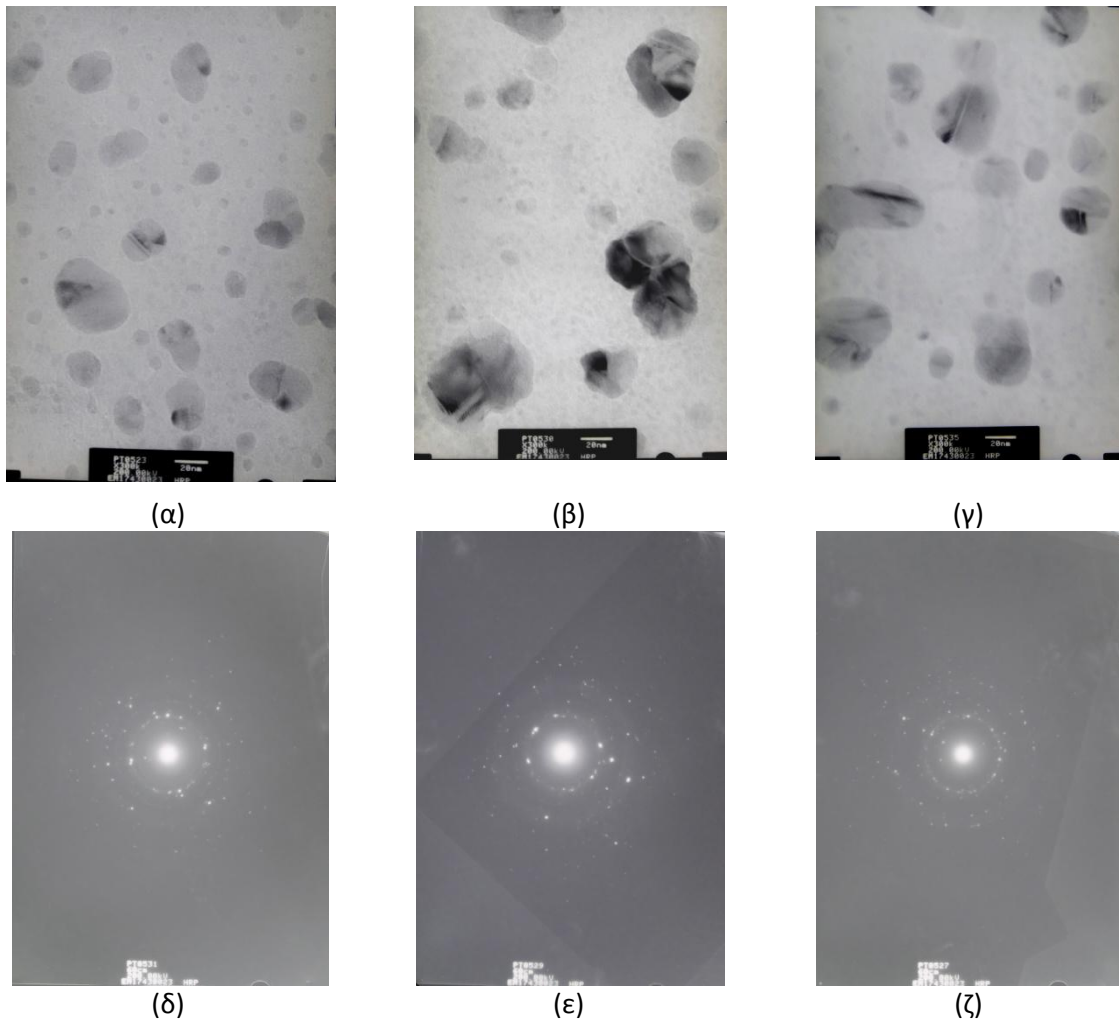
Εικόνα 5.4. Εικόνες TEM και φάσματα SAED του αιωρήματος SM-nZVI (κλίμακα 20nm)

Σύμφωνα με τις εικόνες TEM το αιώρημα νανοσιδήρου παρασκευασμένο με εκχύλισμα δύοσμου έχει νανοσωματίδια σιδήρου με εύρος μεγέθους -25nm και σφαιρικό σχήμα. Σημαντικό κλάσμα της τάξεως των 60% των κόκκων έχει μέγεθος μικρότερο από 10nm. Τα φάσματα SAED επαληθεύουν ότι είναι στοιχειακός σίδηρος.



Εικόνα 5.5. Εικόνες TEM και φάσματα SAED του αιωρήματος CL-nZVI (κλίμακα 20nm)

Οι εικόνες TEM του αιωρήματος νανοσιδήρου παρασκευασμένο με εκχύλισμα γαρύφαλλου δεν παρουσιάζουν διακριτά νανοσωματίδια σιδήρου. Οι πολυφαινόλες του εκχυλίσματος μοιάζει να καλύπτουν τα νανοσωματίδια σιδήρου. Ωστόσο σύμφωνα με τα φάσματα SAED εντοπίζεται στοιχειακός σίδηρος.



Εικόνα 5.6. Εικόνες TEM και φάσματα SAED του αιωρήματος RW-nZVI (κλίμακα 20nm)

Το αιώρημα νανοσιδήρου το οποίο παρασκευάστηκε από κόκκινο κρασί είχε μία ανομοιογένεια στο μέγεθος των νανοσωματιδίων καθώς σύμφωνα με τις εικόνες TEM εντοπίζονται σωματίδια μεγέθους από 5-30nm.

Σημειώνεται ότι δεν παρατηρήθηκε ο σχηματισμός συσσωματωμάτων σε κανένα από τα αιωρήματα νανοσιδήρου που εξετάστηκαν.

5.4.4 Ιξώδες αιωρημάτων

Το ιξώδες του αιωρήματος nZVI παρασκευασμένο με εκχύλισμα GT και χυμό PG που μετρήθηκε με το ιξωδόμετρο, Viscometer DV-I (Brookfield LV) έδωσαν τιμές ίσες με 1,65 cP και 2,31 cP αντίστοιχα. Το ιξώδες των αιωρημάτων αυτών είναι χαμηλό και είναι ένδειξη για καλές ρεολογικές ιδιότητες τους.

5.5 Συγκριτική αξιολόγηση αποτελεσματικότητας φυτικών αιωρημάτων νανοσιδήρου ως προς την αναγωγή Cr(VI)

5.5.1 Προκαταρκτικές συγκριτικές δοκιμές αναγωγής Cr(VI) με αιωρήματα nZVI από τα διάφορα φυτικά εκχυλίσματα

Οι προκαταρκτικές δοκιμές διεξήχθησαν με γραμμομοριακή αναλογία Fe(T)/Cr(VI) ίση με 3,0, που αντιστοιχεί με προσθήκη 0,73 mL αιωρήματος σε 50 mL διαλύματος Cr(VI). Η

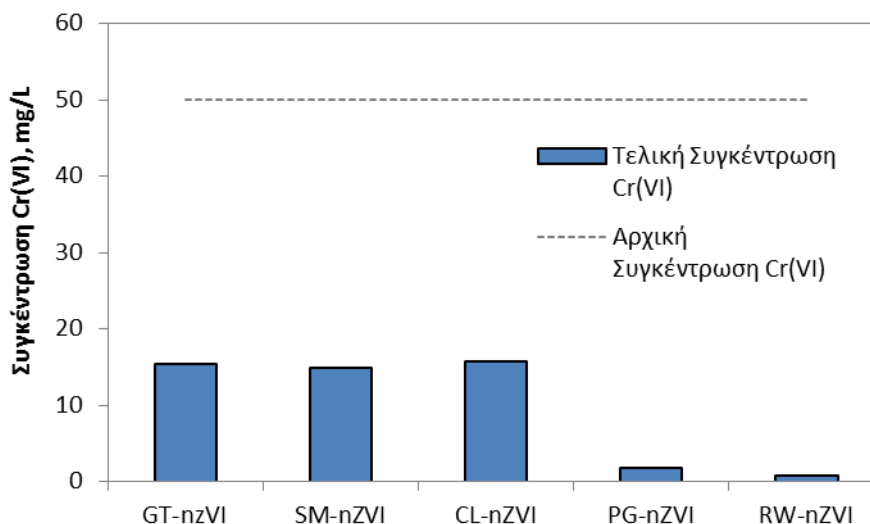
γραμμομοριακή αναλογία μεταξύ του στοιχειακού νανοσιδήρου και του εξασθενούς χρωμίου, nZVI/Cr(VI), στις προκαταρκτικές δοκιμές αναγωγής, η οποία εκτιμήθηκε με βάση τα αποτελέσματα των προηγούμενων δοκιμών σύνθεσης νανοσιδήρου, δίδεται στον Πίνακα 5.11. Από τον πίνακα αυτόν φαίνεται ότι η αρχική αναλογία nZVI/Cr(VI) στο διάλυμα είναι 0,83 και 0,81 για το GT-nZVI και CL-nZVI αντίστοιχα, 0,452 για το SM-nZVI, και 0,983 και 1,015 για το PG-nZVI και RW-nZVI αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.11, στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με υποστοιχειομετρική ποσότητα nZVI το χρώμιο μειώθηκε μόνο κατά 70% περίπου. Αξιόλογη ήταν και η απόδοση του SM-nZVI, όπου παρά τη χαμηλή περιεκτικότητα του αιωρήματος σε nZVI παρατηρήθηκε σημαντική αναγωγή του Cr(VI). Είναι πιθανό ότι στην περίπτωση αυτή λειτούργησαν αναγωγικά προς το χρώμιο και άλλα συστατικά του εκχυλίσματος. Στα δύο αιωρήματα PG-nZVI και RW-nZVI, στα οποία η γραμμομοριακή αναλογία nZVI/Cr(VI) προσεγγίζει τη μονάδα, επιτεύχθηκαν πολύ υψηλή συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου (Σχήμα 5.18) που αντιστοιχούν σε ποσοστά αναγωγής του Cr(VI) που κυμαίνονταν από 96,3 μέχρι 98,4%.

Πίνακας 5.11. Αναγωγή Cr(VI) με αιωρήματα nZVI που παράχθηκαν σε αναλογία όγκων

$V_{Fe}/V_{εγκ}=2/1$ (Συγκ. Cr(VI) = 50 mg/L, Fe(T)/Cr(VI)=3 mole/mole. Διάρκεια 2 ημέρες)

Αιωρήματα nZVI	nZVI/Cr(VI) mole/mole	pH	ORP (mV)	Cr(VI) (mg/L)	Απομάκρυνση Cr(VI) (%)
GT-nZVI	0,831	1,28±0,01	634,7±1,4	15,32±0,21	69,4
SM-nZVI	0,452	2,17±0,01	637,6±0,6	14,94±0,31	70,1
CL-nZVI	0,814	2,14±0,01	650,2±1,1	15,78±0,33	68,4
PG-nZVI	0,983	2,73±0,01	614,6±1,2	1,85±0,10	96,3
RW-nZVI	1,015	2,68±0,01	610,2±1,4	0,80±0,10	98,4



Σχήμα 5.18. Τελική συγκέντρωση Cr(VI) μετά από αντίδραση με αιωρήματα nZVI παρασκευασμένα με τα διαφορετικά εκχυλίσματα

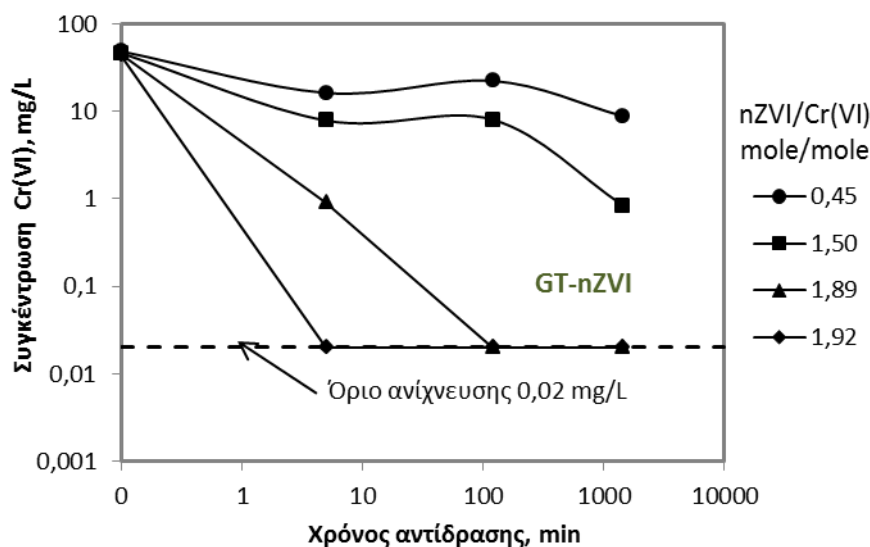
5.5.2 Αναγωγή Cr(VI) με αιωρήματα νανοσιδήρου από πράσινο τσάι, GT-nZVI

Τα αποτελέσματα της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου με τα αιωρήματα nZVI που παράχθηκαν από πράσινο τσάι παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.12 και στο Σχήμα 5.19. Στα Σχήματα 5.19 – 5.22 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 5.19, στη δοκιμή που πραγματοποιήθηκαν με λόγο nZVI/Cr(VI)= 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 5.12). Για το λόγο αυτό το χρώμο αν και ανάγεται από την 6η οξειδωτική βαθμίδα στην 3η, 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 χρώμο καταβυθίζεται στη μορφή Cr(OH)₃(s) σε pH>5.5 (διάγραμμα Roubaix, Σχήμα 1.2). Παρουσία τρισθενούς σιδήρου λαμβάνει χώρα καταβύθιση μικτών υδροξειδίων, Fe_(1-x)Cr_x(OH)₃, σε χαμηλότερα pH, αλλά όχι χαμηλότερα από το pH 4, ιδίως όταν δεν υπάρχει αρκετή στοιχειομετρική περίσσεια Fe(III).

Πίνακας 5.12. Αποτελέσματα αναγωγής Cr(VI) με τα αιωρήματα GT-nZVI

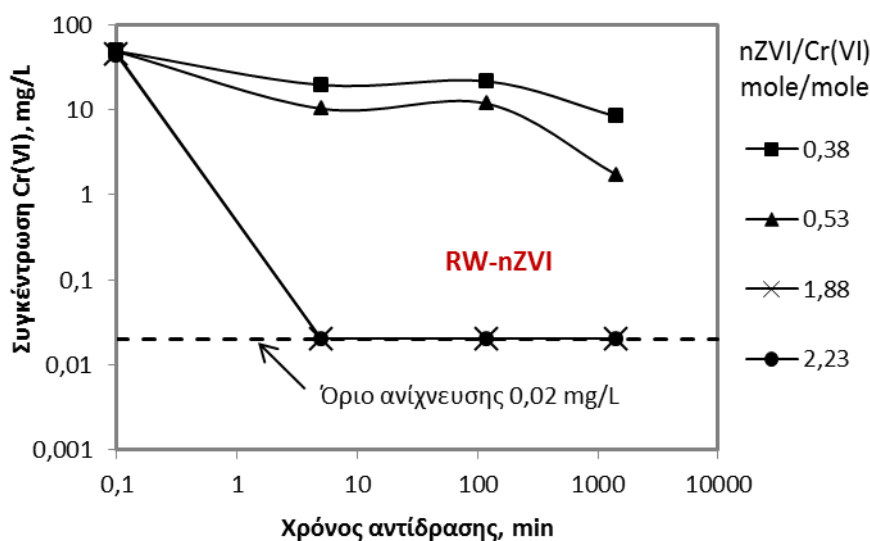
Χρόνος δειγματοληψίας	Cr(VI) mg/L	Cr(tot) mg/L	Fe (tot) mg/L	Αναγωγή Cr(VI) (%)	pH	ORP (mV)
$V_{Fe}/V_{εκχ}=2/1, Fe(T)/Cr(VI)=5, nZVI/Cr(VI)=1,50$						
5min	22,5	35,2	259,2	55	2,53	599
2h	23	34,3	243,6	54	2,34	608
1d	2,4	30,7	189,9	95,2	2,15	621
$V_{Fe}/V_{εκχ}=1/1, Fe(T)/Cr(VI)=5, nZVI/Cr(VI)=1,92$						
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 5.19. Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του χρόνου σε διάφορες μοριακές αναλογίες νανοσιδήρου προς Cr(VI) για το GT-nZVI

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

Για τις δοκιμές αναγωγής Cr(VI) παρήχθησαν αιωρήματα nZVI με το αρχικό κόκκινο κρασί, καθώς και με κρασί αραιωμένο 5 φορές. Τα αποτελέσματα με το μη αραιωμένο κρασί παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.13 και στο Σχήμα 5.20. Σε όλες τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με στοιχειομετρική περίσσεια νανοσιδήρου, δηλαδή $nZVI/Cr(VI)=1,88-2,23$ mole/mole, η κινητική της αναγωγής ήταν ταχύτατη. 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 απο24 ώρες ήταν 12 και 52%.



Σχήμα 5.20. Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του χρόνου σε διάφορες μοριακές αναλογίες νανοσιδήρου προς Cr(VI) για το RW-nZVI (παραγωγή nZVI με μη αραιωμένο κρασί)

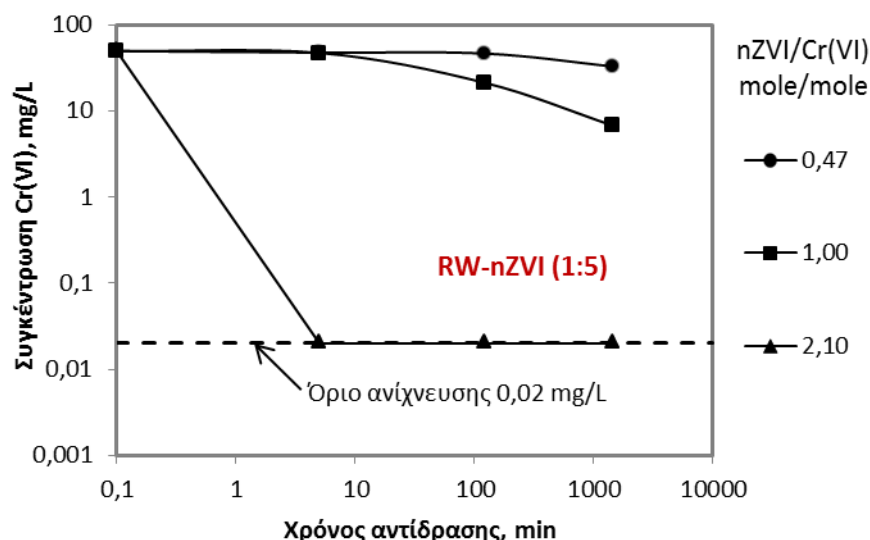
Πίνακας 5.13. Αποτελέσματα αναγωγής Cr(VI) με αιωρήματα RW-nZVI που έχουν παραχθεί από μη αραιωμένο κόκκινο κρασί

Χρόνος δειγματοληψίας	Cr(VI) mg/L	Cr(tot) mg/L	Fe (tot) mg/L	Αναγωγή Cr(VI) (%)	pH	ORP
$V_{Fe}/V_{\chi\upsilon\mu}=1/1, Fe(T)/Cr(VI)=5, nZVI/Cr(VI)=1,88$						
5min	<BDL			100		
2h	<BDL	40,4	259	100		
1d	<BDL	39,9	232	100		
$V_{Fe}/V_{\chi\upsilon\mu}=1/2, Fe(T)/Cr(VI)=5, nZVI/Cr(VI)=2,23$						
5min	<BDL	37,3	240	100		
2h	<BDL	36,9	237	100		
1d	<BDL	35,0	219	100		
$V_{Fe}/V_{\chi\upsilon\mu}=1/1, Fe(T)/Cr(VI)=1, nZVI/Cr(VI)=0,38$						
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
$V_{Fe}/V_{\chi\upsilon\mu}=1/2, Fe(T)/Cr(VI)=1, nZVI/Cr(VI)=0,53$						
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 5.14 και στο Σχήμα 5.21. 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 5.14. 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
$V_{Fe}/V_{\chi\upsilon\mu}=2/1, Fe(T)/Cr(VI)=5, nZVI/Cr(VI)=0,47$						
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
$V_{Fe}/V_{\chi\upsilon\mu}=1/1, Fe(T)/Cr(VI)=5, nZVI/Cr(VI)=1,00$						
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
$V_{Fe}/V_{\chi\upsilon\mu}=1/2, Fe(T)/Cr(VI)=5, nZVI/Cr(VI)=2,10$						
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

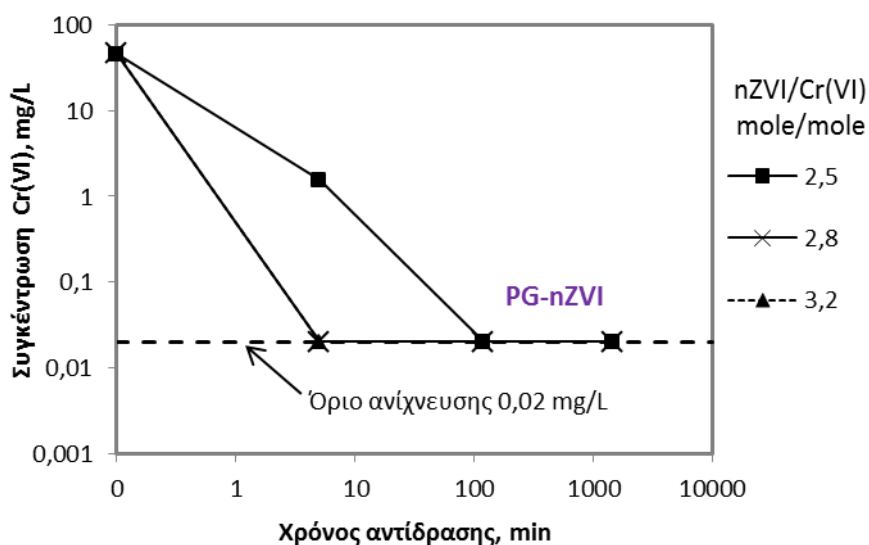


Σχήμα 5.21. Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του χρόνου σε διάφορες μοριακές αναλογίες νανοσιδήρου προς Cr(VI) για το RW-nZVI (παραγωγή nZVI με αραιωμένο κρασί)

5.5.4 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 χυμό ροδιού (200 mM GAE). 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. Επί πλέον, εξετάστηκε και ένας επί πλέον εμπορικός συμπυκνωμένος χυμός ο οποίος αραιώθηκε 5 φορές 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 5.15 και στο Σχήμα 5.22.

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 nZVI/Cr(VI)=2,8 και 3,2 mole/mole, και μικρότερο από 2 ώρες στις δοκιμές με nZVI/Cr(VI)=2.5 mole/mole.



Σχήμα 5.22. Αναγωγή Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου για διάφορα αιωρήματα PG-nZVI

Πίνακας 5.15. 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 αρχικά συμπ,- αραιωμένος 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		

5.5.5 Γενικές παρατηρήσεις για τις δοκιμές αναγωγής Cr(VI)

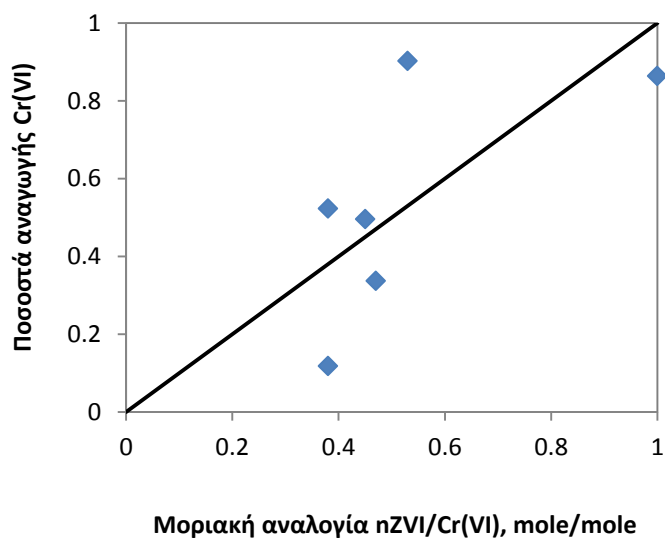
Σε όλες τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με στοιχειομετρική περίσσεια nZVI προς Cr(VI) επιτεύχθηκε πλήρης αναγωγή του Cr(VI), με μοναδική εξαίρεση μία δοκιμή με πράσινο τσάι σε $nZVI/Cr(VI)=1,5$ mole/mole. Η υπολογιζόμενη στοιχειομετρική αναλογία στις δοκιμές αυτές κυμαίνονταν από 1,5 μέχρι 3,2 mole/mole. 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 5.23 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.

Μια άλλη παρατήρηση είναι ότι σε όλες τις δοκιμές, το pH που επικρατεί μετά την αναγωγή, είναι όξινο, δηλ. κυμαίνεται μεταξύ 2,0 και 3,2. Αυτό έχει σαν συνέπεια να μην καταβυθίζεται το τρισθενές χρώμιο, αλλά να παραμένει στο υδατικό διάλυμα. Επιπλέον οι τόσο όξινες τιμές pH δεν είναι αντιπροσωπευτικές 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.

Για να αξιολογηθεί η ενδεχόμενη συμβολή των αρχικών πολυφαινολών των εκχυλισμάτων και των χυμών στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου διεξήχθη μια σειρά δοκιμών χρησιμοποιώντας τα εκχυλίσματα ως έχουν για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Εκτελέστηκαν δοκιμές παρτίδας με την προσθήκη 0,73mL φυτικών εκχυλισμάτων/χυμών σε 50mL διαλύματος συγκέντρωσης Cr(VI) 0,96 mM. Ο όγκος των φυτικών εκχυλισμάτων στις δοκιμές αυτές διατηρήθηκε ίσος με τον όγκο του αιωρήματος nZVI που χρησιμοποιήθηκε στις δοκιμές αναγωγής. Σημειώνεται ότι ο όγκος του εκχυλίσματος/χυμών που προστέθηκε στις

δοκιμές αυτές (0,73 mL) είναι τριπλάσιος από τον όγκο που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των 0,73 mL αιωρήματος nZVI που χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή 50 mL διαλύματος εξασθενούς χρωμίου όταν η αναλογία $V_{Fe}/V_{εκχ}$ ήταν 2:1.



Σχήμα 5.23. 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

Τα αποτελέσματα της δοκιμής αναγωγής εξασθενούς χρωμίου με την προσθήκη φυτικών εκχυλισμάτων/ χυμών για την αξιολόγηση της αναγωγικής ικανότητας των εκχυλισμάτων στην άμεση αναγωγή του Cr(VI) παρουσιάζεται στο πίνακα 5.16. Όπως φαίνεται σε αυτόν τον πίνακα, μετά από 2 ημέρες, η μέγιστη αναγωγή του Cr(VI), ελήφθη με χυμό PG, και δεν ήταν περισσότερο από 25%. Συνεπώς, είναι φανερό ότι τα φυτικά εκχυλίσματα είναι λιγότερο αποτελεσματικά σε σύγκριση με τα αιωρήματα nZVI, για την αναγωγή του Cr(VI).

Πίνακας 5.16. Αποτελέσματα αναγωγής Cr(VI) με φυτικά εκχυλίσματα και τους χυμούς. Αρχική συγκέντρωση Cr(VI) 50 mg/L και προσθήκη 14,6 mL εκχυλίσματος/χυμού ανά L διαλύματος Cr(VI)

Εκχυλίσματα /χυμοί	Σύνθεση υδατικού διαλύματος μετά από 2 ημέρες			
	pH	ORP (mV)	Cr(VI) (mg/L)	Cr(ολ) (mg/L)
GT	5,85 ± 0,13	280 ± 1	42,4 ± 0,1	44,2 ± 0,3
SM	6,03 ± 0,07	327 ± 2	38,2 ± 1,1	43,5 ± 1,2
CL	4,95 ± 0,05	357 ± 1	46,4 ± 0,3	44,8 ± 0,2
PG	4,38 ± 0,02	433 ± 1	37,7 ± 0,8	50,1 ± 0,6
RW	4,53 ± 0,02	230 ± 1	38,9 ± 0,5	49 ± 0,6

Η αναγωγή του Cr (VI) με φαινόλες μελετήθηκε από τους Elovitz και Fish (1995). Βρήκαν ότι η κινητική μπορεί να περιγραφεί με μία δεύτερης τάξης κινητική σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = -k \cdot [Cr(VI)] \cdot [ArOH] \quad (5.10)$$

όπου k είναι συνάρτηση του pH. Σε τιμές pH μεταξύ 5 και 6, η τιμή του k ήταν περίπου $1 \text{ (mol/L)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ για τα περισσότερα είδη των εξετασθέντων φαινολών. Υποθέτοντας αρχικές συγκεντρώσεις 1 mM Cr(VI) και 5 mM ArOH, μπορεί να υπολογιστεί ότι η αναγωγή του Cr(VI)

είναι 20% σε 2 ημέρες και θα μπορούσε να φτάσει στο 50% σε περίπου 7 ημέρες. Οι παραπάνω υπολογισμοί είναι σε συμφωνία με την πειραματικά παρατηρούμενη αναγωγή του Cr(VI) από τα φυτικά εκχυλίσματα και υποδεικνύουν ότι η αναγωγή μπορεί να είναι θερμοδυναμικά δυνατή, αλλά έχει μικρότερη κινητική σε σύγκριση με την αναγωγή του Cr(VI) με nZVI.

5.6 Συμπεράσματα

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα από αυτή την ενότητα των δοκιμών 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), το 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 είτε στην αναγέννηση των πολυφαινολών, είτε στο ενδεχόμενο τα νανοσωματίδια να αποτελούνται όχι μόνο από στοιχειακό σίδηρο αλλά και από ενώσεις μικτών οξειδίων Fe(II)-Fe(III) όπως ο μαγνητίτης.

Οι δοκιμές αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τα διάφορα αιωρήματα νανοσιδήρου, έδειξαν ότι με στοιχειομετρική περίσσεια νανοσιδήρου επιτυγχάνεται πλήρης αναγωγή του Cr(VI). Συγκεκριμένα σε όλες τις δοκιμές με μοριακή αναλογία nZVI/Cr(VI) $\geq 1,8$ mole/mole, η εναπομένουσα συγκέντρωση Cr(VI) ήταν χαμηλότερη του ορίου ανίχνευσης μετά τα πρώτα 5 λεπτά της αντίδρασης. Αυτό σημαίνει ότι 1 g nZVI μπορεί να ανάγει 500 mg Cr(VI). Η συγκεκριμένη επίδοση είναι σημαντικά υψηλότερη από την αποτελεσματικότητα άλλων προϊόντων νανοσιδήρου, η οποία σύμφωνα με δημοσιευμένα στοιχεία ανέρχεται σε 50-180 mg Cr(VI) ανά γραμμάριο nZVI (Gheju, 2011). Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι η αναγωγική ικανότητα των σωματιδίων νανοσιδήρου σε μικροκλίμακα (μZVI) είναι πολύ χαμηλότερη και δεν υπερβαίνει τα 4 mg/(g μZVI).

Από τα φυτικά είδη που αξιολογήθηκαν τα καλύτερα αποτελέσματα προέκυψαν με το εκχύλισμα πράσινου τσαγιού, καθώς και με το χυμό ροδιού και το κόκκινο κρασί. Εν τούτοις προκαταρκτικοί υπολογισμοί κόστους (βλ. Πίνακα 5.17) έδειξαν ότι τόσο το ρόδι όσο και το κόκκινο κρασί έχουν σημαντικά υψηλότερο κόστος σε σύγκριση με το πράσινο τσάι. Για το λόγο αυτό αποφασίστηκε η συνέχεια των δοκιμών με πράσινο τσάι.

Πίνακας 5.17. Απαιτούμενη ποσότητα πράσινου τσαγιού (GT), χυμού ροδιού (PG) και κόκκινου κρασιού (RW) για την παραγωγή 1 kg nZVI και προκαταρκτική εκτίμηση κόστους

Είδος	Μονάδα	Μοναδιαίο κόστος* (€)	Ποσότητα για ένα kg nZVI**	Κόστος ανά kg of nZVI* (€/kg nZVI)
Πράσινο τσάι (GT)	kg	5,6	6,45 kg GT	36,12
Χυμός ροδιού (PG)	Liter	4,5	272 L PG	1225
Κόκκινο κρασί (RW)	Liter	2,0	264 L RW	528

* Τιμές λιανικού εμπορίου που πιθανώς υπερεκτιμούν το κόστος μεγάλων εφαρμογών

** Με βάση την αποτελεσματικότητα των εκχυλισμάτων-χυμών σε αναλογία $V_{Fe}/V_{εκχ} = 2/1$ (Πίνακας 5.9)

6.

Αιωρήματα GT-nZVI. Συμπληρωματικές δοκιμές χαρακτηρισμού και αξιολόγησης δραστηριότητας για την αναγωγή Cr(VI)

6.1 Σκοπός των δοκιμών

Μετά την επιλογή του πράσινου τσαγιού για τη σύνθεση των αιωρημάτων νανοσιδήρου πραγματοποιήθηκαν ορισμένες συμπληρωματικές δοκιμές για τον περαιτέρω χαρακτηρισμό των αιωρημάτων και την αξιολόγηση της δραστηριότητας τους ως προς την αναγωγή του Cr(VI). Συγκεκριμένα στην ενότητα αυτή πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω ομάδες δοκιμών:

- i. Έλεγχος της επαναληψιμότητας της σύνθεσης νανοσιδήρου
- ii. Δοκιμές αναγωγής Cr(VI) σε υψηλές συγκεντρώσεις (50 mg/L). Επίδραση μοριακής αναλογίας nZVI/Cr(VI). Διατήρηση δραστηριότητας GT-nZVI στη διάρκεια του χρόνου.
- iii. Δοκιμές αναγωγής Cr(VI) σε χαμηλές συγκεντρώσεις (200 µg/L). Προσομοίωση σύστασης υπόγειων νερών περιοχής Ασωπού. Έλεγχος κινητικής. Δοσολογία GT-nZVI για επίτευξη περιβαλλοντικών ορίων. Αξιολόγηση ανταγωνιστικής παρεμβολής νιτρικών

6.2 Επαναληψιμότητα της διαδικασίας σύνθεσης GT-nZVI

Η αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού δεν είναι πλήρης και είναι σημαντικό να εξεταστεί η επαναληψιμότητα της διαδικασίας σύνθεσης. Προκειμένου να αξιολογηθεί η διακύμανση της συγκέντρωσης του στοιχειακού σιδήρου (Fe⁰) στα αιωρήματα GT-nZVI, παρήχθησαν επτά αιωρήματα GT-nZVI εφαρμόζοντας την ίδια διαδικασία σύνθεσης. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες συνθήκες: θέρμανση νερού στους 80°C,

προσθήκη πράσινου τσαγιού σε αναλογία 20 g/L επί 5 min, διήθηση, ψύξη του εκχυλίσματος και ανάμιξη με διάλυμα 0,1M FeCl₃ σε αναλογία όγκων V_{Fe}/V_{εκχ}=2/1. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1. Αξιολόγηση της επαναληψιμότητας της διαδικασίας σύνθεσης nZVI με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού.

GT-nZVI	pH	ORP, mV	Fe(υδ) (mM)	Fe ⁰ (mM)
1	1,76	564,4	46,98	19,72
2	1,73	565,6	47,87	18,83
3	1,72	566,4	47,65	19,05
4	1,70	567,9	44,27	22,43
5	1,73	566,9	48,55	18,15
6	1,74	570,0	51,94	14,76
7	1,73	563,1	50,13	16,57

Η συγκέντρωση του Fe⁰ κυμαίνεται μεταξύ 19,7 και 22,4 mM, με μέση τιμή 18,5 mM και τυπική απόκλιση ± 2.42 mM. Η επαναληψιμότητα κρίνεται ικανοποιητική.

6.3 Αναγωγή Cr(VI) σε υψηλές συγκεντρώσεις

6.3.1 Πειραματική διαδικασία

Οι πειραματικές δοκιμές για την αναγωγή εξασθενούς χρωμίου διεξήχθησαν σε κωνικές φιάλες των 250 mL, εις διπλούν. Υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης Cr(VI) 50 mg L⁻¹ (0,96 mM) παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας διχρωμικό κάλιο (K₂Cr₂O₇). Ποσότητα 50mL διαλύματος Cr(VI) μεταφέρθηκε στις κωνικές φιάλες όπου στη συνέχεια προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα αιωρήματος nZVI.

Στη σειρά δοκιμών που αφορούσε την επίδραση της μοριακής αναλογίας nZVI/Cr(VI), η προσθήκη του αιωρήματος nZVI επιλέχθηκε σύμφωνα με την στοιχειομετρία της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης όπου θεωρείται ότι ο στοιχειακός σίδηρος Fe(0) οξειδώνεται σε τρισθενή σίδηρο, Fe(III) (Αντίδραση 5.4). 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 4 διαφορετικές μοριακές αναλογίες σιδήρου/χρωμίου, με αφετηρία όμως την ολική συγκέντρωση του σιδήρου στο αιώρημα, Fe(T) = 66,7 mM. Συγκεκριμένα τα πειράματα έγιναν με μοριακούς λόγους Fe(T)/Cr(VI) = 0,75, 1,5, 3,0 και 6,0 mole/mole. Λόγω όμως της μερικής αναγωγής του Fe(III) σε Fe(0), οι μοριακοί λόγοι στοιχειακού σιδήρου προς εξασθενές χρώμιο ήταν Fe(0)/Cr(VI) = 0,21, 0,42, 0,83 και 1,67 mole/mole αντίστοιχα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.2. Επίσης διεξήχθησαν πειράματα ελέγχου με προσθήκη εκχυλισμάτων στο Cr(VI) διάλυμα (2% v/v) για να αξιολογηθεί η συνεισφορά των αρχικών πολυφαινολών στην αναγωγή του Cr(VI).

Πίνακας 6.2. Μοριακές αναλογίες Fe(tot)/Cr(VI) και Fe(0)/Cr(VI) συναρτήσεως του προστιθέμενης ποσότητας αιωρήματος GT-nZVI σε 50 mL διαλύματος Cr(VI) ($C_{\text{Feολ.}} = 66,7 \text{ mM}$, $C_{\text{Cr(VI), αρχ.}} = 50 \text{ mg/L}$)

Όγκος αιωρήματος GT-nZVI ανά 50 mL διαλύματος Cr(VI) (mL)	Λόγος Fe(T)/Cr(VI) (mol/mol)	Λόγος Fe(0)/Cr(VI) ^(α) (mol/mol)
0,55	0,75	0,21
1,09	1,5	0,42
2,18	3,0	0,83
4,36	6,0	1,67

(α) Οι υπολογισμοί έχουν γίνει θεωρώντας ότι το 27,7% του ολικού Fe στο αιώρημα είναι στοιχειακός νανοσίδηρος

Τα μίγματα αναδεύονται συνεχώς σε αναδευτήρα (200rpm) για 2 ημέρες, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C). Στα δείγματα μετρήθηκαν τιμές pH και ORP.

6.3.2 Επίδραση μοριακής αναλογίας Fe(0)/Cr(VI).

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3 και στα σχήματα 6.1 και 6.2. Η αναγωγή του Cr(VI) αυξάνεται σαφώς με την αύξηση της προσθήκης του nZVI. Στην μεγαλύτερη προσθήκη nZVI, δηλαδή Fe(0)/Cr(VI) = 1,67 mol/mol, η τελική συγκέντρωση Cr (VI) ήταν 3,86 mg/L, το οποίο αντιστοιχεί σε ποσοστό αναγωγής 92%.

Πίνακας 6.3. Αναγωγή του Cr(VI) από διάλυμα συγκέντρωσης 50 mg/L με αιώρημα GT-nZVI. Επίδραση μοριακής αναλογίας Fe(0)/Cr(VI)

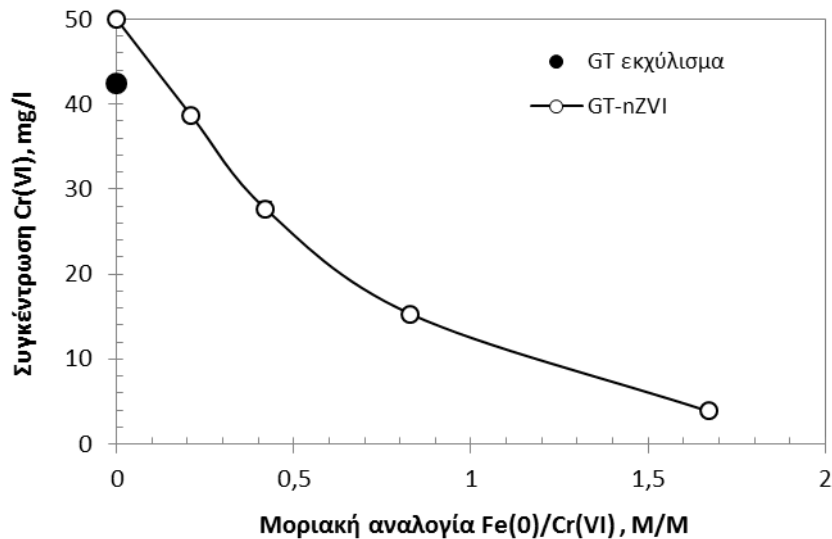
Δόση (μοριακός λόγος)		Αρχικό διάλυμα (t=0)		Τελικό διάλυμα (t=2 ημέρες)				
$\frac{\text{Fe}}{\text{Cr(VI)}}$	$\frac{\text{Fe}^0}{\text{Cr(VI)}} \text{ (α)}$	pH	ORP mV	pH	ORP mV	Cr(VI) mg/L	Cr(tot) mg/L	Fe(tot) mg/L
0 ^(β)	0	7,10 ± 0,05	-	5,85 ± 0,13	-	42,4 ± 0,1		
0,75	0,21	4,23 ± 0,23	-	2,69 ± 0,01	-	38,7 ± 0,3		
1,5	0,42	2,93 ± 0,01	562 ± 1	1,69 ± 0,06	605 ± 7	27,7 ± 0,8	31,3 ± 0,7	17,6 ± 0,9
3,0	0,83	2,68 ± 0,04	572 ± 0	1,28 ± 0,02	635 ± 1	15,3 ± 0,2	26,6 ± 0,1	52,2 ± 2,6
6,0	1,67	2,46 ± 0,02	574 ± 1	1,14	631	3,86	26,4	147,6

(α) Οι υπολογισμοί έχουν γίνει θεωρώντας ότι το 27,7% του ολικού Fe στο αιώρημα είναι στοιχειακός νανοσίδηρος

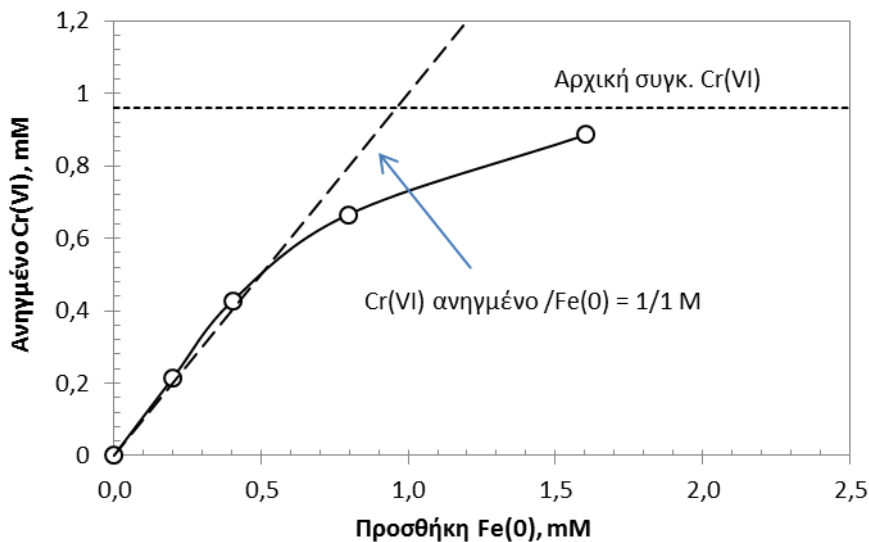
(β) Δοκιμή με εκχύλισμα GT

Στο Σχήμα 6.1 αποτυπώνεται η αναγωγή του Cr(VI) σε σύγκριση με τον Fe(0) σε γραμμομοριακή βάση. Παρατηρείται ότι στις αρχικές δοσολογίες η αναγωγή συμφωνεί με την θεωρητική στοιχειομετρική αναλογία Fe(0)/Cr(VI)=1,0 mol/mol, υποδεικνύοντας ότι τα νανοσωματίδια αξιοποιούνται πλήρως για την αναγωγή του Cr(VI). Σημειώνεται ότι οι δοκιμές διεξήχθησαν υπό κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες χωρίς προφυλάξεις για τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας. Η καλή απόδοση του GT-nZVI οφείλεται πιθανότατα στην επικάλυψη του από τις πολυφαινόλες και επομένως στην προστασία του. Όπως φαίνεται στα Σχήματα 6.1 και 6.2, η μέγιστη προσθήκη nZVI που εξετάστηκε δεν είναι ικανή να απομακρύνει πλήρως το χρώμιο αλλά

καταλήγει σε χαμηλή τελική συγκέντρωση Cr(VI). Η προσθήκη φρέσκου αιωρήματος nZVI ή μεγαλύτερος χρόνος επαφής φαίνεται ότι απαιτούνται προκειμένου να επιτευχθεί περαιτέρω μείωση της τελικής συγκέντρωσης Cr(VI). Η προσθήκη εκχυλίσματος GT σε διάλυμα εξασθενούς χρωμίου έχει σαν αποτέλεσμα τη μικρή μείωση της συγκέντρωσης των χρωμικών. Μόνο 15% του Cr(VI) ανάγεται μετά από 2 ημέρες δοκιμής.



Σχήμα 6.1. Επίδραση της γραμμομοριακής αναλογίας Fe(0)/Cr(VI) στην τελική συγκέντρωση Cr(VI) με GT-nZVI και εκχύλισμα πράσινου τσαγιού.



Σχήμα 6.2. Σύγκριση της ποσότητας Cr(VI) που έχει αναχθεί σε σύγκριση με την ποσότητα του προστιθέμενου στοιχειακού σιδήρου.

6.3.3 Διατήρηση δραστηκότητας GT-nZVI στη διάρκεια του χρόνου

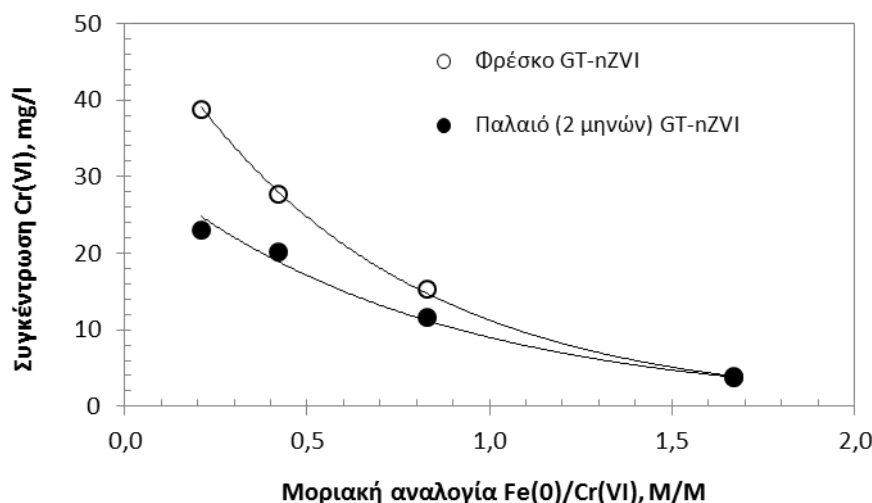
Για να αξιολογηθεί η σταθερότητα του GT-nZVI στην πορεία του χρόνου διεξήχθησαν δοκιμές, παρόμοιες με τις προαναφερθείσες, χρησιμοποιώντας αιώρημα GT-nZVI που είχε παραχθεί πριν από δύο μήνες. Το αιώρημα διατηρήθηκε στο ψυγείο χωρίς να ληφθεί κανένα άλλο προστατευτικό μέτρο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.4 και Σχήμα 6.3. Το

αιώρημα των 2-μηνών βρέθηκε να έχει ισχυρότερη αναγωγική ικανότητα σε σύγκριση με το φρέσκο αιώρημα.

Πίνακας 6.4. Αναγωγή του Cr(VI) με αιώρημα GT-nZVI παρασκευασμένο 2 μήνες πριν.

Δόση (mol/mol)		Αρχικό (t=0)		Τελικό (t=2 days)				
$\frac{Fe}{Cr(VI)}$	$\frac{Fe^0}{Cr(VI)}$ (α)	pH	ORP (mV)	pH	ORP (mV)	Cr(VI) (mg/l)	Cr(tot) (mg/L)	Fe(tot) (mg/L)
0,75	0,21	3,15 ± 0,01	535 ± 1	1,08 ± 0,02	593 ± 3	23,0 ± 0,4		
1,5	0,42	1,25 ± 0,03	547 ± 0	1,99 ± 0,39	625 ± 3	20,1 ± 0,7	30,3 ± 0,9	14,7 ± 1,0
3,0	0,83	1,06 ± 0,06	564 ± 0	1,20 ± 0,02	649 ± 0	11,7 ± 0,2	23,4 ± 0,2	45,0 ± 0,2
6,0	1,67	2,48 ± 0,01	566 ± 1	2,00 ± 0,01	639 ± 1	3,7 ± 1,3	37,7 ± 1,7	237 ± 11

^(α) οι υπολογισμοί έχουν γίνει θεωρώντας ότι το 27,7%, του Fe στο αιώρημα είναι στοιχειακός νανοσίδηρος.



Σχήμα 6.3. Συγκέντρωση Cr(VI) στην υδατική φάση σε επαφή με φρέσκο και παλαιό (2 μηνών) αιώρημα GT-nZVI

6.4 Δοκιμές αναγωγής Cr(VI) σε χαμηλές συγκεντρώσεις

6.4.1 Ποιότητα υπόγειων νερών στην περιοχή του Ασωπού

Όλες οι προηγούμενες πειραματικές δοκιμές διεξήχθησαν με υψηλή αρχική συγκέντρωση Cr(VI), 50 mg/L, η οποία όμως δεν αντιπροσωπεύει τα επίπεδα συγκέντρωσης που απαντώνται στα υπόγεια ύδατα της περιοχής του Ασωπού. Από την άλλη πλευρά τα αιωρήματα nZVI που προκύπτουν είναι όξινα με τιμές pH που κυμαίνεται μεταξύ 1,0 και 2,7. Οι όξινες αυτές τιμές pH συνιστούν ένα υδάτινο περιβάλλον εντελώς διαφορετικό από αυτό των αλκαλικών υδροφορέων της περιοχής του Ασωπού, όπου το pH είναι κοντά στο 7,5 λόγω της παρουσίας των ασβεστολιθικών γεωλογικών σχηματισμών. Για να επιλεγούν οι συνθήκες για τη διεξαγωγή των επόμενων σετ πειραματικών δοκιμών αξιολογήθηκαν τα διαθέσιμα στοιχεία των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των υδάτων του Ασωπού (Γιαννουλόπουλος, Γκιντώνη, ΙΓΜΕ, 2008). Τα δεδομένα για δύο χαρακτηριστικές γεωτρήσεις νερού της περιοχής παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5. Σε αυτά τα δύο δείγματα, η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου κυμαίνεται μεταξύ 100-

160 ppb, το pH είναι περίπου 7,7, ενώ η ιοντική ισχύς, όπως υπολογίζεται από τα κύρια ανιόντα και κατιόντα, είναι περίπου 0,02M.

Πίνακας 6.5. Δεδομένα για την ποιότητα των υπόγειων νερών στην περιοχή του Ασωπού (Γιαννουλόπουλος & Γκιντώνη, 2008).

Πηγάδι	X	Y	pH	Cr(VI)	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO ₄	NO ₃	HCO ₃
				μg/L	mg/L							
G107	462785	4238451	7,7	163	40,1	68,1	112	2,2	154	102	12,4	384
G120	472392	4235576	7,7	106	52,9	64,3	23	0,4	24,8	6,8	43,4	452

6.4.2 Κινητική της αναγωγής του Cr(VI)

Σύμφωνα με την πλειονότητα των μελετών, οι πιο σημαντικές παράμετροι που καθορίζουν τον ρυθμό της αναγωγής του Cr(VI) με στοιχειακό ή δισθενή σίδηρο είναι (α) η ποσότητα του σιδήρου (ή η διαθέσιμη επιφάνεια στην περίπτωση του στοιχειακού σιδήρου), (β) η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI), (γ) το pH και (δ) η ιοντική ισχύς του διαλύματος (Gould, 1982, Pettine et al., 1998, και Alowitz Scere, 2002). Για το λόγο αυτό, ο αρχικός σχεδιασμός των κινητικών πειραμάτων περιελάμβανε την προσαρμογή της ιοντικής ισχύος του διαλύματος σε 0,02M και την διερεύνηση των τριών άλλων παραμέτρων σε ένα εύρος τιμών, οι οποίες παρομοιάζουν την ποιότητα των υδάτων του Ασωπού, δηλαδή τα επίπεδα του Cr(VI) στην κλίμακα 50 - 300 μg/L, οι τιμές pH 6.5 έως 8.5 και η προσθήκη του nZVI σε στοιχειομετρικές αναλογίες Fe(0)/Cr(VI) μεταξύ 20 και 60 M/M.

Τα αρχικά κινητικά πειράματα διεξήχθησαν ρυθμίζοντας το pH σε 7,5 και με συγκέντρωση Cr(VI) 200 μg/L (3,85 μM). Το αιώρημα GT-nZVI προστέθηκε σε μεγάλη στοιχειομετρική περίσσεια, $Fe^0/Cr(VI) = 40$ M/M, ή $Fe^0 = 154\mu M$ (8,6 mg Fe^0/L). Διαπιστώθηκε ότι η αντίδραση ήταν πολύ ταχεία με χρόνο ημιζωής μικρότερο από 1 λεπτό. Στην πράξη, ήταν αδύνατο να ακολουθηθεί η κινητική της αναγωγής, επειδή η συγκέντρωση του Cr(VI) έπεσε κάτω από το όριο ανίχνευσης (~ 6 μg/L) από το πρώτο λεπτό της αντίδρασης. Μια εξίσου ταχεία κινητική παρατηρήθηκε με όλους τους συνδυασμούς των παραμέτρων που δοκιμάστηκαν.

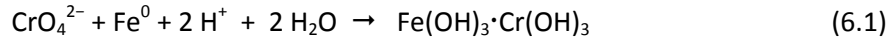
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η κινητική της αναγωγής του Cr(VI) με νανοσίδηρο δεν έχει μελετηθεί λεπτομερώς μέχρι τώρα. Δημοσιευμένες μελέτες κινητικής αναφέρονται σε σωματίδια σιδήρου σε μέγεθος μικροκλίμακας.

6.4.3 Δοσολογία GT-nZVI για επίτευξη περιβαλλοντικών ορίων

Επιπρόσθετες πειραματικές δοκιμές έχουν διεξαχθεί για να αξιολογηθεί η αποτελεσματική δόση του GT-nZVI για την πλήρη αναγωγή του Cr(VI), στις χαμηλές συγκεντρώσεις και στο σχεδόν ουδέτερο pH. Οι δοκιμές διεξήχθησαν με αρχική συγκέντρωση Cr(VI) 200 μg/L (3,85 μM). Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε σε 7,5 με Na-HEPES 0,01M και 0,01M HCl. Επίσης ποσότητα NaCl, 0,01M, προστέθηκε για να ληφθεί τελική ιοντική ισχύς 0,02 M. Το αιώρημα GT-nZVI προστέθηκε σε 4 στοιχειομετρικές αναλογίες, δηλαδή $Fe(0)/Cr(VI) = 5, 10, 15$ και 20 M/M. Οι δοκιμές διεξήχθησαν υπό ατμόσφαιρα αζώτου και εις διπλούν. Η διάρκεια τους ήταν 2 ώρες.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.6 και το Σχήμα 6.4. Η αναγωγή του Cr(VI), ήταν σαφώς βελτιωμένη με την αύξηση της δόσης του GT-nZVI. Στις υψηλότερες δόσεις nZVI, δηλαδή

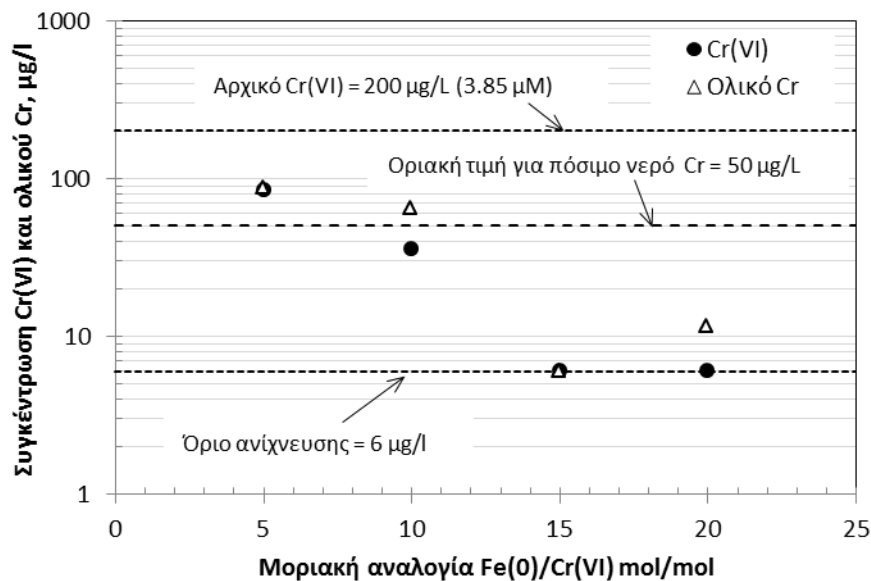
$Fe(0)/Cr(VI) = 15$ ή 20 mol/mol, η υπολειμματική συγκέντρωση $Cr(VI)$ ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης ($6 \mu g/L$). Η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο τελικό διάλυμα παρουσιάζεται επίσης στον Πίνακα 6.6 και το Σχήμα 6.4. Είναι φανερό ότι η συνολική συγκέντρωση Cr στην υδατική φάση είναι σχεδόν ισοδύναμη με το εξασθενές χρώμιο, $Cr(VI)$. Είναι έτσι προφανές ότι το χρώμιο, μετά από αναγωγή στην τρισθενή κατάσταση, $Cr(III)$, απομακρύνεται από το υδατικό διάλυμα, πιθανότατα με τη μορφή μικτών υδροξειδίων $Cr(III)-Fe(III)$, όπως απεικονίζεται:



Σημειώνεται ότι η καθίζηση των απλών υδροξειδίων $Fe(OH)_3$ παρουσιάζεται σε pH μεγαλύτερα από περίπου 3, ενώ τα οξείδια $Cr(OH)_3$ καθιζάνουν σε pH υψηλότερο από 4,5. Όπως όμως έχει αναφερθεί, όταν το $Cr(III)$ συνυπάρχει με κατιόντα $Fe(III)$, παράγονται μικτά υδροξείδια $Cr(III)-Fe(III)$. Η διαλυτότητα του $Cr(III)$ που ενσωματώνεται στη μήτρα των μικτών υδροξειδίων είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με την διαλυτότητα των απλών οξειδίων $Cr(OH)_3$ (Sass και Rai, 1987, Παπασιώπη et al., 2011). Για παράδειγμα, η θερμοδυναμικά προβλεπόμενη διαλυτότητα του $Cr(OH)_3$ σε τιμές pH μεταξύ 6 και 11 είναι κοντά στο $0.1 \mu M$ ($\sim 5 \mu g/L$) (Rai et al., 2004). Στην περίπτωση των μικτών υδροξειδίων, $Cr_xFe_{(1-x)}(OH)_3$, η διαλυτότητα του Cr μπορεί να υπολογιστεί, ως συνάρτηση του x και pH από την εξίσωση 6.2, η οποία προτάθηκε από Sass και Rai (1987). Η ισχύς αυτής της εξίσωσης είναι περιορισμένη στην περιοχή pH μεταξύ 2 και 6.

$$\log(CrOH^{2+}) = -2pH + 4.18 + 0.28(1 - x^2) - 1.79(1 - x)^3 + \log x \quad (6.2)$$

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση 6.2, η διαλυτότητα του Cr σε ένα μικτό υδροξείδιο με $x=0,5$ και $pH=6$, υπολογίζεται σε $0,3 \mu g/L$.



Σχήμα 6.4. Τελική συγκέντρωση $Cr(VI)$ και ολικού Cr σε συνάρτηση με τη μοριακή αναλογία $Fe(0)/Cr(VI)$ (Διάρκεια 2 ώρες).

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.6 και στο Σχήμα 6.4 υποδεικνύουν ότι η ελάχιστη απαιτούμενη ποσότητα του nZVI για την επίτευξη των περιβαλλοντικών ορίων κατά την επεξεργασία υπογείων υδάτων που περιέχουν $200 \mu g/L$ του $Cr(VI)$, αντιστοιχεί σε γραμμομοριακή αναλογία $Fe(0)/Cr(VI) = 15$ mol/mol που αντιστοιχεί σε περίπου $3,2 mg Fe(0)/L$. Με αυτή την ποσότητα του nZVI, το $Cr(VI)$ ανάγεται σε τιμές κάτω από το όριο ανίχνευσης και η ολική συγκέντρωση Cr μειώνεται κάτω από το όριο των $50 \mu g/L$ για το πόσιμο νερό.

Πρέπει βέβαια να αναφερθεί ότι αυτή η δοσολογία αφορά ενδεχόμενη επεξεργασία νερών σε διατάξεις αναδευόμενων αντιδραστήρων. Στην περίπτωση επιτόπου επεξεργασίας ή επεξεργασίας διαμέσου σταθερής κλίνης πορώδους υλικού (φίλτρο), η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης του Cr(VI) εξαρτάται από το μικροπεριβάλλον στο νερό των πόρων και από το εάν εξακολουθούν να διατηρούν τη δραστικότητα τους τα νανοσωματίδια σιδήρου που είναι προσκολλημένα στο πορώδες μέσο. Συνεπώς η αναγκαία ποσότητα νανοσιδήρου σε διατάξεις ροής σε πορώδη μέσα μπορεί να ελεγχθεί μόνο με δοκιμές σε στήλη.

Πίνακας 6.6. Ποσότητα του Fe(0) που απαιτείται για την πλήρη αναγωγή του Cr(VI) σε χαμηλές συγκεντρώσεις, δηλαδή 200 µg/L (3,85 µM). (pH = 7,4, I = 0,02 M, t = 2 ώρες)

Μοριακή αναλογία (M/M)	Αρχική τιμή		Τελική τιμή				
	pH	ORP (mV)	pH	ORP (mV)	Cr(VI) (µg/L)	Cr total (µg/L)	Fe total (mg/L)
5	7,4 ± 0,0	210±0	7,3 ± 0,0	173 ± 8	85,0 ± 14,4	87,0	<0,2
10	7,4 ± 0,0	215 ± 0	7,3 ± 0,0	129 ± 2	35,4 ± 6,3	64,5 ± 7,5	<0,2
15	7,3 ± 0,0	271 ± 10	7,3 ± 0,0	272 ± 7	<6	<6	<0,2
20	7,4 ± 0,0	228 ± 8	7,3 ± 0,0	115 ± 11	<6	11,5 ± 5,5	<0,2

6.4.4 Αξιολόγηση της ανταγωνιστικής παρεμβολής των νιτρικών ιόντων

Ο νανοσίδηρος έχει προταθεί από πολλούς ερευνητές, ως αποτελεσματικό μέσο αναγωγής για την απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων από τα υπόγεια ή τα επιφανειακά ύδατα. Νιτρώδη, αέριο άζωτο, και η αμμωνία είναι τα πιθανά προϊόντα της αναγωγής των νιτρικών ιόντων από νανοσωματίδια Fe⁰ (Hwang et al., 2011, Kassaeia et al., 2011, Sparis et al., 2013). Στην περίπτωση της ρύπανσης με εξασθενές χρώμιο, η ενδεχόμενη κατανάλωση nZVI από συν-υπάρχοντα νιτρικά ιόντα είναι μία ανεπιθύμητη παρεμβολή. Για να αξιολογηθεί η έκταση της εν λόγω παρεμβολής, διεξήχθησαν δοκιμές για τη μελέτη της αναγωγής του Cr(VI) με GT-nZVI, υπό την παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων.

Οι δοκιμές διεξήχθησαν με προσθήκη νιτρικών ιόντων σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 20 και 80 mg/L. Η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) ήταν 200 µg/L (3,85 µM), και το αιώρημα GT-nZVI προστέθηκε σε αναλογία Fe⁰/Cr(VI) = 10 M/M ή Fe⁰ = 38,5 µM. Οι δοκιμές διεξήχθησαν σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου. Για να αξιολογηθεί η επίδραση των ανταγωνιστικών αντιδράσεων σε συνάρτηση με το χρόνο, δείγματα ελήφθησαν σε 2, 48 και 168 ώρες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.7. Όπως φαίνεται από τον πίνακα, η μείωση της συγκέντρωσης Cr(VI) δεν επηρεάστηκε από την προσθήκη νιτρικών ιόντων. Η παραμένουσα συγκέντρωση Cr(VI), μετά από 2 ώρες κυμαίνεται μεταξύ 11 και 43 µg/L με την παρουσία νιτρικών ιόντων, η οποία είναι της ίδιας τάξεως μεγέθους στο πείραμα αναγωγής Cr(VI) χωρίς την παρουσία νιτρικών ιόντων. Η μείωση του Cr(VI) αυξάνεται κατά τη διάρκεια του χρόνου. Μετά από 168 ώρες, η συγκέντρωση Cr (VI) ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης σε όλα τα δείγματα.

Πίνακας 6.7. Αξιολόγηση παρεμβολής νιτρικών ιόντων στην αναγωγή Cr(VI) (Cr(VI)=200 µg/L, pH=7,4, ORP=216-220 mV, I=0,02 M)

NO ₃ ⁻ (mg/L)	t = 2 ώρες		t = 24 ώρες		t = 168 ώρες	
	ORP (mV)	Cr(VI) (µg/L)	ORP (mV)	Cr(VI) (µg/L)	ORP (mV)	Cr(VI) (µg/L)
0	129 ± 2	35,6 ± 6,3				
20	215 ± 10	11,3 ± 3,7	264 ± 1	16,6 ± 10,2	309 ± 5	<6
40	255 ± 3	15,3 ± 2,5	217 ± 2	14,1 ± 2,9	256 ± 20	<6
50	220 ± 2	13,2 ± 0,6	213 ± 2	<6	231 ± 1	<6
80	225 ± 5	42,4 ± 19,1	211 ± 5	<6	223 ± 3	<6

6.5 Συμπεράσματα

Η αποτελεσματικότητα του GT- nZVI για τη μείωση του Cr(VI) αξιολογήθηκε σε δύο επίπεδα συγκεντρώσεων Cr(VI): (i) μια σχετικά υψηλή συγκέντρωση Cr(VI) 50 mg/L και (ii) μια χαμηλή συγκέντρωση Cr(VI) 200 µg/L, η οποία είναι πιο κοντά στα επίπεδα ρύπανσης που παρατηρήθηκε στα υπόγεια νερά του Ασωπού. Οι παράμετροι που διερευνήθηκαν περιλαμβάνουν: (α) τη σταθερότητα του GT- nZVI κατά τη διάρκεια του χρόνου, (β) την κινητική της αναγωγής του Cr(VI), (γ) την ποσότητα nZVI που απαιτείται για την αναγωγή του Cr(VI) και (δ) την ανταγωνιστική παρεμβολή των νιτρικών ιόντων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το αιώρημα GT-nZVI διατηρεί την αναγωγική του ισχύ για μεγάλο χρονικό διάστημα. Αιώρημα που παρασκευάστηκε προ δύο μηνών φάνηκε να είναι εξίσου αποτελεσματικό για την αναγωγή Cr(VI) σε σύγκριση με ένα φρέσκο. Η κινητική της αναγωγής διαπιστώθηκε ότι είναι πολύ γρήγορη, με χρόνο ημιζωής για το Cr(VI) λιγότερο από 1 λεπτό. Οι δοκιμές έδειξαν ότι, για την περίπτωση της κατεργασίας των νερών σε διατάξεις αναδευόμενων αντιδραστήρων, η βέλτιστη δόση nZVI με την οποία επιτυγχάνεται πλήρης αναγωγή και καταβύθιση του Cr(VI), από την αρχική συγκέντρωση των 200 µg/L σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης (<6 µg/L), αντιστοιχεί σε ~ 3.2 mg Fe(0)/L. Τέλος, τα πειράματα με την προσθήκη των νιτρικών ιόντων έδειξαν ότι η αναγωγή του Cr(VI) δεν επηρεάζεται από την παρουσία νιτρικών, τουλάχιστον μέχρι τη συγκέντρωση των 80 mg NO₃/L.

7.

Μελέτη διεισδυτικότητας αιωρήματος GT-nZVI σε πορώδη υλικά. Δοκιμές σε στήλες

7.1 Σκοπός των δοκιμών

Στην παρούσα ενότητα περιγράφονται οι εργαστηριακές δοκιμές σε στήλες για τον προσδιορισμό της κατακόρυφης κίνησης και εξάπλωσης του αιωρήματος νανοσιδήρου παρασκευασμένου με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού. Ο σχεδιασμός έγινε λαμβάνοντας υπόψη τα χαρακτηριστικά του αιωρήματος νανοσιδήρου, τις ιδιότητες του εδαφικού υλικού, καθώς και τα χαρακτηριστικά των υπόγειων νερών, δηλαδή, pH, ιοντική ισχύ, ταχύτητα ροής, κλπ..

Τα πορώδη υλικά που επιλέχθηκαν είναι χαλαζιακή άμμος ως ένα τυπικό αδρανές υλικό και μίγμα χαλαζιακής άμμου και εδάφους ασβεστολιθικής σύστασης από την περιοχή της λεκάνης του Ασωπού ποταμού. Η μεταφορά και η διασπορά του αιωρήματος νανοσιδήρου σε εδαφικά υλικά αποτελεί αντικείμενο μελέτης καθώς λόγω του μικρού μεγέθους των νανοσωματιδίων αναμένεται να διεισδύουν εύκολα στο πορώδες υλικό και να φτάνουν στις ρυπασμένες περιοχές (Ο Carroll, 2013). Ωστόσο, αντίθετα με τις αρχικές προσδοκίες, πολλές μελέτες δείχνουν ότι τα νανοσωματίδια σιδήρου παρουσιάζουν περιορισμένη κινητικότητα, της τάξεως λίγων εκατοστών γύρω από το σημείο της έγχυσης, εξαιτίας των ελκυστικών διασωματιδιακών δυνάμεων (Phenrat et al. 2007).

7.2 Πειραματική διαδικασία

7.2.1 Πορώδη υλικά

Η χαλαζιακή άμμος (Αιγυπτιακής προέλευσης) προέρχεται από την εταιρεία Μεβιόρ Α.Ε. Η άμμος ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και μετά εμβαιπίστηκε σε διάλυμα υπεροξειδίου του

υδρογόνου (5%) για διάστημα τριών ωρών ώστε να απομακρυνθούν οι οργανικές ενώσεις. Στη συνέχεια ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και τοποθετήθηκε σε διάλυμα πυκνού υδροχλωρικού οξέος για την απομάκρυνση οξειδίων του σιδήρου όπου παρέμεινε για μία νύχτα. Μετά, ξεπλύθηκε και πάλι με απιονισμένο νερό, μέχρι η τιμή του pH να φτάσει 6,5, και ξηράνθηκε στους 40°C για ένα 24ωρο. Το εδαφικό δείγμα που χρησιμοποιήθηκε στις δοκιμές συλλέχθηκε από μία τοποθεσία πλησίον του Ασωπού ποταμού στις συντεταγμένες: 38.296329 N, 23.722548 E για την οποία δεν υπάρχει υπόνοια για οποιαδήποτε βιομηχανική ρύπανση. Η δειγματοληπτική διαδικασία περιελάμβανε τη συλλογή του επιφανειακού εδάφους σε βάθος 0-20 εκατοστά, από 5 διαφορετικές θέσεις που καλύπτει μια έκταση περίπου 100 m². Το έδαφος που συλλέχθηκε, ξηράνθηκε στον αέρα, ομογενοποιήθηκε και κοσκινίστηκε ώστε η κοκκομετρία του εδάφους να είναι μικρότερη των 2,5 χιλιοστών.

7.2.2 Σύνθεση αιωρήματος GT-nZVI

Το αιώρημα νανοσιδήρου το οποίο χρησιμοποιήθηκε στις δοκιμές διέλευσης σε στήλες παρασκευάστηκε με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (Twinnings, 20 g/L). Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε με την ανάμιξη διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου (0,1M) σε αναλογία $V_{Fe}/V_{extract}$ 2:1 με τη διαδικασία που περιγράφηκε στα προηγούμενα κεφάλαια.

7.2.3 Δοκιμές σε στήλες

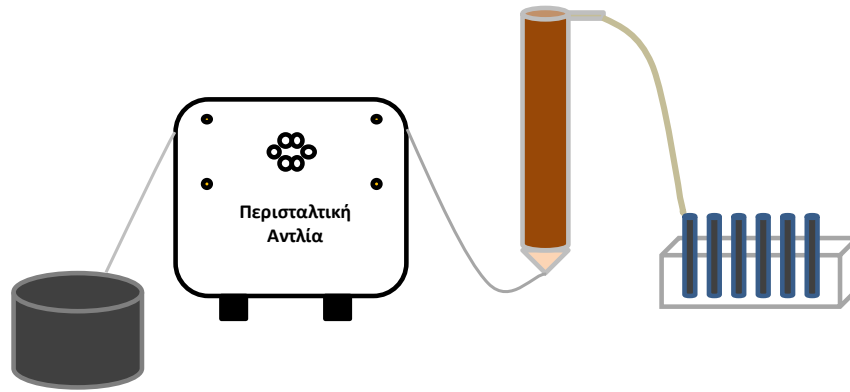
Οι δοκιμές διεξήχθησαν σε στήλες πολυαιθυλενίου με εσωτερική διάμετρο 2,63 cm και μήκος περίπου 10 cm. Η στήλη I πληρώθηκε με χαλαζιακή άμμο και η στήλη II με μίγμα χαλαζιακής άμμου-εδάφους σε αναλογία 50%κ.β. Η πλήρωση των στηλών με το πορώδες υλικό έγινε σε βαθμίδες του ενός εκατοστού και εφαρμόστηκε απαλή δόνηση για να εξασφαλιστεί η ομοιόμορφη κατανομή του μίγματος στις στήλες. Οι λεπτομερείς ιδιότητες λειτουργίας των δύο στηλών δίνονται στον Πίνακα 7.4. Η είσοδος της στήλης συνδέθηκε με μία περισταλτική αντλία (Alitea, Σουηδία) η οποία τροφοδοτεί τα διαλύματα (Σχήμα 7.1, Εικόνα 7.1).

Αρχικά η κάθε μια στήλη τροφοδοτήθηκε με 210 mL (περίπου 15 όγκοι πόρων (PV)) διαλύματος χλωριούχου ασβεστίου, CaCl₂ (6,6 mM), ώστε να κορεστεί και να επιτευχθεί σταθερός ρυθμός ροής. Στη συνέχεια, διοχετεύτηκαν 100 mL (περίπου 7 όγκοι πόρων) διαλύματος βρωμιούχου καλίου, KBr (0,1M) ως ιχνηθέτης για να προσδιοριστούν τα κύρια χαρακτηριστικά ροής μέσω των πορωδών μέσων. Στη συνέχεια ακολούθησε διάλυμα CaCl₂ για την έκπλυση του πορώδους μέσου από τον ιχνηθέτη. Τέλος, εισήλθε αιώρημα GT-nZVI στις στήλες. Όλα τα διαλύματα εισήχθησαν στις στήλες με ανοδική ροή, για να αποφευχθεί η δημιουργία προνομιακών ροών, και με σταθερή ταχύτητα ροής 1,2 mL/min.

Η ποσότητα των διαλυμάτων που παρέχονται στις στήλες εκφράζεται ως αριθμός όγκων πορώδους (PVs). Αυτή η έκφραση του όγκου χρησιμοποιείται συχνά σε δοκιμές με στήλες καθώς και σε υδρογεωλογικές μελέτες, διότι διευκολύνει τους υπολογισμούς για την πρόβλεψη των χαρακτηριστικών ροής σε μεγάλη κλίμακα, καθώς βασίζεται στο πορώδες του ρυπασμένου υδροφόρου στρώματος.

Το μέγεθος του όγκου των πόρων υπολογίζεται από το συνολικό όγκο κλίνης (BV) και το πορώδες (θ) κάθε στήλης:

$$V_{PV} = BV \cdot \theta \quad (7.1)$$



Σχήμα 7.1. Διάταξη της πειραματικής διαδικασίας



Εικόνα 7.1. Διάταξη της δοκιμής διέλευσης του αιωρήματος GT-nZVI στη στήλη με εδαφικό υλικό

7.2.4 Αναλύσεις

Στα δείγματα που λαμβάνονταν από την έξοδο των στηλών προσδιορίστηκε το pH, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό, ORP, ο ολικός σίδηρος ($Fe_{ολ}$) και ο στοιχειακός σίδηρος (Fe^0). Για τον προσδιορισμό του ολικού σιδήρου, ($Fe_{ολ}$) 1mL δείγματος αναμιγνύονταν με 1 mL διαλύματος υδροχλωρικού οξέως, HCl (4M) ώστε να διαλυθούν τα στερεά νανοσωματίδια του σιδήρου. Όπως έχει αναφερθεί στην παράγραφο 5.2.7 η μέτρηση της συγκέντρωσης του διαλελυμένου στην υδατική φάση σιδήρου, $Fe_{υδ}$ πραγματοποιείται μετά την φυγοκεντρική υπερδιήθηση του δείγματος ώστε να ληφθεί δείγμα της υδατικής φάσης (η οποία δεν περιέχει nZVI) του αιωρήματος. Οι αναλύσεις διαλελυμένου σιδήρου στα δείγματα αυτά της υδατικής φάσης έγινε με Φασματοφωτόμερο ατομικής απορρόφησης (AAS, Perkin Elmer 2100). Η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων σιδήρου υπολογίζεται από την διαφορά του ολικού σιδήρου με τον διαλελυμένο σίδηρο.

7.2.5 Αξιολόγηση των αντιδράσεων εξουδετέρωσης μεταξύ του όξινου αιωρήματος GT - nZVI και αλκαλικών εδαφών.

Η μεταφορά του αιωρήματος GT-nZVI μέσω του εδαφικού μίγματος άμμου-εδάφους επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τις αντιδράσεις εξουδετέρωσης που λαμβάνουν χώρα μεταξύ του έντονα όξινου αιωρήματος GT-nZVI και του ασβεστολιθικού εδάφους. Για να ποσοτικοποιηθεί αυτό διεξήχθησαν οι ακόλουθες δοκιμές:

- (α) Προσδιορισμός της οξύτητας του αιωρήματος nZVI με τιτλοδότηση με NaOH (0,1N). Για αυτό προστέθηκε δείγμα των 10 mL του αιωρήματος σε 10 mL απιονισμένου νερού. Στη

συνέχεια προστέθηκε βαθμιαία διάλυμα 0,1N NaOH και το pH καταγράφονταν μετά από κάθε προσθήκη.

- (β) Προσδιορισμός της μεταβολής του pH μιγμάτων στερεού-υγρού (S/L), όπου τα στερεά είναι μίγμα 50% (w/w) εδάφους/άμμου και υγρό είναι το αιώρημα GT-nZVI. Το στερεό και το υγρό αναμιγνύονται για να ληφθούν επτά αναλογίες S/L 1:1 - 1:20 και στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε ανάδευση. Το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής καταγράφηκε μετά από 2,5 και 24 ώρες.

7.3 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά πορωδών υλικών

7.3.1 Χαλαζιακή άμμος

Οι κόκκοι της χαλαζιακής άμμου έχουν σφαιρικό σχήμα και το μέγεθος κόκκων είναι εύρους 0,1-0,4 mm. Η χημική της σύσταση με βάση τις αναλύσεις φθορισμού ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF) δίνεται στον Πίνακα 7.1. Αποτελείται σε ποσοστό 83% από SiO₂. Η περιεκτικότητα σε άλλα συστατικά και ιχνοστοιχεία είναι περιορισμένη. Στην εξέταση του δείγματος με XRD ανιχνεύεται μόνο χαλαζίας.

Πίνακας 7.1. Χημική ανάλυση χαλαζιακής άμμου

Κύρια συστατικά, %		Ιχνοστοιχεία, mg/kg	
SiO ₂	83,05	As	<0,5
Na ₂ O	0,89	Ba	112
CaO	0,016	Cd	7,4
MgO	<0,016	Cr	55,5
Al ₂ O ₃	<0,006	Cu	0,8
Fe ₂ O ₃	0,040	Hg	1,5
MnO ₂	0,002	Ni	9,1
TiO ₂	0,010	Pb	3,2
		Se	<0,4

7.3.2 Έδαφος από την περιοχή του Ασωπού

Οι φυσικές ιδιότητες και η χημική σύνθεση του εδάφους που συλλέχθηκε δίνονται στον Πίνακα 7.2. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.2, η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων του εδάφους περιλαμβάνει άμμο 59%, 30% ιλύ και 11% άργιλο. Πρόκειται για ασβεστολιθικό έδαφος, με δυναμικό εξουδετέρωσης ισοδύναμο με 206 g CaCO₃/kg εδάφους και αλκαλικό pH 8,0. Είναι φτωχό σε οργανικό άνθρακα (0,67% κ.β.) και έχει υψηλή συγκέντρωση πυριτικών ενώσεων (περίπου 60% κ.β.). Η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων προσδιορίστηκε με XRF. Η περιεκτικότητα σε χρώμιο του εδάφους βρέθηκε να είναι πολύ υψηλή, ίση με 1280 mg/kg, και είναι πιθανόν να σχετίζεται με το συγκεκριμένο γεωχημικό υπόβαθρο της λεκάνης απορροής του ποταμού Ασωπού, η οποία χαρακτηρίζεται από την παρουσία υπερβασικών πετρωμάτων (Moraitis et al., 2012). Σημειώνεται ότι το Cr εμφανίζεται στην τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα, επειδή δεν ανιχνεύθηκε Cr(VI) στο δείγμα. Παρόμοια επίπεδα ολικού χρωμίου στα εδάφη του Ασωπού έχουν αναφερθεί και από άλλους ερευνητές. Για παράδειγμα σύμφωνα με την Lilli et al., η συγκέντρωση του Cr σε εδάφη βρέθηκε να είναι 885 ± 570 mg/kg, με βάση την ανάλυση XRF 18 δειγμάτων (Lilli et al., 2013). Η περιεκτικότητα του εδάφους σε Cr, όπως προσδιορίστηκε με XRF,

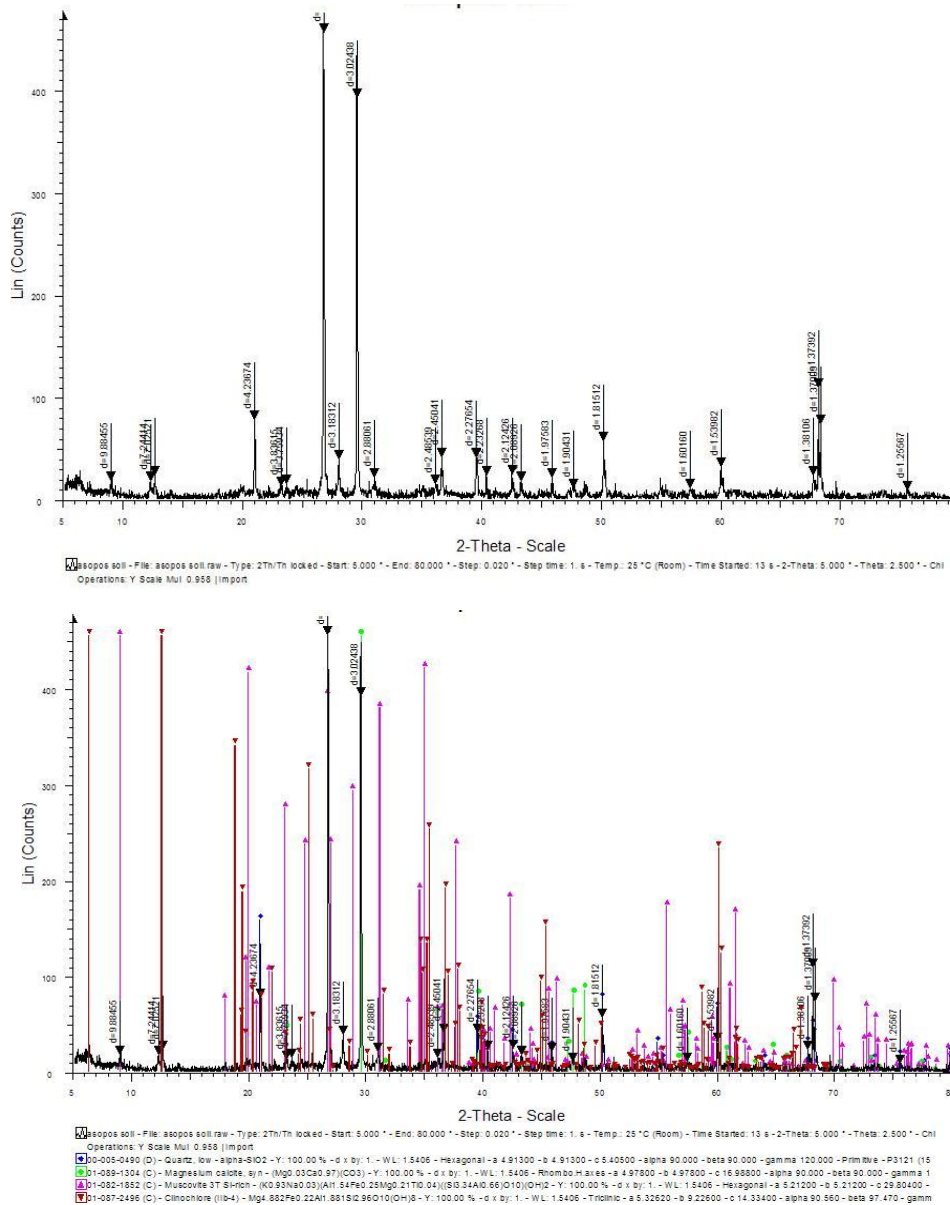
βρέθηκε πολύ υψηλή και υπερβαίνει τις αντίστοιχες γερμανικές οριακές τιμές για οικιακή και βιομηχανική χρήση γης. Ωστόσο, η περιεκτικότητα του Cr, η οποία προσδιορίστηκε μετά από χώνευση με βασιλικό νερό, ήταν μόνο 249 mg/kg, δηλαδή λιγότερο από το 1/5 της τιμής που προσδιορίστηκε με XRF. Αυτή η διαφορά υποδηλώνει ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του Cr είναι εγκλωβισμένο στη μήτρα των άκρως αδιάλυτων πυριτικών ενώσεων. Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι όλο το χρώμιο είναι σε τρισθενή μορφή, δεδομένου ότι η συγκέντρωση του Cr(VI) η οποία προσδιορίστηκε με αλκαλική χώνευση (EPA Method 3060A) και προσδιορίστηκε σε φασματοφωτόμετρο ορατού (EPA Method 7196A) βρέθηκε να είναι χαμηλότερη από το όριο ανίχνευσης των 0,4 mg/kg. Στον Πίνακα 7.2 παρουσιάζεται η χημική ανάλυση και οι φυσικές ιδιότητες του μίγματος εδάφους άμμου σε αναλογία ανάμιξης 50%κ.β.

Πίνακας 7.2. Φυσικές ιδιότητες και χημική ανάλυση του εδάφους

Κοκκομετρία			pH, Δυναμικό Εξουδετέρωσης (NP)			
Άμμος, %	58,9		pH		8,03	
Ίλύς, %	29,6		NP, gCaCO ₃ /kg		205,7	
Άργιλος, %	11,5		NP, mol CaCO ₃ /kg		2,057	
Κύρια συστατικά, %			Ιχνοστοιχεία, mg/kg		Όρια, mg/kg	
			(γ)		(ε ₁)	(ε ₂)
CaO	(α)	10,67	As	7,7	50	140
MgO	(α)	3,82	Ba	222,0	--	--
Al ₂ O ₃	(α)	3,84	Cd	3,1	20	60
Fe ₂ O ₃	(α)	4,19	Cr	1280,0	400	1000
MnO ₂	(α)	0,10	Cu	25,1	--	--
Αδιάλυτα	(β)	59,89	Hg	0,7	20	80
Απώλεια πύρωσης		14,46	Ni	370,0	140	900
Συν.		96,96	Pb	17,1	400	2000
			Se	0,4	--	--
			Είδη Cr			
Ολικός άνθρακας		3,11	Cr tot, (γ)	1280	400	1000
Οργανικός άνθρακας		0,67	Cr tot, (α)	249	400	1000
Ανόργανος άνθρακας		2,44	Cr(VI) (δ)	<0,4	--	--

(α) Χώνευση με βασιλικό νερό και ανάλυση με AAS, (β) έδαφος που παρέμεινε από την χώνευση με βασιλικό νερό, (γ) Αναλύσεις με XRF, (δ) Αλκαλική χώνευση και χρωματογραφικός προσδιορισμός Cr(VI), (ε) Οριακές τιμές για οικιακή (ε₁) και βιομηχανική (ε₂) χρήση γης σύμφωνα με τα Γερμανικά πρότυπα (1999).

Το ακτινοδιάγραμμα που προέκυψε από την εξέταση του δείγματος με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ δίνεται στο Σχήμα 7.2α, ενώ στο Σχήμα 7.2β δίνεται και η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων που πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του ενσωματωμένου λογισμικού. Οι φάσεις που ανιχνεύονται στο έδαφος είναι οι ακόλουθες είναι χαλαζίας (SiO₂), ασβεστίτης με υποκαταστάσεις μαγνησίου (Ca_{0,97}Mg_{0,03}CO₃), μοσχοβίτης (KAl₂(AlSi₃)O₁₀(OH)₂) και κλινοχλωρίτης ((Mg,Fe⁺⁺)₅Al(Si₃Al)O₁₀(OH)₈). Δεν ήταν δυνατή η ανίχνευση φάσεων Cr(III), διότι η περιεκτικότητά του χρωμίου στο δείγμα είναι χαμηλότερη του 0.2%. Σημειώνεται ότι στη μελέτη των Moraetis et al. (2012) ανιχνεύθηκε σε εδάφη της περιοχής χρωμίτης, μετά από εμπλουτισμό του δείγματος με τεχνική βαρέων διάμεσων.



Σχήμα 7.2. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (α), και ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων (β) του δείγματος εδάφους από την περιοχή του Ασωπού

Πίνακας 7.3. Φυσικές ιδιότητες και χημική ανάλυση του μίγματος εδάφους-άμμου

Φυσικές Ιδιότητες		Χημικά στοιχεία (%)			
Κοκκομετρία μίγματος ^(α)					
Άμμος, %	79,4	Fe ₂ O ₃ ^(γ)	2,83	Ολικός C ^(ζ)	1,48
Ιλύς, %	14,8	Fe ₂ O ₃ (αμ) ^(δ)	0,17	Οργανικός C ^(στ)	0,33
Άργιλος, %	5,8	CaO ^(γ)	8,68	Ανόργανος C	1,15
pH, NP ^(β)		MgO ^(γ)	2,88		
pH	7,65	Al ₂ O ₃ ^(γ)	4,38		
NP, gCaCO ₃ /kg	103	SiO ₂ ^(γ)	47,95		
NP, mol CaCO ₃ /kg	1,03	A.Π. ^(ε)	7,1		

(α) Προσδιορίστηκε με ανάλυση μεγέθους σωματιδίων (Laser). (β) Δυναμικό εξουδετέρωσης (NP), σύμφωνα με τους Lawrence and Wang (1997). (γ) Με ανάλυση φθορισμού ακτίνων Χ (XRF). (δ) Άμορφα οξειδία του σιδήρου, προσδιορίστηκαν ως από την εκχύλιση με διάλυμα υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης (0.2M) (Chao and Zhou, 1983) (ε) Απώλεια πύρωσης στους 1000°C για 30 λεπτά. (ζ) Ανάλυση με τη συσκευή LECO. (στ) Προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Walkley-Black (Nelson and Sommers, 1996).

7.4 Μεταφορά αιωρήματος GT-nZVI μέσω της χαλαζιακής άμμου

Ο Πίνακας 7.4 συνοψίζει τις παραμέτρους κατασκευής και λειτουργίας των στηλών κατά τη διάρκεια των πειραματικών δοκιμών ροής νανοσιδήρου. Οι δοκιμές διεξήχθησαν με ταχύτητα ροής που ισοδυναμεί με ταχύτητα Darcy 3,18 m/d. Η τιμή αυτή ανήκει στο εύρος των ταχυτήτων των υπόγειων υδάτων που παρατηρούνται στο πεδίο, οι οποίες στις περισσότερες περιπτώσεις κυμαίνονται μεταξύ 0,1 και 10 m/d. (Ο Carroll, 2013). Το Σχήμα 7.3 δείχνει την καμπύλη εξόδου του ιχνηθέτη (KBr) από τη Στήλη I που περιέχει άμμο. Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων μεταφοράς του ιχνηθέτη χρησιμοποιήθηκε ο κώδικας CXTFIT του λογισμικού STANMOD (Simunek et al., 2003). Τα πειραματικά δεδομένα της συγκέντρωσης εξόδου περιγράφηκαν από την κλασική μονοδιάστατη εξίσωση συναγωγής - διασποράς (Convection-Dispersion Equation):

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (7.2)$$

Όπου C (mg/cm³) η συγκέντρωση του ιχνηθέτη στην υδατική φάση, v (cm/min) η γραμμική ταχύτητα, D (cm²/min) η σταθερά υδροδυναμικής διασποράς, και R ο συντελεστής επιβράδυνσης. Ο συντελεστής επιβράδυνσης ορίζεται σύμφωνα με την εξίσωση 7.3:

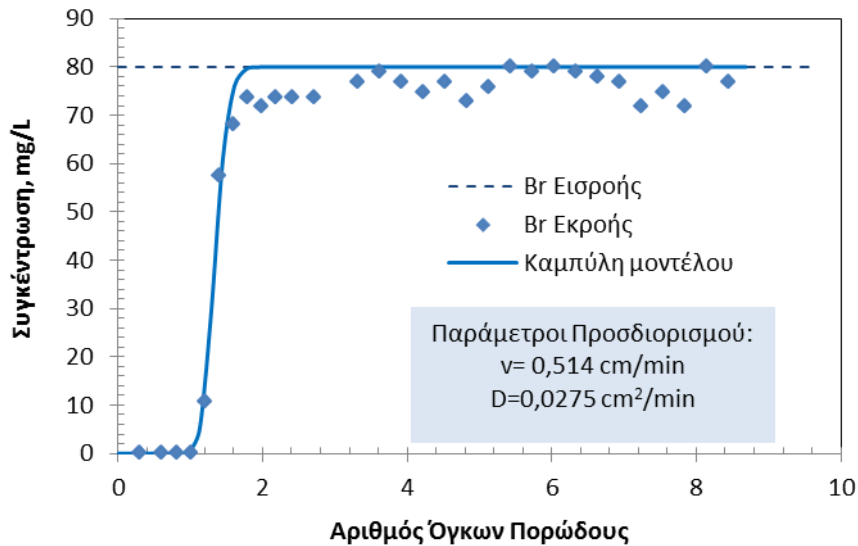
$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \quad (7.3)$$

Όπου ρ_b (g/cm³) είναι η φαινόμενη πυκνότητα του πορώδους μέσου, K_d (cm³/g) είναι ο συντελεστής κατανομής της διαλυμένης ουσίας μεταξύ της υδατικής και της στερεάς φάσης, και θ είναι το πορώδες του μέσου. Τα ανιόντα βρωμίου θεωρούνται αδρανή σε σχέση με τα στερεά σωματίδια. Για το λόγο αυτό στην περίπτωση της μεταφοράς ιόντων βρωμίου $K_d=0$ και $R=1$. Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν με την προσαρμογή της εξίσωσης συναγωγής - διασποράς (CDE) στα πειραματικά δεδομένα του ιχνηθέτη ήταν ο συντελεστής διασποράς, D και η γραμμική ταχύτητα, v , για τις οποίες βρέθηκαν οι τιμές $D = 0,275$ cm²/min και $v = 0,514$ cm/min.

Πίνακας 7.4. Παράμετροι των στηλών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα μεταφοράς αιωρήματος νανοσιδήρου.

Ιδιότητα	Στήλες	
	I	II
Περιεχόμενο	100% Άμμος	50% Άμμος+50% Έδαφος
Διάμετρος, D (cm)	2,63	2,63
Ύψος, L (cm)	8,60	8,50
Όγκος Πόρων, BV (cm ³)	46,72	46,16
Μάζα υλικού (g)	79,50	73,85
Ειδικό βάρος (g/cm ³)	2,50	2,30*
Ξηρή φαινόμενη πυκνότητα(g/cm ³)	1,70	1,60
Πορώδες	0,319	0,304
Ρυθμός ροής (mL/min)	1,20	1,20
Όγκος πόρων (mL)	14,92	14,05
Φαινόμενη ταχύτητα (Darcy) (cm/s)	0,00368	0,00368

* Οι υπολογισμοί έχουν βασιστεί στο ειδικό βάρος της άμμου 2,50 g/cm³ και του εδάφους 2,16 g/cm³



Σχήμα 7.3. Καμπύλη διέλευσης βρωμοϊόντων (ιχνηθέτη) στη στήλη με άμμο. Η συνεχής γραμμή είναι υπολογισμένη από το μοντέλο CXTFIT με γραμμική ταχύτητα $v=0,51 \text{ cm/min}$ και σταθερά διασποράς $D=0,0275 \text{ cm}^2/\text{min}$

Στο Σχήμα 7.4α παρουσιάζεται η καμπύλη εξόδου του αιωρήματος GT-nZVI που βασίζεται στη μέτρηση της συγκέντρωσης του ολικού σιδήρου, Fe(ολ), στα υγρά δείγματα που συλλέχθηκαν στην έξοδο της στήλης. Όπως φαίνεται στα σχήματα ο Fe(ολ), φθάνει σε ένα μέγιστο περίπου στα 1,8 PV. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης Fe(ολ) στην εκροή, σε αυτό το πλατώ είναι 3,25g/L, η οποία είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με τον Fe(ολ) στην τροφοδοσία, 3,68g/L. Υπενθυμίζεται ότι ο ολικός σίδηρος, Fe(ολ) αποτελείται από δύο συνιστώσες, τα νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου, Fe(0), και τον υδατικό σίδηρο, Fe(υδατ.), ο οποίος παρέμεινε στο διάλυμα κατά τη διαδικασία της σύνθεσης. Ο προσδιορισμός του περιεχομένου Fe(0) και Fe(υδ.) διεξήχθη σε ένα αριθμό δειγμάτων κατά τη διάρκεια της δοκιμής στήλης και η καμπύλη εξόδου παρουσιάζει αυτές τις συγκεκριμένες μορφές σιδήρου στο Σχήμα 7.4β. Όπως φαίνεται στο σχήμα, ο υδατικός σίδηρος, Fe(υδ.), στην τροφοδοσία ήταν ίσος με 2,65g/l και περίπου η ίδια συγκέντρωση ανακτήθηκε στην εκροή μετά από 1,8PV. Η συγκέντρωση του nZVI στην τροφοδοσία ήταν 1,03g/l, αλλά μόνο το 0,51g/l μετρήθηκε στα δείγματα, πράγμα που σημαίνει ότι περίπου το 50% των νανοσωματιδίων συγκρατείται στην άμμο υπό σταθερές συνθήκες. Η σύγκριση μεταξύ των Σχημάτων 7.4α και 7.4β υποδηλώνει ότι η χαμηλότερη συγκέντρωση Fe(ολ) στην εκροή με την τροφοδοσία μπορεί να αποδοθεί αποκλειστικά στον nZVI. Σημειώνεται ότι είναι η πρώτη πειραματική μελέτη, όπου υπήρχε σαφής διάκριση μεταξύ νανοσωματιδίων ZVI και ολικού σιδήρου. Σε όλες τις προηγούμενες μελέτες, μετρήθηκε μόνο ο ολικός Fe και θεωρούνταν ίσος με nZVI, και για το λόγο αυτό, ο βαθμός κατακράτησης nZVI από διάφορα πορώδη μέσα υποεκτιμήθηκε (π.χ. He et al., 2009).

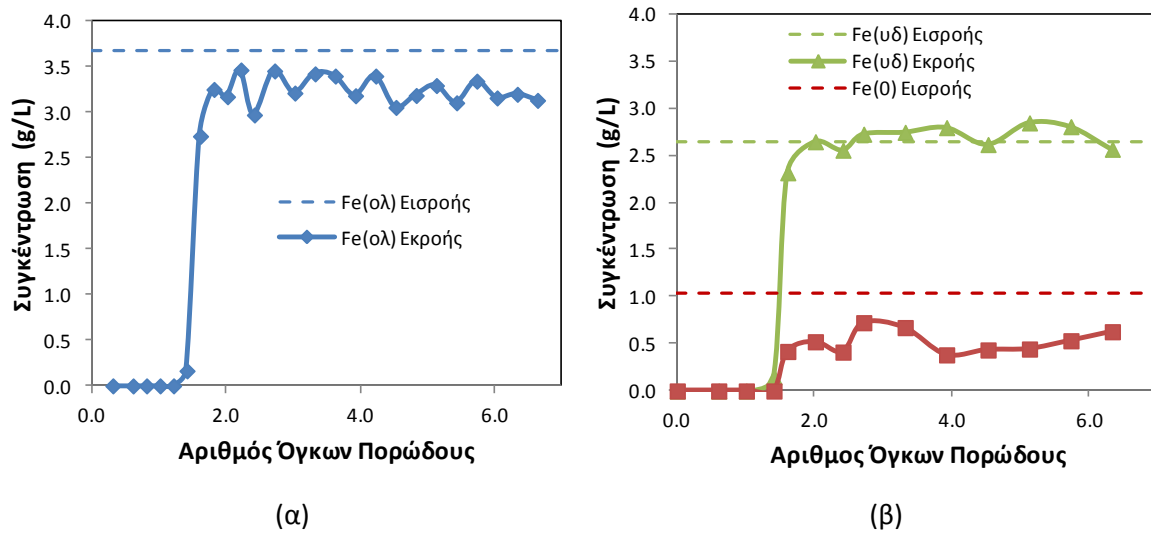
Το Σχήμα 7.5 δείχνει την εξέλιξη του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP), στην εκροή της στήλης άμμου. Οι δύο παράμετροι ακολουθούν την τάση των καμπυλών εξόδου και αντιστοιχούν προς τον Fe(ολ) και Fe(υδ.).

Αρκετοί ερευνητές έχουν περιγράψει την απομάκρυνση των νανοσωματιδίων σιδήρου διαμέσου της άμμου με τη βοήθεια της θεωρίας διήθησης των κολλοειδών η οποία ελέγχεται από κινητική πρώτης τάξεως (Shrick, et al., 2004, He et al., 2009, Raychoudhury et al., 2010). Για την

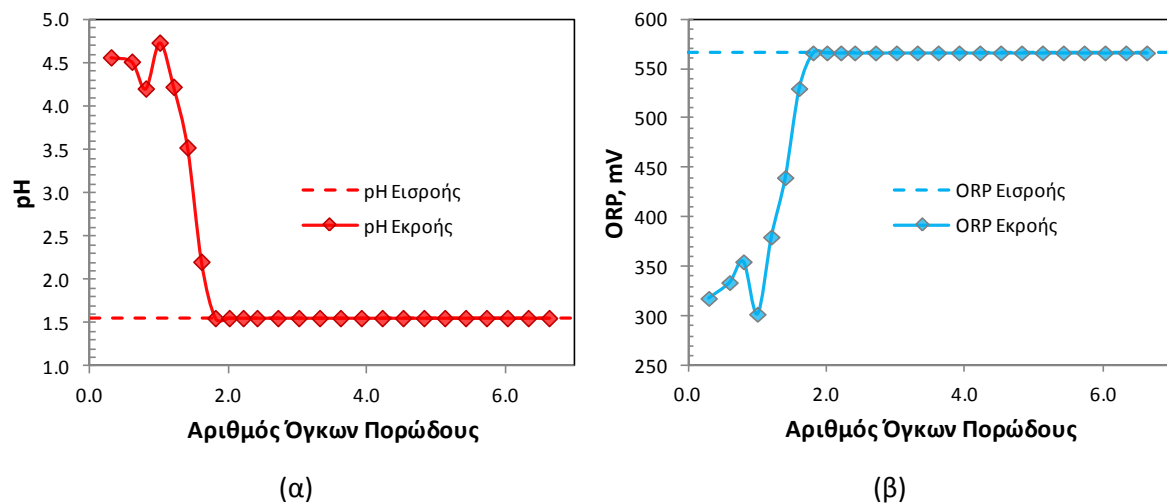
ενσωμάτωση της θεωρίας αυτής απαιτείται να προστεθεί στην εξίσωση συναγωγής – διασποράς 7.2 ο πρόσθετος όρος της κινητικής πρώτης τάξης:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} - k_r C \quad (7.4)$$

όπου k_r είναι η σταθερά ρυθμού απομάκρυνσης (min^{-1}).



Σχήμα 7.4. Μεταβολή της συγκέντρωσης (α) ολικού σιδήρου και (β) υδατικού και στοιχειακού σιδήρου του αιωρήματος GT-nZVI στη έξοδο της στήλης σε συνάρτηση με τον αριθμό όγκων πορώδους, PVs



Σχήμα 7.5. Εξέλιξη του (α) pH και (β) οξειδοαναγωγικού δυναμικού του αιωρήματος GT-nZVI στη έξοδο της στήλης σε συνάρτηση με τα PVs

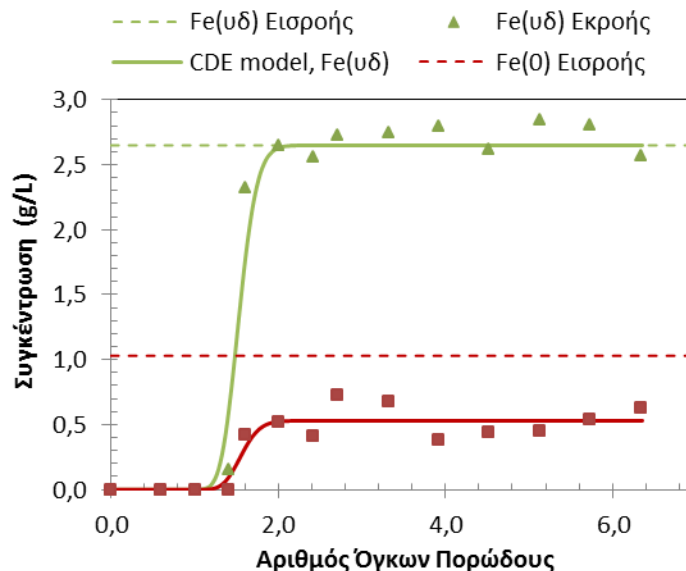
Σύμφωνα με την θεωρία διήθησης, η σταθερά k_r μπορεί να υπολογιστεί από τα πειραματικά δεδομένα στήλης χρησιμοποιώντας την εξίσωση 7.5:

$$k_r = -\frac{v}{L} \ln \left(\frac{C_e}{C_0} \right) \quad (7.5)$$

Όπου L (cm) είναι το μήκος της στήλης, v (cm/min) η γραμμική ταχύτητα, C_e είναι η τελική συγκέντρωση του nZVI στην εκροή και C_0 η συγκέντρωση στην τροφοδοσία nZVI. Από τα πειραματικά αποτελέσματα της στήλης άμμου προκύπτει ότι: $k_r = 0,0398 \text{ min}^{-1}$.

Η πειραματική καμπύλη εξόδου του nZVI περιγράφεται με την εξίσωση 7.4 σύμφωνα με τον κώδικα CXTFIT. Οι παραμέτροι D , v και k_r , που απαιτούνται ως παράμετροι εισόδου στο μοντέλο, προσδιορίστηκαν οι μεν D και v με βάση τα πειραματικά δεδομένα μεταφοράς του ιχνηθέτη, (δηλαδή $D = 0,0275 \text{ cm}^2/\text{min}$, $v = 0,514 \text{ cm/min}$), η δε k_r υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση 7.5 ($k_r = 0,0398 \text{ min}^{-1}$). Ο συντελεστής επιβράδυνσης R αποτελεί την προς υπολογισμό παράμετρο.

Στην περίπτωση του υδατικού σιδήρου Fe(υδ.), όταν το σύστημα έχει μεταβεί σε σταθερή κατάσταση, οι συγκεντρώσεις εισροής και εκροής είναι ίσες, δηλαδή $C_e = C_0$. Κατά συνέπεια, δεν υπάρχει ο όρος που αντιστοιχεί στην κινητική πρώτης τάξης στην εξίσωση συναγωγής – διασποράς ($k_r = 0$). Η καμπύλη εξόδου περιγράφεται με την απλή μορφή του μοντέλου 7.3, με τον συντελεστή επιβράδυνσης R να αποτελεί την προς υπολογισμό παράμετρο. Η υπολογιζόμενη καμπύλη του μοντέλου σε σύγκριση με την καμπύλη των πειραματικών δεδομένων για Fe(υδ.) και Fe(0) παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.6 και οι τιμές των παραμέτρων δίδονται στον Πίνακα 7.4.



Σχήμα 7.6. Καμπύλες εξόδου σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα και το μοντέλο για τον υδατικό σίδηρο, Fe(υδ), και για τα νανοσωματίδια ZVI, Fe(0), μέσω της στήλης άμμου. Οι παράμετροι του μοντέλου δίνονται στον Πίνακα 7.4.

Από τη σταθερά ρυθμού απομάκρυνσης, k_r , είναι δυνατόν να υπολογιστεί η αποτελεσματικότητα της προσκόλλησης α των ειδικών κολλοειδών σωματιδίων στο πορώδες μέσο. Με βάση την κλασική θεωρία διήθησης η σταθερά k_r ενσωματώνει (α) τις ιδιότητες των κολλοειδών σωματιδίων, (β) τις ιδιότητες των σωματιδίων του συλλέκτη (πορώδες μέσο) και (γ) τις παραμέτρους της παροχής σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$k_r = \frac{3(1-\theta)}{2d_c} \alpha n_0 v \quad (7.6)$$

όπου d_c είναι το μέσο μέγεθος κόκκου του πορώδους μέσου, θ είναι το πορώδες του μέσου, και n_0 είναι η θεωρητική απόδοση σύγκρουσης. Ως n_0 ορίζεται ως ο λόγος των σωματιδίων που κατακρατούνται στον συλλέκτη προς εκείνα που πλησιάζουν τον συλλέκτη. Υπολογίζεται ως το άθροισμα των τριών συστατικών ($n_0 = n_D + n_I + n_G$), που αντιπροσωπεύουν τα φαινόμενα διάχυσης

(κίνηση Brown), της κατακράτησης και της βαρυτικής καθίζησης (Tufenkji, 2004). Ο συντελεστής προσκόλλησης α αντιστοιχεί στο λόγο των κολλοειδών που κολλούν στον συλλέκτη και σε εκείνα που προσκρούουν στο συλλέκτη και είναι μία παράμετρος, η οποία μπορεί να υπολογιστεί από πειραματικά δεδομένα στήλης συνδυάζοντας τις εξισώσεις 7.5 και 7.6. Τα πειράματα στήλης και η θεωρία διήθησης κολλοειδών χρησιμοποιούνται συχνά για να εκτιμηθεί η μέγιστη απόσταση μεταφοράς του nZVI στο πεδίο.

Πίνακας 7.5. Παράμετροι εισόδου και αποτελέσματα μοντέλου CXTFIT για τη στήλη άμμου.

Παράμετρος	Μονάδες	Άμμος	Δοκιμές
Ταχύτητα πορώδους, v	cm/min	0,514	Δοκιμές Ιχνηθέτησης
Συντελεστής διασποράς, D	cm ² /min	0,0275	>>
Συντελεστής συσχέτισης, r^2		0,973	
Αποτελέσματα μοντέλου για τη καμπύλη διέλευσης υδατικού σιδήρου, Fe(υδ)			
Συντελεστής επιβράδυνσης, R		1,133	Δοκιμές με GT-nZVI
Συντελεστής κατανομής, K_d	cm ³ /g	0,0250	>>
Συντελεστής συσχέτισης, r^2		0,969	>>
Αποτελέσματα μοντέλου για τη καμπύλη διέλευσης νανοσιδήρου, Fe(0)			
C_e/C_0		0,514	Δοκιμές με GT-nZVI
Κινητική σταθερά, k_r	min ⁻¹	0,0398	>>
Συντελεστής επιβράδυνσης, R		1,163	>>
Συντελεστής κατανομής, K_d	cm ³ /g	0,0306	>>
Συντελεστής συσχέτισης, r^2		0,846	>>

Υποθέτοντας ότι το έδαφος στο πεδίο έχει παρόμοιες ιδιότητες με τα πορώδη μέσα που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων στήλης, η εξίσωση 7.7 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογιστεί η απόσταση που απαιτείται για τη μείωση της συγκέντρωσης nZVI στο 1% της αρχικής συγκέντρωσης:

$$L_{max} = -\frac{v}{k_r} \ln(0,01) \quad (7.7)$$

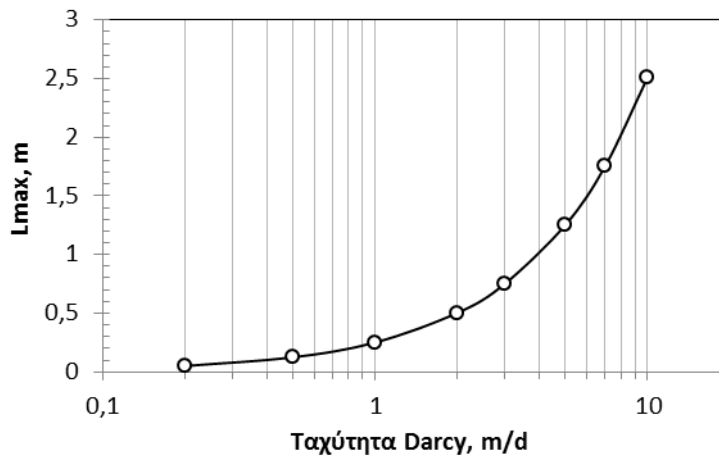
Η L_{max} υπολογίστηκε για διάφορες τιμές ταχυτήτων Darcy, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 0,2 και 10m/d. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.7 για χαμηλές ταχύτητες Darcy, π.χ. 0,2 έως 1 m/d, η απόσταση μεταφοράς nZVI περιορίζεται σε ένα εύρος 2,5-25 cm. Σε υψηλότερες ταχύτητες, π.χ. 10 m/d η απόσταση ταξιδιού είναι 2,5 m.

Επίσης, λαμβάνοντας υπόψη ότι η συγκέντρωση nZVI στο αιώρημα είναι περίπου 1 g/L, μπορεί να υπολογιστεί ότι η άμμος θα συγκρατήσει, ανεξάρτητα από την ταχύτητα ροής, μια μέση ποσότητα 317 γραμμαρίων nZVI ανά κυβικό μέτρο (για πορώδες $\theta=0,32$). Η εκτίμηση προκύπτει θεωρώντας ότι το αιώρημα καθώς διέρχεται μέσα από όγκο εδάφους $V_{soil} = A \cdot L_{max}$ καταλαμβάνει όλο το πορώδες του, $V_p = \theta \cdot V_{soil}$, και ο περιεχόμενος νανοσίδηρος προσκολλάται κατά 99% στα σωματίδια της άμμου. Επομένως η ποσότητα nZVI που θα προσκολληθεί κατά μέσο όρο ανά κυβικό μέτρο εδάφους, m_{nZVI} , μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω εξίσωση:

$$m_{nZVI} = \frac{M_{nZVI}}{V_{soil}} = \frac{1000 \text{ g/m}^3 \cdot 0,99 \cdot V_p}{V_{soil}} = \frac{990 \text{ g/m}^3 \cdot \theta \cdot V_{soil}}{V_{soil}} = \theta \cdot 990 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} = 317 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}$$

Ο He et al. (He et al., 2009) μελέτησαν την διεισδυτικότητα του σταθεροποιημένου nZVI με καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη, CMC, σε στήλες με χαλαζιακή άμμο, χρησιμοποιώντας ένα σχετικά αραιό αιώρημα με 0,2 g/nZVI ανά λίτρο. Από τα αποτελέσματά τους μπορεί να υπολογιστεί ότι με ταχύτητα Darcy 1 m/d, η μέγιστη απόσταση που θα διανύσουν τα νανοσωματίδια CMC-nZVI είναι περίπου 1,1 m, η οποία είναι 4 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με την απόσταση της διαδρομής του αιωρήματος GT-nZVI που εξετάστηκε στη μελέτη μας, στην ίδια ταχύτητα Darcy. Ωστόσο, τα αποτελέσματα της κινητικότητας δεν είναι άμεσα συγκρίσιμα, λόγω της διαφοράς των συγκεντρώσεων nZVI. Σύμφωνα με τη μελέτη του Rayhounhury et al. (Rayhounhury et al., 2010) οι υψηλές συγκεντρώσεις προσθήκης CMC και PAA για την σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων ZVI ελαττώνουν την κινητικότητα τους.

Μια άλλη ποιοτική ένδειξη για την αναμενόμενη κινητικότητα των νανοσωματιδίων στο πεδίο είναι η συμπεριφορά τους κατά τη διάρκεια δοκιμών καθίζησης. Ο Rayhounhury et al. απέδειξαν ότι τα νανοσωματίδια ZVI χωρίς σταθεροποιητές/τροποποιητές συσσωματώνονται και καθιζάνουν προς τα κάτω γρήγορα, δηλαδή η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων στο υπερκείμενο στρώμα μειώνεται κατά σχεδόν 90% σε διάστημα 3 ωρών. Σε σύγκριση, για με τα σωματίδια CMC-nZVI και PAA-nZVI, η συγκέντρωση των οποίων μειώνεται κατά 40 με 50% σε αντίστοιχο διάστημα, υποδεικνύοντας ότι μερική συσσωμάτωση εμφανίζεται και στα επιφανειακά τροποποιημένα νανοσωματιδίων αλλά με βραδύτερη κινητική. Σημειώνεται ότι το αιώρημα του GT-nZVI που παράγεται στην παρούσα μελέτη είναι πολύ σταθερό, χωρίς καμία ένδειξη συσσωμάτωσης ή καθίζησης, και για διάστημα μεγαλύτερο των 10 ημερών.

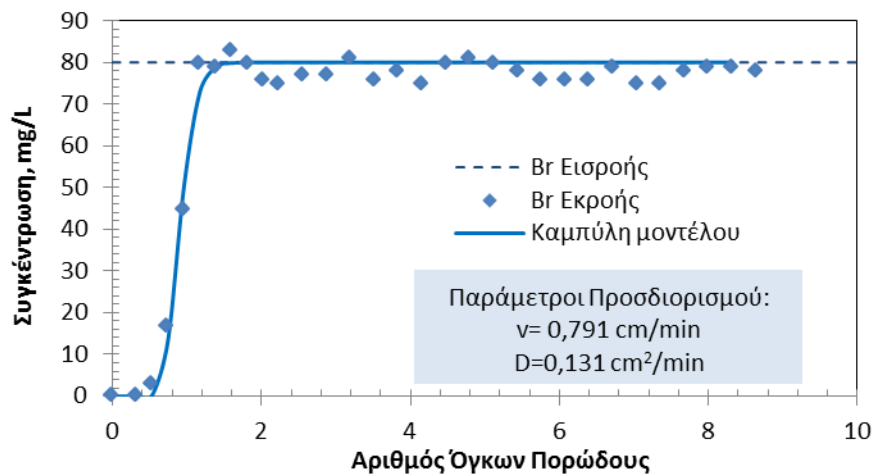


Σχήμα 7.7. Απεικόνιση της μέγιστης απόστασης στην οποία το 99% των σωματιδίων GT-nZVI απομακρύνονται σε μία στήλη άμμου ως συνάρτηση της ταχύτητας Darcy (υπολογίστηκε για πορώδες $\theta = 0,32$)

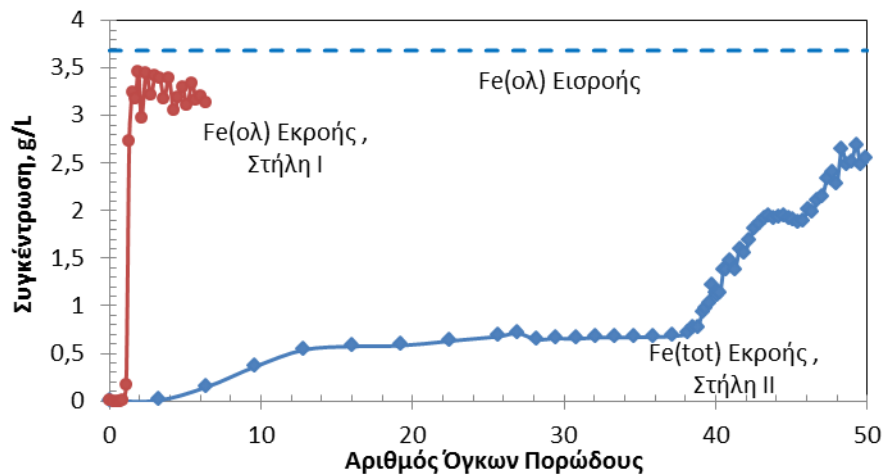
7.5 Μεταφορά αιωρήματος GT-nZVI μέσω μίγματος εδάφους-άμμου

Στο Σχήμα 7.8 παρουσιάζεται η καμπύλη διέλευσης του ιχνηθέτη μέσω της Στήλης II που περιέχει μίγμα άμμου-εδάφους. Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν με την μονοδιάστατη (1-D) εξίσωση συναγωγής - διασποράς χρησιμοποιώντας τον κώδικα CXTFIT. Ο συντελεστής διασποράς βρέθηκε ίσος με $D=0,131 \text{ cm}^2/\text{min}$ και η γραμμική ταχύτητα ίση με $v = 0,791 \text{ cm}/\text{min}$. Το Σχήμα 7.9 παρουσιάζει συγκριτικά τις καμπύλες διέλευσης του αιωρήματος GT-nZVI μέσω της Στήλης I

και μέσω της Στήλης II, με βάση τη συγκέντρωση του ολικού σιδήρου, Fe(ολ). Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό, παρουσία του ασβεστολιθικού εδάφους παρατηρούνται εντελώς διαφορετικές ιδιότητες μεταφοράς του αιωρήματος GT-nZVI στη Στήλη II. Η συγκέντρωση του Fe(ολ) στα δείγματα αυξάνεται αργά από 0 σε περίπου 0,6 g/L, μέχρι ο αθροιστικός όγκος του αιωρήματος GT-nZVI να φτάσει από 0 σε 10 όγκους πορώδους. Μεταξύ 10 και 40 όγκων πορώδους, η συγκέντρωση Fe(ολ) παραμένει σχεδόν σταθερή. Αυτό σημαίνει ότι το 74% του Fe (υδ) και το 100% του nZVI, που εισάγονται στη στήλη με τα 40 PVs του GT-nZVI, συκρατούνται στην κλίνη του εδαφικού μίγματος. Μια σταδιακή αύξηση των συγκεντρώσεων του Fe(υδ) και του nZVI παρατηρείται ανάμεσα στα 40 με 45 PVs τροφοδοσίας αιωρήματος GT-nZVI. Ωστόσο, ακόμη και μετά την τροφοδότηση της Στήλης II με 50 όγκους πορώδους, η συγκέντρωση του Fe(υδ) και του στοιχειακού σιδήρου δεν έχουν φθάσει σε οριακή τιμή (πλατώ).



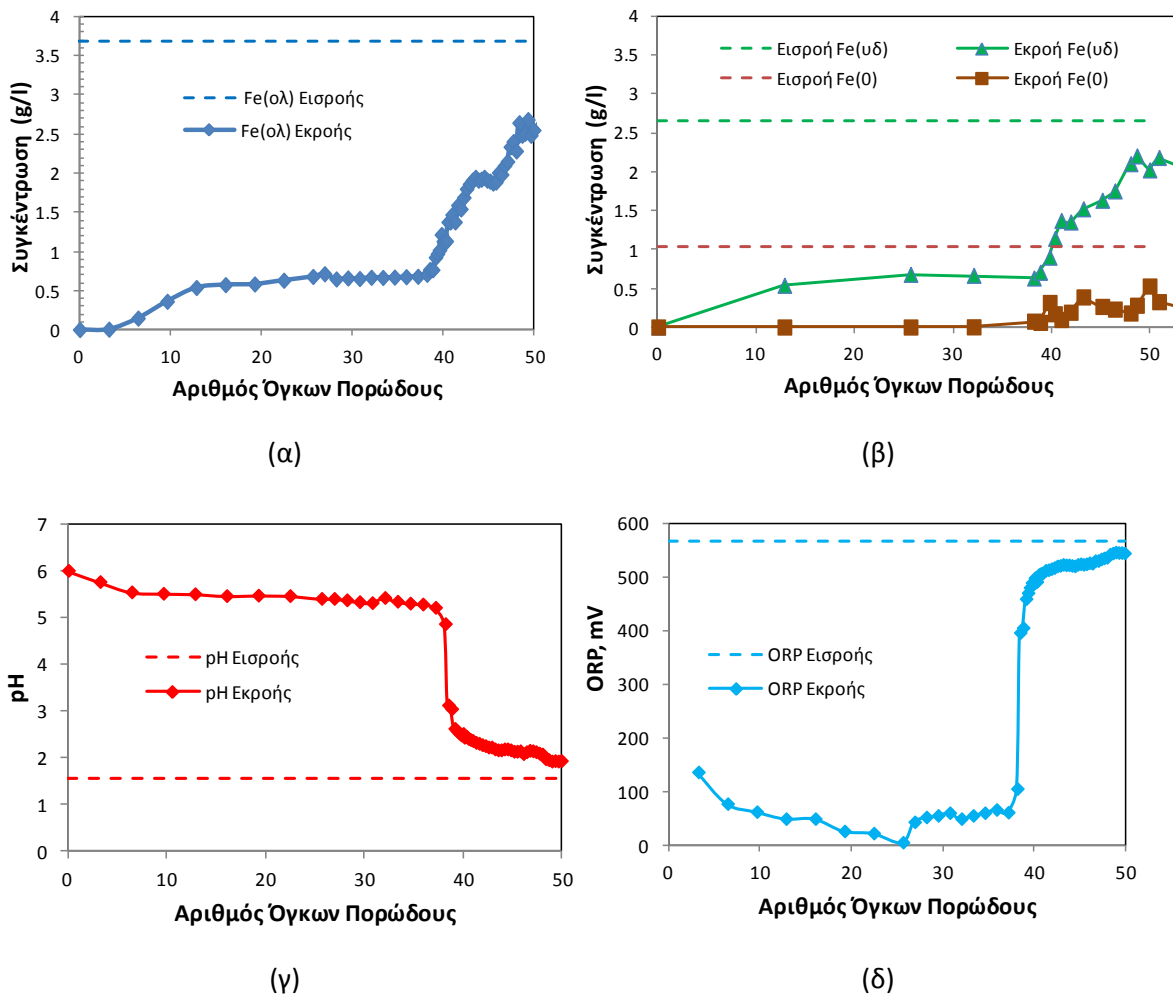
Σχήμα 7.8. Καμπύλη εξόδου βρωμιδίων στη Στήλη II. Η συνεχής γραμμή υπολογίζεται σύμφωνα με το μοντέλο CTFIX



Σχήμα 7.9. Συγκριτική απεικόνιση των καμπυλών διέλευσης του αιωρήματος GT-nZVI μέσω της Στήλης I και Στήλης II.

Οι καμπύλες εξόδου του υδατικού σιδήρου Fe(υδ) και του nZVI παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.10β. Όπως φαίνεται από το σχήμα όλος ο ολικός σίδηρος που αναλύεται στα δείγματα από 0 έως 40 PVs είναι διαλυμένος και μόνο μετά τα 40 PVs μία μικρή ποσότητα ανιχνεύεται στην εκροή ως στοιχειακός σίδηρος Fe(0). Η εξέλιξη του pH στην εκροή της στήλης απεικονίζεται στο Σχήμα 7.10γ. Το pH του αρχικού διαλύματος που τροφοδοτείται στη στήλη, CaCl₂ (6,6 mM), είναι

ελαφρώς όξινο, έχει τιμή pH 4,55. Όταν το διάλυμα CaCl₂ διέρχεται μέσω του μίγματος εδάφους-άμμου, το pH αυξάνεται στην τιμή περίπου 6,0, λόγω της παρουσίας του ανθρακικού ασβεστίου στο έδαφος. Όταν το όξινο αιώρημα GT-nZVI τροφοδοτείται στη στήλη, το pH της εκροής ρυθμίζεται σε τιμές μεταξύ 5,8 και 5,2 για περίπου 40 όγκους πορώδους. Μετά τους όγκους αυτούς, υπήρξε μια απότομη μείωση του pH από 5,2 στο 2,6, η οποία ακολουθείται από μία περαιτέρω βραδεία μείωση στην τιμή pH 1,8 (Σχήμα 7.10γ). Μια παράλληλη αλλά αντίστροφη τάση παρατηρήθηκε στην εξέλιξη του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Σχήμα 7.10δ). Οι αρχικές θετικές τιμές ORP, κοντά στα 150 mV, μειώνονται σε τιμές μεταξύ 0 και 60 mV και μετά από 40 PVs υπάρχει μια απότομη αύξηση σε υψηλές θετικές τιμές, δηλαδή > 500mV, που είναι κοντά στην αρχική τιμή του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του αιωρήματος GT-nZVI.



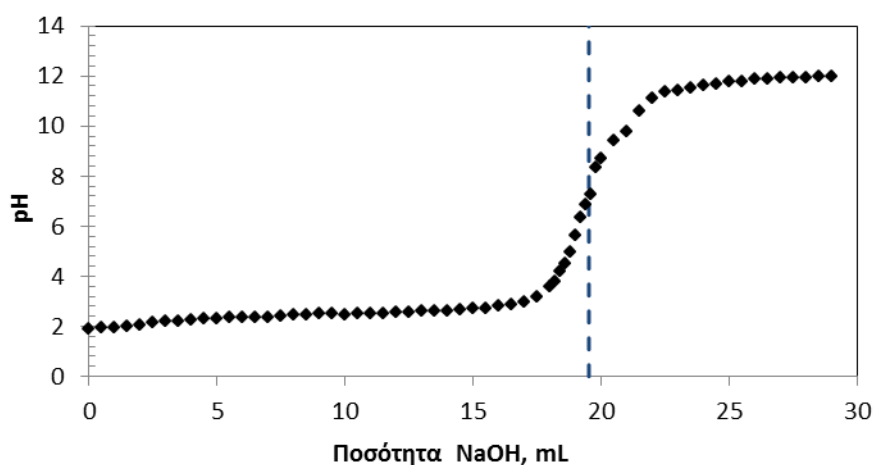
Σχήμα 7.10. Πειραματικές καμπύλες διέλευσης του GT-nZVI μέσω της στήλης εδάφους-άμμου. (α) συγκεντρώσεις ολικού σιδήρου, Fe(ολ), (β) συγκεντρώσεις υδατικού σιδήρου, Fe(uδ), και στοιχειακού, Fe(0), (γ) τιμές pH, (δ) τιμές δυναμικού οξειδοαναγωγής, ORP.

7.6 Αντιδράσεις εξουδετέρωσης μεταξύ του όξινου αιωρήματος GT-nZVI και του αλκαλικού εδάφους

Η κύρια παράμετρος η οποία καθορίζει την διαφορετική μεταφορική ικανότητα του αιωρήματος GT-nZVI στη Στήλη II, σε σύγκριση με τη μεταφορά του στην Στήλη I, είναι η εγγενής αλκαλικότητα του εδάφους. Σύμφωνα με τις καμπύλες διέλευσης του αιωρήματος GT-nZVI

(Σχήμα 7.10) παρατηρείται ότι η πιο σημαντική διαδικασία, που λαμβάνει χώρα κατά τη μεταφορά του GT-nZVI μέσω του μίγματος εδάφους-άμμου, είναι η εξουδετέρωση του όξινου αιωρήματος GT-nZVI από το αλκαλικό έδαφος. Το δυναμικό εξουδετέρωσης του εδάφους οφείλεται κυρίως στην παρουσία του ασβεστίτη, CaCO_3 , και προσδιορίστηκε ότι είναι ισοδύναμο με 2,06 moles CaCO_3 ανά kg εδάφους (Πίνακας 7.2).

Το αιώρημα GT-nZVI είναι πολύ όξινο και για να ποσοτικοποιηθεί η οξύτητα του αιωρήματος ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία: 10 mL αιωρήματος GT-nZVI προστέθηκαν σε 10 mL απιονισμένου νερού και τιτλοδοτήθηκαν με διάλυμα NaOH (0,1 N). Η εξέλιξη του pH ως συνάρτηση της προστιθέμενης ποσότητας NaOH παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.11. Από το σημείο καμπής της καμπύλης τιτλοδότησης υπολογίζεται ότι η οξύτητα του GT-nZVI είναι ισοδύναμη με 0,195 mol/L.



Σχήμα 7.11. Εξέλιξη του pH σε συνάρτηση με την προσθήκη ποσότητας NaOH.

Κατά τη διάρκεια των πειραματικών δοκιμών σε στήλες η απότομη μείωση του pH δείχνει την εξάντληση της ικανότητας εξουδετέρωσης του εδάφους. Η μείωση αυτή εμφανίστηκε περίπου στα 40 PVs της τροφοδοσίας αιωρήματος GT-nZVI διαμέσου της στήλης. Ο όγκος αυτός του αιωρήματος είναι περίπου 560 mL, οπότε λαμβάνοντας υπόψη τα επίπεδα οξύτητας του GT-nZVI (δηλαδή 195 meq/l), μπορεί να υπολογιστεί ότι η ολική οξύτητα η οποία εξουδετερώθηκε από το έδαφος αντιστοιχεί σε 109,2 meq οξέος. Αυτό το ποσό είναι μόλις το 76,5% με το πειραματικώς προσδιοριζόμενο δυναμικό εξουδετέρωσης του εδάφους. Η στήλη περιέχει 34,6g εδάφους με δυναμικό εξουδετέρωσης 2,06 mmol CaCO_3/g , το οποίο σημαίνει ότι θεωρητικά το έδαφος μπορεί να εξουδετερώσει 142,6 milli-equivalent οξέος, μία τιμή που είναι κοντά σε εκείνη που παρατηρείται στα πειράματα στήλης. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι υπό συνθήκες ροής μόνο μέρος του δυναμικού εξουδετέρωσης του εδάφους αντιδρά.

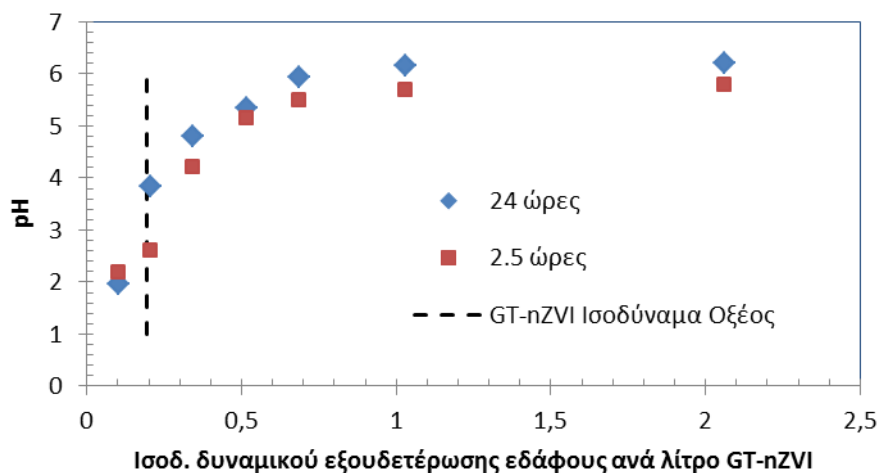
Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα είναι δυνατόν να προβλεφθεί η πρόοδος των αντιδράσεων εξουδετέρωσης και κατά συνέπεια η κινητικότητα του αιωρήματος GT-nZVI μέσω ενός ασβεστολιθικού εδάφους, μόνο με τον προσδιορισμό του δυναμικού εξουδετέρωσης του εδάφους και της οξύτητας του αιωρήματος GT-nZVI.

Μια σειρά από πειραματικές δοκιμές διεξήχθησαν για να ληφθούν πρόσθετες πληροφορίες σχετικά με τις αντιδράσεις εξουδετέρωσης μεταξύ του αιωρήματος GT-nZVI και του εδάφους. Το αιώρημα GT-nZVI αναμίχθηκε με έδαφος σε επτά αναλογίες υγρού / στερεού. Το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής καταγράφηκαν μετά από 2,5 και 24 ώρες. Τα αποτελέσματα

παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.5 και Σχήμα 7.12. Όταν τα ισοδύναμα δυναμικού εξουδετέρωσης του εδάφους που έχει αναμιχθεί με ένα λίτρο αιωρήματος GT-nZVI είναι μεγαλύτερα από το δυναμικό οξύτητας του αιωρήματος GT-nZVI (0,195 meq/L), τότε το pH του μίγματος εδάφους-αιωρήματος θα έπρεπε να είναι μεγαλύτερο από 7. Όπως φαίνεται στο σχήμα 7.12 και στον Πίνακα 7.5, αυτό δεν συμβαίνει γεγονός που υποδεικνύει ότι δεν καταναλώνεται όλο το δυναμικό εξουδετέρωσης του εδάφους, λόγω πιθανής παθητικοποίησης του από τα προϊόντα καταβύθισης και της αργής κινητικής της εξουδετέρωσης, η οποία εξαρτάται και από το μέγεθος των ορυκτών εξουδετέρωσης. Συμπερασματικά, οι δοκιμές υποτιμούν την ικανότητα εξουδετέρωσης του εδάφους και παρέχουν μια λιγότερο ακριβή πρόβλεψη της αναμενόμενης συμπεριφοράς στο πεδίο.

Πίνακας 7.6. Εξέλιξη του pH και του ORP μίγματος εδάφους και αιωρήματος GT-nZVI σε αναλογίες από 2,5 έως 50 g/100mL

Λόγος εδάφους/αιωρήματος GT-nZVI, g/100mL	Ισοδύναμα δυναμικού εξουδετέρωσης του εδάφους ανά λίτρο GT-nZVI	t = 2,5 ώρες		t = 24 ώρες	
		ORP mV	pH	ORP mV	pH
2,5	0,103	534	2,18	524	1,97
5	0,206	504	2,61	214	3,83
8,3	0,343	140	4,21	55	4,81
12,5	0,515	34	5,15	90	5,34
16,7	0,687	26	5,48	148	5,94
25	1,030	51	5,69	163	6,17
50	2,060	74	5,79	147	6,22



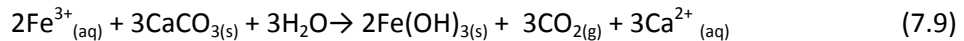
Σχήμα 7.12. Εξουδετέρωση της οξύτητας GT-nZVI προσθέτοντας αυξανόμενες ποσότητες εδάφους.

Ένα σημαντικό μέρος της οξύτητας του αιωρήματος GT-nZVI σχετίζεται με την παρουσία του Fe(III), που έχει παραμείνει στο αιώρημα και δεν έχει αναχθεί σε στοιχειακό σίδηρο. Στο δείγμα αιωρήματος που τιτλοδοτήθηκε, ο υδατικός σίδηρος, Fe(υδ), προσδιορίστηκε ότι είναι ίσος με 2,52g/l ή 45mM και η συγκέντρωση του Fe(II) είναι 119 mg/L. Η υψηλή τιμή του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του αιωρήματος, 560 mV, δείχνει ότι η πλειονότητα των υδατικού σιδήρου είναι σε τρισθενή μορφή, Fe(III). Λόγω των αντιδράσεων υδρόλυσης, τα διαλύματα με

κατιόντα με μεγάλο σθένος χαρακτηρίζονται από όξινα pH. Υπολογισμοί προσδιορισμού ισορροπίας συμπλόκων στην υδατική φάση χρησιμοποιώντας το λογισμικό VMInteq δείχνουν ότι ένα διάλυμα που περιέχει 45mM Fe(III) έχει pH κοντά στο 2.0. Κατά την προσθήκη του NaOH ο Fe(III) καταβυθίζεται σύμφωνα με την αντίδραση 7.8:



Η καταβύθιση συμβαίνει κοντά σε pH 3.0. Όπως φαίνεται από την στοιχειομετρία της αντίδρασης 7.8 ένα διάλυμα που περιέχει 0,045 M Fe(III) απαιτεί 0,135 M OH⁻ προς απομάκρυνση όλων των κατιόντων Fe(III) από το διάλυμα και αύξηση του pH στις ουδέτερες τιμές. Έτσι συμπεραίνεται ότι περίπου 0,135 M των μετρουμένων 0,195M ισοδύναμων του οξέος οφείλονται στην παρουσία του Fe(III). Τα άλλα 0,06M ισοδύναμα οξέος σχετίζονται με άλλα όξινα συστατικά που προέρχονται από το εκχύλισμα GT. Κατά τη διάρκεια της επαφής του αιωρήματος GT-nZVI με το έδαφος, η εξουδετέρωση και η καταβύθιση του Fe(OH)₃ λαμβάνει χώρα δια της δράσεως CaCO₃ όπως φαίνεται στην αντίδραση 7.9:



Η καταβύθιση του Fe(OH)₃ συνοδεύεται από την ταυτόχρονη απομάκρυνση των νανοσωματιδίων ZVI από την υδατική φάση και αυτή η επίδραση παρατηρήθηκε σε όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν, είτε στα υδατικά πειράματα ή σε πειράματα σε στήλες. Προφανώς, τα νανοσωματίδια συγκρατούνται στα παραγόμενα στερεά σωματίδια των υδροξειδίων του σιδήρου και ταχέως διαχωρίζονται από την υδατική φάση. Από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι προφανές ότι η μέγιστη απόσταση που θα διανύσουν τα νανοσωματίδια ZVI όταν εγχυθούν σε εδάφη με ασβεστολιθικά πετρώματα, καθώς και το ποσό των νανοσωματιδίων που κατακρατούνται στο έδαφος, εξαρτώνται κυρίως από τις αντιδράσεις εξουδετέρωσης.

Μπορεί να υπολογιστεί ότι ένα έδαφος με ονομαστικό δυναμικό εξουδετέρωσης, NP = 2,06 mol CaCO₃/kg, φαινόμενη πυκνότητα 1,60 g/cm³ και πορώδες 0,30, θα κατακρατήσει 26 kg nZVI σε ένα κυβικό μέτρο επιφάνειας (για αιώρημα GT-nZVI το οποίο περιέχει 1,0 g/L νανοσωματίδια)

7.7 Χαρακτηρισμός του εδαφικού υλικού μετά τη διέλευση αιωρήματος nZVI

Στην ενότητα αυτή εξετάζεται η επίδραση της διέλευσης του αιωρήματος GT-nZVI στο πορώδες υλικό το οποίο αποτελείται από μίγμα άμμου εδάφους σε αναλογία 50% κ.β. Στις περισσότερες μελέτες μεταφοράς των νανοσωματιδίων σιδήρου χρησιμοποιούν αδρανή υλικά όπως χαλαζιακή άμμο ή γυάλινα σφαιρίδια, με οποία τα νανοσωματίδια δεν αντιδρούν σε αντίθεση με το έδαφος (He et al., 2009). Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιούνται αναλύσεις στο εδαφικό υλικό των στηλών μετά την διέλευση του αιωρήματος GT-nZVI. Για την αξιολόγηση της επίδρασης της μεταφοράς αιωρήματος GT-nZVI στο συγκεκριμένο εδαφικό υλικό πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα διοχέτευσης GT-nZVI, η Στήλη III (μικρής φόρτισης σε nZVI) και η Στήλη IV (μεγαλύτερης φόρτισης σε nZVI).

7.7.1 Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση και την διέλευση του αιωρήματος GT-nZVI είναι όμοια με αυτή που έχει περιγραφεί στην ενότητα 7.2.3, ενώ οι συνθήκες λειτουργίας των στηλών παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.6. Η Στήλη III τροφοδοτήθηκε με μικρή ποσότητα αιωρήματος GT-nZVI και η Στήλη IV, με μεγάλη ποσότητα αιωρήματος GT-nZVI. Συγκεκριμένα η Στήλη III φορτίστηκε με 100 mL (6,5PVs) αιωρήματος GT-nZVI και η Στήλη IV

φορτίστηκε με 850 mL (56 PVs). Μετά το πέρας της διέλευσης του αιωρήματος GT-nZVI στις στήλες, το εδαφικό υλικό κάθε στήλης διαιρέθηκε σε πέντε κάθετες τομές, και υποβλήθηκε σε λεπτομερείς χημικές αναλύσεις. Τα πέντε τμήματα της στήλης αριθμήθηκαν από το ένα έως το πέντε. Με τον αριθμό ένα να περιγράφει το κατώτερο στρώμα- βάση/είσοδο της στήλης, το δύο, το τρία, το τέσσερα τα ενδιάμεσα στρώματα και το πέντε περιγράφει το ανώτερο στρώμα- κορυφή/ έξοδο της στήλης. Στα εδαφικά δείγματα προσδιορίστηκε το pH, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό, καθώς και οι συγκεντρώσεις ολικού σιδήρου, άμορφων οξειδίων του σιδήρου, ολικού άνθρακα και ασβεστίου.

Οι μετρήσεις του pH του εδάφους και του δυναμικού οξειδοαναγωγής έγιναν σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D4980-89. Οι συνολικές συγκεντρώσεις μετάλλων προσδιορίστηκαν με την ανάλυση φθορισμού ακτίνων X (XRF) χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο XEPOS με το λογισμικό X-labpro. Οι συγκεντρώσεις ολικού άνθρακα προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας τον αναλυτή άνθρακα-θείου (LECO CS-200).

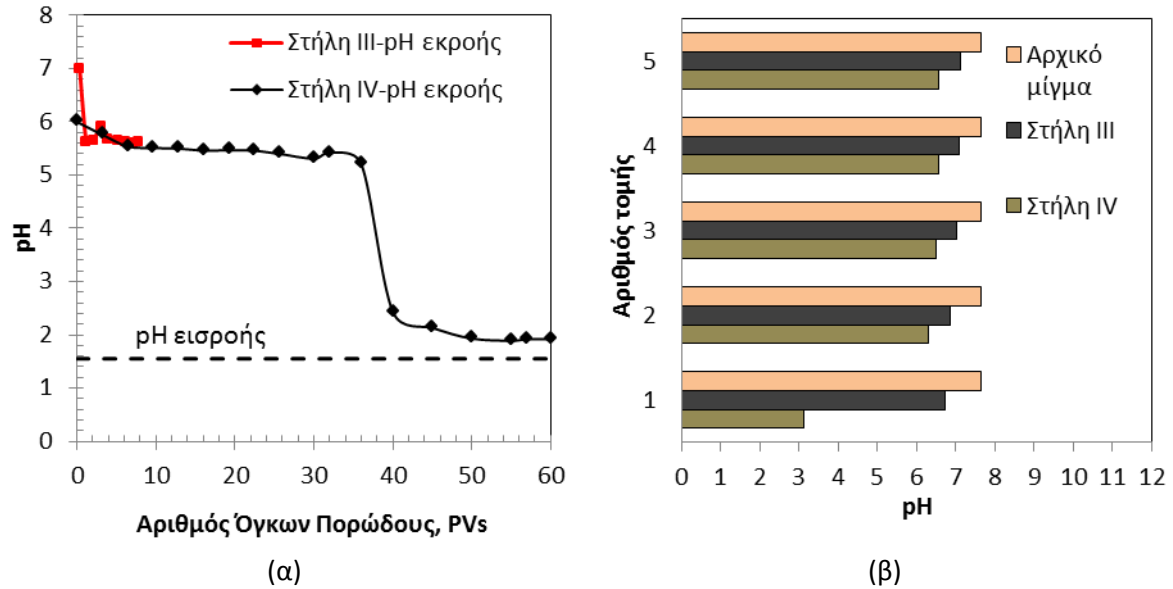
Υποδείγματα του εδαφικού υλικού των στηλών υποβλήθηκαν σε επεξεργασία σύμφωνα με τη μέθοδο που προτείνεται από τους Chao και Zhou (1983) για τον προσδιορισμό άμορφων οξειδίων του σιδήρου καθώς μέρος του υδατικού σιδήρου δύναται να έχει καταβυθισθεί στο πορώδες μέσο με τη μορφή άμορφων οξειδίων του σιδήρου. Η πειραματική διαδικασία προσδιορισμού των άμορφων οξειδίων του σιδήρου περιλαμβάνει την εκχύλιση 1g δείγματος με 20 mL διαλύματος υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης (0,2M) και υδροχλωρικού οξέος (0,2M) σε υδατόλουτρο με θερμοκρασία 50°C επί 30 λεπτά. Τα εδαφικά δείγματα υποβλήθηκαν σε προεπεξεργασία για την απομάκρυνση του ανθρακικού ασβεστίου, λόγω της ασβεστολιθικής μήτρας του πορώδους μέσου, με οξικό αμμώνιο σε pH 5,5. Τα εκχυλίσματα αναλύθηκαν για σίδηρο με φασματοφωμετρία ατομικής απορρόφησης σε φλόγα (AAS-FE).

Πίνακας 7.7. Ιδιότητες και συνθήκες λειτουργίας των στηλών

Παράμετρος	Στήλες	
	III	IV
Εδαφικό υλικό, ξηρή μάζα, M (g)	72,08	69,93
Διάμετρος στήλης, D (cm)	2,63	2,63
Ύψος κλίνης, L (cm)	8,60	8,4
Όγκος κλίνης, BV(cm ³)	46,7	45,61
Πυκνότητα, ρ_p (g/cm ³)	2,30	2,30
Φαινόμενη πυκνότητα, ρ_b (g/cm ³)	1,54	1,53
Πορώδες, θ	0,33	0,33
Μέγεθος όγκου πόρου, V_{pV} (cm ³)	15,36	15,21
Φόρτιση με GT-nZVI (mL)	100	850

7.7.2 Αποτελέσματα αναλύσεων στα στερεά των στηλών

Η εξέλιξη του pH στα δείγματα της εκροής της Στήλης III και της Στήλης IV παρουσιάζονται συγκριτικά στο Σχήμα 7.13 και η μεταβολή του pH στα πέντε τμήματα των στερεών σε σύγκριση με το αρχικό pH του εδαφικού μίγματος.



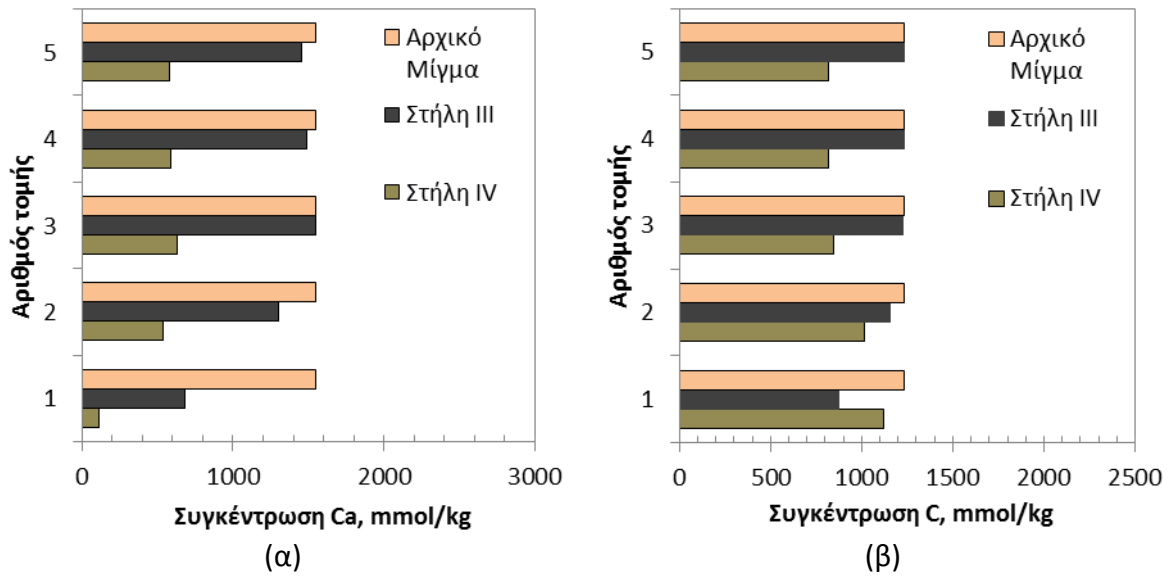
Σχήμα 7.13. Εξέλιξη του pH (α) στα διαλύματα εκροής σε σχέση με το αριθμό όγκων πορώδους και (β) στα πέντε τμήματα των στερεών των δύο στηλών σε σύγκριση με το pH του αρχικού εδαφικού υλικού.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.13α, παρά το όξινο pH = 1,6 του αιωρήματος GT-nZVI που εισάγεται στη Στήλη II, το pH της εκροής ρυθμίζεται κοντά στην τιμή 5,4 για περίπου 36 PVs. Μια απότομη μείωση της τιμής του pH από 5,2 σε 2,4 λαμβάνει χώρα μεταξύ 36 και 40 PVs. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της προηγούμενης ενότητας εκτιμήθηκε ότι το εδαφικό υλικό που εξετάστηκε είναι σε θέση να εξουδετερώσει περίπου 40 PVs του αιωρήματος GT-nZVI. Το προφίλ του pH στα πέντε στρώματα των δύο στηλών παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.13β. Στη Στήλη III, η οποία τροφοδοτήθηκε με 100mL αιωρήματος GT-nZVI, το pH κυμαίνεται από 6,7 στη βάση έως 7,1 στην κορυφή της στήλης. Στα τμήματα της Στήλης IV, παρατηρείται όξινη τιμή pH 3,12, μόνο στο κατώτερο στρώμα (βάση), ενώ στα υπόλοιπα τμήματα η τιμή του pH παραμένει σχετικά υψηλή, μεταξύ 6,2 και 6,6.

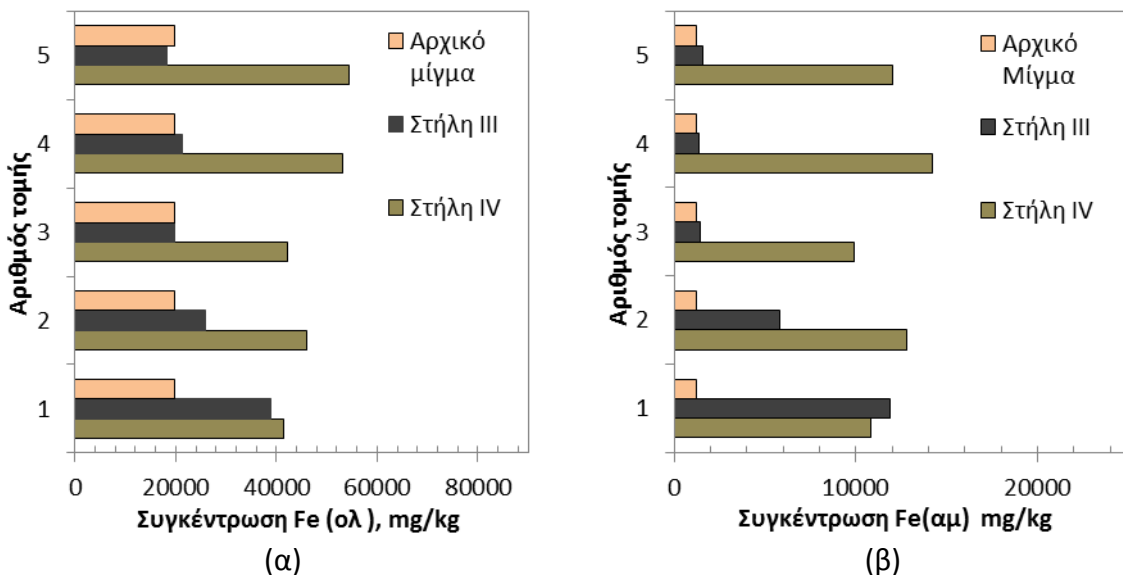
Το κύριο ορυκτό εξουδετέρωσης στο εδαφικό υλικό είναι ο ασβεστίτης για αυτό εξετάστηκε η μεταβολή των συγκεντρώσεων ασβεστίου και ολικού άνθρακα στα τμήματα των Στηλών III και IV.

Στο Σχήμα 7.14α, απεικονίζεται η μείωση της συγκέντρωσης του ασβεστίου από τα στρώματα του εδάφους στις Στήλες III και IV σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του ασβεστίου στο εδαφικό υλικό (1.550 mmol/kg). Στη Στήλη III, η συγκέντρωση του ασβεστίου μειώνεται σημαντικά μόνο στα δύο κατώτερα στρώματα, ενώ παραμένει ανεπηρέαστη στη μέση και στα δύο ανώτερα στρώματα της στήλης. Στη Στήλη IV, παρατηρείται μια σημαντική μείωση της συγκέντρωσης ασβεστίου σε όλα τα τμήματα της στήλης. Συγκεκριμένα η συγκέντρωση στο τμήμα 1 είναι 114 mmol/kg και στα άλλα 4 στρώματα κυμαίνεται μεταξύ 540 και 580 mmol/kg. Η συγκέντρωση του ολικού άνθρακα στις διαδοχικές στρώσεις των δύο στηλών σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του εδαφικού υλικού παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.14β. Το προφίλ της συγκέντρωσης του άνθρακα δεν ακολουθεί την τάση του ασβεστίου. Εντοπίζεται μια ορισμένη μείωση της συγκέντρωσης σε σύγκριση με την αρχική, αλλά δεν συμπίπτει, σε μοριακή βάση, με τη μείωση της συγκέντρωσης του ασβεστίου. Αυτή η διαφορά μπορεί να αποδοθεί στις οργανικές ενώσεις που περιέχονται στο αιώρημα GT-nZVI, οι οποίες προσροφώνται στους εδαφικούς κόκκους και αντισταθμίζουν την ελάττωση της συγκέντρωσης του ανόργανου

άνθρακα. Η μέτρηση ολικού άνθρακα στον στοιχειακό αναλυτή LECO δεν διακρίνει συγκεντρώσεις ανόργανου και οργανικού άνθρακα.



Σχήμα 7.14 Συγκεντρώσεις (α) ασβεστίου και (β) άνθρακα στην Στήλη III και στην Στήλη IV

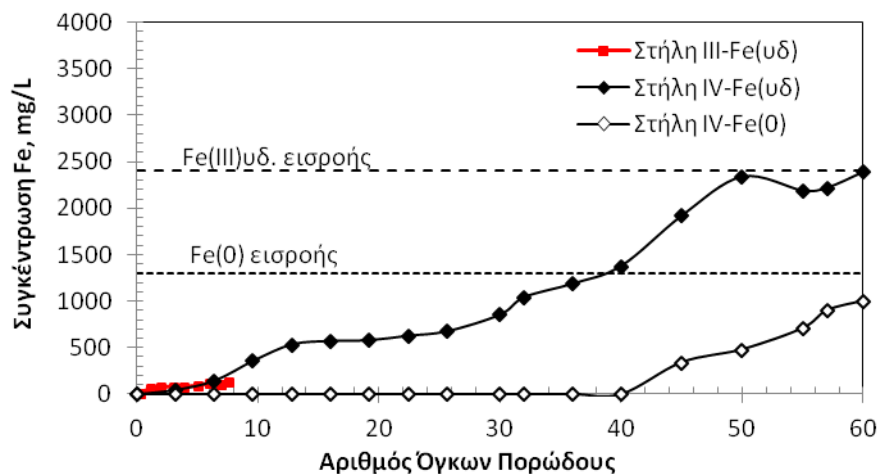


Σχήμα 7.15. Συγκεντρώσεις (α) ολικού σιδήρου και (β) άμορφων οξειδίων σιδήρου στην Στήλη III και στην Στήλη IV

Η αύξηση της περιεκτικότητας του ολικού σιδήρου, Fe, στο εσωτερικό των στηλών, λόγω της καταβύθισης του υδατικού και του στοιχειακού σιδήρου μετά την διέλευση του αιωρήματος GT-nZVI, σύμφωνα με την αντίδραση 7.9, απεικονίζεται στο Σχήμα 7.15α. Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό, σε σχέση με την αρχική ολική συγκέντρωση του σιδήρου στο εδαφικό μίγμα, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση στον ολικό σίδηρο στο πρώτο (1) και στο δεύτερο (2) τμήμα στη Στήλη III, η οποία όμως ήταν περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση σιδήρου του εδαφικού υλικού, δηλαδή 20000 mg/kg, στα άλλα τρία τμήματα. Στη Στήλη IV, ο ολικός σίδηρος, Fe (ολ), αυξήθηκε σε όλα τα στρώματα, και οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται μεταξύ 41400 mg/kg στην βάση έως 54500 mg/kg στην κορυφή της στήλης.

Η συγκέντρωση των άμορφων οξειδίων του σιδήρου στις δύο στήλες παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.15β. Στη Στήλη III, η αύξηση της συγκέντρωσης των άμορφων οξειδίων του σιδήρου έλαβε χώρα στα πρώτα δύο τμήματα, ενώ στα άλλα τρία τμήματα παρέμεινε σταθερή και ίση με την αρχική συγκέντρωση. Στη Στήλη IV, η συγκέντρωση Fe (αμ) αυξήθηκε σε όλο το μήκος της στήλης, από 10700 mg/kg στο κάτωτο τμήμα έως 14200 mg/kg στα ανώτερα στρώματα. Σύμφωνα με τα ισοζύγια μάζας στη Στήλη IV εισήλθαν συνολικά 850mL αιωρήματος GT-nZVI και λαμβάνοντας υπόψη τη συγκέντρωση των άμορφων οξειδίων του σιδήρου στα πέντε τμήματα της στήλης, υπολογίζεται ότι η συγκέντρωση του ολικού σιδήρου το οποίο καταβυθίστηκε στο εδαφικό μίγμα ισοδυναμεί με 27900 mg/kg, ενώ η συγκέντρωση των άμορφων οξειδίων Fe(αμ) είναι 10800 mg/kg. Είναι έτσι προφανές ότι μόνο ένα μικρό ποσοστό φάσεων του σιδήρου, μόλις το 38,7%, ανακτάται ως άμορφα οξείδια του σιδήρου με τη μέθοδο της υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης. Με βάση τα αποτελέσματα άλλες πιο σταθερές φάσεις σιδήρου, όπως γκαϊτίτης, μαγνητίτης φαίνεται να σχηματίζονται εκτός από τα άμορφα υδροξείδια του σιδήρου (όπως ο φεριδρίτης). Αυτό συμφωνεί με δημοσιευμένες εργασίες, στις οποίες αναφέρεται ότι λόγω της οξειδωσης του nZVI και της καταβύθισης του σχηματίζεται μαγνητίτης, μαγκαϊμίτης ή γκαϊτίτης (Hong-Seok et al, 2012). Οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν για την εξέταση των εδαφικών τμημάτων των στηλών δεν επιτρέπουν τη διάκριση μεταξύ των οξειδωμένων μορφών του σιδήρου, όπως Fe(III) ή Fe(II) και του στοιχειακού σιδήρου, Fe(0).

Μια εκτίμηση για τη σχετική ποσότητα αυτών των ειδών στο εσωτερικό της στήλης μπορεί να ληφθεί από τα προφίλ του Fe(υδ) και Fe(0) στα δείγματα εκροής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.16. Με βάση τις συγκεντρώσεις σιδήρου στα δείγματα εκροής της Στήλης IV, μπορεί να υπολογιστεί ότι καταβυθίστηκαν στα 70 γραμμάρια του εδαφικού μίγματος 1017 mg σιδήρου ως υδατοδιαλυτός σίδηρος, Fe(υδ), και 914 mg ως νανοσωματίδια σιδήρου Fe(0). Εκφρασμένα ανά kg εδάφους οι συγκεντρώσεις αυτές είναι ισοδύναμες με 14500 mg/kg για τα οξειδωμένα είδη σιδήρου, Fe(υδ), και 13050 mg/kg για τον στοιχειακό σίδηρο, Fe(0). Σημειώνεται ότι σύμφωνα με τα ισοζύγια μάζας από τα δείγματα της εισροής- εκροής, το συνολικό ποσό του ολικού σιδήρου, Fe(ολ) που παρέμεινε στη Στήλη IV είναι ισοδύναμο με 27550 mg/kg, το οποίο είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των στερεών δειγμάτων, δηλ. με την συγκέντρωση των 27900 mg/kg.



Σχήμα 7.16. Συγκεντρώσεις υδατοδιαλυτού σιδήρου, Fe(υδ), και στοιχειακού, Fe(0) στις Στήλες III και IV σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις του αιωρήματος GT-nZVI στην τροφοδοσία.

7.8 Συμπεράσματα από τις δοκιμές διέλευσης των αιωρημάτων στα δύο πορώδη υλικά

Η μεταφορά του αιωρήματος GT-nZVI μέσω της στήλης με χαλαζιακή άμμο μπορεί να περιγραφεί αποτελεσματικά χρησιμοποιώντας την κλασική εξίσωση μονοδιάστατης ροής συναγωγής-διασποράς (Convection-Dispersion Equation, CDE), σε συνδυασμό με τη θεωρία διήθησης των κολλοειδών (CFT). Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι σε χαμηλές ταχύτητες Darcy, χαρακτηριστικές του φυσικού ρυθμού ροής των υπογείων υδάτων (<1 m/d), τα νανοσωματίδια ZVI θα παραμείνουν σε μικρή απόσταση από την αρχική τους θέση (<25 cm). Σε υψηλότερες ταχύτητες που μπορεί να εφαρμοστούν κατά τη διάρκεια της επί τόπου έγχυσης, τα νανοσωματίδια δύναται να διανύσουν μια μεγαλύτερη απόσταση, για παράδειγμα για ταχύτητα Darcy από 10 m/d η απόσταση θα είναι της τάξεως των 2,5 m. Επίσης ότι αυτό το είδος του αδρανούς πορώδους υλικού είναι σε θέση να συγκρατήσει με απλούς μηχανισμούς διήθησης μία ποσότητα 330 γραμμαρίων nZVI ανά κυβικό μέτρο.

Οι ιδιότητες μεταφοράς του GT-nZVI βρέθηκαν να είναι εντελώς διαφορετικές στη στήλη με το μίγμα εδάφους-άμμου, λόγω της παρουσίας ασβεστίτη. Ο ασβεστίτης του εδάφους εξουδετερώνει το όξινο αιώρημα GT-nZVI και προκαλεί την καταβύθιση του υδατικού Fe(III) υπό την μορφή υδροξειδίων του σιδήρου, Fe(OH)₃. Τα νανοσωματίδια σιδήρου συγκρατούνται στα στερεά Fe(OH)₃ και έτσι απομακρύνονται από την υδατική φάση. Η μεταφορά του αιωρήματος GT-nZVI μέσω ασβεστολιθικού εδάφους συσχετίζεται κατά κύριο λόγο με την πρόοδο των αντιδράσεων εξουδετέρωσης μεταξύ του όξινου εναιώρημα GT και του ασβεστίτη του εδάφους. Τα αποτελέσματα ανάλυσης των στερεών που απέμειναν στις στήλες μετά τη διοχέτευση αιωρήματος νανοσιδήρου επιβεβαιώνουν τη διαλυτοποίηση των ανθρακικών ενώσεων στα κατώτερα τμήματα των στηλών, την σημαντική αύξηση του ολικού σιδήρου σε όλα τα τμήματα και την καταβύθιση του σιδήρου με την μορφή άμορφων υδροξειδίων αλλά και πιθανώς και άλλων οξειδίων. Μπορεί να υπολογιστεί κατά προσέγγιση ότι ένα έδαφος με ιδιότητες παρόμοιες με αυτές που εξετάστηκαν κατά τη διάρκεια των εργαστηριακών δοκιμών συγκρατεί περίπου 26 kg nZVI ανά m³.

Η μεταφορά και κινητικότητα των νανοσωματιδίων στο περιβάλλον είναι ένα ζήτημα που προκαλεί ανησυχία επειδή θεωρούνται δυνητικά επιβλαβείς για τους ζωντανούς οργανισμούς. Είναι συνεπώς σημαντικό να αποφευχθεί η ανεξέλεγκτη κυκλοφορία τους υδάτινα συστήματα και να υπάρχει ένας περιορισμός της κινητικότητας τους. Η παρούσα μελέτη δείχνει ότι τα σωματίδια GT-nZVI έχουν πολύ περιορισμένη κινητικότητα όταν εγχύονται σε ασβεστολιθικά εδάφη. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, όταν το αιώρημα έρχεται σε επαφή με το υλικό του εδάφους, τα σωματίδια nZVI απομακρύνθηκαν από την υδατική φάση και παρέμειναν με τα στερεά σωματίδια του πορώδους μέσου μέσα στις στήλες. Σημειώνεται ότι δεν υπήρχε καμία ένδειξη επανακινητοποίησης των νανοσωματιδίων σε όλη τη διάρκεια της πειραματικής εργασίας.

8.

Δοκιμές αναγωγής εξασθενούς χρωμίου σε στήλες μετά από φόρτιση της εδαφικής κλίνης με GT-nZVI

Για να εκτιμηθεί η αναγωγική ικανότητα του αιωρήματος GT-nZVI για την απομάκρυνση Cr(VI) σε εδάφη με ασβεστολιθική μήτρα, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε στήλες. Διερευνήθηκαν δύο κύριες παράμετροι: (α) η ποσότητα φόρτισης του εδαφικού υλικού σε nZVI και (β) η ταχύτητα ροής της υδατικής φάσης.

8.1 Πειραματική διαδικασία

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε στήλες πολυαιθυλενίου με εσωτερική διάμετρο 2,63 cm και μήκος περίπου 10 cm. Οι στήλες πληρώθηκαν με περίπου 63-66 g του μίγματος εδάφους-άμμου και κατέλαβε όγκο 46 mL. Το μίγμα τοποθετήθηκε σε στρώσεις και απαλά δονήθηκε σε διάφορα στάδια για να εξασφαλιστεί η ομοιόμορφη κατανομή στη στήλη. Η τελική φαινόμενη πυκνότητα, η οποία προκύπτει σύμφωνα με την εκάστοτε πάκτωση που εφαρμόστηκε, κυμαίνονταν από 1,32 μέχρι 1,43 g/cm³.

Πίνακας 8.1. Ιδιότητες και συνθήκες λειτουργίας των στηλών

Ιδιότητα	Στήλες			
	V	VI	VII	Ελέγχου
Εδαφικό υλικό, ξηρή μάζα, M (g)	63,7	65,8	60,9	60,3
Διάμετρος στήλης, D (cm)	2,63	2,63	2,63	2,63
Ύψος κλίνης, L (cm)	8,50	8,50	8,50	8,50
Όγκος κλίνης, BV(cm ³)	46,2	46,2	46,2	46,2
Πυκνότητα, $\rho_p^{(α)}$ (g/cm ³)	2,30	2,30	2,30	2,30
Φαινόμενη πυκνότητα, $\rho_b^{(β)}$ (g/cm ³)	1,38	1,43	1,32	1,32
Πορώδες, $\theta^{(γ)}$	0,40	0,38	0,43	0,43
Μέγεθος όγκου πόρου, V_{pV} (cm ³)	18,4	17,5	19,7	19,9
Φόρτιση με GT-nZVI (mL)	210	420	210	--
Παροχή διαλύματος Cr(VI), Q (mL/min)	1,2	1,2	4,8	1,2
Χρόνος παραμονής του διαλύματος Cr(VI), $\tau^{(δ)}$ (min)	15,4	14,6	4,14	16,6

(α) Υπολογίσθηκε με βάση το ειδικό βάρος της άμμου 2.50 g/cm³ και του εδάφους 2.16 g/cm³

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

(γ) Πορώδες: $\theta=1-\rho_b/\rho_p$

(δ) Χρόνος παραμονής, $\tau=(BV\cdot\theta)/Q$

Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε τα ακόλουθα στάδια (Σ1-Σ4):

- Σ1. Οι στήλες αρχικά κορέσθηκαν με διάλυμα υποβάθρου ώστε να επιτευχθεί σταθερός ρυθμός ροής και να αποφευχθούν προνομιακές ροές. Το διάλυμα υποβάθρου αποτελείται από χλωριούχο ασβέστιο, CaCl₂, με συγκέντρωση 6,6 mM. Η συνολική ποσότητα του διαλύματος υποβάθρου που εισήχθησε στις στήλες κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου ήταν περίπου 140 mL (~8PVs).
- Σ2. Οι στήλες V και VII φορτίστηκαν με 210 mL (~ 11 PV) αιωρήματος GT-nZVI και η στήλη VI με 420 mL (~22 PV). Ο χρόνος φόρτισης ήταν περίπου 3 ώρες για τις στήλες V και VII και 6 ώρες για τη στήλη VI.
- Σ3. Προσθήκη διαλύματος υποβάθρου, 70 mL στις στήλες V και VII και 140 mL στη στήλη VI, για την έκπλυση του πορώδους μέσου από ενδεχόμενα υπολειμματικά είδη του αιωρήματος GT-nZVI.
- Σ4. Τέλος, εισαγωγή στις στήλες ενός συνθετικού διαλύματος εξασθενούς χρωμίου, Cr(VI), το οποίο προσομοιάζει τα ρυπασμένα υπόγεια ύδατα. Το διάλυμα αποτελείται από 5 mg/L Cr(VI) και 6,6 mM CaCl₂. Το συνολικό ποσό που εισήχθη αντιστοιχεί σε περίπου 10,4 L, 15,4 L, 9,35 L και 2,12 L για τις στήλες V, VI, VII και ελέγχου αντίστοιχα.

Τα διαλύματα στα στάδια 1, 2, 3 εισήχθησαν με ένα σταθερό ρυθμό ροής 1,2 mL/min. Διαφορετική παροχή εφαρμόστηκε μόνο στο Στάδιο 4 για τη Στήλη VII. Σημειώνεται επίσης ότι τα στάδια 2 και 3 παραλήφθηκαν στη στήλη ελέγχου. Σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμόστηκε ανοδική ροή.

Σημειώνεται ότι οι δοκιμές στις στήλες V και VI διεξήχθησαν με διακοπή της τροφοδοσίας του διαλύματος Cr(VI) κατά τη διάρκεια της νύχτας και το διάστημα των Σαββατοκύριακων. Η συνολική διάρκεια που αντιστοιχεί στην παροχή του διαλύματος Cr(VI) (βήμα 4), χωρίς να

λαμβάνονται υπόψη οι διακοπές, ήταν ισοδύναμο με έξι ημέρες στη στήλη V και εννέα ημέρες στη στήλη VI. Οι δοκιμές στη στήλη VII και στη στήλη ελέγχου πραγματοποιήθηκαν χωρίς διακοπή της ροής.

Τα δείγματα στη εκροή της στήλης αναλύθηκαν για pH, ORP, αγωγιμότητα, διαλελυμένο οξυγόνο (DO) και μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις ολικού σιδήρου, $Fe_{ολ}$, ολικού χρωμίου, Cr_{tot} , και εξασθενούς χρωμίου, Cr(VI). Οι ολικές συγκεντρώσεις Fe και Cr προσδιορίστηκαν με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης, AAS - FE. Η ανάλυση του εξασθενούς χρωμίου διεξήχθη χρησιμοποιώντας τη φασματοφωτομετρική μέθοδο με το diphenylcarbazide (μέθοδος USEPA 7196a). Το διαλυμένο οξυγόνο και η αγωγιμότητα μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας τις αντίστοιχες διατάξεις μέτρησης και ηλεκτρόδια (WTW, Oxi 330i και LF 95 αντίστοιχα).

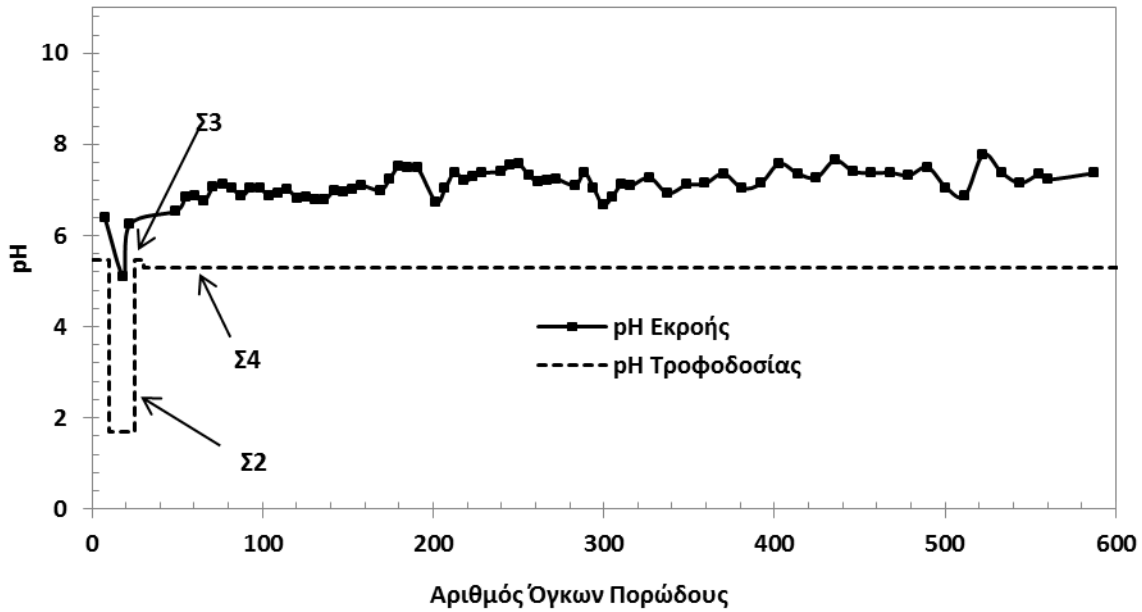
Μετά την ολοκλήρωση της εισαγωγής του Cr(VI) στις στήλες, το εδαφικό υλικό των στηλών χωρίστηκε σε 5 κάθετες τομές, στις οποίες διενεργήθηκε φασματοσκοπία XRF και δοκιμές έκπλυσης σύμφωνα με την τυποποιημένη διαδικασία EN12457.02 σε αντιπροσωπευτικά δείγματα των πέντε τμημάτων της στήλης ώστε να αξιολογηθεί η διαλυτότητα των καταβυθισμένων ενώσεων χρωμίου. Οι δοκιμές έκπλυσης διεξήχθησαν με προσθήκη 3 γραμμαρίων δείγματος σε 30 mL απιονισμένου νερού και παρέμειναν υπό ανάδευση για 24 ώρες. Μετά την περίοδο αυτή, τα διηθήματα αναλύθηκαν για ολικό χρώμιο και σίδηρο με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης και οι χαμηλές συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου μετρήθηκαν με φασματοφωτόμετρο επαγωγικής σύζευξης πλάσματος, ICP-MS (Thermo Scientific, X Series II).

8.2 Επίδραση στην αναγωγή του Cr(VI) της ποσότητας φόρτισης του εδαφικού υλικού σε nZVI

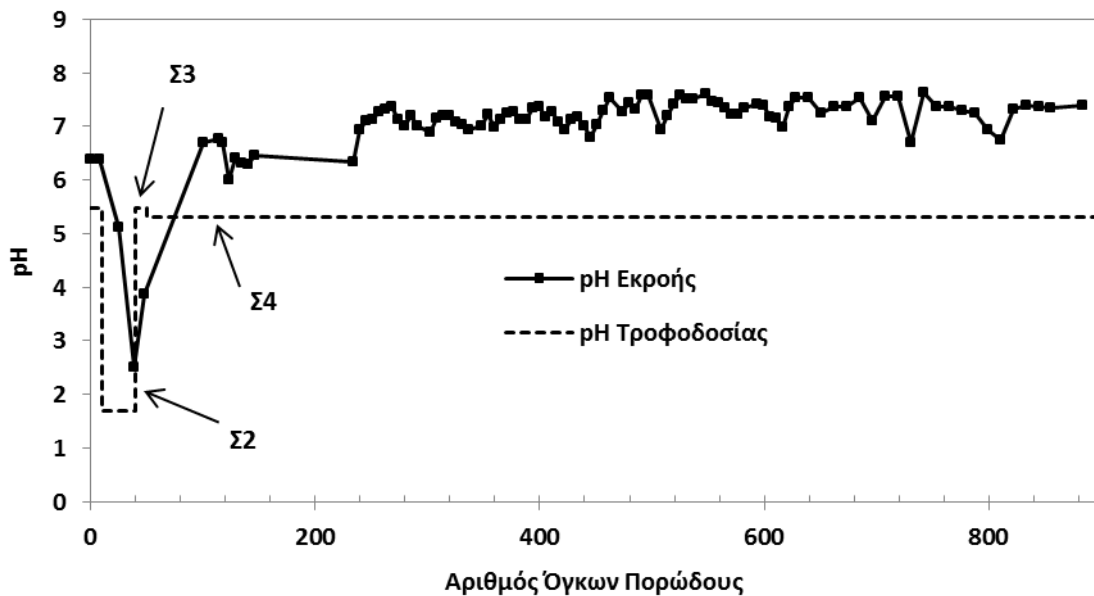
Η κύρια παράμετρος η οποία διερευνήθηκε σε αυτή τη σειρά δοκιμών στήλης ήταν η ποσότητα φόρτισης του εδαφικού υλικού με αιώρημα GT-nZVI. Σύμφωνα με τη μελέτη διέλευσης του αιωρήματος GT-nZVI (Κεφάλαιο 7) αυτό το στερεό πορώδες μέσο μπορεί να διατηρήσει μία μέγιστη ποσότητα nZVI, που αντιστοιχεί στην εισαγωγή 7,6 mL αιωρήματος GT-nZVI ανά γραμμάριο στερεού. Για να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα του αιωρήματος GT-nZVI υπό συνθήκες σχετικά χαμηλές και υψηλές φόρτισης, δύο δοκιμές στήλης διεξήχθησαν εισάγοντας 210 mL στη στήλη V (3,3 mL/g) και 420 mL στη στήλη VI (6,4 mL/g).

Τα αποτελέσματα των δοκιμών στις στήλες V, VI, VII και στήλη ελέγχου παρουσιάζονται στα Σχήματα 8.1 έως 8.11. Στα Σχήματα 8.1 και 8.2 παρουσιάζεται η εξέλιξη του pH στα δείγματα της εκροής των Στηλών V και VI αντίστοιχα. Το pH του διαλύματος υποβάθρου ($CaCl_2$, 6,6 mM) είναι ελαφρώς όξινο, έχει τιμή $pH = 5,47$. Το pH αυξάνει στην τιμή 6,4 όταν το διάλυμα υποβάθρου διέρχεται μέσω του μίγματος εδάφους-άμμου, λόγω της παρουσίας της ασβεστολιθικής μήτρας του εδάφους ($CaCO_3$). Η διέλευση του όξινου αιωρήματος GT-nZVI ($pH = 1,7$) εξουδετερώνει το περιεχόμενο ανθρακικό ασβέστιο του εδάφους και το pH της εκροής ρυθμίζεται σε τιμές μεταξύ 5,8 και 5,2.

Στη Στήλη V, η οποία τροφοδοτήθηκε με 11 PVs αιωρήματος GT-nZVI, η τιμή του pH στα δείγματα της εκροής δεν μειώνεται κάτω από την τιμή 5,2. Στη Στήλη VI η τιμή του pH μειώθηκε σε ~ 2,6 μετά την εισαγωγή του 24^{ου} PV του αιωρήματος. Αυτό υποδεικνύει ότι η διαθέσιμη ικανότητα εξουδετέρωσης του εδάφους έχει εξαντληθεί. Μετά την προσθήκη του διαλύματος Cr(VI) οι τιμές pH στα δείγματα της εκροής κυμαίνονται μεταξύ 7-7,5 και στις δύο στήλες.



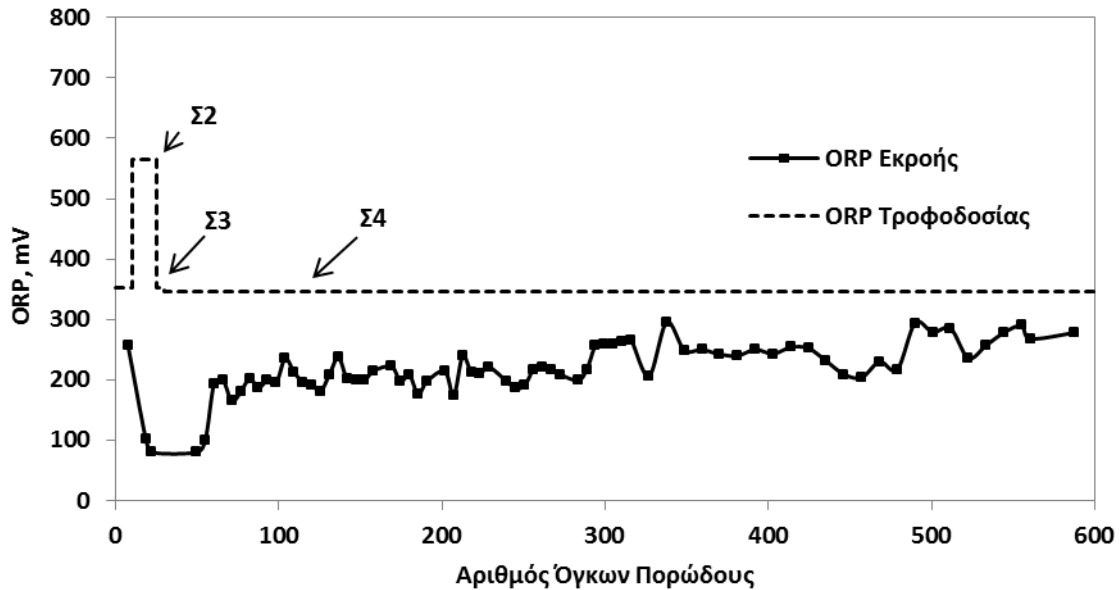
Σχήμα 8.1. Εξέλιξη του pH στη Στήλη V



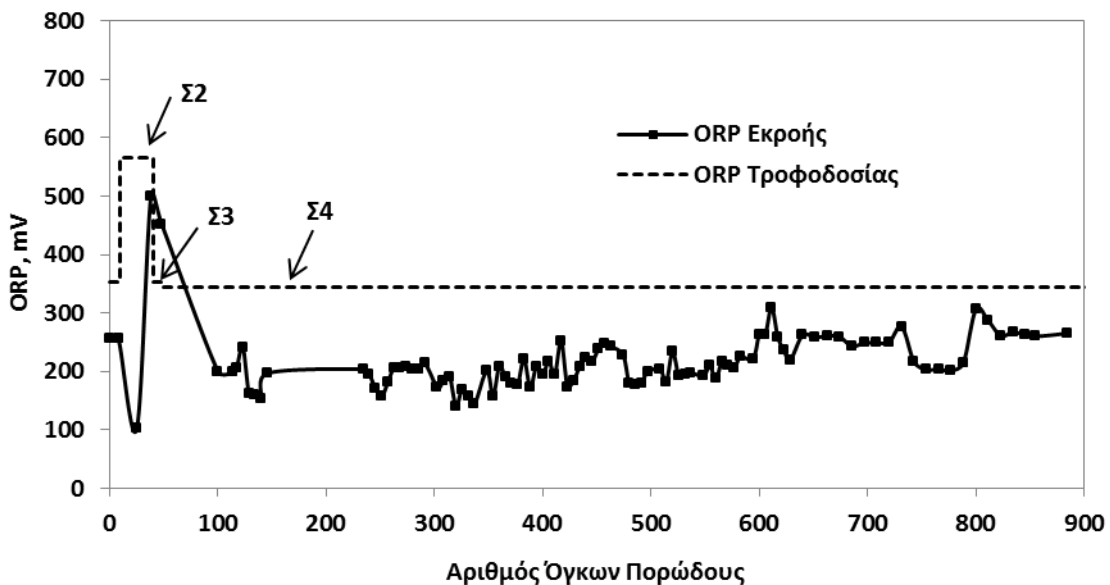
Σχήμα 8.2. Εξέλιξη του pH στη Στήλη VI

Η εξέλιξη του δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP) στα δείγματα των δύο στηλών παρουσιάζονται στα Σχήματα 8.3 και 8.4, σε σύγκριση με το ORP του διαλύματος στη τροφοδοσία. Όπως φαίνεται στα σχήματα αυτά, το ORP του διαλύματος υποβάθρου (Στάδιο 1, Στάδιο 3), καθώς και του διαλύματος με το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) (Στάδιο 4), είναι κοντά στα 350 mV. Το αιώρημα GT-nZVI έχει υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής 550 mV, το οποίο οφείλεται στην παρουσία του υπολειμματικού τρισθενούς σιδήρου, Fe(III), στην υδατική φάση. Στην εκροή της στήλης V (Σχήμα 8.3), το οξειδοαναγωγικό δυναμικό μειώθηκε από την αρχική τιμή των 256 mV στα 80 mV μετά την προσθήκη του GT-nZVI, παρέμεινε σε αυτές τις τιμές μέχρι την εισαγωγή των 70PVs του διαλύματος υποβάθρου και εξασθενούς χρωμίου, και αυξήθηκε και πάλι σε τιμές από 200 έως 290 mV μέχρι το τέλος του πειράματος. Στη Στήλη VI (Σχήμα 8.4), τα δείγματα της εκροής εμφανίζουν υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής, 499 mV, ακριβώς μετά την εισαγωγή του 24ου

PVs του αιωρήματος GT-nZVI, το οποίο οφείλεται στο γεγονός ότι μέρος του υδατικού Fe(III) δεν συγκρατείται στο εσωτερικό της στήλης, αλλά ανακτάται στα δείγματα της εκροής.



Σχήμα 8.3. Εξέλιξη του ORP στη Στήλη V



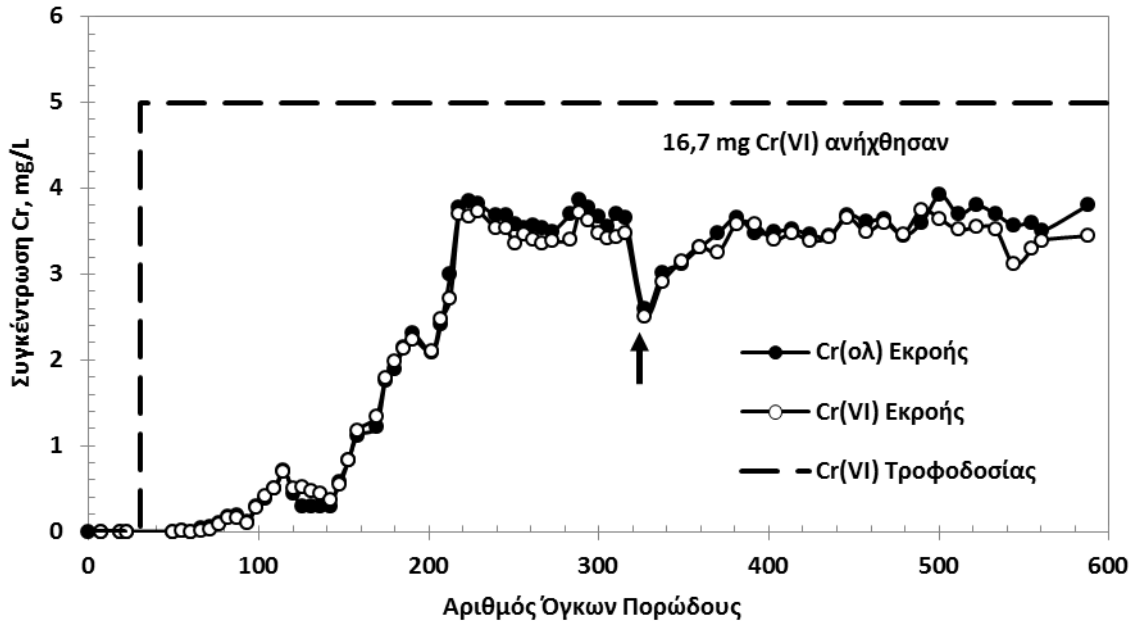
Σχήμα 8.4. Εξέλιξη του ORP στη Στήλη VI

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το αιώρημα GT-nZVI περιέχει περίπου 2,7 g/L Fe υπό μορφή υδατικού τρισθενούς σιδήρου Fe(III) και 1,0 g/L υπό μορφή στερεών νανοσωματιδίων (nZVI). Σε αυτή την σειρά δοκιμών στην εκροή της στήλης ανιχνεύθηκε μόνο υδατικός Fe(III), υποδεικνύοντας ότι όλη η ποσότητα των νανοσωματιδίων ZVI συγκρατείται στο πορώδες μέσο και των δύο στηλών. Ωστόσο, με βάση τους υπολογισμούς ισοζυγίων μάζας μόνο ένα μικρό ποσοστό του υδατικού Fe(III) ανακτήθηκε στα δείγματα της εκροής, ενώ το μεγαλύτερο μέρος συγκρατείται στις στήλες, όπως έχει αναφερθεί στα προηγούμενα κεφάλαια, λόγω της καταβύθισης του ως $Fe(OH)_3$.

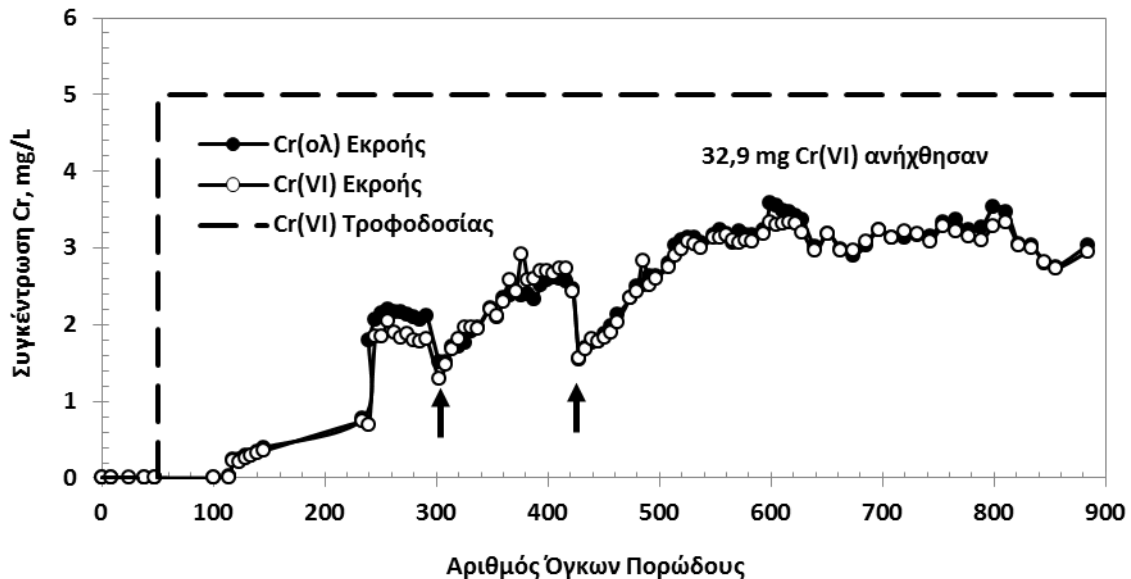
Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των υπολογισμών ισοζυγίων μάζας του σιδήρου, η Στήλη V, η οποία φορτίστηκε με 11 PVs αιωρήματος GT-nZVI, διατήρησε στο πορώδες μέσο 211 mg σιδήρου

ως nZVI και 455 mg σιδήρου ως $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ενώ 114 mg εκλούσθηκαν με το διάλυμα υποβάθρου. Η Στήλη VI, η οποία φορτίστηκε με 24 PVs αιωρήματος συγκράτησε 421 mg σιδήρου ως nZVI και 609 mg σιδήρου ως $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ενώ 529 mg εκλούσθηκαν με το διάλυμα υποβάθρου.

Στα Σχήματα 8.5 και 8.6 παρουσιάζονται οι καμπύλες διέλευσης του εξασθενούς χρωμίου, Cr(VI), και του ολικού χρωμίου, Cr(ολ), ως συνάρτηση της ποσότητας του διαλύματος Cr(VI) που εισήχθη στις δύο στήλες (εκφραζόμενη ως αριθμός όγκων πορώδους).



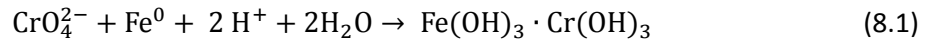
Σχήμα 8.5. Καμπύλη διέλευσης του εξασθενούς και ολικού χρωμίου στη Στήλη V (φόρτιση: 210 mL αιωρήματος GT-nZVI).



Σχήμα 8.6. Καμπύλη διέλευσης του εξασθενούς και ολικού χρωμίου στη Στήλη VI (φόρτιση: 420 mL αιωρήματος GT-nZVI).

Η ολική συγκέντρωση χρωμίου είναι περίπου ίση με τη συγκέντρωση του εξασθενούς, υποδεικνύοντας ότι η αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο ακολουθείται από

καταβύθιση. Η αναγωγική καταβύθιση του Cr(VI) υπό τη δράση του στοιχειακού σιδήρου Fe⁰ περιγράφεται με την ακόλουθη τυπική αντίδραση:



Στην αντίδραση 8.1 θεωρείται ότι ο στοιχειακός σίδηρος οξειδώνεται στην τρισθενή του οξειδωτική βαθμίδα, Fe (III), και συγκαταβυθίζεται με το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), υπό τη μορφή ενός μικτού υδροξειδίου σιδήρου χρωμίου, Fe(OH)₃·Cr(OH)₃ (Papassiopri et al., 2014). Ωστόσο η μερική οξείδωση του μεταλλικού σιδήρου στη δισθενή του οξειδωτική βαθμίδα, Fe(II) είναι επίσης πολύ πιθανή, ιδιαίτερα κάτω από αναερόβιες συνθήκες (Gheju, 2011). Σε αυτή την περίπτωση άλλες ενώσεις Fe(II)-Fe(III)-Cr(III) μπορεί να καταβυθιστούν, όπως χρωμίτης (FeO·Cr₂O₃) ή μαγνητίτης που περιέχει Cr (FeO·Fe_(2-x)Cr_xO₃) (Gheju, 2011).

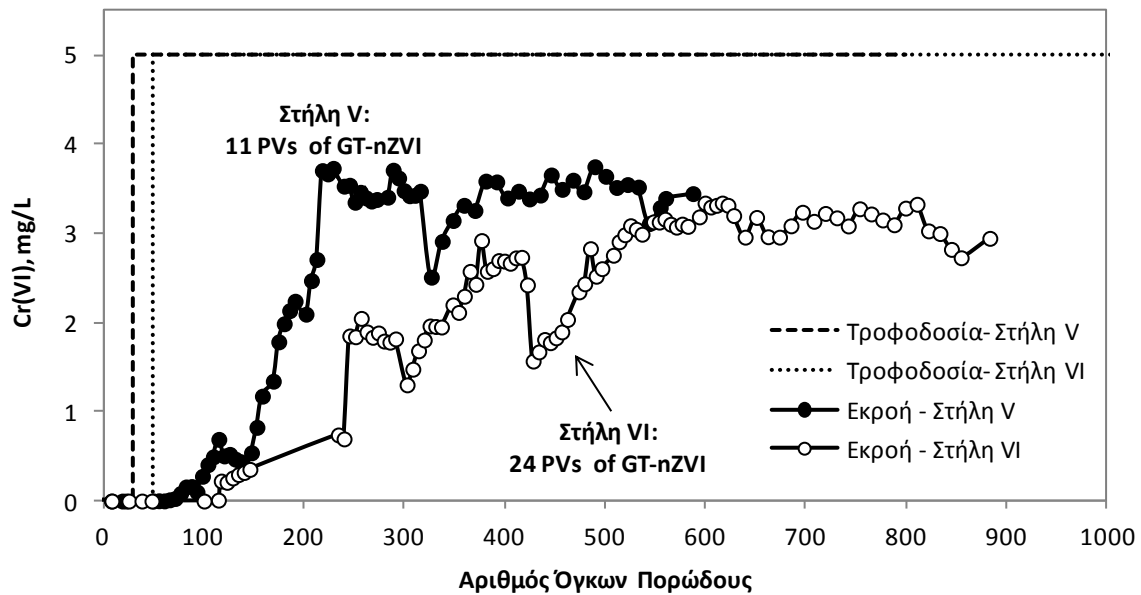
Σύμφωνα με τους υπολογισμούς ισοζυγίων μάζας για το χρώμιο, το συνολικό ποσό του εξασθενούς χρωμίου που ανήχθηκε είναι ίσο με 16,7 mg στη Στήλη V και 32,9 mg στη Στήλη VI. Σε σύγκριση με το διαθέσιμο nZVI, δηλαδή 211 mg και 421 mg αντίστοιχα, είναι προφανές ότι λιγότερο από το 10% του nZVI χρησιμοποιείται για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Θα πρέπει να αναφερθεί, ότι ο μεταλλικός σίδηρος μπορεί να καταναλωθεί από πολλές άλλες παράλληλες αντιδράσεις, όπως η οξείδωση με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο ή διάβρωση από το όξινο pH των διαλυμάτων (Gheju, 2011). Ωστόσο, η συγκέντρωση του διαλελυμένου οξυγόνου στα δείγματα δεν ήταν σημαντικά διαφορετική από ότι στα διαλύματα της τροφοδοσίας, υποδηλώνοντας ότι η ανταγωνιστική κατανάλωση των νανοσωματιδίων από το διαλελυμένο O₂ δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική. Επίσης, λόγω της ασβεστολιθικής μήτρας του εδάφους, το pH των διαλυμάτων ρυθμίζεται σε ουδέτερες ή ελαφρώς αλκαλικές τιμές pH, μειώνοντας έτσι τους κινδύνους για την όξινη διάβρωση του στοιχειακού σιδήρου Fe.

Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στις δύο στήλες παρουσιάζεται συγκριτική στο Σχήμα 8.4. Παρατηρούνται τρία στάδια και στις δύο καμπύλες διέλευσης. Το πρώτο στάδιο αντιπροσωπεύει την πλήρη αναγωγή και την πλήρη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από το διάλυμα και αντιστοιχεί στην επεξεργασία 50 PVs (900mL) για τη Στήλη V και 114 PVs (2052mL) για τη Στήλη VI. Το δεύτερο στάδιο αντιπροσωπεύει μία μείωση στην απόδοση των σωματιδίων nZVI στο πορώδες μέσο των στηλών, η οποία είναι παρατηρείται πιο απότομη για τη Στήλη V σε σύγκριση με τη Στήλη VI. Στη Στήλη V, η συγκέντρωση Cr(VI) στα δείγματα της εκροής αυξάνεται από 0 έως περίπου 3,5 mg/L μετά από την επεξεργασία περίπου 200 PVs διαλύματος Cr(VI). Στη Στήλη VI, η αύξηση αυτή είναι πιο σταδιακή διαρκεί για περίπου 600 PVs. Το τρίτο στάδιο αντιστοιχεί σε μια σταθερή κατάσταση όπου η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην εκροή έχει φθάσει σε ένα πλατώ και είναι περίπου ίση με 3,5 mg/L, και στις δύο στήλες. Αυτή η τιμή συγκέντρωσης είναι κατά 1,5 mg/L χαμηλότερη σε σύγκριση με τη συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα τροφοδοσίας, 5 mg/L.

Η εμφάνιση ενός πλατώ υποδηλώνει ότι υπάρχει ένας κινητικός περιορισμός για την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) κατά την διάρκεια της ροής του αρχικού διαλύματος διαμέσου της στήλης. Θεωρώντας ότι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου διαμέσου της φορτισμένης εδαφικής κλίνης με νανοσωματίδια σιδήρου περιγράφεται από μια ψευδο-πρώτης τάξεως κινητική, η συγκέντρωση του Cr(VI) στην εκροή, C_{εκρ}, σχετίζεται με τη συγκέντρωση στη τροφοδοσία, C_{τροφ}, σύμφωνα με την εξίσωση 8.2:

$$\ln\left(\frac{C_{\text{εκρ}}}{C_{\text{τροφ}}}\right) = -k \cdot \tau = -k \cdot \frac{\theta \cdot L}{u} \quad (8.2)$$

όπου k είναι η σταθερά ρυθμού απομάκρυνσης της ψευδο-πρώτης τάξεως κινητικής, τ είναι ο χρόνος παραμονής του διαλύματος σε επαφή με το πορώδες μέσο στη στήλη, u είναι η μέση ταχύτητα του διαλύματος, θ το πορώδες και L το μήκος της κλίνης του πορώδους μέσου.



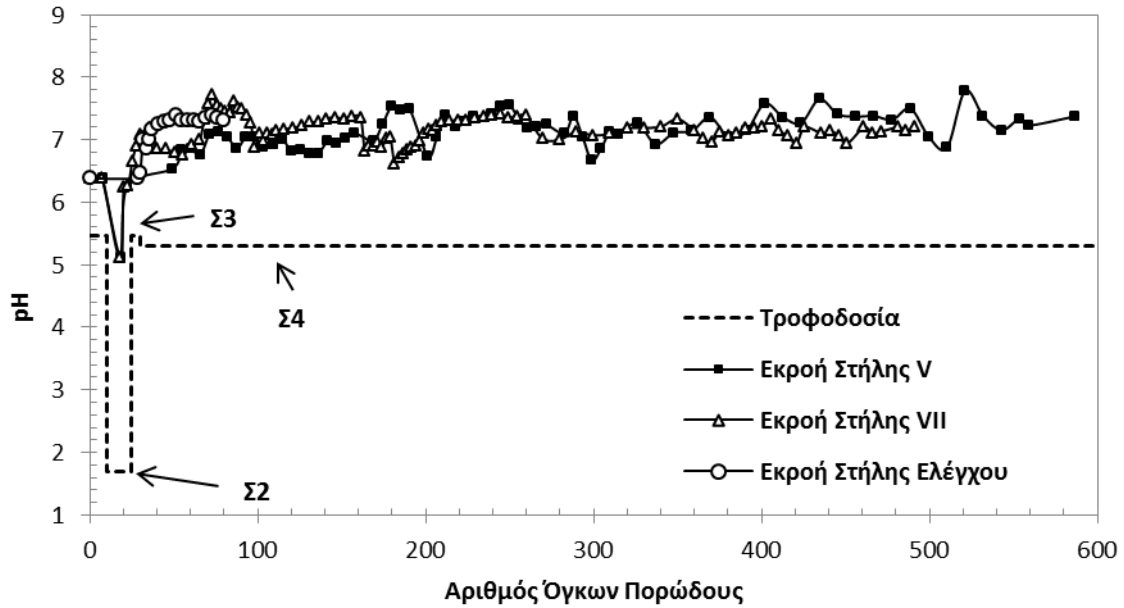
Σχήμα 8.7. Σύγκριση των καμπυλών διέλευσης εξασθενούς χρωμίου στις στήλες V και VI.

Στην περίπτωση που εξετάστηκε, $u = 0,221$ cm/min, $L = 8,5$ cm και $\theta \sim 0,40$. Χρησιμοποιώντας αυτές τις παραμέτρους, η τιμή του χρόνου παραμονής, τ , ισούται με 15 λεπτά και η σταθερά k υπολογίζεται ότι είναι ίση με $k = 0,0232$ min⁻¹. Στα Σχήματα 8.5 και 8.6 επισημαίνονται με βέλη τα μακράς διάρκειας διαστήματα διακοπής της λειτουργίας της παροχής διαλύματος τροφοδοσίας, δηλαδή περισσότερο από 24 ώρες. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Cr(VI) στα δείγματα εκροής μετά από κάθε διακοπή ήταν σημαντικά χαμηλότερη και αυτό οφείλεται στην αύξηση του χρόνου επαφής μεταξύ του πορώδους μέσου και του διαλύματος τροφοδοσίας. Αυτή η συμπεριφορά συμφωνεί με τον περιορισμό της κινητικής φύσεως. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα παρατηρείται μία μείωση της δραστηριότητας της φορτισμένης κλίνης ωστόσο διατηρείται μια πιο αργή αναγωγική ικανότητα. Στην περίπτωση αυτή η αποτελεσματικότητα της αναγωγής του Cr(VI) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το διαθέσιμο χρόνο επαφής, ο οποίος είναι συνάρτηση του μήκους της φορτισμένης ζώνης με nZVI και του ρυθμού ροής των ρυπασμένων υδάτων μέσω αυτής της ζώνης.

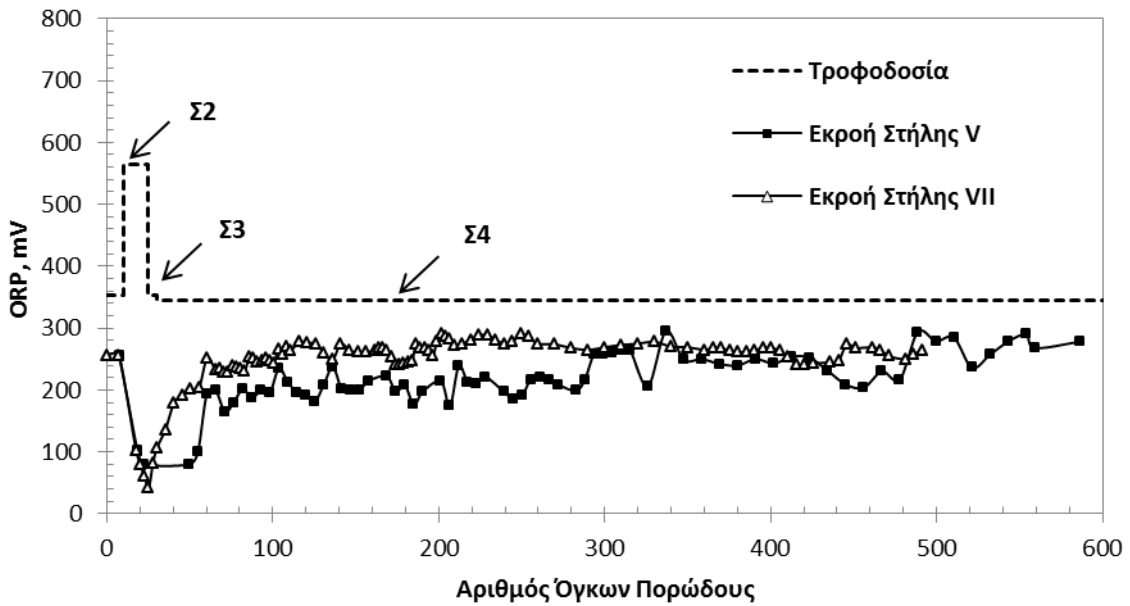
8.3 Επίδραση στην αναγωγή του Cr(VI) της ταχύτητας ροής της υδατικής φάσης

Για να προσδιορισθεί η επίδραση της ταχύτητας ροής του διαλύματος Cr(VI) στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) μέσω της εδαφικής κλίνης που περιέχει το nZVI, πραγματοποιήθηκε νέα δοκιμή στήλης (Στήλη VII) στην οποία η διοχέτευση του ρυπασμένου υδατικού διαλύματος πραγματοποιούνταν με μεγαλύτερη ταχύτητα ροής, συγκεκριμένα με 4,8 mL/min αντί των 1,2 mL/min. Στη συγκεκριμένη δοκιμή έγινε προσπάθεια να μη διακόπτεται καθόλου η ροή για να αποφευχθούν οι αυξομειώσεις που είχαν παρατηρηθεί στις καμπύλες διέλευσης του Cr(VI) στις προηγούμενες δοκιμές. Πραγματοποιήθηκε επίσης μια συμπληρωματική δοκιμή για να ελεγχθεί εάν το έδαφος χωρίς nZVI μπορεί να ανάγει το εξασθενές χρώμιο (Στήλη Ελέγχου). Οι ιδιότητες των στηλών και οι συνθήκες λειτουργίας στις συγκεκριμένες δοκιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.1.

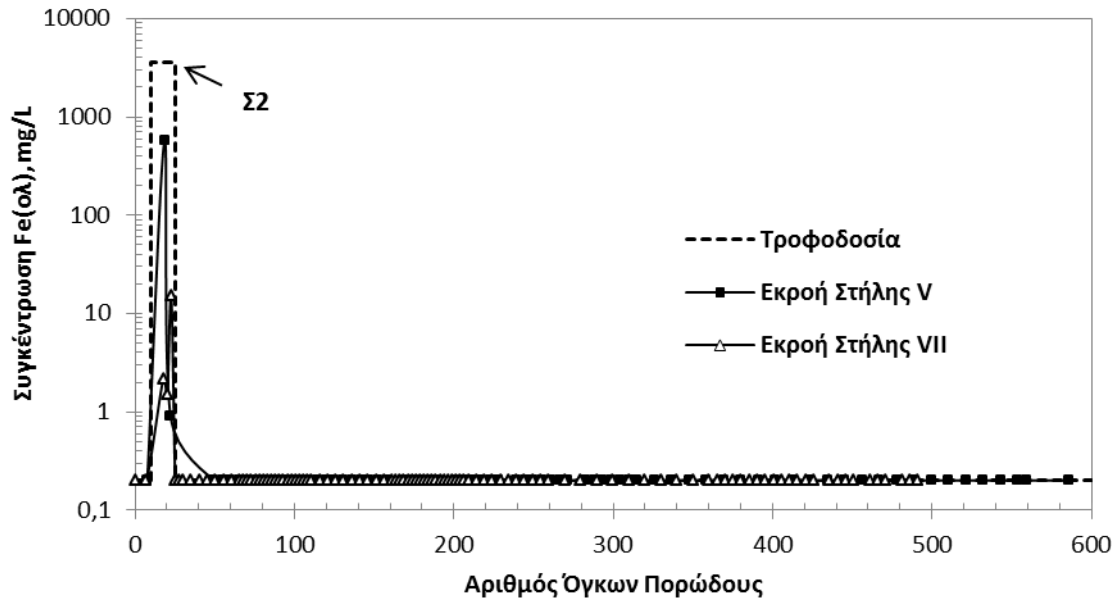
Τα αποτελέσματα των δοκιμών στις στήλες V, VII και ελέγχου παρουσιάζονται στα Σχήματα 8.8-8.11.



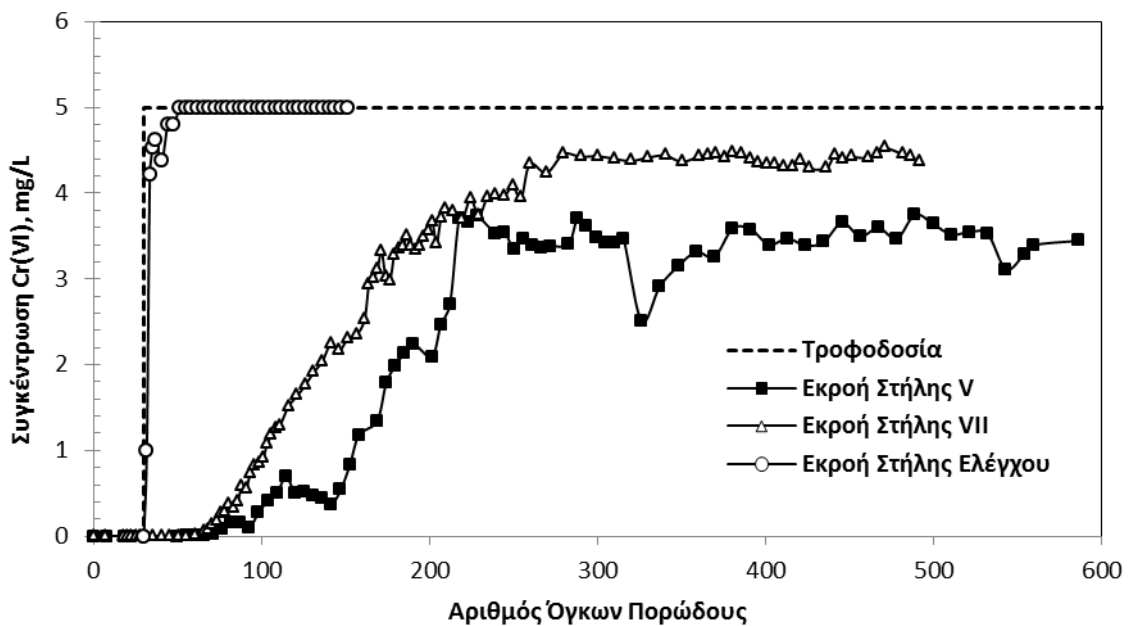
Σχήμα 8.8. Μεταβολή του pH στα δείγματα της εκροής των στηλών V και VII και στήλης ελέγχου σε συνάρτηση με τον αριθμό όγκων πορώδους.



Σχήμα 8.9. Μεταβολή του ORP στα δείγματα της εκροής των στηλών V και VII σε συνάρτηση με τον αριθμό όγκων πορώδους.



Σχήμα 8.10. Μεταβολή της συγκέντρωσης του ολικού σιδήρου στα δείγματα της εκροής των στηλών V και VII σε συνάρτηση με τον αριθμό όγκων πορώδους.



Σχήμα 8.11. Μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στα δείγματα της εκροής των στηλών V και VII και της στήλης ελέγχου σε συνάρτηση με τον αριθμό όγκων πορώδους.

Στο Σχήμα 8.8, η διακεκομμένη καμπύλη περιγράφει το pH του διαλύματος στην εισροή των στηλών. Οι τιμές του pH των δειγμάτων στην εκροή των στηλών είναι συστηματικά υψηλότερες σε σύγκριση με εκείνες στην εισροή. Κατά τη διάρκεια της εισαγωγής του οξίνου αιωρήματος GT-nZVI στις στήλες V και VII, το pH των δειγμάτων στην εκροή γίνεται ελαφρώς όξινο, αλλά δεν πέφτει κάτω από την τιμή 5,2. Κατά την προσθήκη του διαλύματος Cr(VI) το pH των δειγμάτων στην εκροή ρυθμίζεται κοντά σε ουδέτερες τιμές (7,0-7,5) σε όλες τις στήλες.

Στα δείγματα των Στηλών V και VII ανιχνεύθηκε συγκέντρωση ολικού σιδήρου σε περιορισμένο αριθμό όγκων πορώδους κατά την εισαγωγή του αιωρήματος GT-nZVI στο στάδιο 2 (Σχήμα 8.10). Ο σίδηρος αυτός ήταν με την μορφή του διαλελυμένου σιδήρου και όχι του νανοσιδήρου. Όπως

ήδη έχει αναφερθεί εκτενώς, το προκύπτον αιώρημα GT-nZVI περιέχει περίπου 2,6g/L Fe υπό τη μορφή υδατικού Fe(III) και 1,0 g/L σε μορφή nZVI στερεών σωματιδίων. Οι υπολογισμοί ισοζυγίων μάζας στα πειράματα στήλης έδειξαν ότι μόνο ένα μικρό μέρος του υδατικού σιδήρου Fe(III) ανακτήθηκε στα δείγματα της εκροής, ενώ το μεγαλύτερο μέρος κατακρατήθηκε στις στήλες, λόγω της καταβύθισης του Fe(OH)₃. Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των ισοζυγίων μάζας του σιδήρου, από τα 280 mg σιδήρου ο οποίος τροφοδοτήθηκε στις Στήλες V και VII, περίπου 210 mg διατηρήθηκαν εντός του εδαφικού υλικού, ως nZVI και 460 mg ως Fe(OH)₃, ενώ 110 mg εκλούσθηκαν με το διάλυμα υποβάθρου, ως υδατικός σίδηρος.

Η συγκέντρωση του Cr(VI) στα δείγματα της εκροής αποτυπώνεται στο Σχήμα 8.11. Όπως φαίνεται στο σχήμα, το ως έχει εδαφικό υλικό στη στήλη ελέγχου δεν είναι σε θέση να μειώσει ή να προσροφήσει οποιαδήποτε αξιόλογη ποσότητα εξασθενούς χρωμίου. Η συγκέντρωση του Cr(VI) στα δείγματα της εκροής γίνεται σχεδόν ίση με την συγκέντρωση στην εισροή της στήλης μετά την παροχή περίπου 3,5 PVs διαλύματος. Αντίθετα, οι Στήλες V και VII, οι οποίες φορτίστηκαν με αιώρημα GT-nZVI, μπορούν να ανάγουν σημαντική ποσότητα Cr(VI) λόγω της αναγωγικής δράσης των νανοσωματιδίων, και την καταβύθιση του Cr(III) με τη μορφή μικτών υδροξειδίων σιδήρου χρωμίου.

Όπως έχει ήδη επισημανθεί, η παροχή του διαλύματος Cr(VI) στη Στήλη V δεν ήταν συνεχής, υπήρχαν διακοπές λειτουργίας της στήλης κατά τη διάρκεια της νύχτας και τα σαββατοκύριακα και για αυτό το λόγο το σχήμα της καμπύλης διέλευσης δεν είναι ομαλό. Αντίθετα, η εκτέλεση των πειραμάτων στη στήλη VII διεξήχθη χωρίς να διακόπτεται η εισροή του διαλύματος Cr(VI) και για το λόγο αυτό η καμπύλη διέλευσης είναι πιο ομαλή.

Στις καμπύλες διέλευσης του Cr(VI) στις Στήλες V και VII διακρίνονται τρία στάδια. Το αρχικό στάδιο αντιστοιχεί στην πλήρη αναγωγή και απομάκρυνση του Cr(VI) από το υδατικό διάλυμα. Αυτό το στάδιο διήρκεσε περίπου 50 PVs διαλύματος Cr(VI) στη Στήλη V και 40 PVs στη Στήλη VII. Μια σταδιακή μείωση της αποτελεσματικότητας των στηλών οι οποίες έχουν φορτιστεί με GT-nZVI παρατηρείται μετά από το αρχικό στάδιο και τελικά, παρουσιάζεται ένα στάδιο με συνθήκες σταθερής λειτουργίας μετά την εισαγωγή ~ 200 και 240 PVs, διαλύματος Cr(VI) στις Στήλες V και VII αντίστοιχα. Αμφότερες οι στήλες φτάνουν σε ένα πλατώ το οποίο είναι ίσο με 3,5 mg/L Cr(VI) στην εκροή της Στήλης V και 4,5 mg/L στη Στήλη VII. Αυτή η τιμή είναι κατά 1,5 mg/L και 0,5 mg/L χαμηλότερη σε σύγκριση με την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα τροφοδοσίας, δηλαδή 5 mg/L. Η εμφάνιση αυτού του πλατώ υποδηλώνει ότι οι στήλες παρουσιάζουν μια ορισμένη αναγωγική ικανότητα, αλλά υπάρχει ένας κινητικός περιορισμός για τη αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) κατά την διάρκεια της ροής του διαλύματος διαμέσου της στήλης. Υποθέτοντας μια ψευδο-κινητική πρώτης τάξεως, η συγκέντρωση του Cr(VI) στην εκροή, C_{ef} , υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση 8.2

$$\ln\left(\frac{C_{εκρ}}{C_{τροφ}}\right) = -k \cdot \tau = -k \cdot \frac{\theta \cdot L}{u}$$

για την οποία η ταχύτητα Darcy u του διαλύματος τροφοδοσίας υπολογίζεται από την ογκομετρική παροχή Q και την εγκάρσια διατομή της στήλης σύμφωνα με την εξίσωση 8.3:

$$u = \frac{Q}{\pi(D/2)^2} \quad (8.3)$$

Στην περίπτωση της Στήλης V με $\theta = 0,40$, $L = 8,5$ cm, $C_{εκ} = 3,5$ mg/L και $Q = 1,2$ ml/min, η τιμή της σταθεράς k υπολογίστηκε προηγουμένως ότι είναι ίση με $0,0232$ min⁻¹. Για τη Στήλη VII με $\theta = 0,43$, $L = 8,5$ cm, $C_{εκ} = 4,5$ mg/L και $Q = 4,8$ ml/min, η τιμή της σταθεράς k είναι $0,0254$ min⁻¹.

Οι δύο τιμές της σταθεράς k είναι πολύ κοντά ενισχύοντας την υπόθεση της ψευδο-πρώτης τάξεως κινητικής. Με βάση αυτή την σειρά δοκιμών, η μέση τιμή της σταθεράς ρυθμού απομάκρυνσης υπολογίζεται σε $k = 0,0243 \pm 0,0011$ min⁻¹.

Υποθέτοντας ότι η πειραματικά προσδιορισθείσα σταθερά k αντιπροσωπεύει με ακρίβεια τη διαδικασία αναγωγής του Cr(VI) στο πεδίο, εφαρμόζοντας την εξίσωση 8.2, μπορεί να υπολογιστεί ότι για την μείωση Cr(VI), με αρχική συγκέντρωση 5 mg/L σε τελική συγκέντρωση μικρότερη από 5 mg/L ο απαιτούμενος χρόνος επαφής είναι 4,9 ώρες. Εάν η ταχύτητα Darcy των υπόγειων υδάτων είναι ίση ή μικρότερη από 0,1 cm/min και το πορώδες του υδροφορέα 0,4 και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής $\tau=4,9$ h η ζώνη που πρέπει να φορτιστεί με αιώρημα GT-nZVI υπολογίζεται ότι απαιτείται να έχει μήκος $L = 0,75$ m.

Πολυάριθμες δημοσιεύσεις έχουν ασχοληθεί με την κινητική της αναγωγής του Cr(VI) με στοιχειακό σίδηρο σε νανοκλίμακα ή σε μακροκλίμακα, αλλά οι περισσότερες από αυτές βασίζονται σε πειράματα διαλείποντος έργου (Gheju, 2011). Οι κινητικές μελέτες, οι οποίες βασίζονται σε δοκιμές στήλης είναι περιορισμένες και πραγματοποιήθηκαν όλες με κοκκώδη μεταλλικό σίδηρο. Οι Karlan και Gilmore πραγματοποίησαν δοκιμές χρησιμοποιώντας μίγματα άμμου και σωματίδια ZVI (μέγεθος $\sim 2,5$ mm), με προσθήκη ZVI από 20% έως 100%. Υποθέτοντας μια πρώτη τάξεως κινητική οι τιμές της σταθεράς k προσδιορίστηκαν μεταξύ $86 \cdot 10^{-3}$ και $331 \cdot 10^{-3}$ min⁻¹ (Karlan et al, 2004). Οι El-Shazly et al. διεξήγαγαν δοκιμές με τη χρήση πληρωμένης κλίνης με σφαιρίδια ZVI (διάμετρος 5-10 mm) και μελετήθηκε η επίδραση της ταχύτητας του διαλύματος και της θερμοκρασίας. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η πρώτη τάξεως κινητική σταθερά κυμάνθηκε μεταξύ $25 \cdot 10^{-3}$ και $65 \cdot 10^{-3}$ min⁻¹ (El-Shazly et al., 2005). Οι Li et al. χρησιμοποίησαν στήλες πληρωμένες με ένα μίγμα σφαιριδίων που αποτελούνταν από ζεόλιθο και ZVI. Η απομάκρυνση του Cr(VI) δύναται να περιγραφεί με μία πρώτη τάξεως κινητική όπου το k κυμάνθηκε μεταξύ $0,25 \cdot 10^{-3}$ και $1,58 \cdot 10^{-3}$ min⁻¹. Όταν τα σφαιρίδια υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με ένα κατιονικό επιφανειοδραστικό ο ρυθμός μείωσης του Cr(VI) ενισχύθηκε και η σταθερά k έφθασε την τιμή του $6,27 \cdot 10^{-3}$ min⁻¹ (Li et al, 2007). Η τιμή της πρώτης τάξεως κινητικής σταθεράς, $k = 23,8 \cdot 10^{-3}$ min⁻¹, που περιγράφει το ρυθμό απομάκρυνσης του Cr(VI) στη μελέτη μας, είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις προαναφερθείσες μελέτες. Σημειώνεται ότι η επίδοση αυτή επιτεύχθηκε με πολύ χαμηλή ποσότητα σιδήρου που κατακρατήθηκε στα σωματίδια του εδάφους, δηλαδή 0,3-0,6% ως nZVI και 0,7-0,9% ως Fe (OH)₃. Σε σύγκριση, ο περιεχόμενος ZVI των σταθερών κλινών σε άλλες μελέτες κυμαινόταν από 20% έως 100%.

8.4 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των στερεών των στηλών μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών

Μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών, το πορώδες υλικό της στήλης V χωρίστηκε σε πέντε κάθετες τομές, οι οποίες υποβλήθηκαν σε αναλύσεις φασματοσκοπίας XRF και σε δοκιμές έκπλυσης με την τυποποιημένη διαδικασία EN12457.02.

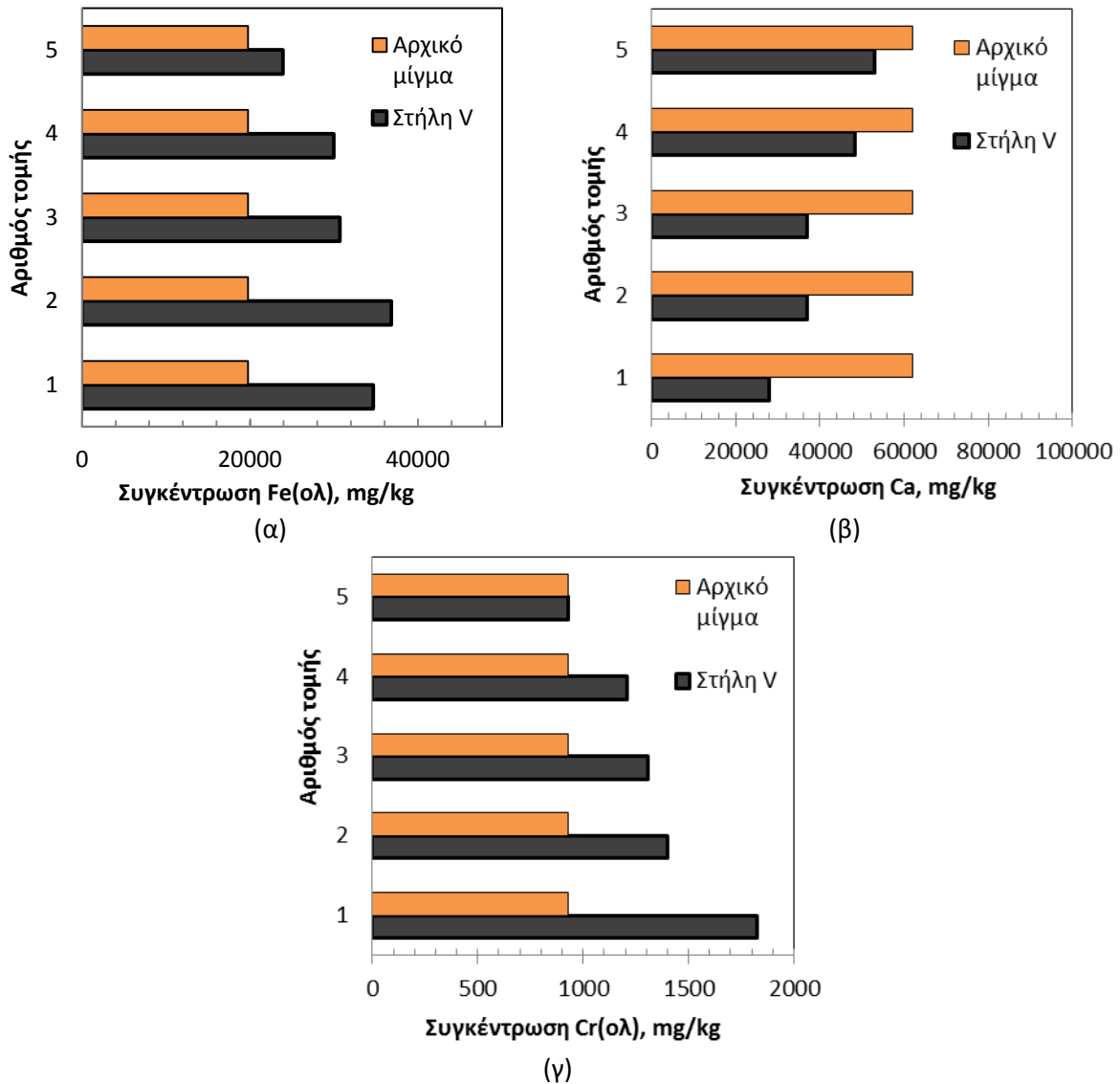
Οι συγκεντρώσεις του σιδήρου, του ασβεστίου και του χρωμίου στα διαδοχικά στρώματα της Στήλης V παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.12. Όμοια με τα αποτελέσματα των αντίστοιχων δοκιμών

των στηλών I και II, η συγκέντρωση του ολικού σιδήρου μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών είναι υψηλότερη σε όλα τα τμήματα της στήλης σε σύγκριση με τη συγκέντρωση του στο αρχικό εδαφικό υλικό. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του ολικού σιδήρου στο εδαφικό υλικό πριν τη φόρτιση με αιώρημα νανοσιδήρου είναι 19760 mg/kg και αυξήθηκε περίπου έως 36000 mg/kg στα δύο κατώτερα τμήματα, 30000 mg/kg στο μεσαίο και στο ανώτερο μεσαίο στρώμα και 24000 mg/kg στο ανώτερο στρώμα της στήλης. Η αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου συμβαίνει κατά τη διάρκεια της εισαγωγής του αιωρήματος GT-nZVI στη Στήλη (στάδιο λειτουργίας Σ2) και σχετίζεται με την καταβύθιση του υδατικού σιδήρου Fe (υδ) και την ταυτόχρονη προσκόλληση των σωματιδίων nZVI στο εδαφικό υλικό της στήλης.

Στο Σχήμα 8.12β απεικονίζεται η σταδιακή μείωση της περιεκτικότητας σε ασβέστιο στις πέντε τομές της στήλης, η οποία οφείλεται στη διάλυση του ασβεστίτη του εδάφους, όπως περιγράφεται στην αντίδραση (27). Τέλος, στο Σχήμα 8.12γ παρουσιάζεται η σταδιακή συσσώρευση του χρωμίου, Cr, η οποία λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της παροχής του διαλύματος Cr(VI) στη στήλη (στάδιο λειτουργίας Σ4) και οφείλεται στην αναγωγή και καταβύθιση των μικτών υδροξειδίων Cr και Fe σύμφωνα με την εξίσωση 8.1.

Η αρχική συγκέντρωση χρωμίου στο εδαφικό υλικό ήταν 929 mg/kg και αυξήθηκε έως 1820 mg/kg στο κατώτερο τμήμα, και 1410, 1310 και 1210 mg/kg στα επόμενα τρία τμήματα της στήλης.

Οι δοκιμές έκπλυσης διεξήχθησαν για να αξιολογηθεί η σταθερότητα του καταβυθισμένου χρωμίου. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν ότι το διαλυτό χρώμιο ήταν σχεδόν ίσο και στα πέντε στρώματα της στήλης του εδάφους, και κυμαίνεται μεταξύ 0,8 και 1,4 mg/kg. Αυτή είναι μία πολύ χαμηλή συγκέντρωση σε σχέση με τη συνολική μάζα του χρωμίου που καταβυθίζεται, η οποία κυμαινόταν σε 280-890 mg/kg. Ωστόσο, είναι πολύ υψηλότερη σε σύγκριση με τη θεωρητική διαλυτότητα του $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH})_3$. Η διαλυτότητα των μικτών οξειδίων σιδήρου-χρωμίου, σύμφωνα με δημοσιεύσεις και δεδομένα θερμοδυναμικής, σε σχεδόν ουδέτερες τιμές pH αναμένεται να είναι της τάξης των 0,003 mg/L (Sass και Ray, 1987, Παπασιώπη et al., 2014). Αυτή η συγκέντρωση στην υδατική φάση αντιστοιχεί σε μία ποσότητα ισοδύναμου διαλυτού χρωμίου έως 0,03 mg ανά kg εδάφους, όταν οι δοκιμές έκπλυσης διεξάγονται σύμφωνα με το πρωτόκολλο της δοκιμής EN12457.02, δηλαδή με μια αναλογία υγρού προς στερεό 10 mL ανά γραμμάριο εδάφους. Οι συγκριτικά υψηλές συγκεντρώσεις διαλυτού Cr, οι οποίες μετρήθηκαν αποδίδονται στο γεγονός ότι τα στρώματα της στήλης δεν ξεπλύθηκαν πριν την εκτέλεση των δοκιμών έκπλυσης. Κατά συνέπεια, τα δείγματα περιείχαν στο πορώδες τους υπολειμματικό εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), που παρέχονται κατά τη διάρκεια των δοκιμών στήλης.



Σχήμα 8.12. Συγκεντρώσεις (α) ολικού σιδήρου (β) ασβεστίου και (γ) ολικού χρωμίου στα πέντε τμήματα του εδαφικού υλικού της στήλης V σε σύγκριση με το αρχικό δείγμα

8.5 Συμπεράσματα

Για την αξιολόγηση της αναγωγικής ικανότητας εδαφικού στρώματος, που περιέχει προσκολλημένα νανοσωματίδια σιδήρου GT-nZVI, πραγματοποιήθηκαν 4 δοκιμές στήλης. Στις τρεις στήλες πραγματοποιήθηκε αρχική φόρτιση του εδαφικού υλικού με nZVI, ενώ η τέταρτη στήλη χρησίμευσε ως δοκιμή ελέγχου για να διαπιστωθεί εάν υπάρχουν συστατικά του εδάφους που μπορούν να ανάγουν το Cr(VI) χωρίς την προσθήκη nZVI. Σε όλες τις στήλες πραγματοποιήθηκε διοχέτευση συνθετικά ρυπασμένου διαλύματος που περιέχει 5 mg/L Cr(VI)

Η δοκιμή στη στήλη ελέγχου έδειξε ότι το ως έχει εδαφικό υλικό δεν είναι σε θέση να μειώσει ή να προσροφήσει οποιαδήποτε αξιολογη ποσότητα εξασθενούς χρωμίου. Αντίθετα, οι στήλες οι οποίες φορτίστηκαν με αιώρημα GT-nZVI, μπορούν να ανάγουν σημαντική ποσότητα Cr(VI) λόγω της αναγωγικής δράσης των νανοσωματιδίων, και της καταβύθισης του Cr(III) με τη μορφή μικτών υδροξειδίων σιδήρου χρωμίου.

Δοκιμάστηκαν δύο επίπεδα φόρτισης του εδαφικού υλικού με nZVI, τα οποία αντιστοιχούν σε 4,2 και 8,4 kg nZVI ανά m^3 του πορώδους μέσου. Πλήρης αναγωγή και απομάκρυνση του Cr(VI) παρατηρήθηκε για μία ποσότητα διαλύματος που αντιστοιχεί σε 60 και 140 PVs για τη χαμηλή και την υψηλή φόρτιση αντίστοιχα. Μετά από αυτό το αρχικό στάδιο παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση της απόδοσης των φορτισμένων κλινών με nZVI και, τέλος, το σύστημα έφτασε σε σταθερές συνθήκες λειτουργίας μετά την εισαγωγή ~ 200 και 600 PVs διαλύματος Cr(VI).

Η απόδοση των στηλών σε συνθήκες σταθερής κατάστασης δείχνει ότι υπάρχει ένας κινητικός περιορισμός για την αναγωγή του Cr(VI) προς το Cr(III) σε αυτό το στάδιο. Δηλαδή ότι το ποσοστό αναγωγής εξαρτάται από το χρόνο παραμονής του υδατικού διαλύματος σε επαφή με τα νανοσωματίδια σιδήρου μέσα στο πορώδες του εδάφους. Για την επιβεβαίωση αυτής της υπόθεσης πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με δύο διαφορετικές ταχύτητες ροής του υδατικού διαλύματος, δηλαδή $u_0=0,22$ και $0,88$ cm/min. Οι ταχύτητες αυτές αντιστοιχούσαν σε χρόνους παραμονής του διαλύματος μέσα στην εδαφική κλίση 15,4 και 4,14 min αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν ότι το ποσοστό αναγωγής του Cr(VI) αυξάνεται όταν αυξάνει ο χρόνος ο παραμονής και διαπιστώθηκε ότι η δράση μπορεί να περιγραφεί ως μια αντίδραση που ακολουθεί κινητική ψευδο-πρώτης τάξεως, με σταθερά ρυθμού αναγωγής ίση με $k = 0.0243 \pm 0.0011 \text{ min}^{-1}$.

Με βάση αυτά τα στοιχεία υπολογίστηκε ότι, εάν ρυπασμένα υπόγεια νερά, με αρχική συγκέντρωση Cr(VI) 5mg/L, ρέουν με ταχύτητα Darcy ίση ή μικρότερη από 0,1 cm/min σε ένα υδροφόρο στρώμα με πορώδες $\theta=0,4$, για να μειωθεί η συγκέντρωση του Cr(VI) από 5mg/L σε λιγότερο από 5 $\mu\text{g/L}$, πρέπει τα νερά να διασχίσουν μια ζώνη φορτισμένη με nZVI μήκους τουλάχιστον $L = 0,75$ m.

9.

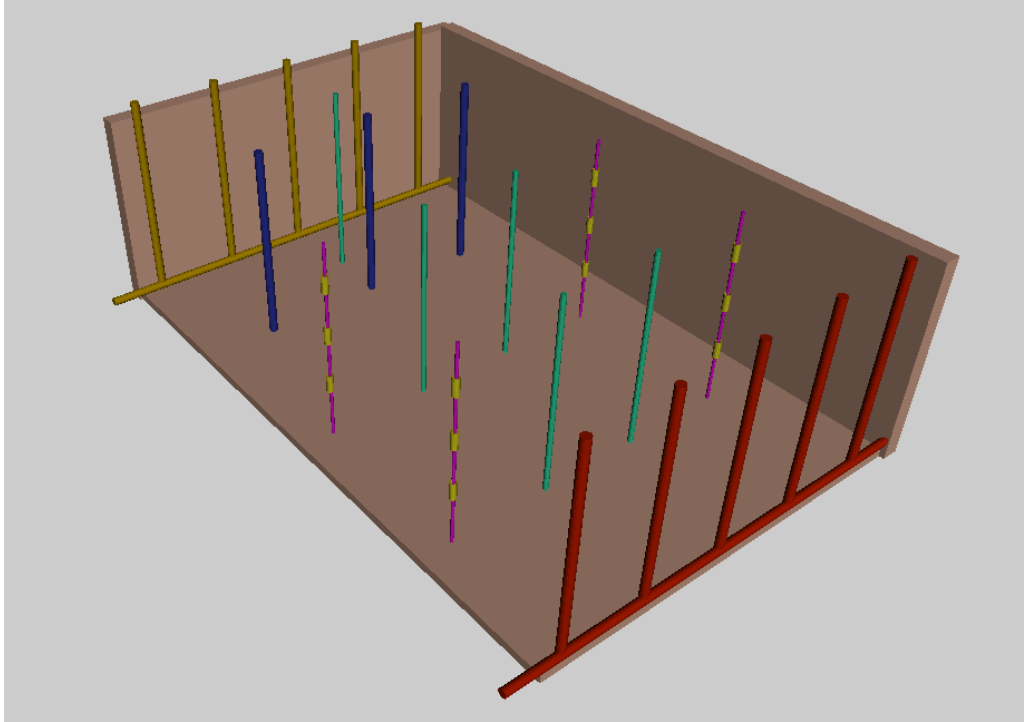
Πιλοτική δοκιμή έγχυσης νανοσιδήρου

Η διασπορά, η μεταφορά, ο χρόνος ζωής και η επίδραση του αιωρήματος νανοσιδήρου στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους αξιολογήθηκαν σε μία εφαρμογή πιλοτικής κλίμακας. Η εφαρμογή νανοσωματιδίων σιδήρου για τον καθαρισμό ρυπασμένων υπόγειων υδάτων στο πεδίο έχει πραγματοποιηθεί στις ΗΠΑ, στον Καναδά και στην Ευρώπη (Γερμανία, Τσεχική Δημοκρατία και στην Ισπανία). Ωστόσο, αυτή είναι η πρώτη μελέτη που αξιολογεί τη μεταφορά και διασπορά των αιωρήματος GT-nZVI, το οποίο έχει παρασκευασθεί από εκχύλισμα πράσινου τσαγιού, μέσα σε ένα πορώδες μέσο. Σύμφωνα με τα συμπεράσματα που έχουν εξαχθεί από τα πειράματα που έχουν υλοποιηθεί στο εργαστήριο, το αιώρημα νανοσωματιδίων έχει περιορισμένη κινητικότητα και διαπερατότητα σε ασβεστολιθικά εδάφη. Στόχος της πιλοτικής δοκιμής είναι η έγχυση αιωρήματος νανοσιδήρου ώστε να σχηματισθεί ένας τοίχος αντίδρασης διαστάσεων ~0,75 m (μήκος), 2,5 m (πλάτος), 1,1 m (ύψος). Αντικείμενο της παρούσας μελέτης αποτελεί η αξιολόγηση της διασποράς και της μεταφοράς των νανοσωματιδίων σιδήρου σε ένα εδαφικό υλικό σε πιλοτική κλίμακα και η αξιολόγηση του ως προς την αναγωγή και αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων με εξασθενές χρώμιο.

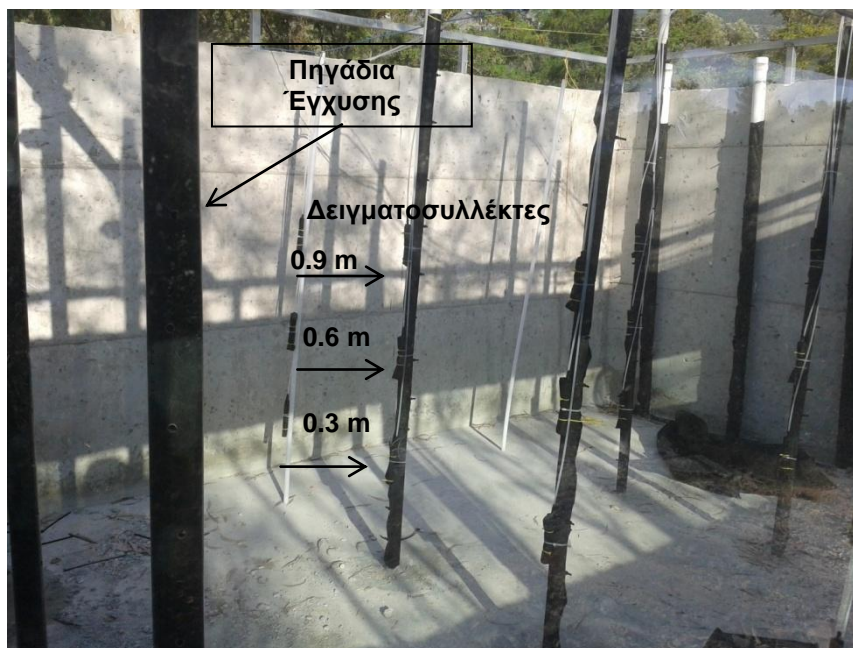
9.1 Σχεδιασμός και κατασκευή της δεξαμενής πιλοτικής κλίμακας

Η πιλοτική δοκιμή έλαβε χώρα σε έκταση εντός της Πολυτεχνειούπολης Ζωγράφου (πλησίον της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.), όπου κατασκευάστηκε τσιμεντένια δεξαμενή με διαστάσεις 2,5 m (πλάτος) x 3,75 m (μήκος) x 1,5 (ύψος). Στην μια πλευρά της δεξαμενής τοποθετήθηκε σύστημα από πέντε σωλήνες διαμέτρου 50 mm, διάτρητους μέχρι ύψους 1,1 m κατάλληλα συνδεδεμένους για την ομαλή τροφοδοσία της δεξαμενής με νερό (Σχήμα 9.1, 9.2 και 9.3). Αντίστοιχο σύστημα σωληνώσεων τοποθετήθηκε και στην απέναντι πλευρά της δεξαμενής για τη συλλογή και απομάκρυνση του νερού που θα έχει διασχίσει τη

δεξαμενή κατά το μήκος της (Σχήμα 9.1). Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται ομαλή ροή του υπόγειου νερού από την είσοδο στην έξοδο. Στην διαμήκη πλευρά της δεξαμενής τοποθετήθηκε τζάμι για την οπτική παρακολούθηση της δοκιμής (Εικόνα 9.2). Πριν την πλήρωση της δεξαμενής με εδαφικό υλικό τοποθετήθηκαν οι δειγματοσυλλέκτες, καλυμμένοι με γεωύφασμα, σε δεκαέξι σημεία και σε τρία επίπεδα παρακολούθησης (30, 60, 90 εκατ.) (Σχήμα 9.1, Εικόνα 9.1). Επίσης, τοποθετήθηκαν οι τρεις σωλήνες βαρέως τύπου, για την έγχυση αιωρήματος νανοσιδήρου, καθώς και οι πέντε σωλήνες στην είσοδο της δεξαμενής και οι πέντε σωλήνες στην έξοδο της.



Σχήμα 9.1. Τρισδιάσταση απεικόνιση δεξαμενής

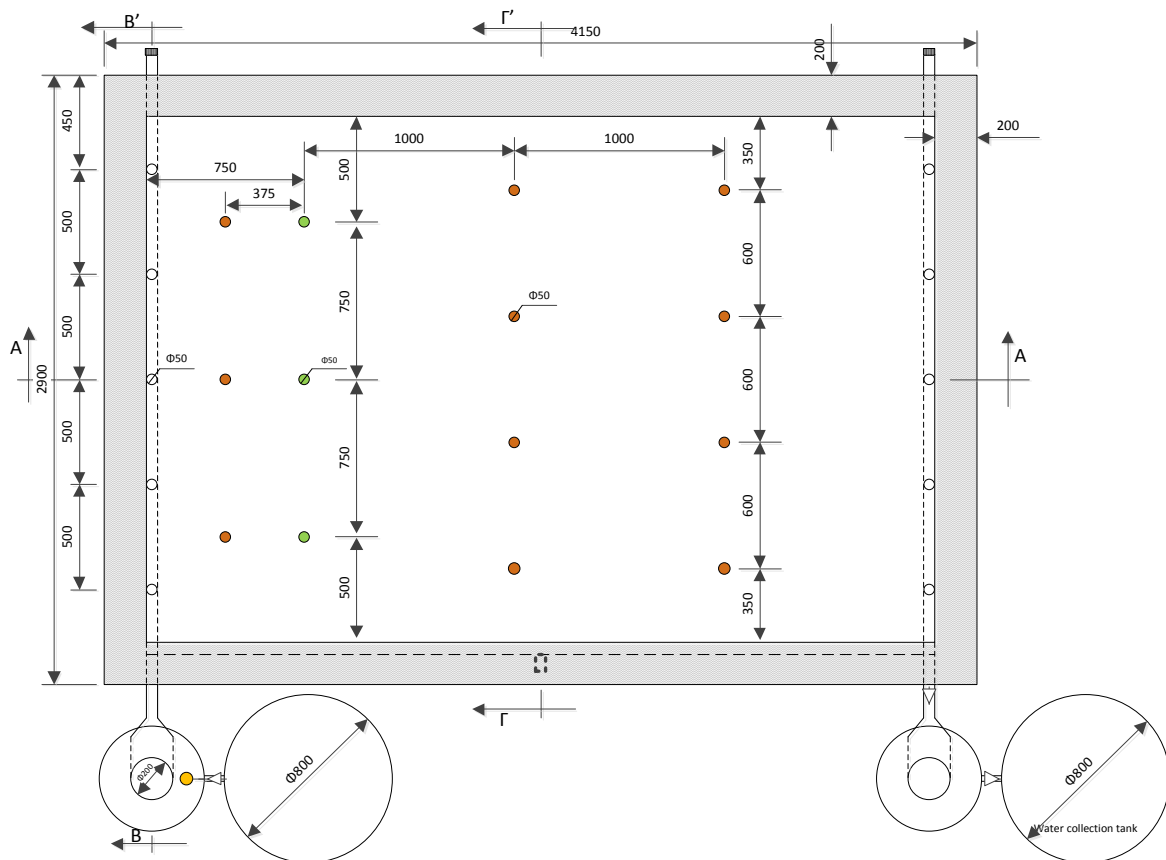


Εικόνα 9.1. Δίκτυο δειγματοληψίας

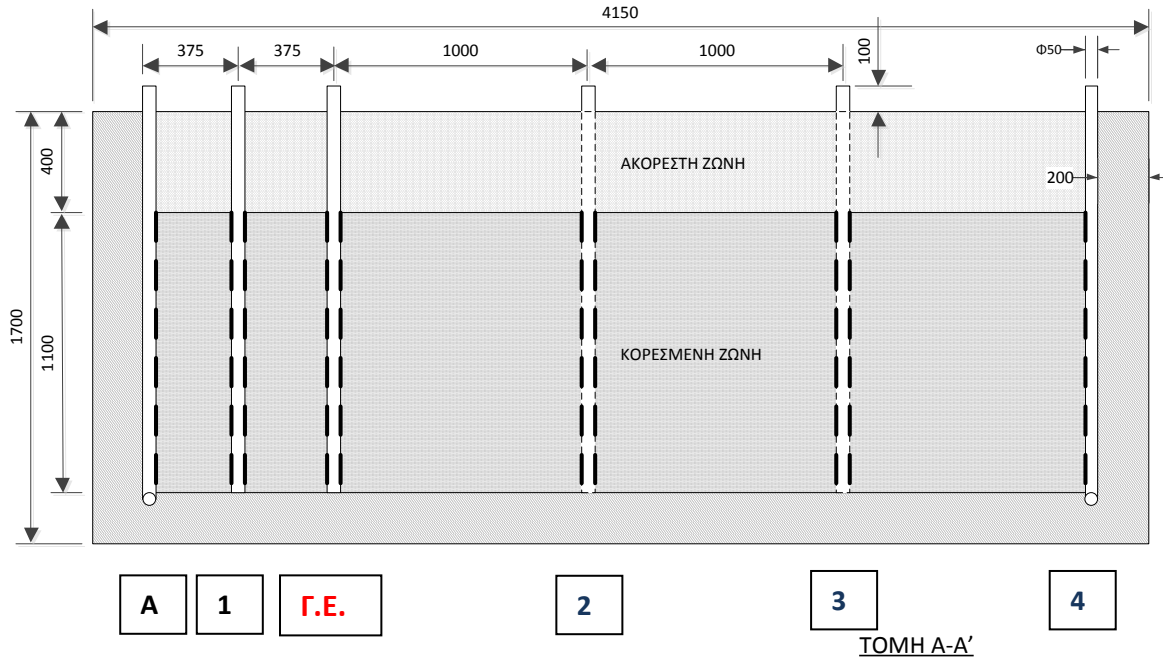
Στη συνέχεια, πληρώθηκε η δεξαμενή με 24 τόνους εδαφικού υλικού, το οποίο αποτελείται από μίγμα ποταμίσιας άμμου και ασβεστόλιθου σε αναλογία 4:1 κ.β., έτσι ώστε το μίγμα να έχει παρόμοιες ιδιότητες με αυτές συγκεκριμένου εδάφους περιοχής του Ασωπού ποταμού. Το συγκεκριμένο εδαφικό υλικό έχει δυναμικό εξουδετέρωσης, $NP = 2,0 \text{ mol CaCO}_3/\text{kg}$, $k = 3,02 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$, πορώδες, $\theta \sim 0,34$. Το εδαφικό υλικό τοποθετήθηκε στην δεξαμενή ανά στρώσεις των 10 εκατοστών και στην συνέχεια πακτώθηκε με χρήση κυλίνδρου συμπίεσης, με τελική φαινόμενη πυκνότητα $1,7 \text{ kg/L}$. Η δεξαμενή κορέσθηκε με νερό έως ύψους $1,10 \text{ m}$ από την βάση της. Η ακόρεστη ζώνη της δεξαμενής είναι 40 εκατοστά κάτω από την επιφάνεια του εδάφους.

Πίνακας 9.1. Παράμετροι της πιλοτικής δεξαμενής

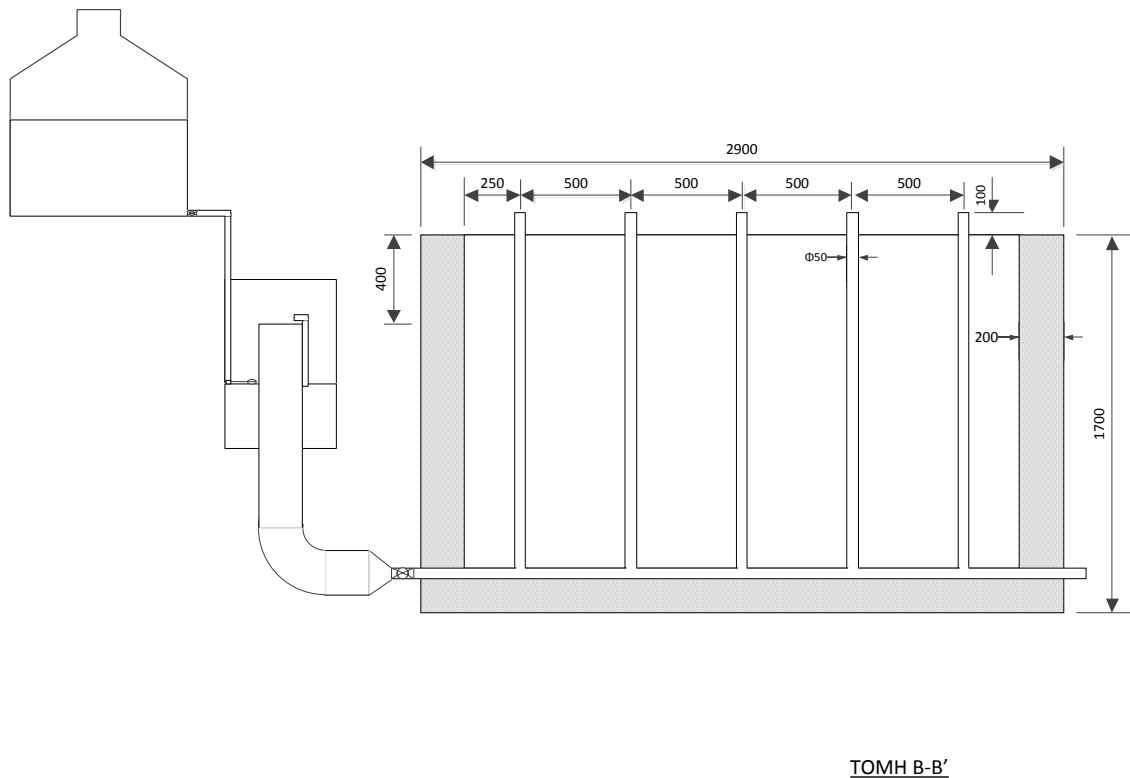
Παράμετρος	Τιμή
Εδαφικό υλικό, ξηρή μάζα, M (t)	24
Διαστάσεις δεξαμενής (Μήκος x Πλάτος x Ύψος, m)	$3,75 \times 2,5 \times 1,5$
Όγκος κλίνης, $BV(\text{m}^3)$	14
Πυκνότητα, $\rho_p^{(a)}$ (g/cm^3)	2,58
Φαινόμενη πυκνότητα, $\rho_b^{(b)}$ (g/cm^3)	1,7
Πορώδες, $\theta^{(v)}$	0,34
Μέγεθος όγκου πόρου, V_{pv} (m^3)	0,701
Φόρτιση με GT-nZVI (L)	2750
Παροχή διαλύματος Cr(VI), Q (mL/min)	70



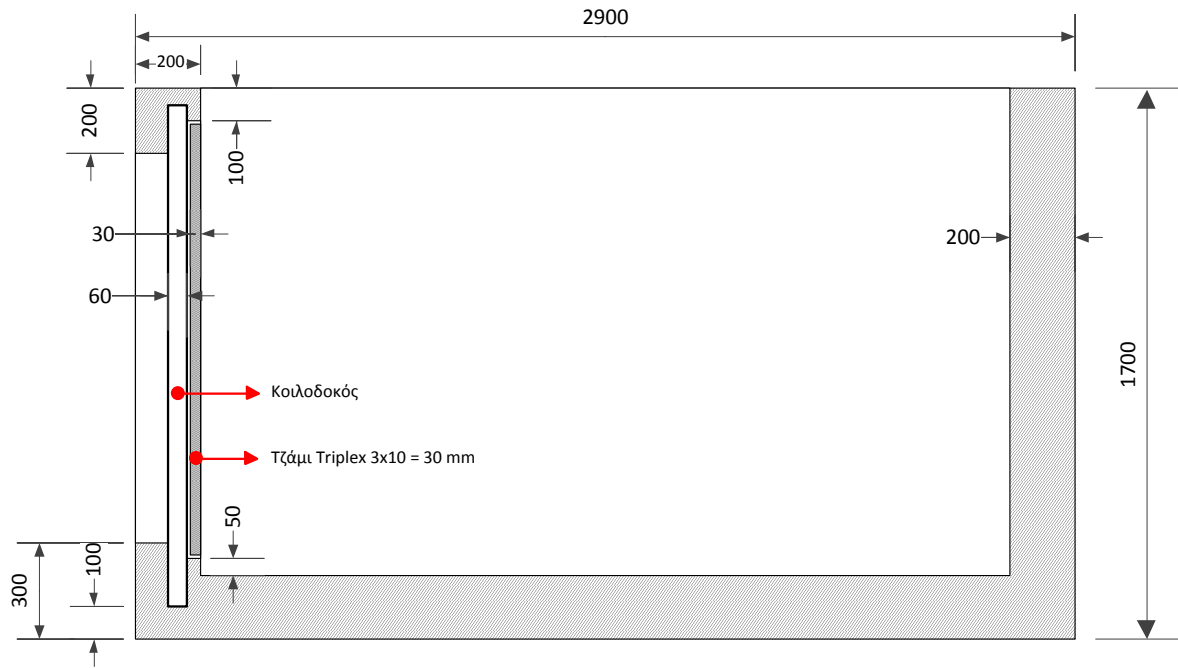
Σχήμα 9.2. Κάτοψη δεξαμενής



Σχήμα 9.3. Τομή Α-Α' δεξαμενής



Σχήμα 9.4. Τομή Β-Β' δεξαμενής



ΤΟΜΗ Γ - Γ'

Σχήμα 9.5. Τομή Γ-Γ' δεξαμενής



Εικόνα 9.2. Όψεις της δεξαμενής πριν την πλήρωση

9.2 Σύνθεση και έγχυση αιωρήματος GT-nZVI στην πιλοτική δοκιμή

9.2.1 Προκαταρκτικές εργαστηριακές δοκιμές

Η ποσότητα του αιωρήματος GT-nZVI το οποίο έπρεπε να εγχυθεί στην πιλοτική δοκιμή προσδιορίστηκε θέτοντας ως κριτήριο τη μη υπέρβαση του **ενεργού δυναμικού εξουδετέρωσης (NP_{ev})** του εδαφικού υλικού στα όρια του τοίχου αντίδρασης που πρόκειται να δημιουργηθεί. Ο τοίχος αντίδρασης καταλαμβάνει όγκο $2,06 \text{ m}^3$ και με δεδομένη την φαινόμενη πυκνότητα $1,7 \text{ t/m}^3$ υπολογίζεται ότι η μάζα του εδαφικού υλικού είναι $3,5 \text{ t}$.

Για να ελεγχθεί ποια είναι η πραγματική ικανότητα του εδαφικού υλικού στο να εξουδετερώνει την οξύτητα του αιωρήματος GT-nZVI πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές δοκιμές χρησιμοποιώντας τα υλικά της πιλοτικής δοκιμής, τα οποία διαπιστώθηκε ότι είχαν πολύ διαφορετικές ιδιότητες από τα αντίστοιχα υλικά των εργαστηριακών δοκιμών. Συγκεκριμένα:

- (α) Το αιώρημα της πιλοτικής δοκιμής παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας σαν πηγή Fe(III) διάλυμα Ferrisol 10%, (προμηθευτής Ferritri), το οποίο περιείχε εκτός από τον FeCl_3 και μια ποσότητα ελεύθερου HCl και H_2SO_4 . Η τελική οξύτητα του αιωρήματος GT-nZVI προσδιορίστηκε ίση με $0,275 \text{ eq/L}$, ποσότητα σημαντικά μεγαλύτερη σε σύγκριση με την οξύτητα των $0,195 \text{ eq/L}$ του εργαστηριακού αιωρήματος.
- (β) Εργαστηριακή στήλη, παρόμοια με αυτές που περιγράφηκαν στα κεφάλαια 7 και 8, πληρώθηκε με 70 g από το υλικό της πιλοτικής δοκιμής και πραγματοποιήθηκε διοχέτευση $\sim 150 \text{ mL}$ από το πιλοτικό αιώρημα GT-nZVI. Η απότομη πτώση του pH, που είναι χαρακτηριστική της εξάντλησης του ενεργού δυναμικού εξουδετέρωσης του υλικού, εμφανίστηκε όταν πέρασαν από την στήλη 71 mL του αιωρήματος. Η αναλογία δηλαδή όγκου αιωρήματος/μάζας εδάφους δεν πρέπει να υπερβαίνει το 1 mL/g .

Η αναλογία 1 mL ανά g εδάφους είναι πολύ μικρότερη από την ποσότητα που είχε προσδιορισθεί, $15,6 \text{ mL/g}$, στην περίπτωση των υλικών που είχαν χρησιμοποιηθεί στις εργαστηριακές δοκιμές. Αυτό οφείλεται εν μέρει στην μεγαλύτερη οξύτητα του πιλοτικού αιωρήματος GT-nZVI. Σημαντικό ρόλο πάντως φαίνεται ότι παίζει και η μικρότερη ενεργή δραστηριότητα του CaCO_3 στο υλικό της πιλοτικής δοκιμής. Πρέπει να αναφερθεί ότι στο εδαφικό υλικό της εργαστηριακής δοκιμής υπήρχε και ένα ποσοστό σωματιδίων 20% με μέγεθος μικρότερο των $63 \mu\text{m}$, ενώ στο υλικό της πιλοτικής δοκιμής τα λεπτομερή σωματίδια ήταν λιγότερα του 2% .

Με βάση τα αποτελέσματα της προκαταρκτικής εργαστηριακής αξιολόγησης των πιλοτικών υλικών αποφασίστηκε να διοχετευτεί στο έδαφος ποσότητα αιωρήματος μικρότερη των 3 m^3 .

9.2.2 Σύνθεση αιωρήματος GT-nZVI

Τα 3000 λίτρα GT-nZVI παρασκευάστηκαν σε δέκα παρτίδες των 300 λίτρων ανά παρτίδα. Η σύνθεση του αιωρήματος υλοποιήθηκε σε μία εγκατάσταση δίπλα στην δεξαμενή. Τα στάδια της σύνθεσης είναι τα ακόλουθα:

1. Θέρμανση 100 λίτρων υπόγειου νερού σε θερμοκρασία $\sim 72^\circ\text{C}$ και εμβάπτιση δύο υφασμάτων τσαντών (1 kg GT ανά σάκο) για 10 λεπτά σε ανοξείδωτη δεξαμενή.
2. Ψύξη του εκχυλίσματος GT σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

3. Παρασκευή 200 λίτρων διαλύματος 0,1 M FeCl₃, αραιώση 16,3 κιλών διαλύματος Ferrisol 10%, (προμηθευτής Ferritri) σε πλαστική δεξαμενή χωρητικότητας 500 λίτρων.
4. Μεταφορά του εκχυλίσματος GT, από την ανοξείδωτη δεξαμενή με χρήση αντλίας, στο διάλυμα FeCl₃ υπό γρήγορη ανάδευση με χρήση μηχανικών αναδευτήρων για διάστημα 15 λεπτών.
5. Μεταφορά του αιωρήματος GT-nZVI στην τελική δεξαμενή έγχυσης δίπλα στην πιλοτική δοκιμή.

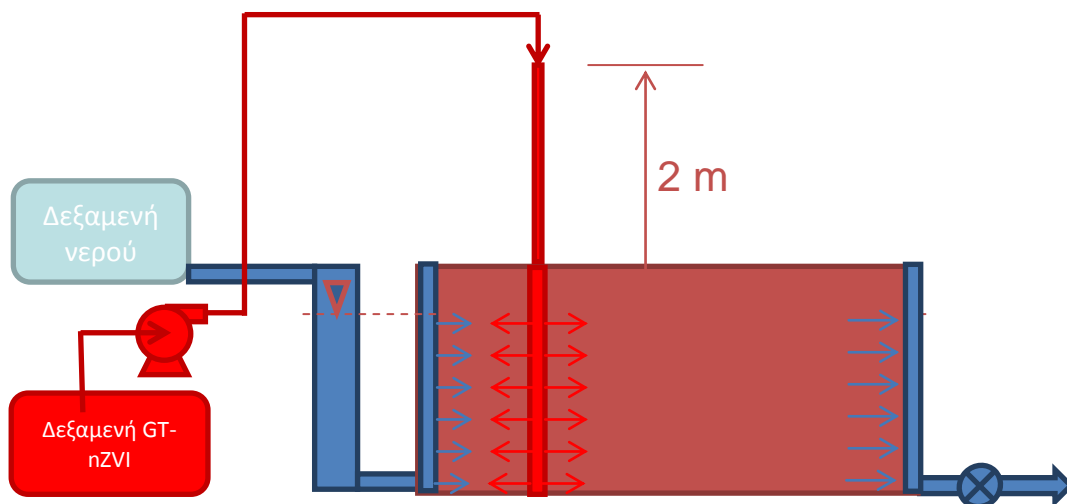
Ο χαρακτηρισμός του αιωρήματος GT-nZVI που παρασκευάστηκε σε πιλοτική κλίμακα καθώς και το υπόγειο νερό που χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση του πράσινου τσαγιού αλλά και για την σύνθεση του διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.2.

Πίνακας 9.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του υπόγειου νερού και του αιωρήματος GT-nZVI που χρησιμοποιήθηκαν στην πιλοτική εφαρμογή.

Παράμετρος	Υπόγειο νερό	GT-nZVI
pH	7,0 - 8,1	1,1 ± 0,04
EC (mS)	0,53 – 0,60	13,04 ± 0,73
ORP (mV)	100 - 150	547 ± 15
nZVI (g/L)	0	0,95 ± 0,34
Fe(υδ) (g/L)	0	2,56 ± 0,29

9.2.3 Έγχυση του αιωρήματος

Το αιώρημα GT-nZVI εγχύθηκε σε διάστημα δεκατριών ημερών (μεταξύ 4-7-2014 και 17-7-2014), σε τρία διάτρητα πηγάδια έγχυσης. Η συνολική ποσότητα αιωρήματος GT-nZVI που εγχύθηκε στη δεξαμενή ήταν 2,75m³ και εγχύθηκε εφαρμόζοντας υδραυλικό φορτίο μέχρι δύο μέτρων (Σχήμα 9.5). Αυτή η δοσολογία υπολογίστηκε με βάση το πορώδες, την φαινόμενη πυκνότητα και το δυναμικού εξουδετέρωσης του εδαφικού υλικού. Ο ρυθμός έγχυσης ήταν χαμηλός της τάξεως 20 L/h (5 – 50 L/h) ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία προνομιακών ροών και καναλιών στην ακόρεστη ζώνη.



Σχήμα 9.6. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης έγχυσης

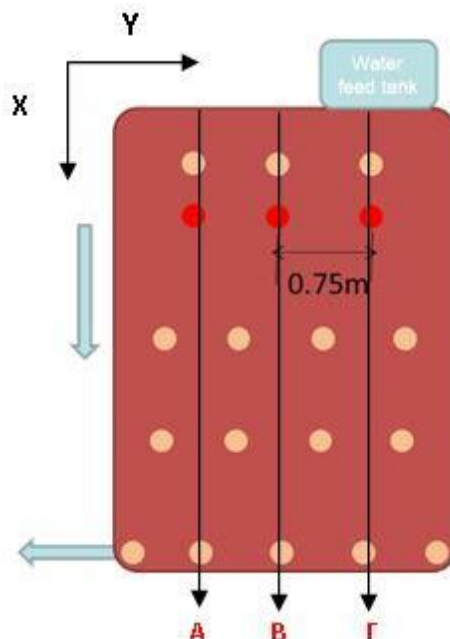
9.2.4 Δειγματοληψίες

Κατά την διάρκεια έγχυσης του αιωρήματος πραγματοποιήθηκαν έξι δειγματοληψίες, ανά 450, 950, 1325, 1800, 2250 και 2570 λίτρα αιωρήματος. Η δειγματοληψία έγινε με τη χρήση περισταλτικής αντλίας (Alitea). Πριν από τη συλλογή δείγματος, αφαιρέθηκαν περίπου 5 νεκροί όγκοι για την απομάκρυνση του παραμένου νερού στις σωληνώσεις. Στα δείγματα προσδιορίστηκε το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, και η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Επίσης, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις ολικού σιδήρου, στοιχειακού σιδήρου Fe(0) και ολικού οργανικού άνθρακα. Πέραν των έξι δειγματοληψιών, έγινε μία ακόμα δειγματοληψία μετά το πέρας της έγχυσης του αιωρήματος νανοσιδήρου και της εισαγωγής 3000 λίτρων νερού στη δεξαμενή. Η έκπλυση του υλικού της δεξαμενής πραγματοποιήθηκε για να απομακρυνθούν τα διαλυτά συστατικά, όπως χλωροϊόντα, που εισήχθησαν με το αιώρημα νανοσιδήρου.

9.3 Αποτελέσματα έγχυσης αιωρήματος GT-nZVI σε πιλοτική κλίμακα

9.3.1 Επεξεργασία των αποτελεσμάτων παρακολούθησης

Τα αποτελέσματα της διασποράς και μεταφοράς του αιωρήματος GT-nZVI στη δεξαμενή πιλοτικής κλίμακας απεικονίζονται για 3 κάθετες τομές κατά μήκος της δεξαμενής και σε αποστάσεις $Y = 0,5$ m (τομή A), $Y = 1,25$ m (τομή B) και $Y = 2,0$ m (τομή Γ) από το άκρο της δεξαμενής (Σχήμα 9.7). Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με τη χρήση κώδικα στο MATLAB (matrix laboratory). Για την επίλυση του προβλήματος παρεμβολής, δηλαδή του προσδιορισμού των τιμών στα ενδιάμεσα σημεία όπου δεν υπάρχουν μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των αντίστροφων τετραγώνων της απόστασης. Κατά την μέθοδο αυτή η εκτίμηση σε κάποιο σημείο προκύπτει ως ο σταθμισμένος μέσος όρος των παρακείμενων δειγματικών τιμών. Ο συντελεστής βαρύτητας για το κάθε δείγμα είναι αντιστρόφως ανάλογος του τετραγώνου της απόστασης του δείγματος από το προς εκτίμηση σημείο. Συγκεκριμένα η τιμή σε ένα ενδιάμεσο σημείο προσδιορίζεται από τις εξισώσεις 9.1-9.3.



Σχήμα 9.7. Κάθετες τομές ως προς XY ($Y = 0,5$ m (A), $Y = 1,25$ m (B) και $Y = 2,0$ m (Γ)), για τις οποίες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των παραμέτρων παρακολούθησης.

$$X(S_0) = \lambda_1 X(S_1) + \lambda_2 X(S_2) \quad (9.1)$$

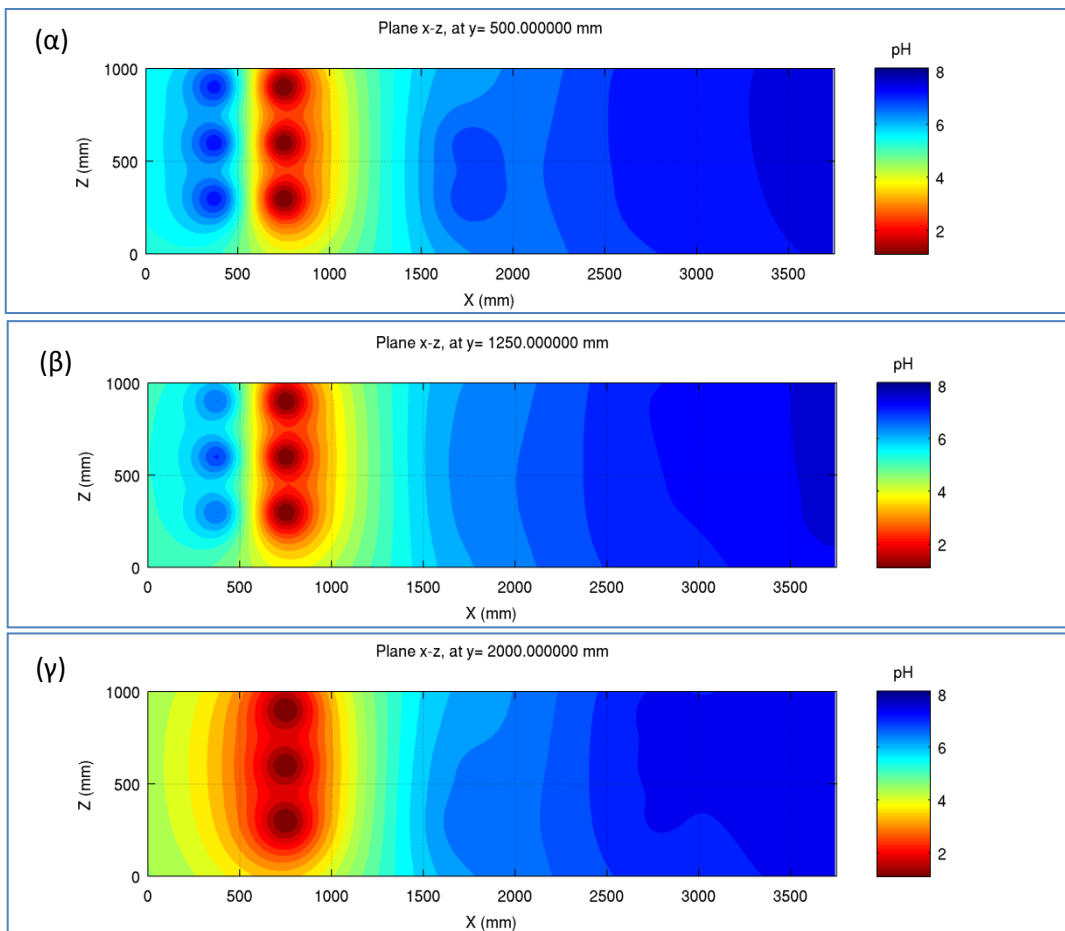
$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{d_2^2}{d_1^2} \quad (9.2)$$

όπου λ_1, λ_2 είναι οι συντελεστές βαρύτητας και d_1, d_2 είναι οι αποστάσεις. Για τους λ_1, λ_2 ισχύει:

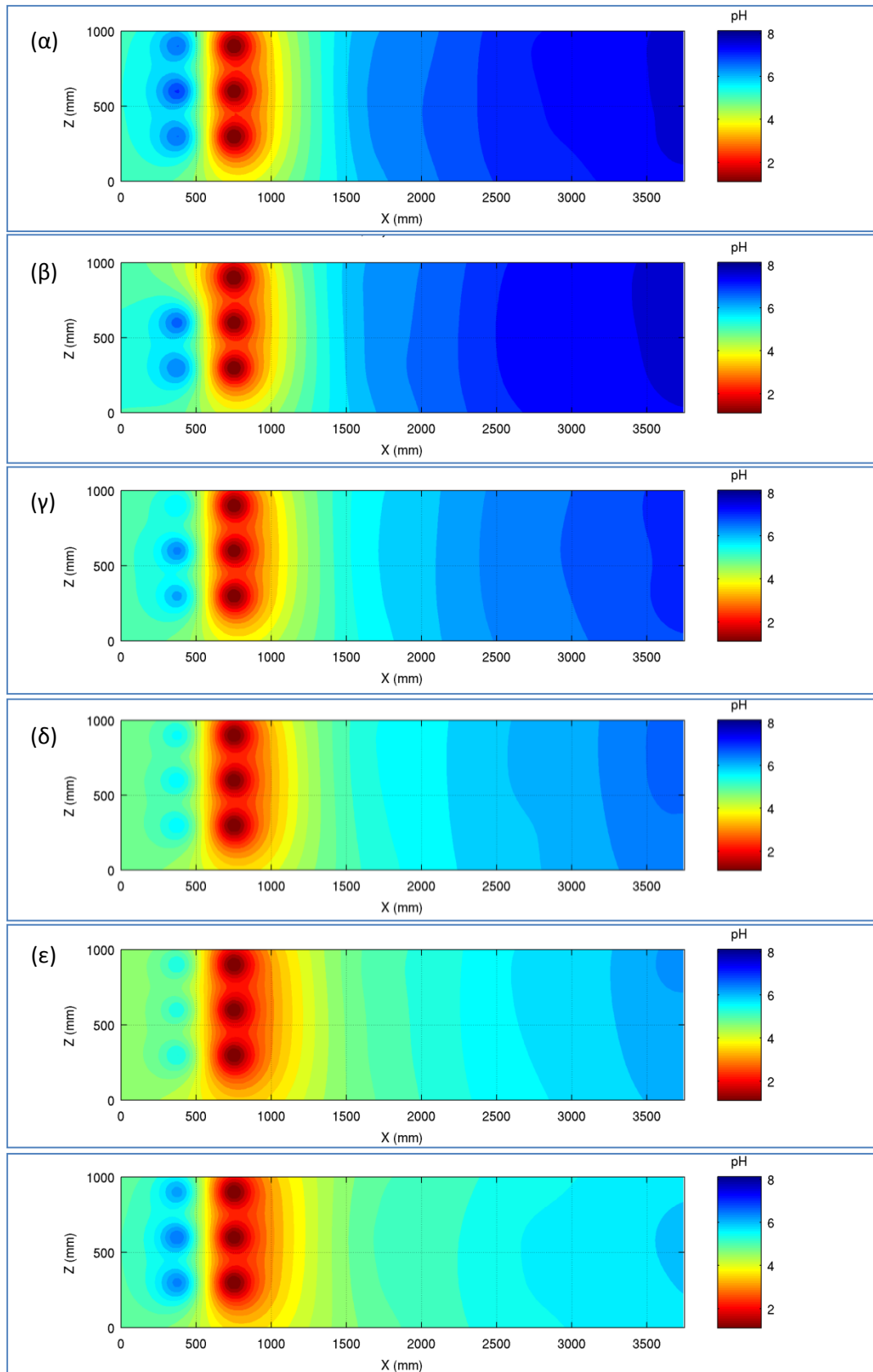
$$\lambda_1 + \lambda_2 = 1 \quad (9.3)$$

9.3.2 Εξέλιξη pH, οξειδοαναγωγικού δυναμικού και αγωγιμότητας

Οι επί τόπου μετρήσεις, στα 48 σημεία δειγματοληψίας της πιλοτικής δοκιμής, του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής, της αγωγιμότητας και της συγκέντρωση του σιδήρου τις διάφορες χρονικές στιγμές που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένη ποσότητα έγχυσης αιωρήματος GT-nZVI αποτυπώνονται γραφικά στα επόμενα σχήματα. Στο Σχήμα 9.8 παρουσιάζεται το προφίλ των τιμών pH μετά την έγχυση 450 λίτρων αιωρήματος νανοσιδήρου GT-nZVI σε τρεις κάθετες τομές της δεξαμενής που περιγράφονται στο Σχήμα 9.7. Το pH στα σημεία πλησίον των γεωτρήσεων έγχυσης μετά την έγχυση 450 λίτρων αιωρήματος μειώνονται σε τιμές κοντά στο 3. Το αιώρημα νανοσιδήρου έχει πολύ όξινο pH περίπου 1,1, ωστόσο, η ρυθμιστική ικανότητα του εδαφικού μίγματος και η μικρή κινητικότητα του αιωρήματος περιορίζουν τη μείωση των τιμών pH πλησίον των πηγαδιών έγχυσης καθώς οι τιμές pH κατάντη των γεωτρήσεων έγχυσης είναι 6,5-7.



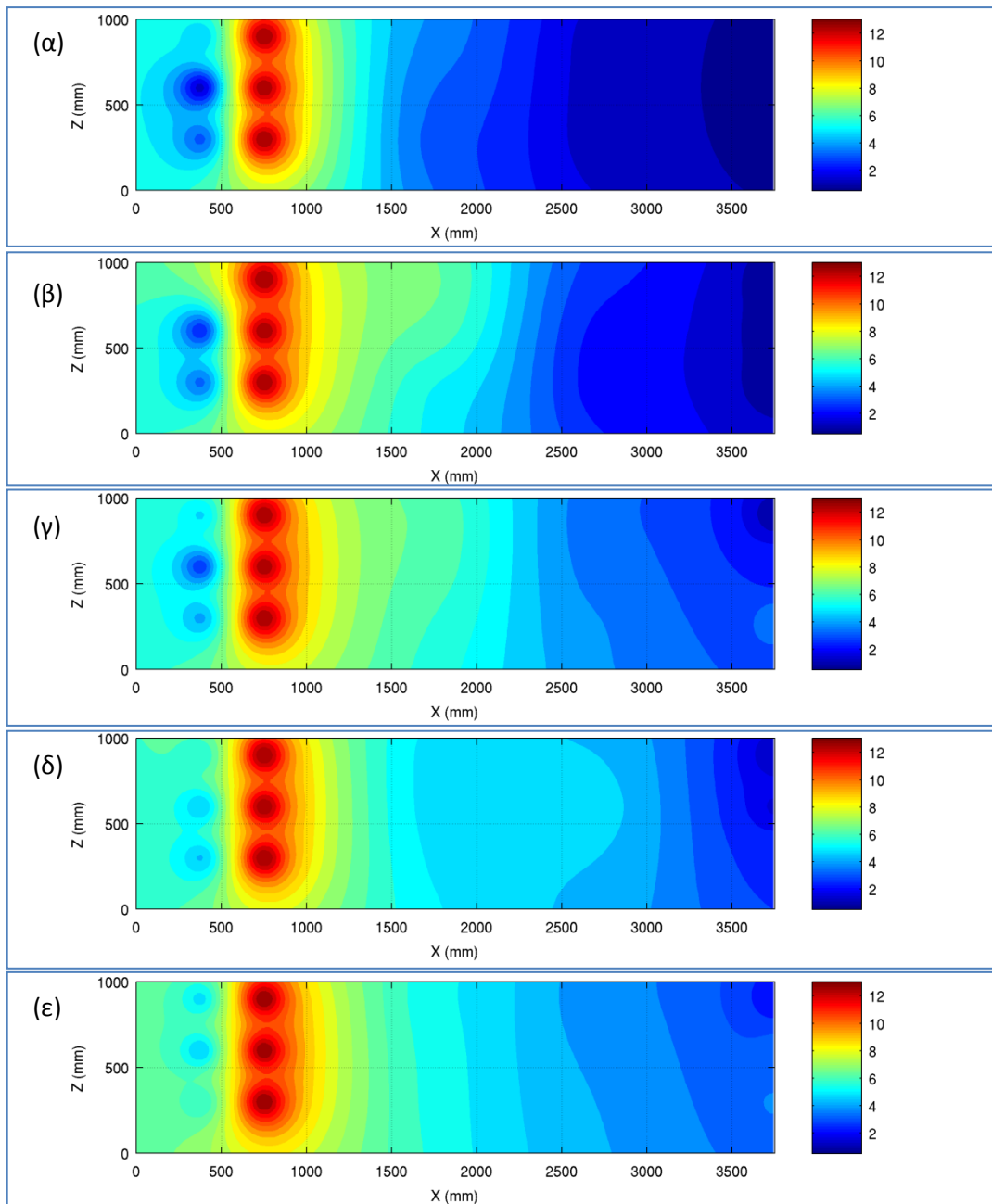
Σχήμα 9.8. Προφίλ του pH στους τρεις τομές της δεξαμενής μετά την έγχυση 450 λίτρων αιωρήματος νανοσιδήρου (α) για $Y = 0,5$ m, (β) για $Y = 1,25$ m και (γ) $Y = 2,0$ m.



Σχήμα 9.9. Εξέλιξη του pH στον κεντρικό τομέα (B) της δεξαμενής μετά την έγχυση α) 450, β) 950, γ) 1325, δ) 1800, ε) 2250 και στ) 2750 λίτρων αιωρήματος νανοσιδήρου.

Στο Σχήμα 9.9 παρουσιάζεται σταδιακά η εξέλιξη του pH στον κεντρικό τομέα (B) της δεξαμενής μετά την έγχυση α) 450, β) 950, γ) 1325, δ) 1800, ε) 2250 και στ) 2750 λίτρων αιωρήματος νανοσιδήρου. Οι τιμές pH στα σημεία δειγματοληψίας φαίνεται σταδιακά να μειώνονται από 7-8 (τυπική τιμή υπόγειων νερών) με την αυξανόμενη εισαγωγή αιωρήματος νανοσιδήρου (pH περίπου 1,1) στην δεξαμενή. Λόγω της αλκαλικότητας του εδαφικού μίγματος το pH ρυθμίζεται σε τιμές 4-5, για έως 2m, κατάντη του τοίχου αντίδρασης. Εντός του τοίχου αντίδρασης για $x = 0,5-1$ m εντοπίζονται οι χαμηλότερες τιμές pH 2-3.

Στο Σχήμα 9.10 παρουσιάζεται η μεταβολή των τιμών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε σχέση με την ποσότητα αιωρήματος νανοσιδήρου που έχει εγχυθεί. Σημειώνεται ότι οι τιμές αγωγιμότητας των υπογείων υδάτων είναι 0,53-0,60 mS/cm ενώ του αιωρήματος GT-nZVI 13 mS/cm.



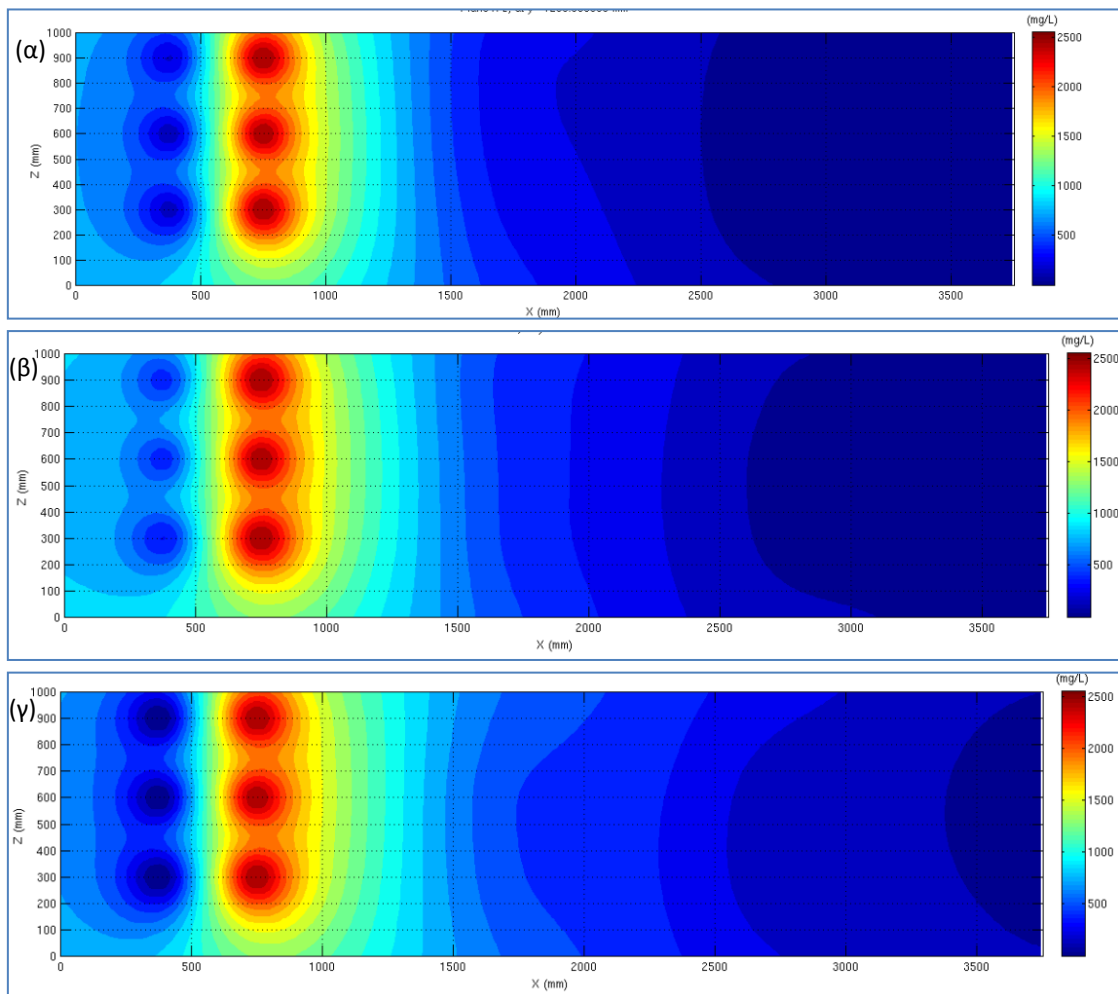
Σχήμα 9.10. Εξέλιξη της αγωγιμότητας στο κεντρικό τμήμα (B) της δεξαμενής μετά την έγχυση α) 450, β) 950, γ) 1325, δ) 1800 και ε) 2250 λίτρων αιωρήματος νανοσιδήρου

Παρατηρείται σταδιακή αύξηση της αγωγιμότητας τόσο πλησίον των γεωτρήσεων έγχυσης αλλά και κατά μήκος της δεξαμενής. Στον κεντρικό τομέα της δεξαμενής ανάντη των γεωτρήσεων έγχυσης για $x=0-0,5\text{m}$ και κατάντη, για $x=1-1,5\text{m}$, η αγωγιμότητα έχει τιμές περίπου 7 mS/cm ενώ για $x=1,5-3,75\text{ m}$ η αγωγιμότητα έχει τιμές $3-5\text{ mS/cm}$.

9.3.3 Νανοςωματίδια σιδήρου και υδατοδιαλυτός σίδηρος στη διάρκεια της έγχυσης

Νανοςωματίδια nZVI: Ένα ιδιαίτερο σημαντικό αποτέλεσμα από την υλοποίηση της πιλοτικής δοκιμής είναι ότι σε καμία θέση δειγματοληψίας και σε καμία από τις έξι (6) δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν κατά την έγχυση του GT-nZVI δεν ανιχνεύτηκαν νανοςωματίδια nZVI στα δείγματα του νερού που ελήφθησαν. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν το αντίστοιχο εύρημα των εργαστηριακών δοκιμών ότι τα νανοςωματίδια παραμένουν προσκολλημένα στο εδαφικό υλικό και στις καταβυθίσεις $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Υπενθυμίζεται ότι η συνολική ποσότητα νανοσιδήρου που διοχετεύτηκε στο έδαφος είναι αυτή που αντιστοιχεί στα 2750 L αιωρήματος και αντιστοιχεί σε $2,61\text{ kg nZVI}$.

Υδατοδιαλυτός σίδηρος: Υδατοδιαλυτός σίδηρος ανιχνεύτηκε μόνον μετά την έγχυση των 1800 λίτρων GT-nZVI. Στο Σχήμα 9.11 παρουσιάζεται η εξέλιξη της συγκέντρωσης του $\text{Fe}(\text{υδ})$ στο κεντρικό τμήμα (B) της δεξαμενής μετά την έγχυση α) 1800 β) 2250 και γ) 2750 λίτρων αιωρήματος νανοσιδήρου



Σχήμα 9.11. Εξέλιξη της συγκέντρωσης του $\text{Fe}(\text{υδ})$ στο κεντρικό τμήμα (B) της δεξαμενής μετά την έγχυση α) 1800 β) 2250 και γ) 2750 λίτρων αιωρήματος νανοσιδήρου.

Σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις υδατοδιαλυτού σιδήρου εντοπίζονται κυρίως στα σημεία που βρίσκονται κοντά στις γεωτρήσεις έγχυσης. Η μειωμένη ανίχνευση υδατοδιαλυτού σιδήρου κατά μήκος της δεξαμενής οφείλεται στην καταβύθιση υδροξειδίων του σιδήρου $\text{Fe}(\text{OH})_3$, στο πορώδες υλικό και συμφωνεί με τις δοκιμές σε στήλες (Κεφάλαιο 7). Τα υδροξείδια του σιδήρου καταβυθίζονται λόγω της αντίδρασης εξουδετέρωσης με το ανθρακικό ασβέστιο του εδαφικού υλικού CaCO_3 και ταχέως διαχωρίζονται από την υδατική φάση.

9.4 Απομάκρυνση υδατοδιαλυτών συστατικών αιωρήματος GT-nZVI από το έδαφος

Το αιώρημα GT-nZVI όπως φαίνεται από τον Πίνακα 9.1 είναι πολύ όξινο με pH 1,1. Επιπλέον έχει υψηλή αγωγιμότητα λόγω της παρουσίας των χλωριδίων από το αρχικό διάλυμα FeCl_3 και του παραμένου υδατοδιαλυτού Fe. Μετά την διέλευσή του από το ασβεστολιθικής σύστασης έδαφος εμπλουτίζεται και σε ιόντα Ca^{2+} , λόγω της διαλυτοποίησης του CaCO_3 . Για την απομάκρυνση των υδατοδιαλυτών συστατικών από το πορώδες του εδάφους, μετά την ολοκλήρωση της έγχυσης του GT-nZVI, πραγματοποιήθηκε έκπλυση του υλικού με ισόποση περίπου ποσότητα νερού. Διοχετεύτηκαν δηλαδή 3000 λίτρα νερού και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία από τα 48 σημεία παρακολούθησης της ποιότητας των νερών μέσα από τη δεξαμενή.

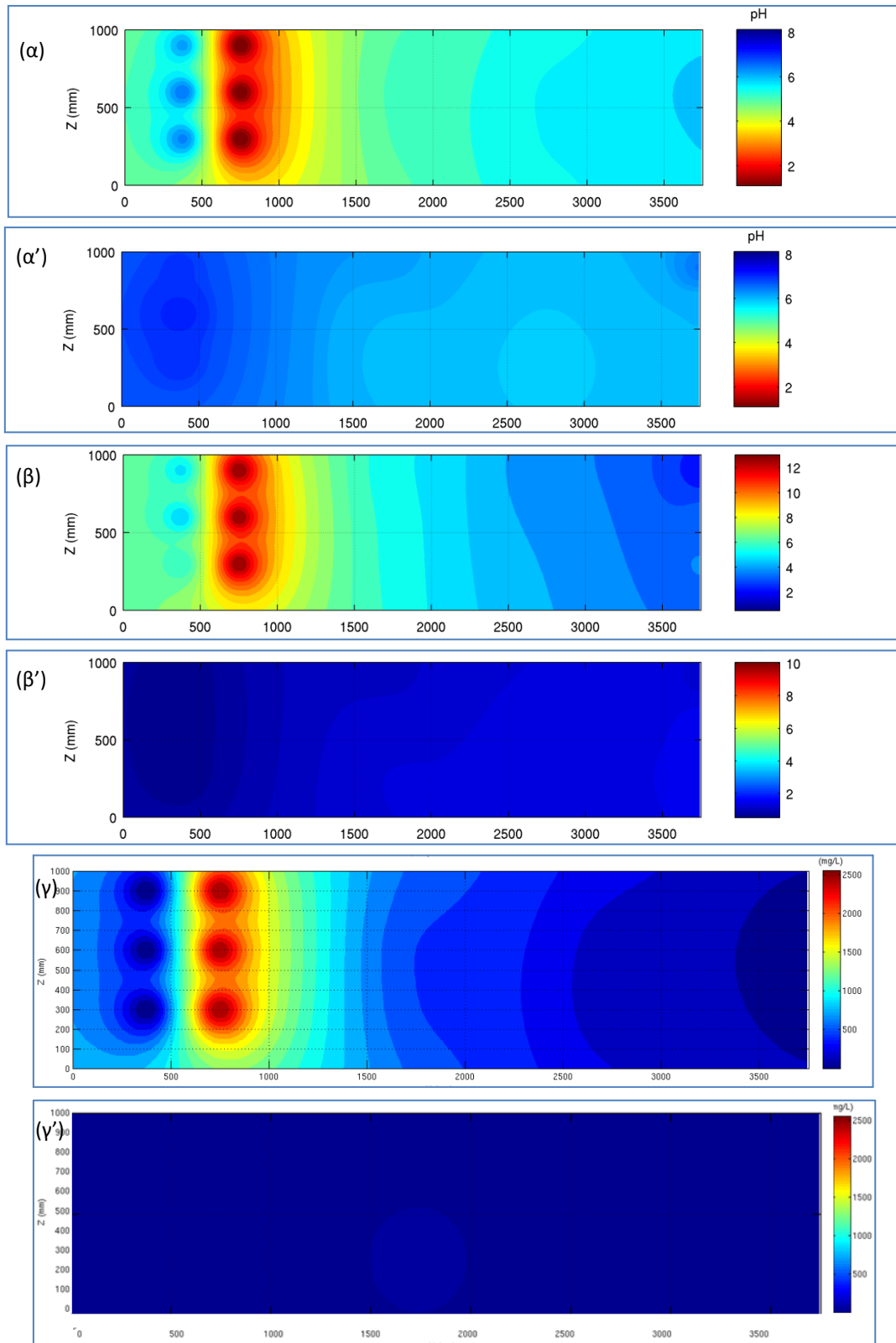
Στα Σχήματα 9.12 παρουσιάζεται η επίδραση του αιωρήματος σε χαρακτηριστικές ιδιότητες του υπόγειου νερού μετά την έγχυση 2750 λίτρων αιωρήματος (Σχήματα 9.12α,β,γ) σε σύγκριση με την αντίστοιχη εικόνα μετά την διέλευση από την δεξαμενή των 3000 λίτρων νερού έκπλυσης (Σχήματα 9.12α',β',γ').

Μετά τη διοχέτευση των 2750 L, στον τοίχο αντίδρασης που έχει δημιουργηθεί ($x=0,5-1\text{m}$), το pH έχει τιμή 2, η αγωγιμότητα είναι 12 mS/cm και η συγκέντρωση $\text{Fe}(\text{υδ})$ είναι 2,5 g/L. Ωστόσο ανάντη των γεωτρήσεων έγχυσης, $x=0-50\text{ cm}$, οι τιμές pH είναι κοντά στο 5, ενώ κατάντη για $x=100-150\text{ cm}$, οι τιμές pH είναι 4, και από $x \geq 150\text{ cm}$, οι τιμές pH είναι μεταξύ 5-6. Αντίστοιχα η αγωγιμότητα αυξάνεται στις κατάντη θέσεις για $x=100-150\text{ cm}$ και έχει τιμές 6-8 mS/cm. Ανάντη των γεωτρήσεων έγχυσης δεν επηρεάζεται η αγωγιμότητα. Υδατοδιαλυτός σίδηρος ανιχνεύεται με υψηλές συγκεντρώσεις της τάξεως 1-1,5 g/L κοντά στον τοίχο αντίδρασης ενώ χαμηλότερες τιμές, εύρους 0,25-1 g/L, ανιχνεύονται για $x=1,25\text{m}$ έως 3,75m.

Μετά την διέλευση από την δεξαμενή των 3000 λίτρων νερού όπως παρατηρείται στα Σχήμα 9.12α', β' και γ', σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας οι τιμές του pH είναι μεγαλύτερες από 6, η αγωγιμότητα έχει μειωθεί με τιμές μικρότερες από 1 mS/cm και η συγκέντρωση υδατοδιαλυτού σιδήρου κατά μήκος της δεξαμενής έχει ελαττωθεί σημαντικά.

Πρέπει να αναφερθεί ότι το GT-nZVI εκτός από τα άλλα συστατικά του περιέχει και οργανικό άνθρακα (TOC) λόγω της παρουσίας των πολυφαινολών. Σημειώνεται ότι δεν ήταν δυνατή η ανάλυση TOC στο αιώρημα GT-nZVI λόγω των παρεμβολών που δημιουργεί η παρουσία του Fe. Πάντως από την αρχική περιεκτικότητα TOC στο εκχύλισμα του τσαγιού (3120 mg C/L) και από την αναλογία ανάμιξης με το διάλυμα του Fe μπορεί κανείς να εκτιμήσει ότι στο τελικό αιώρημα υπάρχουν περίπου 1000 mg C/L. Δεν έγιναν συστηματικές αναλύσεις TOC στα 48 σημεία δειγματοληψίας κατά τη διάρκεια της έγχυσης. Πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις μόνον σε λίγα σημεία δειγματοληψίας που βρίσκονται σε απόσταση 50 περίπου εκατοστών από τους σωλήνες έγχυσης, μετά την ολοκλήρωση της έγχυσης και πριν από την έναρξη της διαδικασίας έκπλυσης. Οι αναλύσεις έδειξαν ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις TOC της τάξης των 10 mg/L. Αυτό

αποτελεί ένδειξη ότι τα συστατικά οργανικού άνθρακα του αιωρήματος συγκρατούνται και αυτά, πιθανώς με προσρόφηση, πάνω στα στερεά σωματίδια του εδάφους ή και στα νανοσωματίδια ή στα υδροξείδια του σιδήρου. Τα στοιχεία πάντως αυτά χρειάζονται επιβεβαίωση με περαιτέρω αναλύσεις.



Σχήμα 9.12. Συγκριτική παρουσίαση α) του pH, β) της αγωγιμότητας και γ) του Fe(υδ) σιδήρου μετά το πέρας της έγχυσης του νανοσιδήρου και μετά το ξέπλυμα της δεξαμενής.

9.5 Αποτελεσματικότητα του τοίχου αντίδρασης στην αναγωγή εξασθενούς χρωμίου

Η έγχυση του αιωρήματος νανοσιδήρου είχε σαν στόχο τη δημιουργία μέσα στη δεξαμενή ενός τοίχου αντίδρασης του οποίου το μεσαίο επίπεδο συμμετρίας βρίσκεται σε απόσταση $x=0,75$ m από την αρχή της δεξαμενής και το πάχος του εκατέρωθεν είναι 0,375 m. Σ' αυτή την περιοχή διοχετεύτηκαν όπως προαναφέρθηκε 2.750 λίτρα GT-nZVI στα οποία αντιστοιχούν 2,61 kg nZVI. Μετά την ολοκλήρωση της έγχυσης του αιωρήματος και την απομάκρυνση των υδατοδιαλυτών συστατικών με νερό, ξεκίνησε η διαδικασία διοχέτευσης νερού με περιεκτικότητα 5 mg/L σε χρώμιο Cr(VI) για να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα του τοίχου αντίδρασης ως προς την αναγωγή του χρωμίου.

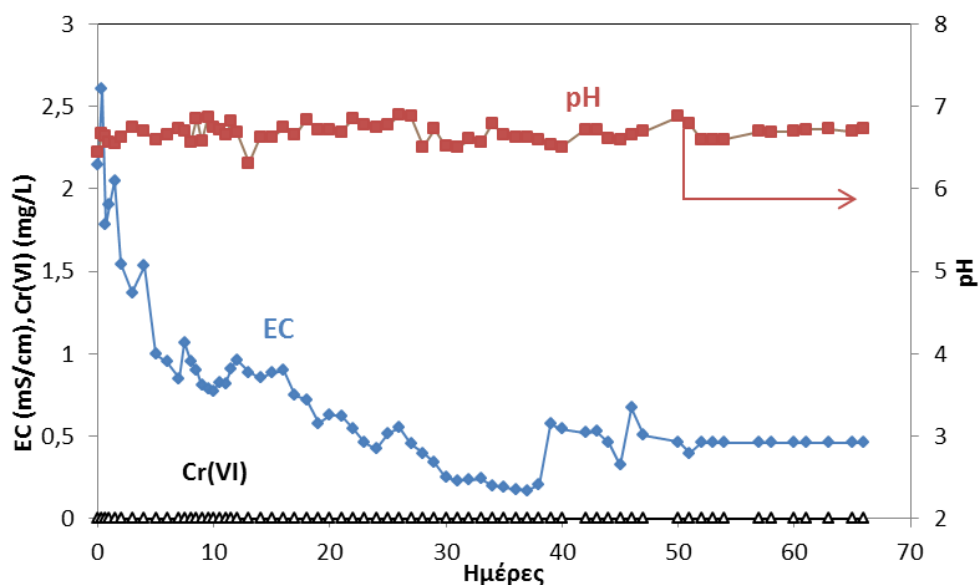
9.5.1 Πειραματική διαδικασία

Νερό με περιεκτικότητα σε Cr(VI) 5 mg/L παρασκευάζεται σε παρτίδες των 300 L χρησιμοποιώντας ως πηγή Cr(VI) άλας διχρωμικού καλίου. Η κάθε παρτίδα μεταφέρεται με αντλία στο δοχείο τροφοδοσίας της πιλοτικής δεξαμενής. Το διάλυμα εξασθενούς χρωμίου εισάγεται στη δεξαμενή με σταθερό ρυθμό περίπου 100 λίτρα/μέρα (70 mL/min). Πραγματοποιείται καθημερινή συλλογή δείγματος από την εκροή της δεξαμενής για τον έλεγχο των φυσικοχημικών ιδιοτήτων και της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου.

Πραγματοποιήθηκαν επίσης δύο δειγματοληψίες από τα 48 σημεία εντός της δεξαμενής μετά την εισαγωγή 1.200 λίτρων και 2.800 λίτρων διαλύματος εξασθενούς χρωμίου.

9.5.2 Αποτελέσματα αναγωγής χρωμίου

Στο Σχήμα 9.9. παρουσιάζονται οι μετρήσεις pH, αγωγιμότητας και οι συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στην εκροή της δεξαμενής για τις πρώτες 65 ημέρες διοχέτευσης διαλύματος εξασθενούς χρωμίου με αρχική συγκέντρωση 5 mg/L. Όπως φαίνεται και στο σχήμα δεν ανιχνεύεται εξασθενές χρώμιο στην εκροή της δεξαμενής. Οι τιμές pH στα δείγματα της εκροής ήταν περίπου 6,7, ενώ η αγωγιμότητα έχει μειωθεί και έχει πλέον σταθεροποιηθεί σε τιμές περίπου 0,6 mS/cm.

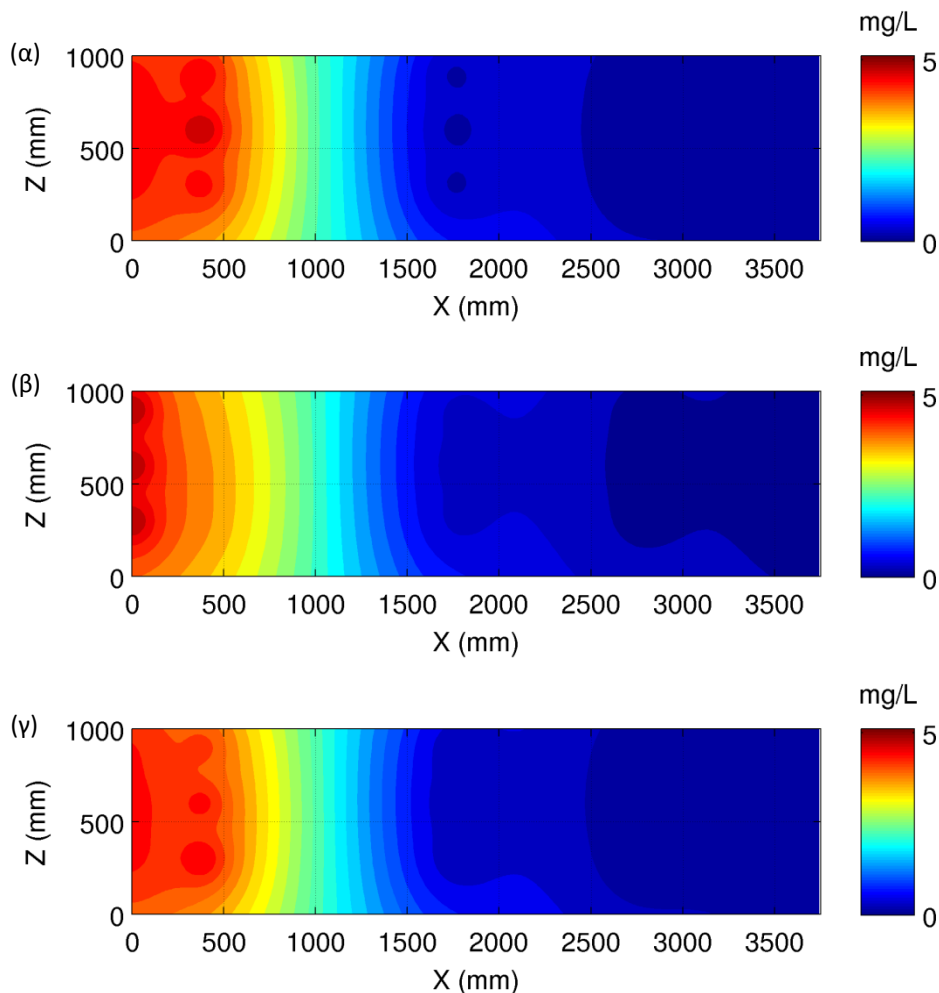


Σχήμα 9.13. Παράμετροι ποιότητας εκροής της δεξαμενής σε συνάρτηση με το χρόνο (τροφοδοσία Cr(VI) 5 mg/L)

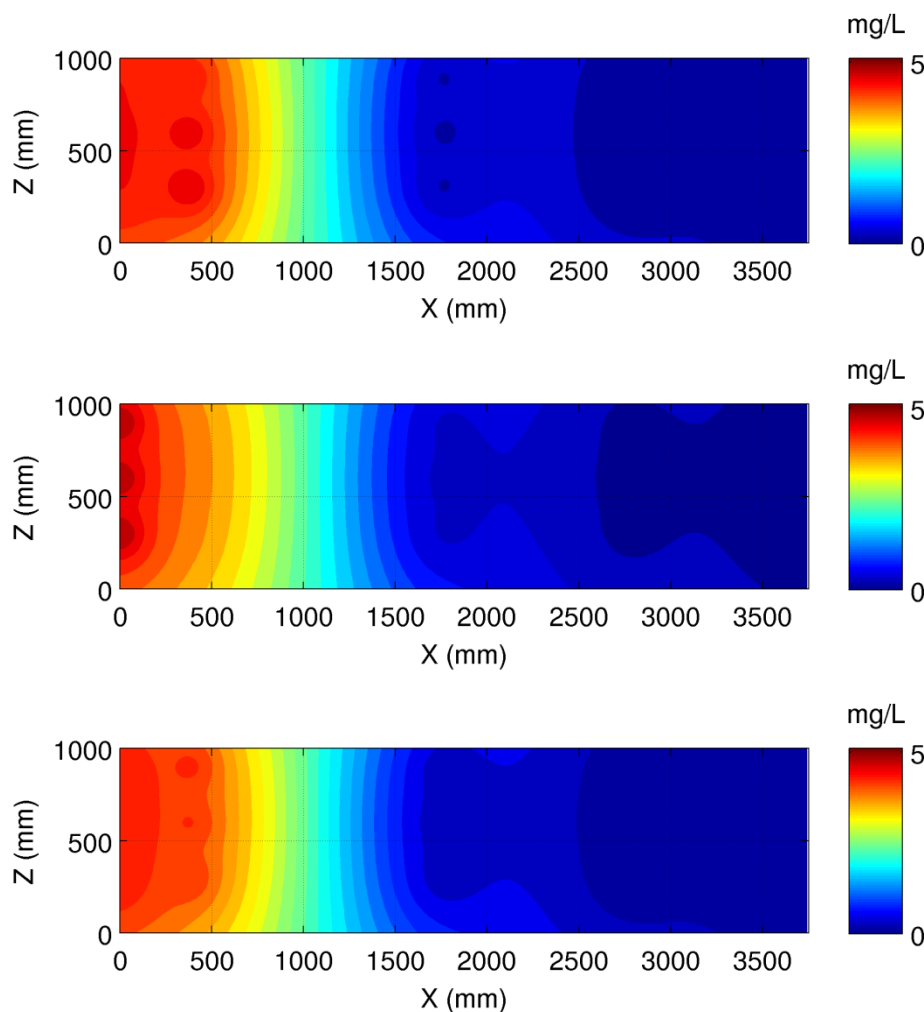
Στα σχήματα 9.14 και 9.15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δύο δειγματοληψιών από τα σημεία παρακολούθησης της ποιότητας των νερών μέσα στη δεξαμενή, μετά την εισαγωγή 1.200 και 2.800 λίτρων διαλύματος εξασθενούς χρωμίου.

Όπως φαίνεται στα δύο σχήματα εμφανίζονται υψηλές τιμές συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στα σημεία δειγματοληψίας που βρίσκονται στη θέση $X=0,375$ m, δηλαδή στην ανάντη πλευρά του τοίχου αντίδρασης. Σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας μετά τον τοίχο δεν ανιχνεύεται εξασθενές χρώμιο, γεγονός που υποδεικνύει ότι κατά τη διέλευση του νερού από την ζώνη που περιέχει τον nZVI το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές.

Και στις δύο καμπάνιες δειγματοληψιών στην κεντρική τομή Β (σε $Y=1,75$ m) ανιχνεύονται χαμηλότερες συγκεντρώσεις Cr(VI) στην απόσταση $X=0,375$ m, από ότι στις τομές Α ($Y=0,50$ m) και Γ ($Y=2,00$ m). Αυτό υποδεικνύει ότι στον κεντρικό σωλήνα έγχυσης η διοχέτευση του αιωρήματος GT-nZVI ήταν αποτελεσματικότερη και ότι τα νανοσωματίδια nZVI προχώρησαν σε μεγαλύτερη ακτινική απόσταση. Φαίνεται επίσης ότι περισσότερη ποσότητα nZVI έχει προχωρήσει στη θέση που βρίσκεται στις συντεταγμένες $X=0,375$ m, $Y=1,75$ m και $Z=0,90$ m, από ότι σε όλες τις άλλες θέσεις.



Σχήμα 9.14. Εξέλιξη της συγκέντρωσης του Cr(VI) κατά μήκος των τριών κάθετων τομών (για (α) $Y = 0,5$ m (β) $Y = 1,75$ m και (γ) $Y = 2$ m) στη δεξαμενή μετά την είσοδο 1.200 λίτρων διαλύματος εξασθενούς χρωμίου με αρχική συγκέντρωση 5mg/L.



Σχήμα 9.15. Εξέλιξη της συγκέντρωσης του Cr(VI) κατά μήκος των τριών κάθετων τομών (για (α) $Y = 0,5\text{m}$ (β) $Y = 1,75\text{m}$ και (γ) $Y = 2\text{m}$) στη δεξαμενή μετά την είσοδο 2.800 λίτρων διαλύματος εξασθενούς χρωμίου με αρχική συγκέντρωση 5mg/L

9.6 Συμπεράσματα

Η έγχυση αιωρήματος GT-nZVI για τη δημιουργία ενός τοίχου αντίδρασης σε έδαφος ασβεστολιθικής σύστασης, αντίστοιχο με αυτό της περιοχής Ασωπού, και η αποτελεσματικότητα του τοίχου αντίδρασης για την αναγωγή του Cr(VI) μελετήθηκε σε πιλοτική κλίμακα κατασκευάζοντας δεξαμενή με διαστάσεις 1,5 m (ύψος) x 2,5 m (πλάτος) x 3,75 m (μήκος). Η δεξαμενή πληρώθηκε με 24 τόνους εδαφικού υλικού. Ο τοίχος αντίδρασης, διαστάσεων 1,1 m (ύψος) x 2,5 m (πλάτος) x 0,75 m (μήκος κατά την κατεύθυνση ροής του νερού), αντιστοιχεί σε συνολική μάζα εδάφους 3,5 τόνων και δημιουργήθηκε με την έγχυση 2.750 λίτρων αιωρήματος GT-nZVI τα οποία περιείχαν 2,61 kg nZVI.

Ένα από τα πρώτα συμπεράσματα που προέκυψαν κατά τη διαδικασία υλοποίησης της πιλοτικής δοκιμής ήταν ότι τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην πιλοτική δοκιμή, τόσο το έδαφος όσο και το αιώρημα GT-nZVI που παράχθηκε με τις εμπορικής ποιότητας πρώτες ύλες, είχαν διαφορετική συμπεριφορά από τα αντίστοιχα υλικά των εργαστηριακών δοκιμών. Ήταν συνεπώς αναγκαίο να πραγματοποιηθούν με τα συγκεκριμένα υλικά οι κατάλληλες προκαταρκτικές εργαστηριακές

δοκιμές για να υπολογιστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η ποσότητα του αιωρήματος που έπρεπε να εγχυθεί.

Λόγω της μεγάλης οξύτητας του αιωρήματος GT-nZVI (pH= 1,1) και της σχετικά υψηλής συγκέντρωσης χλωροϊόντων, η διοχέτευσή του στο έδαφος προκάλεσε μείωση του pH στο νερό των πόρων, από τις αρχικές τιμές 7-8 σε τιμές μικρότερες του 5, και αύξηση της αγωγιμότητας από 0,5 σε 13 mS/cm. Ένα ιδιαίτερο σημαντικό αποτέλεσμα από την υλοποίηση της πιλοτικής δοκιμής ήταν ότι σε καμία θέση δειγματοληψίας και σε καμία από τις 6 δειγματοληπτικές καμπάνιες που πραγματοποιήθηκαν κατά την έγχυση του GT-nZVI δεν ανιχνεύθηκαν νανοσωματίδια nZVI στα δείγματα του νερού που ελήφθησαν. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν το αντίστοιχο εύρημα των εργαστηριακών δοκιμών ότι τα νανοσωματίδια παραμένουν προσκολλημένα στο εδαφικό υλικό και στις καταβυθίσεις $Fe(OH)_3$.

Για την απομάκρυνση των υδατοδιαλυτών συστατικών από το πορώδες του εδάφους, μετά την ολοκλήρωση της έγχυσης του GT-nZVI, πραγματοποιήθηκε έκπλυση του υλικού με ποσότητα νερού ισόποση περίπου με την ποσότητα του αιωρήματος GT-nZVI. Διοχετεύτηκαν δηλαδή 3000 λίτρα νερού. Με την έκπλυση επιτεύχθηκε αύξηση του pH σε τιμές μεγαλύτερες του 6 και μείωση της αγωγιμότητας σε τιμές μικρότερες του 1 mS/cm. Φαίνεται δηλαδή ότι η απομάκρυνση των υδατοδιαλυτών συστατικών μπορεί να επιτευχθεί σχετικά εύκολα. Τα διαλύματα που προκύπτουν από αυτή τη διαδικασία πρέπει να υποστούν την κατάλληλη επεξεργασία απομάκρυνσης της σχετικά υψηλής αλατότητας, γεγονός θα επιβαρύνει το κόστος στην περίπτωση εφαρμογής μεγάλης κλίμακας.

Μετά την ολοκλήρωση της έγχυσης του αιωρήματος και την απομάκρυνση των υδατοδιαλυτών συστατικών με νερό, ξεκίνησε η διαδικασία διοχέτευσης νερού με περιεκτικότητα 5 mg/L σε χρώμιο Cr(VI) για να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα του τοίχου αντίδρασης ως προς την αναγωγή του χρωμίου. Από τα αποτελέσματα 65 ημερών λειτουργίας διαπιστώθηκε ότι το νερό στην εκροή της δεξαμενής έχει pH περίπου 6,7, αγωγιμότητα 0,64 και δεν περιέχει καθόλου Cr(VI).

Εάν κανείς θεωρήσει ότι ο στοιχειακός νανοσίδηρος που είναι προσκολλημένος στα σωματίδια του εδάφους θα παρουσιάσει την επίδοση που καταμετρήθηκε στις αρχικές δοκιμές παρτίδας, δηλαδή ότι θα μπορέσει να ανάγει μέχρι περίπου 500 g Cr(VI) ανά kg nZVI, υπολογίζεται ότι ο συγκεκριμένος τοίχος που περιέχει 2,61 kg nZVI μπορεί να καθαρίσει 261 m³ νερών με ρύπανση 5 mg/L σε Cr(VI). Εάν η ταχύτητα ροής παραμένει σταθερή στην τιμή των 100 L/d ο τοίχος μπορεί να λειτουργεί για 2610 ημέρες ή 7 χρόνια. Είναι βέβαια πιθανό ο νανοσίδηρος να μην παρουσιάσει στο πεδίο τόσο υψηλές επιδόσεις όσο στις ιδανικές εργαστηριακές συνθήκες τα διαθέσιμα πάντως στοιχεία είναι ενθαρρυντικά ως προς την αποδοτικότητά του.

Υπενθυμίζεται επίσης ότι με βάση τα αποτελέσματα του κεφαλαίου 8 το πάχος του τοίχου (75 cm) εξασφαλίζει επαρκή χρόνο επαφής των νερών με τον προσκολλημένο nZVI ώστε να μην υπάρχει ούτε κινητικός περιορισμός στην ικανοποιητική αναγωγή του Cr(VI).

10.

Συμπεράσματα - Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας

10.1 Συμπεράσματα

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα της διατριβής συνοψίζονται στη συνέχεια.

Σύνθεση διμεταλλικών νανοσωματιδίων με βοροϋδρίδιο- Αναγωγή νιτρικών

- Παρασκευάστηκαν εργαστηριακά νανοσωματίδια σιδήρου και διμεταλλικά σωματίδια nano-Fe/Cu με διάφορα ποσοστά χαλκού (0,5, 5, 10, και 20% w/w) με μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 100nm, με τη μέθοδο της υγρής αναγωγής με διάλυμα βοροϋδριδίου του νατρίου, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις (3,33 g/L) για την αναγωγή νιτρικών ιόντων.
- Οι δοκιμές αναγωγής νιτρικών ιόντων σε διαλύματα με συγκέντρωση 100, 200, 300 και 500 mg/L, έδειξαν ότι η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων μειώθηκε δραστικά σε όλες τις περιπτώσεις μετά από δύο ώρες.
- Τα σωματίδια nano-Fe/Cu (5% w/w) παρουσίασαν την ταχύτερη κινητική αναγωγής διαλύματος νιτρικών ιόντων με συγκέντρωση 200 mg/L καθώς το 80% των νιτρικών ιόντων ανήχθηκε μέσα σε 20 λεπτά και η πλήρης αναγωγή επιτεύχθηκε μέσα σε μία ώρα.
- Τα αμμωνιακά ιόντα και η αμμωνία είναι τα κύρια προϊόντα αναγωγής των νιτρικών ιόντων με σωματίδια nano-Fe/Cu. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς ισοζυγίων μάζας προσδιορίστηκε ότι το 13% w/w του αζώτου απελευθερώθηκε στον αέρα ως αμμωνία ή αέριο άζωτο, ή ροφήθηκε στα σωματίδια nano-Fe/Cu.

- Η προσθήκη χαλκού στα σωματίδια nano-Fe/Cu σε ποσοστό 20% w/w είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση της αναγωγικής ικανότητας τους αφού καλύπτονται οι ενεργές θέσεις αντίδρασης.
- Η αναγωγή νιτρικών ιόντων με σωματίδια nano-Fe/Cu οδηγεί στην αύξηση της τιμής pH του διαλύματος, περίπου στο 9,6.

Σύνθεση αιωρημάτων νανοσιδήρου με φυτικά εκχυλίσματα - Αξιολόγηση

Στη παρούσα διδακτορική διατριβή, πέραν της κλασικής μεθόδου παρασκευής νανοσιδήρου με βοροϋδρίδιο, επιλέχθηκε και αξιολογήθηκε μια εναλλακτική «πράσινη» μέθοδος για τη σύνθεση nZVI, που βασίζεται στη χρήση φυτικών εκχυλισμάτων. Τα φυτικά εκχυλίσματα που επιλέχθηκαν είναι πλούσια σε πολυφαινόλες και έχουν διπλή δράση: (α) ενεργούν ως αναγωγικά μέσα για την μετατροπή υδατικών ιόντων Fe(III) σε κολλοειδή νανοσωματίδια σιδήρου και (β) προσροφώνται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων και δημιουργούν ένα προστατευτικό στρώμα, το οποίο αναστέλλει τη συσσωμάτωση και εμποδίζει την ταχεία οξείδωση του nZVI. Επιλέχθηκαν τα εκχυλίσματα πράσινου τσαγιού (Green Tea, GT), δυόσμου (Spear Mint, SM) και γαρύφαλλου (Clove, CL), καθώς επίσης και χυμός ροδιού (Pomegranate, PM) και κόκκινο κρασί (RW). Τα σημαντικότερα συμπεράσματα από αυτή την ενότητα των δοκιμών 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), το 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 FeCl_3 0,1 M ίσο με $V_{\text{Fe}}/V_{\text{χυμ}}=2/1$.
- 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 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 είτε στην αναγέννηση των πολυφαινολών, είτε στο ενδεχόμενο τα νανοσωματίδια να αποτελούνται όχι μόνο από στοιχειακό σίδηρο αλλά και από ενώσεις μικτών οξειδίων Fe(II)-Fe(III) όπως ο μαγνητίτης.
- Οι δοκιμές αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τα διάφορα αιωρήματα νανοσιδήρου, έδειξαν ότι με στοιχειομετρική περίσσεια νανοσιδήρου επιτυγχάνεται πλήρης αναγωγή του Cr(VI). Συγκεκριμένα σε όλες

τις δοκιμές με μοριακή αναλογία $nZVI/Cr(VI) \geq 1,8$ mole/mole, η εναπομένουσα συγκέντρωση $Cr(VI)$ ήταν χαμηλότερη του ορίου ανίχνευσης μετά τα πρώτα 5 λεπτά της αντίδρασης. Αυτό σημαίνει ότι 1 g $nZVI$ μπορεί να ανάγει 500 mg $Cr(VI)$ τιμή πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη σωματιδίων νανοσιδήρου σε μικροκλίμακα (μZVI) που 1 g $nZVI$ μπορεί να ανάγει μόνο 4mg $Cr(VI)$.

- Από τα φυτικά είδη που αξιολογήθηκαν τα καλύτερα αποτελέσματα προέκυψαν με το εκχύλισμα πράσινου τσαγιού, καθώς και με το χυμό ροδιού και το κόκκινο κρασί. Εν τούτοις προκαταρκτικοί υπολογισμοί κόστους έδειξαν ότι τόσο το ρόδι όσο και το κόκκινο κρασί έχουν σημαντικά υψηλότερο κόστος σε σύγκριση με το πράσινο τσάι.

Αιωρήματα GT-nZVI. Συμπληρωματικές δοκιμές

Μετά την επιλογή του πράσινου τσαγιού για τη σύνθεση των αιωρημάτων νανοσιδήρου πραγματοποιήθηκαν ορισμένες συμπληρωματικές δοκιμές για τον περαιτέρω χαρακτηρισμό των αιωρημάτων και την αξιολόγηση της δραστηριότητας τους ως προς την αναγωγή του $Cr(VI)$. Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη αυτή είναι:

- Το αιώρημα GT-nZVI διατηρεί την αναγωγική του ισχύ για μεγάλο χρονικό διάστημα.
- Η κινητική της αναγωγής διαπιστώθηκε ότι είναι πολύ γρήγορη, με χρόνο ημιζωής για το $Cr(VI)$ λιγότερο από 1 λεπτό.
- Για την περίπτωση της κατεργασίας των νερών σε διατάξεις αναδευόμενων αντιδραστήρων, η βέλτιστη δόση $nZVI$ με την οποία επιτυγχάνεται πλήρης αναγωγή και καταβύθιση του $Cr(VI)$, από την αρχική συγκέντρωση των 200 $\mu g/L$ σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης ($<6 \mu g/L$), αντιστοιχεί σε περίπου 3,2 mg $Fe(O)/L$.
- Η αναγωγή του $Cr(VI)$ δεν επηρεάζεται από την παρουσία νιτρικών, τουλάχιστον μέχρι τη συγκέντρωση των 80 mg NO_3/L .

Μελέτη διεισδυτικότητας αιωρήματος νανοσιδήρου σε πορώδη υλικά

Για να μελετηθεί η διεισδυτικότητα των αιωρημάτων GT-nZVI στο υπέδαφος πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές δοκιμές σε στήλες. Εξετάσθηκαν δύο πορώδη μέσα, χαλαζιακή άμμος ως ένα τυπικό αδρανές υλικό και μίγμα χαλαζιακής άμμου και εδάφους ασβεστολιθικής σύστασης από την περιοχή της λεκάνης του Ασωπού ποταμού. Τα κύρια αποτελέσματα που προέκυψαν συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Η μεταφορά του αιωρήματος GT-nZVI μέσω της στήλης με χαλαζιακή άμμο, διαπιστώθηκε ότι μπορεί να περιγραφεί αποτελεσματικά χρησιμοποιώντας την κλασική εξίσωση μονοδιάστατης ροής συναγωγής-διασποράς (Convection-Dispersion Equation, CDE), σε συνδυασμό με τη θεωρία διήθησης των κolloειδών (CFT).
- Σε χαμηλές ταχύτητες Darcy, χαρακτηριστικές του φυσικού ρυθμού ροής των υπογείων υδάτων (<1 m/d), τα νανοσωματίδια ZVI θα παραμείνουν σε μικρή απόσταση από την αρχική τους θέση (<25 cm).
- Σε υψηλότερες ταχύτητες που μπορεί να εφαρμοστούν κατά τη διάρκεια της επί τόπου έγχυσης, τα νανοσωματίδια δύναται να διανύσουν μια μεγαλύτερη απόσταση, για παράδειγμα για ταχύτητα Darcy από 10 m/d η απόσταση θα είναι της τάξεως των 2,5 m.

- Η χαλαζιακή άμμος είναι σε θέση να συγκρατήσει με απλούς μηχανισμούς διήθησης μία ποσότητα 330 γραμμαρίων nZVI ανά κυβικό μέτρο.
- Οι ιδιότητες μεταφοράς του GT-nZVI είναι εντελώς διαφορετικές στη στήλη με το μίγμα εδάφους-άμμου, λόγω της παρουσίας ασβεστίτη.
- Ο ασβεστίτης του εδάφους εξουδετερώνει το όξινο αιώρημα GT-nZVI και προκαλεί την καταβύθιση του υδατικού Fe(III) υπό την μορφή υδροξειδίων του σιδήρου, Fe(OH)₃. Τα νανοσωματίδια σιδήρου συγκρατούνται στα στερεά Fe(OH)₃ και έτσι απομακρύνονται από την υδατική φάση.
- Η μεταφορά του αιωρήματος GT-nZVI μέσω ασβεστολιθικού εδάφους συσχετίζεται κατά κύριο λόγο με την πρόοδο των αντιδράσεων εξουδετέρωσης μεταξύ του όξινου αιωρήματος GT-nZVI και του ασβεστίτη του εδάφους.
- Τα αποτελέσματα ανάλυσης των στερεών που απέμειναν στις στήλες μετά τη διοχέτευση αιωρήματος νανοσιδήρου επιβεβαιώνουν τη διαλυτοποίηση των ανθρακικών ενώσεων στα κατώτερα τμήματα των στηλών, την σημαντική αύξηση του ολικού σιδήρου σε όλα τα τμήματα και την καταβύθιση του σιδήρου με την μορφή άμορφων υδροξειδίων αλλά και πιθανώς και άλλων οξειδίων.
- Ένα έδαφος με ιδιότητες παρόμοιες με αυτές που εξετάσθηκαν κατά τη διάρκεια των εργαστηριακών δοκιμών συγκρατεί περίπου 26 kg nZVI ανά m³.
- Τα σωματίδια GT-nZVI έχουν πολύ περιορισμένη κινητικότητα όταν εγχύονται σε ασβεστολιθικά εδάφη.
- Δεν υπήρχε καμία ένδειξη επανακινητοποίησης των νανοσωματιδίων σε όλη τη διάρκεια της πειραματικής εργασίας.

Δοκιμές αναγωγής Cr(VI) σε στήλες μετά από φόρτιση της εδαφικής κλίνης με GT-nZVI

Για την αξιολόγηση της αναγωγικής ικανότητας εδαφικού στρώματος, που περιέχει προσκολλημένα νανοσωματίδια σιδήρου GT-nZVI, πραγματοποιήθηκαν 4 δοκιμές στήλης. Στις τρεις στήλες πραγματοποιήθηκε αρχική φόρτιση του εδαφικού υλικού με nZVI, ενώ η τέταρτη στήλη χρησίμευσε ως δοκιμή ελέγχου για να διαπιστωθεί εάν υπάρχουν συστατικά του εδάφους που μπορούν να ανάγουν το Cr(VI) χωρίς την προσθήκη nZVI. Σε όλες τις στήλες πραγματοποιήθηκε διοχέτευση συνθετικά ρυπασμένου διαλύματος που περιέχει 5 mg/L Cr(VI). Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν συνοψίζονται στα εξής:

- Το ως έχει εδαφικό υλικό (χωρίς την προσθήκη νανοσιδήρου) δεν είναι σε θέση να μειώσει ή να προσροφήσει οποιαδήποτε αξιόλογη ποσότητα εξασθενούς χρωμίου.
- Εδαφικό υλικό που φορτίστηκε με αιώρημα GT-nZVI, μπορεί να ανάγει σημαντική ποσότητα Cr(VI) λόγω της αναγωγικής δράσης των νανοσωματιδίων, και της καταβύθισης του Cr(III) με τη μορφή μικτών υδροξειδίων σιδήρου χρωμίου.
- Η πλήρης αναγωγή εξαρτάται από τη φόρτιση του εδαφικού υλικού με νανοσίδηρο: Έγινε πλήρης αναγωγή για ποσότητα διαλύματος Cr(VI) που αντιστοιχεί σε 60 και 140 PVs για χαμηλή (4,2) και υψηλή (8,4 kg nZVI/m³) φόρτιση αντίστοιχα.

- Μετά το στάδιο της πλήρους αναγωγής ακολουθεί σταδιακή μείωση της απόδοσης των φορτισμένων κλινών με nZVI και, τέλος, το σύστημα φτάνει σε σταθερές συνθήκες λειτουργίας (μετά την εισαγωγή ~ 200 και 600 PVs διαλύματος Cr(VI)).
- Υπάρχει κινητικός περιορισμός για την αναγωγή του Cr(VI) προς το Cr(III). Το ποσοστό αναγωγής εξαρτάται από το χρόνο παραμονής.
- Υπολογίστηκε ότι, για να μειωθεί η συγκέντρωση ρυπασμένων με Cr(VI) νερών από 5mg/L σε λιγότερο από 5 µg/L (για ρ ταχύτητα Darcy ίση ή μικρότερη από 0,1 cm/min και πορώδες $\theta=0,4$) θα πρέπει τα νερά να διασχίσουν μια ζώνη φορτισμένη με nZVI μήκους τουλάχιστον $L = 0,75$ m.

Πιλοτική δοκιμή έγχυσης νανοσιδήρου

Η έγχυση αιωρήματος GT-nZVI για τη δημιουργία ενός τοίχου αντίδρασης σε έδαφος ασβεστολιθικής σύστασης, αντίστοιχο με αυτό της περιοχής Ασωπού, και η αποτελεσματικότητα του για την αναγωγή του Cr(VI) μελετήθηκε σε πιλοτική κλίμακα κατασκευάζοντας δεξαμενή με διαστάσεις 1,5 m (ύψος) x 2,5 m (πλάτος) x 3,75 m (μήκος). Η δεξαμενή πληρώθηκε με 24 τόνους εδαφικού υλικού. Ο τοίχος αντίδρασης, διαστάσεων 1,1 m (ύψος) x 2,5 m (πλάτος) x 0,75 m (μήκος κατά την κατεύθυνση ροής του νερού), αντιστοιχεί σε συνολική μάζα εδάφους 3,5 τόνων και δημιουργήθηκε με την έγχυση 2.750 λίτρων αιωρήματος GT-nZVI τα οποία περιείχαν 2,61 kg nZVI. Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Πριν την εκτέλεση πιλοτικών δοκιμών ή δοκιμών πεδίου είναι αναγκαίο να πραγματοποιούνται προκαταρκτικές εργαστηριακές δοκιμές με τα συγκεκριμένα υλικά που θα χρησιμοποιηθούν στη δοκιμή πεδίου για να υπολογιστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η ποσότητα του αιωρήματος που έπρεπε να εγχυθεί.
- Η διοχέτευσή αιωρήματος νανοσιδήρου στο έδαφος προκαλεί τη μείωση του pH και αύξηση της αγωγιμότητας στο νερό των πόρων.
- Δεν ανιχνεύτηκαν νανοσωματίδια nZVI στα δείγματα του νερού που ελήφθησαν.
- Εύκολα επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των υδατοδιαλυτών συστατικών με απλή έκπλυση.
- Από τα αποτελέσματα 65 ημερών λειτουργίας της δοκιμής με διοχέτευση διαλύματος εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 5 mg/L, διαπιστώθηκε ότι το νερό στην εκροή της δεξαμενής έχει ουδέτερο pH, μικρή αγωγιμότητα και δεν ανιχνεύεται καθόλου Cr(VI).
- Υπολογίστηκε ότι ο συγκεκριμένος τοίχος που περιέχει 2,61 kg nZVI μπορεί να καθαρίσει 261 m³ νερών με ρύπανση 5 mg/L σε Cr(VI). Εάν η ταχύτητα ροής παραμένει σταθερή στην τιμή των 100 L/d ο τοίχος μπορεί να λειτουργεί για 2610 ημέρες ή 7 χρόνια.

10.2 Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας

Στη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής δημιουργήθηκαν πολλά νέα ερωτήματα και αναδείχτηκαν ερευνητικές κατευθύνσεις που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Αναφέρονται ενδεικτικά τα ακόλουθα:

1. Εμβάθυνση στη διερεύνηση του μηχανισμού αναγωγής του Cr(VI) κατά τη διέλευσή του από εδαφικό στρώμα με φόρτιση nZVI. Η μελέτη του φαινομένου στην παρούσα

διατριβή εντόπισε τουλάχιστον δύο διαφορετικά στάδια κατά την εξέλιξη της δράσης, ένα αρχικό στάδιο ταχείας κινητικής στο οποίο επιτυγχάνεται πλήρης αναγωγή του Cr(VI) και ένα στάδιο βραδύτερης κινητικής στο οποίο η αναγωγή καθορίζεται από το χρόνο επαφής της υδατικής φάσης με το πορώδες μέσο. Για την πλήρη κατανόηση του φαινομένου και την περιγραφή του με κατάλληλη μαθηματική προσομοίωση χρειάζονται συμπληρωματικές δοκιμές, ενώ μπορεί να βοηθήσει ουσιαστικά και η αξιοποίηση διαθέσιμων λογισμικών όπως το STANMOD.

2. Αναζήτηση εναλλακτικής πηγής Fe κατά τη σύνθεση nZVI, έτσι ώστε να αποφευχθούν τα μειονεκτήματα της χρήσης του FeCl_3 . Ένα από τα σημαντικά μειονεκτήματα του FeCl_3 είναι ότι το αιώρημα που προκύπτει είναι πολύ όξινο και έχει υψηλή περιεκτικότητα σε χλωροϊόντα. Ένας τρόπος για να αποφευχθεί αυτό το μειονέκτημα είναι να χρησιμοποιηθεί φερρυδρίτης, δηλαδή το σχετικά υψηλής δραστηρότητας υδροξείδιο του Fe(III). Πρέπει βέβαια να πραγματοποιηθούν πειράματα για να διαπιστωθεί εάν οι πολυφαινόλες μπορούν να ανάγουν το Fe(III) που βρίσκεται στη δομή του στερεού φερρυδρίτη σε στοιχειακή μορφή.

Βιβλιογραφία

- Alidokht L., Khataee A. R., Reyhanitabar A., Oustan S., 2011, Reductive removal of Cr(VI) by starch-stabilized Fe₀ nanoparticles in aqueous solution, *Desalination*, 270(1):105-110.
- Alowitz M.J. and Scherer M.M., 2002, Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal, *Env. Sci. & Technol.* 36, 299-306
- Andjelković, Mirjana, 2006, Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups, *Food Chemistry*, 98.1,23-31.
- Ashby M, Jones D., 1998, *Engineering Materials 2, An Introduction to Microstructures, Processing and Design*, Second edition, Pergamon Press.
- ASTM D4980-89, 2003, Standard Test Methods for Screening of pH in Waste, DOI: 10.1520/D4980-89R03.
- ATSDR, 1993, Toxicological profile for chromium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- ATSDR, 2000, Toxicological profile for chromium, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- ATSDR, 2008, Draft toxicological profile for chromium, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA.
- Auffan M., Achouak W., Rose J., Roncato M.-A., Chaneac C., Waite D.T., Masion A., Woicik J.C., Wiesner M.R. and Bottero J.-V., 2008, Relation between the redox state of iron-based nanoparticles and their cytotoxicity toward *Escherichia coli*. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6730–6735.)

- Auffan M., Rose, J., Wiesner, M.R. and Bottero, J-Y., 2009, Chemical stability of metallic nanoparticles: A parameter controlling their potential toxicity in vitro, *Environmental Pollution*, 157, 4, 1127-1133.
- Azad, A. M., 2007, 'A to Z in reverse (Zilch to Asset) – from surface waste of steel mills to zero valent iron (ZVI) nanoparticles'. *Nanoaffairs* 1 (1), 4-5. Society of Nanoscience and Nanotechnology.
- Bae B.U., Kim C.H., Kim Y.I., 2004, Treatment of spent brine from a nitrate exchange process using combined biological denitrification and sulfate precipitation, *Water Sci. Technol.*, 49, 413-419.
- Baer, D. R., Tratnyek, P.G., Qiang, Y., Amonette, J.E., Linehan, J., Sarathy, V., Nurmi, J.T., Wang, C.-M., and Antony, J., 2007, Chapter 3 - Synthesis, Characterization, and Properties of Zero-Valent Iron Nanoparticles, from, *Environmental Applications of Nanomaterials – Synthesis, Sorbents and Sensors*, pp 49-86, Imperial College Press.
- Banerjee, S., 1987, Electro-decontamination of chrome-contaminated soils. *Proc., 13th Annual Research Symp.: Land Disposal, Remedial Action, Incineration & Treatment of Hazardous Waste*, EPA, Cincinnati, 193–200; Rep. No. EPA/600/9-87/015, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati.
- Bardos P., Bone B., Elliott D., Hartog N., Henstock J., Nathanail P., 2011, A Risk/Benefit Approach to the Application of Iron Nanoparticles for the Remediation of Contaminated Sites in the Environment.
- Bardos R. P., Bone, B. D., Boyle, R., Ellis, D., Evans, F., Harries, N. and Smith, J.W.N., 2011, Applying Sustainable Development Principles to Contaminated Land Management Using the SuRF-UK Framework'. *Remediation Journal*, Spring 2011, 77-100.
- Bastianetto S., Yao Z.-X., Papadopoulos V., Quirion R., *J. Eur.*, 2006, *Neurosci.* 23 55–64.
- Battaglia-Brunet F., Foucher S., Morin D. and Ignatiadis I., 2004, Chromate (CrO_4^{2-}) reduction in groundwater by using reductive bacteria in fixed-bed bioreactor, *Water Air Soil Pollut: Focus* 4, 127–135.
- Bayer, E., 1966, Complex formation and flower colors., *Angewandte Chemie International Edition in English* 5(9), 791-798
- Bennett (G.F.Ed.), 1980, American Institute of Chemical Engineers. *Symposium Series, Water-*, 77 (209), pp.67-71.
- Beverkog, B., and Puigdomenech I., 1997, Revised Pourbaix diagrams for chromium at 25–300 C., *Corrosion science*, 39.1, 43-57.
- Bhattacharyya K.G., Gupta S.S., 2008, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 140, 114-131.
- Bin Shan, Yizhong Z. Cai, Mei Sun, and Harold Corke, 2005, Antioxidant Capacity of 26 Spice Extracts and Characterization of Their Phenolic Constituents, *J. Agric. Food Chem.*, , 53 (20), pp 7749–7759.

- Blasco A. J., Rogerio M. C., Gonzalez M. C., & Escarpa A., 2005, Electrochemical Index as a screening method to determine “total polyphenolics” in foods: A proposal, *Analytica Chimica Acta*, 539, 237–244.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., & Jambor, J. L., 1997, In-situ remediation of chromate contaminated groundwater using permeable reactive walls: Laboratory Studies. *Environmental Science & Technology*, 31, 3348–3357.
- Bradley T.D., Ball A., Harding S.E., Mitchell J.R., 1989, *Carbohydr. Polym.*, 10 (3) 205–214.
- Bravo L., 1998, Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism and nutritional significance. *Nutrition Reviews*, Vol.56, No.11, pp. 317–333, ISSN 0229-6643.
- Brine, C.J. and Austin, P.R., 1982, Chitin isolates: Species variation in residual amino acids. *Comp. Biochem. Physiol.* 708: 173.
- Brune M., Hallberg L., & Skanberg A.-B., 1991, Determination of iron-binding phenolic groups in foods, *Journal of Food Science*, 56, 128.
- California Code of Regulations, 2008, Title 22, Chapter 15, ARTICLE 4. PRIMARY STANDARDS – INORGANIC CHEMICALS, Section 64431, Maximum Contaminant Levels - Inorganic Chemicals.
- California Department of Health Services, 2013, Chromium-6 (Hexavalent Chromium) in Drinking Water.
- Cantrell, K.J., Kaplan, D.I., Gilmore, T.J., 1997, Injection of colloidal Fe₀ particles in sand with shear-thinning fluids. *Journal of Environmental Engineering*, ASCE 123, 786–791.
- Cao X., Kolytyn Y., Kataby G., Prozorov R., Gedanken A., 1995, *J.Mater. Res.*, 10, 2952–2957.
- Carlsen, M., Halvorsen, B., Holte, K., Bøhn, S, Dragland, S., Sampson, L., Willet, C., Senoo, H., Umezono, Y., Sanada, C., Barikmo, I., Berhe, N., Willett, W., Phillips, K., David R Jacobs, D., and Blomhoff, R., 2010, The total antioxidant content of more than 3100 foods, beverages, spices, herbs and supplements used worldwide. *Nutrition Journal*, 9, 3.
- CEP Agency. Draft: Public Health Goal for Hexavalent Chromium in Drinking Water. Pesticide and Environmental Toxicology Branch, Office of Environmental Health Hazard Assessment, California Environmental Protection Agency; 2009. <http://www.oehha.ca.gov/water/phg/pdf/Cr6PHGdraft082009.pdf>
- Černík M, 2010, Chemically supported in situ remedial technologies. VŠCHT Praha, Praha, ISBN 978-80-7080-767-5.
- Cervantes, C., Campos-Garcia, J., Devars, S., Gutierrez-Corona, F., Loza-Tavera, H., Torres-Guzman, J.C., and Moreno-Sanchez, R., 2001, Interactions of Cr with microorganisms and plants, *FEMS Microbiology Reviews*, 25, 335–347.
- Chang MC and Kang HY. 2009. Remediation of pyrene-contaminated soil by synthesized nanoscale zero-valent iron particles. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 44(6):576-582.
- Chang MC, Shu HY, Hsieh WP and Wang MC. 2005, Using nanoscale zero-valent iron for the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil, *J Air Waste Manag Assoc.* 55(8):1200-1207.

- Chao, T. and Zhou, L., 1983, Extraction techniques for the selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments, *Soil Science Society of America Journal*, 47: 225-232.
- Chebotareva N. and Nyokong T., 1997, Electrochemical Reduction of Nitrate Ions on Tin-Modified Platinum and Palladium Electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 27, 975-981.
- Chen S., Huang Y., Lin J., Lin M., 2014, Dechlorination of tetrachloroethylene in water using stabilized nanoscale iron and palladized iron particles, *Desal. Wat. Treat.*, 52 702-711.
- Cheng R., Zhou W., Wang J., Qi D., Guo L., Zhang W-X. and Qian Y., 2010, Dechlorination of pentachlorophenol using nanoscale Fe/Ni particles: Role of nano-Ni and its size effect', *Journal of Hazardous Materials*, 180, 1-3, 79–85.
- Chiha, M., Samar, M. H., & Hamdaoui, O., 2006, Extraction of chromium (VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM). *Desalination*, 194, 69–80.
- Choe S.H., Ljestrland H.M., Khim J., 2004, Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes, *Appl. Geochem.* 19, 335–342.
- Chrysochoou M., C. Johnston, G. Dahal, 2012, A comparative evaluation of hexavalent chromium treatment in contaminated soil by calcium polysulfide and green-tea nanoscale zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials* 201–202 33– 42.
- Chrysochoou, M., Ferreira, D., Johnston, C.P., 2010, Calcium polysulfide treatment of Cr contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* 179, 650–657.
- 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.
- Cintas P, Luche J-L., 1999, Green Chemistry: The sonochemical approach. *Green Chem* 1:115-125.
- Comba S., Di Molfetta A. and Sethi R., 2011, A comparison between field applications of nano-, micro-, and millimetric zero-valent iron for the remediation of contaminated aquifers *Water, Air, and Soil Pollution*, 215, 595–607.
- Comba, S., Braun, J., 2012, An empirical model to predict the distribution of iron micro-particles around an injection well in a sandy aquifer, *Journal of Contaminant Hydrology* 132, 1–11.
- 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>
- Costa M., 2003, Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 188 1–5.
- Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., & Bochmann, M., 1999, *Advanced inorganic chemistry*. New York: Wiley.
- Crane R.A., Scott T.B., 2012, Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology, *Journal of Hazardous Materials* 211– 212, 112– 125.
- Cravotto G, Cintas P., 2006, Power ultrasound in organic synthesis: moving cavitation chemistry from academia to innovative and large-scale applications. *Chem. Soc. Rev.* 35:180-196,

- Dai, Jin, and Russell J. Mumper, 2010, Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties., *Molecules*, 15.10, 7313-7352.
- Dale L. Huber, 2005, *Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, D-69451 Weinheim.
- Davies, C.J. 2009, Oversight of next generation nanotechnology. Project on Emerging Nanotechnologies at the Woodrow Wilson International Center for Scholars. <http://www.nanotechproject.org/process/assets/files/7316/pen-18.pdf>. Accessed June 1.
- Day, S.R., O'Hannesin, S.F., Marsden, L., 1999, Geotechnical techniques for the construction of reactive barriers, *Journal of Hazardous Materials* 67, 285–297.
- De la Guardia, M. and Morales-Rubio, A., 2003, *Sample Preparation of Trace Element Analysis*, Elsevier. Chapter 35, p. 1115.
- Del Bianco L., A. Hernado, E. Navarro, E. Bonetti and L. Pasquin, 1998, Structural configuration and magnetic effects in as-milled and annealed nanocrystalline iron, *J. Phys. IV Proc.* 8, 107-110.
- Dermatas, D. Chrysochoou M., Moon D.H., Grubb D.G., Wazne M., Christodoulatos C., 2006, Ettringite-induced heave in chromite ore processing residue (COPR) upon ferrous sulfate treatment, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 5786–5792.
- Dermatas, D., Mpouras, A., Chrysochoou, M., Panagiotakis, I., Vatsaris, C., Linardos, N., Theologou, E., Boboti, N., Xenidis, A., Papassiopi, N., Sakellariou, L., 2014, Origin and concentration profile of chromium in a Greek aquifer, *Journal of Hazardous Materials*, In Press.
- Di Carlo, G.; Mascolo, N.; Izzo, A.A.; Capasso, F., 1999, Flavonoids: old and new aspects of a class of natural therapeutic drugs, *Life Sciences*, Vol.65, No.4, pp. 337- 353, ISSN 0024-3205.
- Di Molfetta, Sethi R., 2006, Clamshell excavation of a permeable reactive barrier, *Environmental Geology* 50 (3), 361–369.
- Disler, PBe, 1975, The effect of tea on iron absorption, *Gut*, 16.3, 193-200.
- Dorman D. H.J., Kosar M., Kahlos K., Holm Y., & Hiltunen R, 2003, Antioxidant properties and composition of aqueous extracts from *Mentha* species, hybrids, varieties and cultivars, *J. Agric. Food Chem.*, 5, 4563-4569.
- Dumestre A. Joubert A., Dumont J., M. Cardettil, Bottero J., Rose J., 2013, TCE and Cr(VI) Source Zone treatment by innovative formulation of Nzvi, AQUACONSOIL conference –Barcelona.
- EEC (European Economic Community)., 1998, Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption OJ L 330, 5.12.1998, p. 32–54
- El-Ayaan U., Herlinger E., Jameson R.F., Linert W., 1997, Anaerobic Oxidation Of Dopamine by Iron (III). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2813–2818.
- El-Ayaan U., Jameson R.F., Linert W., 1998, A kinetic study of the reaction between noradrenaline and iron(II): an example of parallel inner- and outer-sphere electron transfer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1315 -1319.
- Elliott, D.W., 2010, CLU-IN Webinar Presentation. [Online] Available at: <<http://www.clu-in.org/conf/tio/nano-iron/prez/1280x1024/ppframe.cfm?date=502>>

- Elliott, D.W. and Zhang, W-X., 2001, 'Field assessment of nanoscale biometallic particles for groundwater treatment', *Environmental Science and Technology*, 35, 24, 4922-4926.
- Ellis, A. S., Johnson, T. M., & Bullen, T. D., 2002, Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment, *Science*, 295, 2060–2062.
- Elovitz, M.S and Fish, W., 1995,. Redox Interactions of Cr(VI) and substituted phenols: products and mechanisms. *Environmental Science and Technology*, 29, 1933-1943.
- El-Shazly A.H., Mubarak A.A. and Konsowa A.H., 2005, Hexavalent chromium reduction using a fixed bed of scrap bearing iron spheres, *Desalination* 185, 307-316.
- Expert Group on Vitamins and Minerals, 2002, REVIEW OF CHROMIUM, EVM/99/26.
- Fan M., Yuan P., Chen T., He H., Yuan A., Chen K., Zhu J. & Liu D., 2010, Synthesis, characterization and size control of zerovalent iron nanoparticles anchored on montmorillonite, *Chinese Science Bulletin*, Vol.55 No.11: 1092-1099.
- Fein, J.B., Kemner, K., Fowle, D.A., Cahill, J., Boyanov, M., and Bunker, B., 2002, Nonmetabolic reduction of Cr(VI) by bacterial surfaces under nutrient-absent conditions, *Geomicrobiology Journal*, Volume 19, Issue 3, p. 369-382.
- Feitz, A.J.; Joo, S.H.; Guan, J; Sun, Q.; Sedlak, D.L.; Waite, T.D., 2005, Oxidative transformation of contaminants using colloidal zero-valent iron. *Coll. & Surfaces A*, 265, pp. 88-94.
- Fendorf, S. E., & Li, G., 1996, Kinetics of chromate reduction by ferrous iron. *Environmental Science & Technology*, 30, 1614–1617.
- Fendorf, S. E., 1995, Surface reactions of chromium in soil and waters. *Geoderma*, 67, 55–71.
- Fendorf, S. E., Wielinga, B., & Hansel, C., 2001, Chromium transformations in natural environments: The role of biological and abiological processes in chromium(VI) reduction. *International Geological Review*, 42, 691–701.
- Fishbein, L., 1981, Source, transport and alterations of metal compounds: An overview. In: *Arsenic, beryllium, cadmium, chromium and nickel*. *Environ Health Perspect* 40:43-64.
- Fruchter, J.S., Cole, C.R., Williams, M.D., Vermeul, V.R., Amonette, J.E., Szecsody, J.E., Istok, J.D., and Humphrey, M.D., 2000, Creation of a subsurface permeable treatment barrier using in situ redox manipulation, *Groundwater Monitoring and Remediation Review*.
- Fryxell, G.E. and Cao, Guozhong (Eds.), 2007, "Environmental Applications of Nanomaterials Synthesis Sorbents and Sensors", World Scientific.
- Gavaskar A.R., 1999, Design and construction techniques for permeable reactive barriers, *Journal of Hazardous Materials* 68, 41–71.
- Geng B, Jin Z, Li T, Qi X. 2009, Preparation of chitosan-stabilized FeO nanoparticles for removal of hexavalent chromium in water, *Sci Total Environ*, 407(18):4994-5000.
- German Soil Guidelines, 1999, Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV).
- Gheju M., 2011, Hexavalent chromium reduction with Zero-Valent Iron (ZVI) in aquatic systems, *Water Air Soil Poll.* 222, 103–148.

- Gheju, M., 2005, Chromium and the environment. Timisoara: Politehnica Publishing House.
- Ghosh M., Singh S.P., 2005, Comparative uptake and phytoextraction study of soil induced chromium by accumulator and high biomass weee species". *Appl. Ecol. Environ. Res.*, 3(2), 67-79.
- Giannouloupoulos, P., and Gintoni, E., 2008, Hydrogeological - hydrochemical reconnaissance survey of groundwater quality in the wider area of Asopos catchment, IGME, Athens, 2008
- Gilbert B., Lu G. and Kim C.S., 2007, Stable cluster formation in aqueous suspensions of iron oxyhydroxide nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 313, 1, 152-159.
- Gillham RW, O'Hannesin SF, 1994, Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero valent iron. *Ground Water*
- Gillham, R. W., O'Hannesin, S. F., 1992, Metal-Catalyzed Abiotic Degradation of Halogenated Organic Compounds. IAH Conference: Modern Trends in Hydrogeology. Hamilton, Ontario, May 10-13, pp. 94-103
- Glavee GN, Klabunde KJ, Sorensen CM, Hadjipanayis GC, 1995, Chemistry of borohydride reduction of iron(II) and iron(III) ions in aqueous and nonaqueous media – formation of nanoscale Fe, Fe₂O₃, and Fe₃O₄ powders, *Inorg Chem*;34:28–35.
- Gleiter H., 1989, Nanostructured materials. Basic concepts and microstructure, *Progress in Materials Science*, 33(4), pp. 223-315.
- Goldstein A.M., E.N. Alter, J.K. Seman, 1973, R.L. Whistler (Ed.), *Industrial Gums, Polysaccharides and Their Derivatives*, Academic press, New York, pp. 303–321.
- Gould, J. P., 1982, The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron. *Water Res.*, 16, 871–877.
- Grieger, Khara D., 2010, 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.
- Guntert M., Rapp A., Takeoka G.R., and Jennings W., 1986, HRGC and HRGCMS applied to wine constituents of lower volatility. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 182:200–204.
- Hajdú A., Szekeres M., I.Y. Tóth, R.A. Bauer, J. Mihály, I. Zupkó, E. Tombácz, 2012, *Colloids, Surf. B: Biointerfaces* 94, 242.
- Halliwell, B. & Gutteridge, J.M.C., 2007, *Free Radicals in Biology and Medicine*, 4th edition. Clarendon, ISBN 9780198500445, Oxford, UK.
- Hamnett, R., 1980, A study of the process involved in electroreclamation of contaminated soils. MSc thesis, Manchester Univ., Manchester, England.
- Hatfield J.L., Follett R.F., 2001, *Nitrogen in the Environment: Sources, Problems and Management*, 2nd ed., Elsevier, Oxford
- He F., Zhang M., Qian T., Zhao D., 2009, Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling, *Journal of Colloid and Interface Science* 334, 96–102.

- He F., Zhao D., Paul C., 2011, Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones, *Water Res.* 44, 2360–2370.
- He Feng, 2007, Preparation, Characterization and applications of polysaccharide-stabilized metal nanoparticles for remediation of chlorinated solvents in soils and groundwater, PhD thesis.
- Henn, K.W. and Waddill, D.W., 2006, Utilization of nanoscale zero-valent iron for source remediation — A case study, *Remediation Journal*, 16, 2, 57-77.
- Hider, Robert C., Zu D. Liu, and Hicham H. Khodr, 2001, Metal chelation of polyphenols. *Methods in enzymology* 335, 190-203.
- Hiscock K.M., Lloyd J.W., Lerner D.N., 1991, Review of natural and artificial denitrification of groundwater, *Wat. Res.* 25 (9) 1099–1106.
- Hoag G., Collins J., 2009. Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols, *Journal of Material Chemistry*, Vol 19, No 45, 2009, 8671-8677
- Hoag, G., et al., 2011, Green synthesis of nanometals using plant extracts and use thereof." U.S. Patent No. 8,057,682.
- Hoch, Laura B., 2008, Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of hexavalent chromium." *Environmental science & technology* 42, 2600-2605.
- Hodgman CD, Weast RC, Shankland RS, Selby SM, 1961, *Handbook of Chemistry and Physics*, 43rd Ed. Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland.
- Hong K. No and Samuel P. Meyers, 1995, Preparation and Characterization of Chitin and Chitosan—A Review, *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 4:2, 27-52,
- Hong-Seok K., Taeho K., Jun-Young A., Kyung-Yup H., Joo-Yang P., Teik-Thye L. and Inseong H. (2012). "Aging characteristics and reactivity of two types of nanoscale zero-valent iron particles (Fe⁰H and Fe⁰H₂) in nitrate reduction." *Chemical Engineering Journal*, 197: 16-23.
- Hurrell, Richard F., Manju Reddy, and James D. Cook. 1999, "Inhibition of non-haem iron absorption in man by polyphenolic-containing beverages." *British Journal of Nutrition* 81, 289-295.
- Hwang Yu-Hoon, Kim Do-Gun, Shin Hang-Sik, 2011, Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron, *J. Hazard. Mater.*, 185, 1513–1521
- Hyeon T., 2003, *Chem. Commun.*, 927–934.
- 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.
- IARC, 2012, *Monographs Chromium (VI) Compounds*, Volume 100C, International Agency for Research on Cancer.

- Ignatiadis, I., Morin, D., Ragot, C., Oudin, J.C., and Dueso, N., 2005, Development and in situ implementation of a chemical process for immobilisation of the chromate contained in an industrial ground. Proc. 9th Int. Conference on Contaminated Soil, Bordeaux, pp. 2555-2564.
- Inoue M., Fernando Q., Valcic S., Timmermann B.N., 2002, *J. Inorg. Biochem.*, 88 7–13.
- Irwin, R. J., Van Mouwerik, M., Stevens, L., Seese, M. D., & Basham, W., 1997, Environmental contaminants encyclopedia, Chromium VI (hexavalent chromium) entry. Fort Collins, Colorado: National Park Service, Water Resources Divisions, Water Operations Branch.
- Iskandar, I.K., Ed., 2001, *Environmental Restoration of Metals-Contaminated Soils*, CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, p. 304.
- 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
- ISO. International Organization for Standardization, 2008, Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano-objects – Nanoparticle, nanofibre and nanoplate. ISO/TS 27687
- ITRC (Interstate Technology and Regulatory Council), 2005a, Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/New Directions, Interstate Technology and Regulatory Council, Washington DC. [Online] Available at: <<http://www.itrcweb.org>>
- Ivanovica J., S. Dimitrijevic-Brankovicb, D. Misicc, M. Risticd, I. Zizovica, 2013, Evaluation and improvement of antioxidant and antibacterial activities of supercritical extracts from clove buds, *Journal of Functional Foods*, 5, 416 –423.
- Jackson R. S., 2008, *Wine science: Principles and applications* (3rd ed.), Elsevier.
- James, B.R., Petura, J.C., Vitale, R.J., and Mussoline, G.R., 1997, Oxidation-reduction chemistry of Cr: relevance to the regulation and remediation of chromate-contaminated soils, *Journal of Soil Contamination*, 6, 6, 569–580.
- Janzen, C., and Roth, P., 2001, Formation and Characteristics of Fe₂O₃ Nano-Particles in Doped Low Pressure H₂/O₂/Ar Flames, Institut für Verbrennung und Gasdynamik, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, Germany, from, *Combustion and Flame* 125, pp 1150 –1161, The Combustion Institute, Elsevier Science Inc.
- Joekar-Niasar V., Ataie-Ashtiani B., 2009, Assessment of nitrate contamination in unsaturated zone of urban areas: the case study of Tehran, Iran, *Environ. Geol.* 57 (8), 1785–1798.
- Joo, S.H. Feitz, A.J and Waite, T. D, 2004, Oxidative Degradation of the Carbothioate Herbicide, Molinate, Using Nanoscale Zero-Valent Iron, *Environmental Science and Technology*, 38 (7), pp.2242-2247
- Kadoma, Y., Ishihara, M and Fujisawa, S., 2006, A quantitative approach to the free radical interaction between alpha-Tocopherol and the coantioxidants eugenol, resveratrol or ascorbate, *In Vivo*, 20, 61-68.
- Kadu B., Sathea Y., Inglea A., Chikate R., Patil K., Rode K., 2011, Efficiency and recycling capability of montmorillonite supported Fe–Ni bimetallic nanocomposites towards hexavalent chromium remediation, *Applied Catalysis B: Environmental* 104, 407–414.

- Kahkohen, M.P.; Hopia, A.I.; Vuorela, H.J.; Rauha, J.P.; Pihlaja, K.; Kujala, T.S.; Heinonen, M., 1999, Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Vol. 47, No.10, ISSN 3954-3962.
- Kalyanaraman, R., Yoo. S., Krupashankara M.S., Sudarshan. T.S. and R J. Dowding, 1998, Synthesis and consolidation of iron nanopowders, *NanoStructured Materials* 10(8), pp. 1379-1392
- Kanel, S.R., Goswami, R.R., Clement, T.P., Barnett, M.O., Zhao, D., 2008, Two dimensional transport characteristics of surface stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media. *Environmental Science & Technology* 42 (3), 896–900.
- Kanel, S.R., Nepal, D., Manning, B., Choi, H., 2007, Transport of surface modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic (III) remediation. *Journal of Nanoparticle Research* 9 (5), 725–735.
- Kaplan D. I. and Gilmore T. J, 2004, Zero-valent iron removal rates of aqueous Cr(VI) measured under flow conditions, *Water Air Soil Poll.* 155, 21–33.
- Karlsson M.N.A., K. Deppert, B.A. Wacaser, L.S. Karlsson and J.-O. Malm, 2005, Size-controlled nanoparticles by thermal cracking of iron pentacarbonyl. *Appl. Phys. A* 80.
- Karn, B., Kuiken, T. and Otto, M., 2009, Nanotechnology and in situ remediation: A review of the benefits and potential risks, *Environmental Health Perspectives*, 117, 12, 1823-1831.
- Kassaee, M.Z., Motamedia, E., Mikhak, A., Rahnemaie R., 2011, Nitrate removal from water using iron nanoparticles produced by arc discharge vs. reduction, *Chemical Engineering Journal*, 166, 490–495.
- Kawazoe Y, Meech JA, 2005, Welcome to IPPM'03-Nanotechnology: Do good things really come in small packages? *Proc. 4th Int. Conf. Intelligent Processing and Manufacturing of Materials*. J.
- Keenan C., Goth-Goldstein R., Lucas D., Sedlak D., 2009, Oxidative stress induced by zero-valent iron nanoparticles and Fe(II) in human bronchial epithelial cells, *Environ. Sci. Technol.* 43, 4555-4560.)
- 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.
- Kerekes, L., Hakl, J., Meszaros, S., Vad, K., Gurin, P., Kis-Varga, I., Uzonyi, I., Szabo, S., and Beke D., 2002, Study of magnetic relaxation in partially oxidized nanocrystalline iron, *Czechoslovak journal of physics* 52, pp. A89-A92.
- Kim S., Kannan S., Lee K., Park Y., Shea P., Lee W., Kim H., Oha B., 2013, Removal of Pb(II) from aqueous solution by a zeolite–nanoscale zero-valent iron composite, *Chemical Engineering Journal* 217 54–60.
- Kim, H. M., Lee, E. H., Hong, S. H., Song, H. J., Shin, M. K., Kim, S. H., and Shin, T. Y., 1998, Effect of *Syzygium aromaticum* extract on immediate hypersensitivity in rats," *Journal of Ethnopharmacology* 60, 125–131.
- Kimbrough, D. E., Cohen, Y., & Winer, A. M., 1999, A critical assessment of chromium in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29, 1–46.

- Klabunde K.J., Stark J., Koper O., Mochs C., Park D.G., Decker S., Jiang Y., Lagadic I., and Zhang D., 1996, Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry, *J.Phys. Chem.* 100, 12142.
- Klaine SJ, Alvarez PJ, Batley GE, Fernandes TF, Handy RD, Lyon DY, Mahendra S, McLaughlin MJ and Lead JR., 2008, Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects. *Environ Toxicol Chem.* 27:1825-51.
- Kotas J., Stasicka Z., 2000, Chromium occurrence in the Environment and Methods of its Speciation, *Environmental Pollution*, 107, p. 263-283,
- Koundouri, Phoebe, et al., 2013, Introducing the Case Study, the Asopos River Basin in Greece. No. 1310. Athens University of Economics and Business. Kovalick, W. 2005. 'Can Nanotechnology Thrive in the Environmental Technology "Bazaar"?', Workshop on Nanotechnology for Site Remediation, 20-21 October 2005, Washington DC.
- Kržišnik N, Mladenovič A, Škapin A, Škrlep L, Ščančar J, Milačič R, 2014, Nanoscale zero-valent iron for the removal of Zn²⁺, Zn(II)-EDTA and Zn(II)-citrate from aqueous solutions, *Sci Total Environ.* 2014 476-477:20-8
- Kumar, P.B.A.N, Dushenkov, V., Motto, H. & Raksin, L., 1995, Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soils, *Environmental Science and Technology*, 29, 1232-1238
- Kuyek J., D.S.W., 2011, Economic analysis of the Ring of Fire chromite mining play, For MiningWatch Canada.
- Lageman, R., Pool, W., and Seffinga, G., 1989, Electro-reclamation: Theory and practice. *Chem. Ind.*, 18, 585–590.
- Lawrence R.W., and Wang Y., 1997, Determination of Neutralization Potential in the Prediction of Acid Rock Drainage. In Proc. 4th Inter. Conf. on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, 449-464.
- Lee C., Kim J., Lee W., Nelson K., Yoon J., Sedlak D., 2008, Bactericidal effect of zero-valent iron nanoparticles on *Escherichia coli*, *Environ. Sci. Technol.* 42, 4927-4933
- Leupin, O.X., Hug, S.J., 2005, Oxidation and removal of arsenic (III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron. *Water Research*, 39(9), pp. 1729-1740.
- Li L., Fan M., Brown R.C., Van Leeuwen H.J., Wang J., Wang, W., Song Y. and Zhang P., 2006, Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 5, 405-431.
- Li XQ, Elliot DW, Zhang Wx. 2006. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Crit Rev Solid State*, 31:111–22.
- Li XQ, Zhang WX., 2007, Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles – a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). [*J Phy Chem C*;111:6939–46
- Li Z, Jones H. K., Zhang P. and Bowman R. S., 2007, Chromate transport through columns packed with surfactant-modified zeolite/zero valent iron pellets, *Chemosphere* 68, 1861-1866.

- Li Y., Li T., Jini Z., 2011, Stabilization of FeO nanoparticles with silica fume for enhanced transport and remediation of hexavalent chromium in water and soil, *J Environ Sci (China)*, 23(7):1211-8.
- Lilli, M., Moraetis, D., Nikolaidis, N., Karatzas, G., Kalogerakis, N., 2014, Characterization and mobility of geogenic chromium in soils and river bed sediments of Asopos basin, *Journal of Hazardous Materials*, in press
- Lin Yu-Hao, Tseng Hui-Hsin, Wey Ming-Yen, Lin Min-Der, 2010, Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media, *Science of the Total Environment* 408, 2260–2267
- Lin, C.-C., Wu, M.-L., Yang, C.-C., Ger, J., Tsai, W.-J., & Deng, J.-F., 2009, Acute severe chromium poisoning after dermal exposure to hexavalent chromium. *Journal of the Chinese Medical Association*, 72, 219–221.
- Lin, Yao-Tung, and Ching-Pao Huang, 2008, Reduction of chromium (VI) by pyrite in dilute aqueous solutions, *Separation and Purification Technology*, 63, 191-199.
- Lindgren, E. R., Mattson, E. D., and Kozak, M. W., 1994, Electrokinetic remediation of unsaturated soils. *ACS Symp. Ser.*, 554, 33–50.
- Ling, Li, Fan, M., Brown C. Van Leeuwen J., 2006. Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: a review. *Environmental Science and Technology*, 36:405-431.
- Liou Y.H., Lo S.L., Lin Ch.J., Kuan W.H., Weng Sh.Ch., 2005, Chemical reduction of an unbuffered nitrate solution using catalyzed and uncatalyzed nanoscale iron particles, *J. Hazard. Mater.* 127, 102–110.
- Liu, T., Zhao, L., Sun, D.S., Tan, X., 2010, Entrapment of nanoscale zero-valent iron in chitosan beads for hexavalent chromium removal from wastewater. *J. Hazard. Mater.* 184, 724-730.
- Lotfy S.M., Mostafa A.Z., 2013, Phytoremediation of contaminated soil with cobalt and chromium, *Journal of Geochemical Exploration*, in Press
- Mace C, Desrocher S, Gheorghiu F, Kane A, Pupeza M, Cernik M, Kvapil P, Venkatakrishnan R and Zhang W-X., 2006, Nanotechnology and groundwater remediation: a step forward in technology understanding. *Remediation J.* 6(2):23-33.
- Machado, S., et al., 2013, Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts." *Science of the Total Environment* 445, 1-8.
- Mackay, D.M., P.V. Roberts and J.A. Cherry, 1985, Transport of organic contaminants in groundwater. *Environmental Science and Technology*, 19:5:384-392.
- Mackenzie K., Schierz A., Georgi A. and Kopinke F-D., 2008, 'Colloidal activated carbon and carbon-iron – novel materials for in-situ groundwater treatment', *Global NEST Journal*, 10, 1, 54-61.
- Mackenzie, J.M.W., 1980, Guar-Based Reagents, *Engineering and Mining Journal*, Volume 181
- Makela, J.M., Keskinen, H., Forsblom, T., and Keskinen, J., 2004, Generation of metal and metal oxide nanoparticles by liquid flame spray process, *J. Mater. Sci.* 39, 2783.

- Malow T.R.; Koch C.C.; Miraglia P.Q.; Murty K.L., 1998, Compressive mechanical behavior of nanocrystalline Fe investigated with an automated ball indentation technique, *Materials Science and Engineering: A*, 252, 36-43.
- Manikandan D, Divakar D, Sivakumar T., 2007, Utilization of clay minerals for developing Pt nanoparticles and their catalytic activity in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *Catal Commun*, 8: 1781-1786.
- Manning B. A.; Hunt M. L.; Amrhein C. and Yarmoff J. A., 2002, Arsenic(III) Oxidation and Arsenic(V) Adsorption Reactions on Synthetic Birnessite, *Environ.Sci. Technol.*, 36, 5455.
- Manning, B. A.; Fendorf, S. E.; Goldberg, S., 1998, Surface Structures and Stability of Arsenic(III) on Goethite: Spectroscopic Evidence for Inner-Sphere Complexes, *Environ. Sci. Technol*, 32, 2383.
- Mateju V., Cizinska S., Krejci J. and Janoch T., 1992, Biological water denitrification - a review, *Enzyme Microb. Tech.* 14, 170-183.
- Matsumoto, Hideaki, et al., 1976, Localization of aluminium in tea leaves. *Plant and Cell Physiology*, 17.3, 627-631.
- Meech, Y. Kawazoe, V. Kumar, J.F. Maguire (eds.). DSEtech Publications, Inc. Lancaster, PA, USA, pp 3-11.
- Mentasti E., Pelizzetti E., 1973, Reactions between iron(III) and catechol (o-dihydroxybenzene). part I. Equilibria and kinetics of complex formation in aqueous acid solution, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 2605– 2614.
- Molina M., Aburto F., Calderon R., Cazanga M., Escudey M., 2009, Soil and Sediment Contamination, 18:497.
- Monagas M., Bartolome B., & Gomez-Cordovis C., 2005, Updated knowledge about the presence of phenolic compounds in wine. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45, 85–118.
- Monagas M., Gomez-Cordoves C., Bartolome B., Laureano O., and Ricardo da Silva, J.M., 2003, Monomeric, oligomeric., and polymeric flavan-3-ol composition of wines and grapes from *Vitis vinifera* L. cv. Graciano, Tempranillo and Cabernet Sauvignon. *J. Agric. Food Chem.*, 51:6475–6481.
- Monagas M., Nunez V., Bartolome B., and Gomez-Cordoves, C., 2003, Anthocyanin-derived pigments in Graciano, Tempranillo, and Cabernet Sauvignon wines produced in Spain. *Am. J. Enol. Vitic.*, 54:163–169.
- Monagas, M., 2004, Evolucion en botella de vinos tintos monovaritales y mezclas de *Vitis vinifera* L. Polifenoles y color, Ph. D Thesis,. Universidad Aut´onoma de Madrid. Madrid, Spain.
- Montoro P.; Braca A.; Pizza C.; De Tommasi N., 2005, Structure–antioxidant activity relationships of flavonoids isolated from different plant species. *Food Chemistry*, Vol.92, No.2, pp. 349-355, ISSN 0308-8146.
- Moraetis D., Nikolaidis N.P., Karatzas G.P., Dokou Z., Kalogerakis N., Winkel L.H.E., 2012, Origin and mobility of hexavalent chromium in North-Eastern Attica, Greece. *Appl. Geochem.* 27 1170–1178.

- Mossa S. Hosseini, Ataie-Ashtiani B., Kholghi M., 2011, Nitrate reduction by nano-Fe/Cu particles in packed column, *Desalination* 276, 214–226.
- Müeller N.C., B. Nowack, Nano zero valent iron – The solution for water and soil remediation Report of the ObservatoryNANO. Available from: www.observatorynano.eu (accessed 21.09.10)
- Mueller N.C., Jürgen B., Bruns J., Černík M., Rissing P., Rickerby D., Nowack B., 2012, Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe, *Environ Sci Pollut Res* 19:550–558
- Muruganadan S., Srinivasan K., Chandra S., Tandan S. K., Lal J. and Raviprakash V., 2001, Anti-inflammatory activity of *Syzygium cumini* bark. *Fitoterapia*, 72, 369-375.
- Mystrioti C., Sparis D., Papassiopi N., Xenidis A., Dermatas D., Chrysochoou M., Hexavalent chromium reduction with polyphenol-coated nano zero valent iron. 3rd Int. Conf. on Industrial and Hazardous Waste Management, Chania, Gr, Sep. 12-14, 2012.
- Naczki, M. & Shahidi, F., 2004, Extraction and analysis of phenolics in food, *Journal of Chromatography A*, Vol.1054, No.1-2, pp. 95–111, ISSN 0021-9673.
- Nadagouda N. Mallikarjuna, Castle B., Murdock R., Hussain S. and Varma R., 2009, In vitro biocompatibility of nanoscale zerovalent iron particles (NZVI) synthesized using tea polyphenols, *Green Chemistry*
- Nakayama, T., Choa, Y.H., Yamamoto, T.A., and Niihara, K., 1998, Nanocrystalline iron oxide manufactured by IGC-PECS process, *Funtai oyobi Funmatsu Yakin* 45, 1207.
- Nasernejad B., Esslam Zadeh T., Bonakdar Pour B., Esmaail Bygi M., Zamani A., 2005, Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues, *Process Biochem.*, 40, 1319-1.
- Nathanail J., Bardos P. Nathanail P., 2007, Contaminated Land Management Ready Reference, EPP Publications/ Land Quality Press, Nottingham.
- National Academy of Sciences (NAS), 1974, Medical and biological effects of environmental pollutants: chromium. Washington, DC: National Academy Press.
- Natter, H., Schmelzer, M., Löffler, M.S., Krill, C.E., Fitch, A., and Hempelmann, 2000, R. Grain-growth kinetics of nanocrystalline iron studied in situ by synchrotron realtime X-ray diffraction, *J. Phys. Chem. B* 104, 2467.
- Navarro R.E., Santacruz H., Inoue M., 2005, Complexation of epigallocatechin gallate(a green tea extract egcg) with Mn²⁺ nuclear spin relaxation by the paramagnetic ion, *J. Inorg. Biochem.* 99 584–588.
- Naveena B.M., Sen A.R., Vaithyanathan S., Babji Y, Kondaiah N., 2008, Comparative efficacy of pomegranate juice, pomegranate rind powder extract and BHT as antioxidants in cooked chicken patties, *Meat Sci.*, 80(4):1304-8.
- NAVFAC and Geosyntec Consultants, 2009, presentation in Remediation Innovation Technology Seminar Spring 2009, 80 slides.

- Nel A., Xia T., Madler L. and Li N., 2006, Toxic potential of materials at the nanolevel, *Science* 311, 622–627.
- Nelson, D.W. and Sommers, L.E, 1996, "Total carbon, organic carbon and organic matter". *Methods of soil analysis. Part 3 – Chemical methods*. D.L. Sparks et al. (eds.), SSSA Book Ser. 5, Madison, W, 961-1010.
- Nelson, D.W. and Sommers, L.E, 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. p. 961-1010. In D.L. Sparks, A.L. Page, P.A. Helmke, R.H. Loeppert, P.N. Soltanpour, M.A. Tabatabai, C.T. Johnson, and M.E. Sumner (ed.) *Methods of soil analysis. Part 3 – Chemical methods*. Soil Sci. Soc. Am. Book Ser. 5. (1996) SSSA, Madison, WI.
- 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.
- Njagi E. C., Huang, H., Stafford, L., Genuino, H., Galindo, H., Collins, J., Hoag, G., and Suib, S., 2010, Biosynthesis of Iron and Silver Nanoparticles at Room Temperature Using Aqueous Sorghum Bran Extracts, *Langmuir*, 27 (1), 264–271.
- Noubactep C., 2008, A critical review on the mechanism of contaminant removal in Fe⁰-H₂O systems, *Environ. Technol.* 29, 909–920.
- Noubactep C., 2013, Metallic iron for environmental remediation: the long walk to evidence, *Corrosion Reviews* 31.2, 51-59.
- Noubactep C., Sabine C., and Crane R., 2012, Nanoscale metallic iron for environmental remediation: prospects and limitations, *Water, Air, & Soil Pollution* 223.3, 1363-1382.
- Noubactep, C., 2010, The fundamental mechanism of aqueous contaminant removal by metallic iron." *Water Sa* 36.5, 663-670.
- Nowack, B. and Bucheli, T.D., 2007, Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment', *Environmental Pollution*, 150, 1, 5-22.
- O'Carroll D., B. Sleep, M. Krol, H. Boparai and C. Kocur, 2013, Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation, *Adv. Water Resour.*, 51, 104–122.
- O'Hara S., Quinn J., Geiger C., Clausen C., Brooks K., Coon C., 2006, Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron, *Environmental Science & Technology*, 39, 1309–1318.
- 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.
- O'Hara, S., Krug, T., Quinn, J. and Clausen, C., 2006, Field and laboratory evaluation of the treatment of DNAPL source zones using emulsified zero-valent iron, *Remediation*, 16, 2, 35-56.
- Obiols J., Garcia-Berro J., Serra J., 1987, Speciation of Chromium in Waters by Coprecipitation-AAS, *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, 30, 197-207.

- Obuchowicz, Jacek, Ulrich H. Engelhardt, and Katie Donnelly, 2011, 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, 411-417.
- Ohyoshi E., Sakata T., Kurihara M., 1999, Complexation of aluminium with (-)-epigallocatechin gallate studied by spectrophotometry. *J Inorg Biochem.*, 73: 31-34.
- Oliveira, A.C.; Valentim, I.B.; Goulart, M.O.F.; Silva, C.A.; Bechara, E.J.H.; Trevisan, M.T.S., 2009, Fontes vegetais naturais de antioxidantes, *Quimica Nova*, Vol.32, No.3, pp. 689-702, ISSN 0100-4042.
- Orth WS, Gillham RW., 1996, Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe-O. *Environ Sci Technol*
- Ozkal N. & Dinc S., 1994, Valuation of The Pomegranate (*Punica granatum L.*) Peels From The Standpoint of Pharmacy, *Journal of Faculty of Pharmacy of Ankara University*, Vol.: 22 Issue: 1.2 p. 21-29.
- Page B. J., Loar G. W, 2004, Chromium Compounds, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Palma L. Di, D'Onofri R., Gueye M.T., Petrucci E., Experimental assessment of chromium immobilization in contaminated soil by in situ chemical reduction, in: 13th International Conference on Environmental Science and Technology, *J. Hazard. Mater. (special issue)*, in preparation.
- Palmer, C. D., & Puls, R. W., 1994, Natural attenuation of hexavalent chromium in groundwater and soils. Office of Research and Development, USEPA/540/5-94/505.
- Pamukcu, S., and Wittle, J. K., 1994, Electrokinetically enhanced in situ soil decontamination. *Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils*, D. L. Wise and D. J. Trantolo, eds., Marcel Dekker, New York, 245–298.
- Panagiotakis, I., Dermatas, D., Vatseris, C., Chrysochoou, M., Papassiopi, N., Xenidis, A., Vaxevanidou, K., 2014, Forensic Investigation of a Chromium(VI) Groundwater Plume in Thiva, *Journal of Hazardous Materials*, In press.
- Panagopoulos, I., Karayannis, A., Kollias, K., Xenidis, A., Papassiopi, N., 2014, Investigation of potential soil contamination with Cr and Ni in four metal finishing facilities at Asopos industrial area, *Journal of Hazardous Materials*, In press.
- Papassiopi N., Vaxevanidou K., Christou C., Karagianni E. and Antipas G.S.E., 2014, Synthesis, characterization and stability of Cr(III) and Fe(III) hydroxides, *J. Hazard. Mater.*, 264 490-497.
- Papassiopi, N. Kontoyianni, A., Vaxevanidou, K., Xenidis, A., 2009, Assessment of chromium biostabilization in contaminated soils using standard leaching and sequential extraction techniques, *Science of The Total Environment*, Vol. 407 (2), 925-936, 2009
- Papassiopi, N., Gaitanarou, Z. and Xenidis, A., 2012, Stabilization of chromium in the form of mixed Fe(III)-Cr(III) hydroxides. *Fresenius Environmental Bulletin* (in press).
- Papassiopi, N., Kontoyianni, A., Vaxevanidou, K., and Xenidis, A., 2008, Evaluation of Fe(III) reducing microorganisms for the biostabilisation of chromium in contaminated soils.

- Proceedings of International Conference GeoCongress 2008, New Orleans, Louisiana, USA, March 9-12, 2008, pp 535-542
- Papassiopi, N., Pinakidou, F., Katsikini, M., Antipas, G.S.E., Christou, C., Xenidis, A., Paloura, E.C., 2014, A XAFS study of plain and composite iron (III) and chromium (III) hydroxides, *Chemosphere*, 111, pp. 169-176.
- Pascal C., Pascal J.L., Favier F., Elidrissi Moubtassim M.L., and Payen C., 1999, Electrochemical synthesis for the control of γ -Fe₂O₃ nanoparticle size. Morphology, microstructure, and magnetic behavior. *Chem. Mater.* Vol. 11, pp. 141-147
- 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
- Paynor L. and Fabiani C., 1996, Anion rejection in a nitrate highly rejecting reverse osmosis thin-film composite membrane, *Desalination* 104, 165-174
- Pearson, W., Fletcher R., S., Kott, L.S., &Hurtig M.B., 2010, Protection against LPS-Induced cartilage inflammation and degradation provided by a biological extract of *Mentha spicata*, *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 10, 19-30.
- Perron, N. and Brumaghim, J., 2009, A review of the antioxidant mechanisms of polyphenol compounds related to iron binding. *Cell Biochem. Biophys.* 53, 75-100
- Petala Eleni, et al., 2013, Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on Mesoporous Silica: Characterization and Reactivity for Cr (VI) Removal from Aqueous Solution, *Journal of hazardous materials*,
- Pettine, M., D'Ottone, L., Campanella, L., Millero, F, Passino, R., 1998,. The reduction of chromium (VI) by iron (II) in aqueous solutions. *Geochemical and Cosmochimica Acta*, 62(9), 1509-1519.
- Phenrat T., Kim H.J., Fagerlund F., Illangasekare T., Lowry G.V., 2010, Empirical correlations to estimate agglomerate size and deposition during injection of a polyelectrolyte-modified Fe₀ nanoparticle at high particle concentration in saturated sand, *Journal of Contaminant Hydrology* 118, 152-164.
- Phenrat T., Long T., Lowry G., Veronesi B., 2009, Partial oxidation ("aging") and surface modification decrease the toxicity of nanosized zerovalent iron, *Environ. Sci. Technol.* 43, 195-200.
- Phenrat T., Saleh N., Shirk K., Tilton R., Lowry G., 2007, Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions, *Environ. Sci. Technol.* 41, 284–290.
- Pisanic T., Blackwell J., Shubayev V., Fiñones R., Jin S., 2007, Nanotoxicity of iron oxide nanoparticle internalization in growing neurons, *Biomaterials* 28, 2572-2581.
- Ponder S., J.G. Darab, J. Bucher, D. Caulder, I. Craig, L. Davis, N. Edelstein, W. Lukens, H. Nitsche, L. Rao, D.K. Shuh & T.E. Mallouk., 2001, Surface chemistry and electrochemistry of supported zerovalent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants. *Chem. Mater.* 13(2), 479–486.
- Ponder S.M., J.G. Darab & T.E. Mallouk, 2000, Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2564–2569.

- Powell, R., Puls, R. Hightower, S., and Sabatini, D., 1995, Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Remediation. *Environmental Science and Technology* 29, 1913-1922.
- Powell, R.M.; Puls, R.W.; Blowes, D.W., Vogan, J.L.; Gillham, R.W.; Powell, P.D.; Schultz, D.; Landis, R.; Sivavic, T., 1998, Permeable reactive barrier technologies for contaminated remediation. U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/R-98/125, Ada, OK.
- PROGRAM AND PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM "NANOMATERIALS AND ENVIRONMENT", June 13-14, 2013, Moscow
- Puls R.W., Paul C.J., Powell R.M., 1999, The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate contaminated groundwater: a field test, *Appl. Geochem.* 14, 989–1000.
- Quideau, Stephane, et al., 2011, Plant polyphenols: chemical properties, biological activities, and synthesis." *Angewandte Chemie International Edition* 50.3 , 586-621.
- Quinn J., Geiger C., Clausen C., Brooks K., Coon C., O'Hara S., Krug T., Major D., Yoon W-S., Gavaskar A. and Holdsworth T., 2005, Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron', *Environmental Science and Technology*, 39, 5, 1309-1318
- Rai D., Eary L. E. and Zacara L.M., 1989, Environmental chemistry of chromium, *The science of the Total Environment*, 86, 15-23.
- Rai D., Moore D.A., Hess N.J., Rao L., and Clark S.B., 2004, Chromium(III) hydroxide solubility in the aqueous $\text{Na}^+\text{-OH}^- - \text{H}_2\text{PO}_4 - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$ system: A thermodynamic model. *Journal of Solution Chemistry*, 33, 1213-1242.
- Rai, D., Hess, N. J., Rao, L., Zhang, Z., Felmy, A. R., Moore, D. A., Clark, S. B., Lumetta, G. J., 2002, Thermodynamic model for the solubility of $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$ in concentrated NaOH and NaOH- NaNO_3 solutions, *Journal of Solution Chemistry*, 31, 343-367.
- Rai, D., Moore, D.A., Hess, N. J., Rosso, K.M., Rao, L., Heald S.M., 2007, Chromium(III) hydroxide solubility in the aqueous $\text{K}^+\text{-H}^+\text{-OH}^-\text{-CO}_2\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ system: A thermodynamic model, *Journal of Solution Chemistry*, 36, 1261-1285.
- Rai, D., Sass, B.M., and Moore, D.A., 1987, Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide. *Inorganic Chemistry*, 26, 345-349.
- Ramos M., Yan W., Li X., Koel B.E. and Zhang W., 2009, Simultaneous Oxidation and Reduction of Arsenic by Zero-Valent Iron Nanoparticles: Understanding the Significance of the Core-Shell Structure, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 14591–14594.
- Raveendran P., Fu J., and Wallen S.L., 2003, Completely "Green" Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (46), pp 13940–13941.
- Raychoudhury, T., Naja, G., Ghoshal, S., 2010, Assessment of transport of two polyelectrolyte-stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* 118, 143-151.
- Reynolds, G. W., J. T. Hoff, and R. W. Gillham., 1990, Sampling Bias Caused by Materials Used to Monitor Halocarbons in Groundwater. *Environ. Science & Technology*, 24, pp. 135-142.

- Richard, F. C., & Bourg, A. C. M., 1991, Aqueous geochemistry of chromium: A review. *Water Research*, 25, 807–816
- Rivero-Huguet M. and Marshall W.D., 2009, Reduction of hexavalent chromium mediated by micro- and nano-sized mixed metallic particles, *Journal of Hazardous Materials*, 169, 1-3, 1081–1087.
- 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.
- Roy, Aniruddha, Ayan Das, and Nirmal Paul., 2013, Danger of hexavalent chromium and strategy for the remediation." *Computer Science*.
- Runnells, D. D., and Wahli, C., 1993, In situ electromigration as a method for removing sulfate, metals and other contaminants from groundwater, *Ground Water Monit. Remediat.* 13(1), 121–129.
- Rutnakornpituk M., Puangsin N., Theamdee P., Rutnakornpituk B., & Wichai U., 2011, Poly(acrylic acid)-grafted magnetic nanoparticle for conjugation with folic acid. *Polymer*, 52(4), 987-995.
- Sahinkaya E., Kilic A., Altun M., Komnitsas K. and Lens P.N.L., 2012, Hexavalent chromium reduction in a sulfur reducing packed-bed bioreactor, *J. Hazard. Mater.* 219– 220, 253– 259.
- Sahinkaya, E., Muslum A., Bektas S., Komnitsas K., 2012, Bioreduction of Cr(VI) from acidic wastewaters in a sulfidogenic ABR, *Minerals Engineering* 32, 38–44.
- Sakulchaicharoen N., O'Carroll D., Herrera J.E., 2010, Enhanced stability and dechlorination activity of pre-synthesis stabilized nanoscale FePd particles, *Journal of Contaminant Hydrology* 118, 117–127
- Saleh N., Kim H-J., Phenrat, T., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D. and Lowry, G.V., 2008, Ionic strength and composition affect the mobility of surface modified FeO nanoparticles in water-saturated sand columns, *Environmental Science and Technology*, 42, 9, 3349-3355.
- Saltzman, B., 1952, Microdetermination of chromium with dihenylcarbazide by permanganate oxidation. *Anal. Chem.* 24, 1016-1020.
- Sanchez, I., Stuber, F., Font, J. , Fortuny, A. Fabrgat, A. and Bengoa, C., 2007, Elimination of phenol and aromatic compounds by zero valent iron and EDTA at low temperature and atmospheric pressure. *Chemosphere* 68, 338-344.
- Sanchez-Lopez, J.C., Justo, A., Fernandez, A., Conde, C.F. and Conde, A., 1997, Preparation and thermal evolution of vapor-condensed nanocrystalline iron, *Philos. Mag. B Phys. Condens. Matter* 76 (4) pp. 663-667.
- Sarathy V., Salter A, J., Nurmi J.T., Johnson J., Johnson R.L. and Tratnyek R., 2010, Degradation of 1,2,3-trichloropropane (TCP): Hydrolysis, elimination, and reduction by iron and zinc, *Environmental Science and Technology*, 44, 2, 787–793.
- Sass, B.M. and Rai, D., 1987, Solubility of amorphous chromium(III) – iron(III) hydroxide solid solutions. *Inorganic Chemistry* 26, 2228-2232.

- Schoeman J.J. and Steyn A., 2003, Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa, *Desalination* 15, 15-26.
- Schrick B., J. Blough, A. Jones & T.E. Mallouk, 2002, Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel-iron nanoparticles. *Chem. Mater.* 14(12), 5140–5147.
- Schrick, B., Hydutsky, B.W., Blough, J.L., Mallouk, T.E., 2004, Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. *Chemistry of Materials* 16 (11), 2187–2193.
- Seaman, J.C., Bertsch, P.M., and Schwallie, L., 1999, In-situ Cr(VI) reduction within coarse-textured, oxide-coated soil and aquifer systems using Fe(II) solutions, *Environmental Science and Technology*, 33, 6, 938–944.
- Senzaki, T., 1988, Removal of Chlorinated Organic Compounds by Iron and Manganese Powders in Buffered Water and Landfill Leachate. *Chemosphere* 29: pp. 1743-1753.
- Senzaki, T., Kumagai, Y., 1998, Removal of chlorinated organic compounds from waterwater by reduction process: treatment of 1,1,2,2-tetrachloroethane with iron powder *Kogyo Yosui*, 357, pp. 2–7.
- Shafi P. M., Rosamma M. K.; Jamil K. and Reddy P. S., 2002, Antibacterial activity of *S. cumini* and *S. travancoricum* leaf essential oils. *Fitoterapia*, 73, 414-416.
- Shahwan T., Abu Sirriah S., Nairat M., Boyacı E., Eroglu A., Scott T. and Hallam K., 2011, Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes, *Chem. Eng. J.*, 172, 258– 266.
- Shanker A.K., Cervantes C., Loza-Tavera H., Avudainayagam S., 2005, Chromium toxicity in plants, *Environment International*, 31 739– 753.
- Shapira P, Wang J, 2010,. Follow the money, *Nature* 468:627-628
- Shazly El-, Mubarak A.H. and Konsowa A.H., 2005, Hexavalent chromium reduction using a fixed bed of scrap bearing iron spheres, *Desalination* 185, 307-316.
- Shi LN, Zhang X, Chen ZL., 2011, Removal of Chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron, *Water Res*, 45(2):886-92.
- Shrivastava, R., Upreti, R. K., Seth, P. K., & Chaturvedi, U. C., 2002, Effects of chromium on the immune system. *FEMS Immunology and Medical Microbiology*, 34, 1–7.
- Shriver & Atkins, 1994, *Inorganic Chemistry*, 5th edition Chapter 9.
- Signorini L., Pasquini L., Savini L., Carboni R., Boscherini F., Bonetti E., Giglia A., Pedio M., Mahne N., Nannarone S., 2003, Size-dependent oxidation in iron/iron oxide core-shell nanoparticles, *Physical Review B* 68, 195423.
- Simunek, J. van Geuchten, M. Th., Sejna, M., Toride, N. and Leij F.J., 2003, STANMOD, (STudio of ANalytical MODels).version 2.08.1130, public domain software package for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of the convection-dispersion.
- Šimunek, J., M. Th. van Genuchten, M. Šejna, N. Toride, and F. J. Leij, STANMOD, (STudio of ANalytical MODels).version 2.08.1130, public domain software package, 2003

- Singleton V.L. & Rossi J.A., 1965, Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdicphosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, Vol.16, No.3, pp. 144-158, ISSN 002-9254
- Singleton, V., Orthofer, R., and Lamuela-Raventos, R., 1999, "Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent." *Methods in Enzymology*, 299: 152-178.
- Smuleaca V., Varmab R., Sikdarb S., Bhattacharyyaa, 2011, D. Green synthesis of Fe and Fe/Pd bimetallic nanoparticles in membranes for reductive degradation of chlorinated organics,
- Song H., Carraway E.R., 2008, Catalytic hydrodechlorination of chlorinated ethenes by nanoscale zero-valent iron, *Appl. Catal. B* 78, 53–60.
- Sørensen, Ann-Dorit Moltke, et al., 2008, Interactions between iron, phenolic compounds, emulsifiers, and pH in omega-3-enriched oil-in-water emulsions." *Journal of agricultural and food chemistry* 56.5, 1740-1750.
- Sparis, D., Mystrioti, C., Xenidis, A. and Papassiopi, N., 2011. Use of bimetallic FeCu nanoparticles for the reduction of nitrates in aqueous solution, Proceeding of the 3rd International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2011) & SECOTOX Conference, Skiathos island, Greece, June 19 to 24, 2011.
- Sparis, D., Mystrioti, C., Xenidis, A. and Papassiopi, N., 2013, Reduction of nitrate by copper-coated ZVI nanoparticles, *Desalination and Water Treatment*, 51, 2926–2933
- Sparks D.L., A.L. Page, P.A. Helmke, R.H. Loeppert, P.N. Soltanpour, M.A. Tabatabai, C.T. Johnson, and M.E. Sumner (ed.) *Methods of soil analysis. Part 3 – Chemical methods*. Soil Sci. Soc. Am. Book Ser. 5. SSSA, Madison, WI.
- 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.
- Su C.T. and Singleton, V.L., 1969, Identification of three flavan-3-ols from grapes. *Phytochem.*, 8:1553–1558.
- Suslick K., Fang M., Hyeon T., 1996, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 11960–11961.
- Sweeny, K.H., 1981a, *The Reductive Treatment of Industrial Wastewater: I. Process Description*. Sweeny, K.H., 1981, *The Reductive Treatment of Industrial Wastewater: II. Process Description*. In G.F.Bennett (Ed.), American Institute of Chemical Engineers. Symposium Series, Water-1980, 77 (209), pp. 72 – 88.
- Sweeny, K.H., and Fischer, J.R., 1972, Reductive degradation of halogenated pesticides. U.S. Patent No. 3640821. Feb. 8, 1972.
- Tao, N.R., Sui, M.L., Lu, J., and Lu, K., 1999 Surface nanocrystallization of iron induced by ultrasonic shot peening, *Nano Struc. Mater.* 11, 433.
- Thornton, E.C. and Amonette, J.E., 1999, Hydrogen sulfide gas treatment of Cr(VI)- contaminated sediment samples from a plating-waste disposal site—implications for in-situ remediation, *Environmental Science and Technology*, 33, 22, 4096–4101.

- Tiraferrri A., Chen K.L., Sethi R., Elimelech M., 2008, Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum, *J. Colloid Interface Sci.* 324 71–79.
- Tiraferrri A., Sethi R., 2009, Enhanced transport of zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media by guar gum, *Journal of Nanoparticle Research* 11 (3), 635–645.
- Tratnyek P.G. and Johnson R.L., 2006, Nanotechnologies for environmental cleanup, *Nano Today*, 1, 2, 44-48.
- Tratnyek P.G., M.M. Scherer, T.J. Johnson, L.J. Matheson, 2003, Permeable reactive barriers of iron and other zero-valent metals, in: M.A. Tarr (Ed.), *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*, Marcel Dekker, New York, 371–421.
- TSDR, 1993, Toxicological profile for chromium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- Tufenkji N, Elimelech M., 2004, Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media. *Environ. Sci. Technol.*, 38:529–36.
- U.S. Environmental Protection Agency, Washington, 1984, Health Effects Assessment for Hexavalent Chromium., D.C., EPA/540/1-86/019 (NTIS PB86134301).
- U.S. EPA 2008c; CLU-IN, 2009, Reduction of hexavalent chromium mediated by micro-and nano-sized mixed metallic particles, Rivero.
- U.S. EPA. 2008c., 2009, Office of Solid Waste and Emergency Response. Nanotechnology for Site Remediation Fact Sheet. Report number: EPA 542-F-08-009. Available at: <http://www.epa.gov/tio/download/remed/542-f-08-009.pdf>.
- Uegami, M.; Kawano, J.; Okita, T.; Fujii, Y.; Okinaka, K.; Kayuka, K.; Yatagi, S., 2006, Iron Particles for Purifying Contaminated Soil or Groundwater. U.S. Patent No. 7,022,256.
- United States Environmental Protection Agency (US EPA) 40 CFR Ch. I (7/1/09 Edition), 1999.
- US EPA, 2009, Nanoparticle Field Studies Supplemental Material: DOI (<http://dx.doi.org/>), record: 10.1289/ehp.0900793.S1
- US EPA, 2008b, Selected Sites Using or Testing Nanoparticles for Remediation, Office of Solid Waste and Emergency Response (OSWER Programme) Summary Sheet. [Online] Available at: <http://www.cluin.org/download/remed/nano-site-list.pdf>
- USDA, 2001, U.S. Department of the Army, Engineering and design precipitation/ coagulation/ flocculation. Manual No. 1110-1-4012, Army Corps of Engineers, Washington
- USEPA, 1992. SW-846 Method 7196A. “Chromium Hexavalent (Colorimetric)”. Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, SW-846 On Line, Rev.1.
- Uzu m, C, Shahwan, T., Ero lu, A.E., Hallam, K.R., Scott, T.B., Lieberwirth, I., 2009, Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu²⁺ and Co²⁺ ions, *Appl. Clay Sci.*, 43, 172e181.
- Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V., 2000, Bulk Nanostructured Materials from Severe Plastic Deformation, *Prog. Mater. Sci.* 45, 103-189.

- Waite T.D., Schafer, A.I., Fane, A.G. and Heuer A., 1999, Colloidal fouling of ultrafiltration membranes: impact of aggregate structure and size', *Journal of Colloid and Interface Science*, 212, 264–274
- Wang C.M., Baer D.R., Amonette J.E., Engelhard M.H., Antony J., Qiang Y., 2009, Morphology and electronic structure of the oxide shell on the surface of iron nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society* 131, 8824–8.
- Wang Q, Qian H, Yang Y, Zhang Z, Naman C, Xu X., 2010, Reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent iron nanoparticles, *J Contam Hydrol*.114 (1-4):35-42.
- Wang Q. P.R., Ellis S.B., Ross-Murphy, 2000, *Food Hydrocolloids* 14 (2), 129– 134.
- Warren, K.D., Arnold, R.G., Bishop, T.L., Lindholm, L.G., Betterton, E.A., 1995, Kinetics and mechanism of reductive dehalogenation of carbon tetrachloride using zero-valent metals. *Journal of Hazardous Materials*, 41, pp. 217-227.
- Watlington, K., 2005, Emerging Nanotechnologies for Site Remediation and Wastewater Treatment, Report for U.S. Environmental Protection Agency. [Online] Available at: <http://www.clu-in.org/download/studentpapers/K_Watlington_Nanotech.pdf>
- Waychunas G., Kim C., Banfield J., 2005, Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms, *J. Nanopart. Res.* 7, 409-433.
- Weast RC, Astle MJ, Beyer WH, eds., 1988, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 69th Ed. (1988-1989). Chemical Rubber Company, Boca Raton, Florida.
- Weigand H., Móller R., Marb C., In-situ reduction of Cr(VI) in a contaminated aquifer assessed by lab-scale column tests and a field trial, in: 13th International Conference on Environmental Science and Technology, *J. Hazard. Mater. (Special issue)*, in preparation.
- Weisa J.S., Weisb P., 2004, Metal uptake, transport and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration". *Environ. International.*, 30, 685– 700.
- Wielinga B., Mizuba M., Hansel C., Fendorf S., 2001, Iron Promoted Reduction of Chromate by Dissimilatory Iron-Reducing Bacteria, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (3), pp 522–527.
- Xiang Y., Zhou D. and Rushling J.F., 1997, The Electrochemistry and Electrochemical Technology of Nitrate, *J. Electroanal. Chem.* 424, 1-61.
- Yanjun Wu, 2009, Chromium (VI) reduction in aqueous solutions by Fe₃O₄-stabilized Fe⁰ nanoparticles
- Yu-Hoon Hwang, Do-Gun Kim, Hang-Sik Shin, 2011, Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron. *Journal of Hazardous Materials* 185, 1513–1521
- Zazo, J. A., Paull, J. S., & Jaffe, P. R., 2008, Influence of plants on the reduction of hexavalent chromium in wetland sediments. *Environmetal Pollution*, 156, 29–35.
- Zhang H., Jin Z.H. and Li T.L., 2007, Preparation and modification of supported nano Cu/Fe bimetal alloy in ethanol-water solution and its reduction-chlorination propertyfor trichloroethylene, *Chemical Journal of Chinese Universities*, 28, 2234-2238.

- Zhang W., 2003, Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview, *Journal of Nanoparticle Research* 5: 323–332.
- Zhang X-W and Elliott DW. 2006. Applications of iron nanoparticles for groundwater remediation. *Remediation J.* 16(2):7-21.
- Zhang Z., Zhang Q., Li X.na, and Xia Yi-ben, 2007, Preparation of nanometer γ -Fe₂O₃ by an electrochemical method in non-aqueous medium and reaction dynamics. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, Vol.37, pp.53–56.
- Zhou J., Wu P., Dang Z., Zhu N., Li P., Wu J., Wang X., 2010, Polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.*, 162 1035–1044.
- Zumft W.G., 1997, Cell biology and molecular basis of denitrification, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 61, 533-616.
- Κουτελιδάκης, Αντώνιος Ε., 2010, "Μελέτη της επίδρασης του λίπους και του σιδήρου στη βιοδραστικότητα αφεψημάτων τσαγιού." Διδακτορική διατριβή. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών: Ελλάδα.
- Μήτρακας Μ., Καπράρα Ε., Συμεωνίδης Κ., Καζάκης Ν., Ζουμπούλης Α., Σαμαράς Π., 2013, Παρουσία Εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) στο πόσιμο νερό της Ελλάδας – εκτίμηση της προέλευσης του. 9ο ΠΕΣΧΜ: Η Συμβολή της Χημικής Μηχανικής στην Αειφόρο Ανάπτυξη.
- Τζαμτζής Ν. , Πιλάλης, Επικ. Καθηγητής Ε.Μ.Π. , Αθήνα 2005 , Αναλυτική Χημεία, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης.
- 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.es.ege.edu/iron/>

http://en.wikipedia.org/wiki/Silver_chloride_electro

Παράρτημα

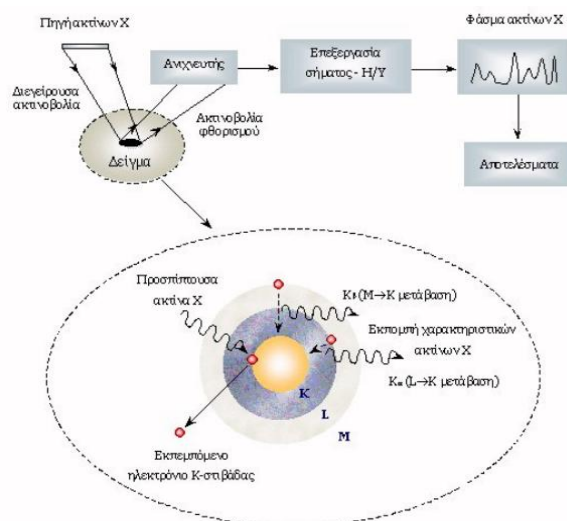
Αναλυτικές Μέθοδοι.

▪ Φασματοσκοπία XRF

Η φασματοσκοπία XRF χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση ποικιλίας στερεών και υγρών δειγμάτων. Συγκρινόμενη με ανταγωνιστικές τεχνικές, όπως η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) και Επαγωγικός Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, ICPS), η μέθοδος XRF πλεονεκτεί κατά το ότι είναι μη καταστροφική, πολύ-στοιχειακή, ταχεία και είναι εφαρμόσιμη σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων, από 100% έως μερικά ppm. Επιπλέον, χαρακτηρίζεται από χαμηλό λειτουργικό κόστος, δεν απαιτεί πολύπλοκη προετοιμασία των προς μέτρηση δειγμάτων και η ανάλυση των φασμάτων είναι κατά κανόνα απλή. Η βασική αδυναμία της είναι ότι δεν προσφέρεται για ανάλυση στοιχείων ελαφρύτερων από το φθόριο. (Τζαμτζής Ν., Πιλάλης, 2005).

Βασική Αρχή

Η μέθοδος στηρίζεται στη διέγερση των ατόμων του δείγματος από ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και στην ανίχνευση των ακτίνων X που εκπέμπονται από το δείγμα κατά τη μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στη βασική τους κατάσταση. Στο φάσμα ακτίνων X ενός δείγματος που υποβάλλεται στην ανωτέρω διαδικασία, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών. Η ενεργειακή θέση των κορυφών οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημι-ποσοτική ή ποσοτική ανάλυση). Μια δέσμη ακτίνων X προσπίπτει σε ένα υλικό. Ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής ατομικής στιβάδας (πχ K ή L) απορροφά την προσπίπτουσα ακτινοβολία η οποία έχει κατάλληλη ενέργεια και εγκαταλείπει το άτομο αφήνοντας πίσω του μία κενή θέση (ιονισμός).



Σχήμα Π.1. Λειτουργία της μεθόδου και τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF

Για κάθε στοιχείο του δείγματος εμφανίζονται στο φάσμα κορυφές με διαφορετικές εντάσεις που μπορεί να οφείλονται σε μεταβάσεις από L, M στιβάδες. Τα στοιχεία ταυτοποιούνται

από τις χαρακτηριστικές ενέργειες φωτονίων που μπορούν να εκπέμψουν. Η ποσοτικοποίηση σχετίζεται με την ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

▪ **AAS (Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης)**

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

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

$$-\frac{\log I}{I} = A = \varepsilon * b * c$$

Όπου

A: απορρόφηση ή οπτική πυκνότητα

T: διαπερατότητα επί τοις εκατό

b: μήκος κυψελίδας

ε: μοριακή απορροφητικότητα

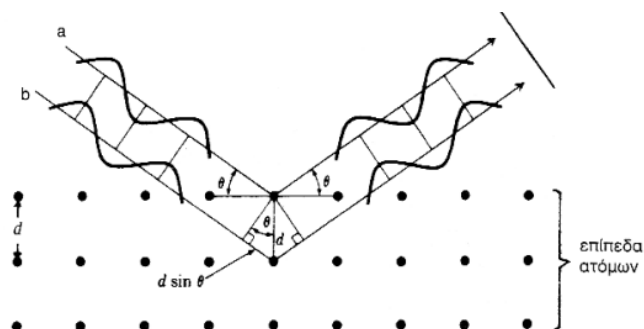
c: η συγκέντρωση

Ο «Νόμος του Lambert - Beer» ισχύει υπό προϋποθέσεις και ανταποκρίνεται ικανοποιητικά για αραιά διαλύματα (πρακτικά για συγκεντρώσεις μικρότερες από 10⁻² M), ενώ παρουσιάζει αποκλίσεις σε πολλές περιπτώσεις. Η προετοιμασία των δειγμάτων εξαρτάται από τη φύση τους αλλά και από τη μέθοδο 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.

▪ **X-Ray diffraction (XRD)**

Η μέθοδος XRD βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X και χρησιμοποιείται προκειμένου να βρεθεί η δομή χημικών ενώσεων. Η λειτουργία της στηρίζεται στο περιθλασίμετρο. Τα πειραματικά αποτελέσματα καταγράφονται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή σε ακτινοδιαγράμματα. Είναι η ποιοτική και η ποσοτική ανάλυση των κρυσταλλικών χημικών ενώσεων σε ανόργανα υλικά. Είναι φυσική μέθοδος ανάλυσης και βασίζεται στην περίθλαση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του τύπου του Bragg ο οποίος είναι :



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

Σχήμα Π.2. Κρυσταλλογραφικά επίπεδα και προσπίπτουσες ακτινοβολίες

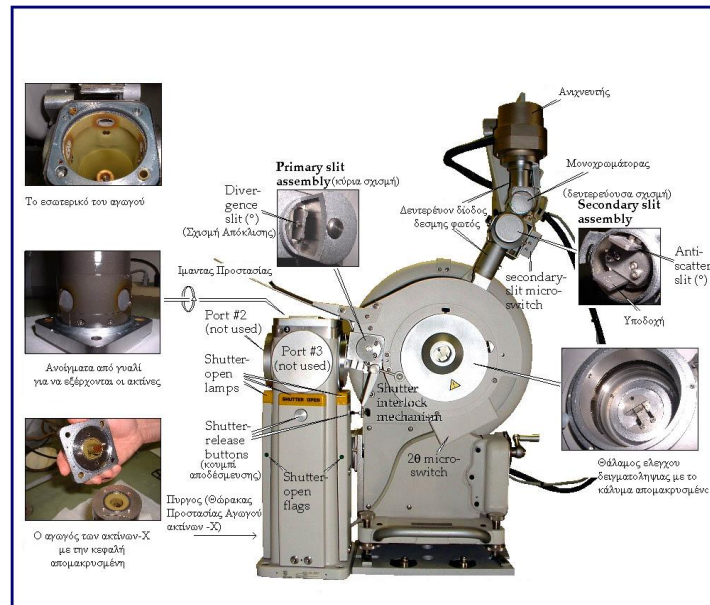
Τα προσδιορισθέντα d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται η αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία (ποιοτική ανάλυση). Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ . Αναλυτικότερα, πρέπει να σημειώσουμε πως μέσω αυτής της μεθόδου λαμβάνεται δομική ανάλυση και όχι χημική. Η δομική ανάλυση καθορίζεται με την κμετάλλευση κάποιων γεωμετρικών θέσεων των ατόμων στο χώρο (περιοδικότητα). Ένα άμορφο υλικό έχει κάποια τυχαία γεωμετρία αλλά δεν έχει περιοδικότητα. Έτσι μπορούμε να ξεχωρίσουμε τα κρυσταλλικά από τα άμορφα, διότι στα πρώτα βλέπουμε κρυσταλλικές φάσεις ενώ στα δεύτερα δε βλέπουμε τίποτα στο διάγραμμα. Όταν λοιπόν προσδιορίσουμε τη δομική ανάλυση του υλικού μπορούμε να προσδιορίσουμε και τη χημεία του.

- Σαν πηγή ακτινοβολίας ακτίνων X χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία όπου κάθοδος είναι από χαλκό.
- Ανιχνευτής είναι ο τελικός αποδέκτης της περιθλώμενης από το δείγμα ακτινοβολίας

Προκειμένου να γίνει σωστή η εφαρμογή της μεθόδου πρέπει να τονισθούν διάφοροι παράγοντες όπως η επιλογή λυχνίας, η σωστή επιλογή μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, έτσι ώστε να δοθεί προσοχή στην περιοχή των εσωτερικών διαστημάτων d της συγκεκριμένης εφαρμογής και το φίλτρο ώστε να υπάρχει αυστηρά καθορισμένη ποιότητα και ποσότητα μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Τα απλά φίλτρα απορροφούν την ανεπιθύμητη ακτινοβολία της πηγής.

Οι παράγοντες που πρέπει να λάβουμε υπ'όψιν όσον αφορά το δείγμα :

- Η κοκκομετρία του υλικού
- Το πάχος του δείγματος
- Ο αυτοπροσανατολισμός των κρυστάλλων
- Η ομαλότητα της επιφάνειας



Σχήμα Π.3 Αναλυτική λειτουργία οργάνου

Η διαχωριστικότητα της μέτρησης επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος και την ομοιομορφία των κόκκων. Το δείγμα πρέπει να έχει πάχος $t \geq (3,2/\mu) (\rho/\rho')$ ημθ, όπου μ είναι ο γραμμικός συντελεστής απορρόφησης, ρ είναι η πραγματική πυκνότητα του δείγματος, ρ' είναι η φαινόμενη πυκνότητα του δείγματος.

1. Η ευθυγράμμιση του οργάνου

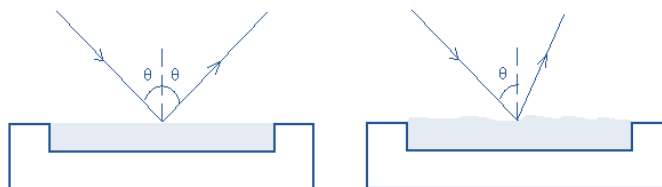
Τα τμήματα από τα οποία αποτελείται το περιθλασίμετρο θα πρέπει να είναι ευθυγραμμισμένα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή ένταση και διαχωριστικότητα.

2. Συνθήκες λειτουργίας οργάνου:

- η ακτινοβολία της πηγής
- το φίλτρο
- η τάση και η ένταση της λυχνίας
- οι σχισμές παροχής και υποδοχής
- η σταθερά χρόνου του γωνιομέτρου
- η ταχύτητα του γωνιομέτρου
- η ταχύτητα του καταγραφικού χαρτιού
- η τάση του μετρητή

- το παράθυρο και το κατώτερο επίπεδο παλμών

Τέλος μεγάλη προσοχή πρέπει να δοθεί θέση που τοποθετείται το δείγμα έτσι ώστε να μην υπάρξει σφάλμα. Η σκόνη του δείγματος πρέπει να βρίσκεται σε απόλυτη ευθεία με τον υποδοχέα.



Σχήμα Π.4 Προσπίπτουσα ακτινοβολία

▪ **Φασματοσκοπεία Υπέρουθρης Ακτινοβολίας (UV – VIS)**

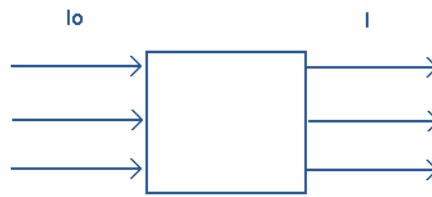
Η φασματοφωτομετρία υπέρυθρου-ορατού φως στηρίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από τα μόρια μιας διαλυμένης ουσίας, τα οποία υφίστανται ηλεκτρονικές μεταπτώσεις. Σε ένα φασματοφωτόμετρο UV-VIS το μετρούμενο μέγεθος είναι η διαπερατότητα T η οποία ορίζεται από την σχέση: $T=I/I_0$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

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



Σχήμα Π.5. Κλίμακα Υπεριώδους και Ορατού Φώτος

Όταν ακτινοβολήσουμε ένα σώμα με ακτινοβολία : $\Delta E=h \cdot V$



Σχήμα Π.6. Ένταση ακτινοβολίας

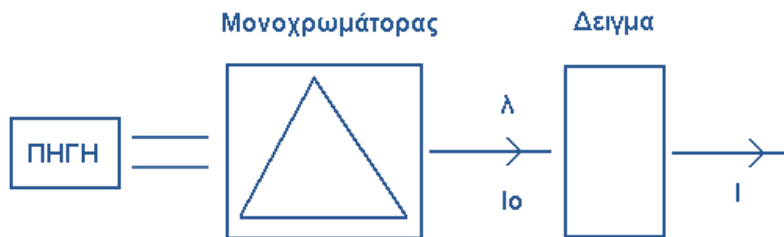
Απορρόφηση καλείτε $A = -\log T = -\log I_0/I$ (όπου I_0 η αρχική ένταση τις ακτινοβολίας και I η ένταση της ακτινοβολίας μετά τη μερική απορρόφηση της από το δείγμα.) Παρατηρείτε ότι όταν οι ακτίνες εξέρχονται υπάρχει έλλειψη φωτονίων.

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

c : συγκέντρωση

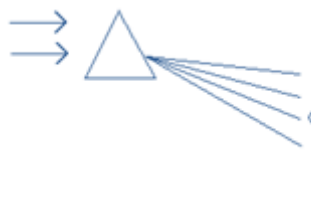
ϵ : Σταθερά που εξαρτάται από τις συνθήκες, την φύση της ουσίας και την διαδρομή του φωτός στο δείγμα

b : μήκος κυψελίδας

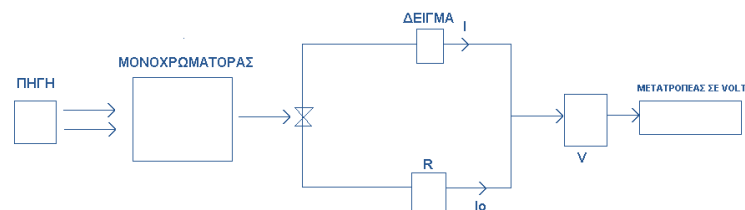


Σχήμα Π.7 Προσομοίωση μονοχρωμάτωρα

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

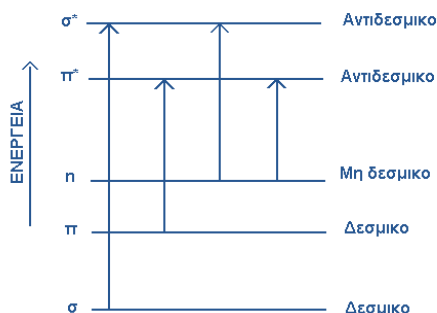


Σχήμα Π. 8. Μονοχρωματική Ακτινοβολία



Σχήμα Π.9. Περιγραφή λειτουργίας

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



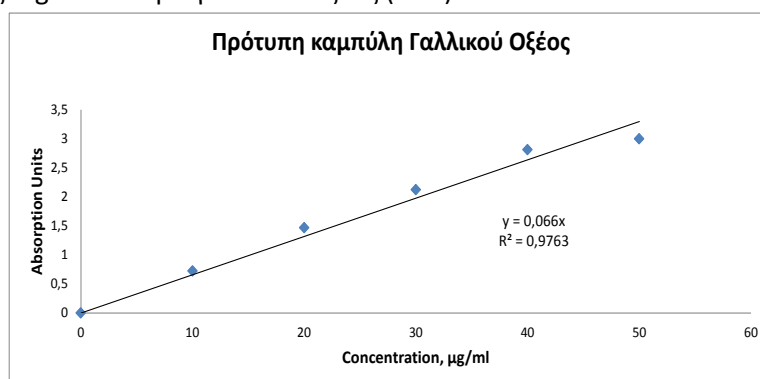
Σχήμα Π.10. Κίνηση ηλεκτρονίων σε συγκεκριμένα τροχιακά

▪ **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.

Το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu δεν αντιδρά μόνο με φαινόλες, αλλά και με μια ποικιλία από άλλες ενώσεις. Η συνολική περιεκτικότητα σε φαινολικό περιεχόμενο εκτιμάται με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Ωστόσο με την συγκεκριμένη μέθοδο δεν επιτυγχάνεται ποσοτικός ή ποιοτικός υπολογισμός των φαινολικών συστατικών στα εκχυλίσματα. Επιπλέον, άλλες χημικές ενώσεις παρούσες στο εκχύλισμα, όπως σάκχαρα ή ασκορβικό οξύ προκαλούν παρεμβολές στην μέτρηση (Singleton&Rossi, 1965). Το γαλλικό οξύ χρησιμοποιείται ως

πρότυπο για την καμπύλη βαθμονόμησης. Το συνολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο εκφράζεται ως mg ισοδύναμα γαλλικού οξέος (GAE).



Σχήμα Π.11. Μονάδες απορρόφησης ακτινοβολίας 765nm συναρτησει της συγκέντρωσης του Γαλλικού Οξέος.

Σε ογκομετρικές φιάλες των 10mL προστέθηκαν 1 mL διηθήματος εκχυλίσματος, μετά από κατάλληλη αραίωση. Στη συνέχεια προστέθηκαν το διάλυμα Folin Ciocalteau, 5 mL, και προστέθηκε μετά από 5-8 min 4mL Na₂CO₃ 7,5% για να αποφευχθεί ο αφρισμός. Για την παρασκευή του διαλύματος Na₂CO₃ 7,5% έγινε προσθήκη 7,5 g Na₂CO₃ 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.

▪ Μέθοδος Προσδιορισμού του Ολικού Άνθρακα (TOC).

Η συγκέντρωση του συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC) προσδιορίζεται σύμφωνα με την U.S. Patent 6.368.870. Η χρωματομετρική δοκιμή TOC μετρά τη συνολική ποσότητα του μη-πτητικού οργανικού άνθρακα σε ένα δείγμα. Η μέθοδος βασίζεται στην ελεγχόμενη διάσπαση/διάχυση του σε σφραγισμένη γυάλινη διάταξη. Ο άνθρακας του δείγματος οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα μέσω υπερθεϊκής οξείδωσης. Το διοξείδιο του άνθρακα διαχέεται σε ένα χρωματισμένο διάλυμα με δείκτη pH όπου μετατρέπεται σε ανθρακικό οξύ. Η αλλαγή του χρώματος που προκύπτει είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση του υπάρχοντος άνθρακα στο δείγμα. Ο ανόργανος άνθρακας απομακρύνεται από το δείγμα με ρύθμιση του δείγματος σε pH 2 με ένα ρυθμιστικό διάλυμα και έντονη ανάδευση για 10 λεπτά. Το επεξεργασμένο δείγμα και υπερθεϊκό κάλιο τοποθετείται σε φιαλίδιο (16mm) με καπάκι που περιέχει διάλυμα όξινης χώνευσης και τοποθετείται μέσα σε αυτό μία γυάλινη σφραγισμένη αμπούλα (9mm) που περιέχει το TOC Indicator Solution. Η αμπούλα ανοίγεται πριν το φιαλίδιο σφραγιστεί και τοποθετηθεί στη συσκευή θέρμανσης, στους 103-105°C, επί 2 ώρες.

Με την παρουσία των υπεροξειδιθειικών ιόντων, με αυξημένη πίεση και αυξημένη θερμοκρασία, ο οργανικό άνθρακα του δείγματος οξειδώνεται προς διοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Το παραγόμενο CO₂ στη συνέχεια διαχέεται και παγιδεύεται σε ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει ένα δείκτη pH. Οι απορροφούμενες μορφές CO₂ μετατρέπονται σε ανθρακικό οξύ σύμφωνα με: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

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.

▪ **Μέθοδος Μέτρησης του Νανοσιδήρου.**

Για να προσδιορισθεί το ποσοστό του σιδήρου που ανήχθη 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).

▪ **Μέθοδος Μέτρησης Δισθενούς σιδήρου.**

Η συγκέντρωση ιόντων δισθενούς σιδήρου προσδιορίζεται φασματοφωτομετρικά με τον δείκτη φαιναθρολίνης. Η διαδικασία που ακολουθείται έχει ως εξής:

- Προσθήκη 2 mL δείγματος σε ογκομετρική φιάλη των 10mL.
- Προσθήκη 2 mL διαλύματος φαιναθρολίνης 12,6mM
- Συμπλήρωση με απιονισμένο νερό μέχρι την σχισμή της ογκομετρικής φιάλης.
- Αναμονή μέχρι να σταθεροποιηθεί το χρώμα.
- Μεταφορά σε κυψελίδες μήκους 1cm και μέτρηση στο UV-Vis σε μήκος κύματος 510nm.

▪ **Μέθοδος Μέτρησης Εξαθενούς Χρωμίου.**

Η μέτρηση του εξαθενούς 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.
- Συμπλήρωση 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.

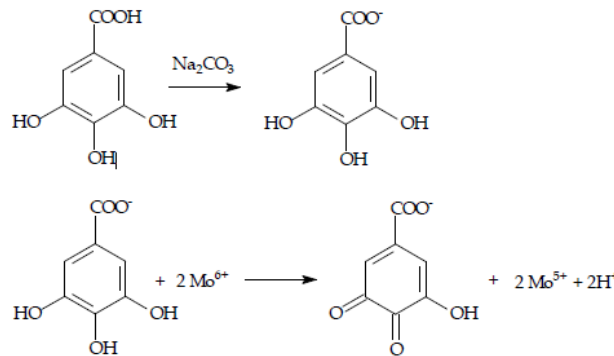
▪ **Μέθοδος μέτρησης οξειδοαναγωγικού δυναμικού.**

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).

▪ Μέτρηση Πολυφαινόλων

Η μέτρηση των πολυφαινόλων πραγματοποιείται με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu το οποίο αποτελείται από ένα μίγμα ετερο-πολυ φωσφομολυβδικού και φωσφοροβολφραμικού οξέων στα οποία το μολυβδαίνιο και το βολφράμιο είναι στην οξειδωτική κατάσταση 6^{+} . Με την αναγωγή προκύπτει φωσφορομολυβδενικό / φωσφοροβολφραμικό - φαινολικό σύμπλοκο, μπλε χρώματος και σε αλκαλικό περιβάλλον, στα οποία η μέση κατάσταση οξείδωσης των μετάλλων είναι μεταξύ 5 με 6. Το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu δεν αντιδρά μόνο με φαινόλες, αλλά και με μια ποικιλία από άλλες ενώσεις. Η συνολική περιεκτικότητα σε φαινολικό περιεχόμενο εκτιμάται με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Ωστόσο με την συγκεκριμένη μέθοδο δεν επιτυγχάνεται ποσοτικός ή ποιοτικός υπολογισμός των φαινολικών συστατικών στα εκχυλίσματα. Επιπλέον, άλλες χημικές ενώσεις παρούσες στο εκχύλισμα, όπως σάκχαρα ή ασκορβικό οξύ προκαλούν παρεμβολές στην μέτρηση (Singleton&Rossi, 1965). Το γαλλικό οξύ χρησιμοποιείται ως πρότυπο για την καμπύλη βαθμονόμησης. Το συνολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο εκφράζεται ως mg ισοδύναμα γαλλικού οξέος (GAE). Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης γίνεται με τη μέτρηση της απορρόφησης στα 765 nm με φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (UV-vis) διπλής δέσμης.



Σχήμα Π.12. Αντίδραση του γαλλικού οξέος με μολυβδένιο, ένα συστατικό του αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu (Oliveira et al., 2009)