



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

**Μελέτη της διασποράς νανοσωματιδίων και υδατοδιαλυτών
συστατικών κατά την έγχυση αιωρήματος νανοσιδήρου στο
υπέδαφος με στόχο τον καθαρισμό ρυπασμένων υπόγειων νερών.
Δοκιμές πιλοτικής κλίμακας**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ρήγος Θεόδωρος

Επιβλέπουσα: Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα
Οκτώβριος 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

**Μελέτη της διασποράς νανοσωματιδίων και υδατοδιαλυτών
συστατικών κατά την έγχυση αιωρήματος νανοσιδήρου στο
υπέδαφος με στόχο τον καθαρισμό ρυπασμένων υπόγειων νερών.
Δοκιμές πιλοτικής κλίμακας**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ρήγος Θεόδωρος

Επιβλέπουσα: Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή:

Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Αν. Καθηγήτρια:(Υπογραφή)

Άνθιμος Ξενίδης, Αν. Καθηγητής:(Υπογραφή)

Δημήτριος Πάνιας, Καθηγητής:(Υπογραφή)

Αθήνα
Οκτώβριος 2014

Copyright © 2014 Θεόδωρος Ρήγος 2014

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα: **“Μελέτη της διασποράς νανοσωματιδίων και υδατοδιαλυτών συστατικών κατά την έγχυση αιωρήματος νανοσιδήρου στο υπέδαφος με στόχο τον καθαρισμό ρυπασμένων υπόγειων νερών. Δοκιμές πιλοτικής κλίμακας”** πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους καθηγητές που επέβλεψαν την εργασία μου, την Αν. Καθηγήτρια κα. Νυμφοδόρα Παπασιώπη και τον Αν. Καθηγητή κ. Άνθιμο Ξενίδη, γιατί χωρίς αυτούς δεν θα είχα την ευκαιρία να ασχοληθώ με αυτό το τόσο σημαντικό περιβαλλοντικό θέμα. Η βοήθειά και η αδιάκοπη συμπαράσταση και ενθάρρυνση που μου παρείχαν σε όλο αυτό το διάστημα αλλά και ο χρόνος που αφιέρωσαν για την επεξεργασία και την ανάλυση των αποτελεσμάτων σε συνδυασμό με την καλή διάθεση και την άψογη συνεργασία ήταν καταλυτικός παράγοντας για την ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω την διδάκτορα Χριστιάνα Μυστριώτη και την υποψήφια διδακτορά Αικατερίνη Τόλη για την βοήθειά που μου έδωσαν στην εκτέλεση των πειραμάτων, της πιλοτικής δοκιμής, την καθοδήγησή τους σε όλες τις εργασίες του εργαστηρίου καθώς και την καλή παρέα τους. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους υποψήφιους διδάκτορες Κωσταντίνο Κόλλια και Λευκοθέα Σακελλαρίου καθώς και όλους τους ερευνητές και υποψήφιους διδάκτορες του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας για την θερμή υποδοχή τους και την βοήθειά τους όταν την χρειαζόμουν. Ιδιαίτερα ευχαριστώ την κα. Δήμητρα-Αδαμαντία Χαροκόπου για τις πολυάριθμες αναλύσεις.

Ευχαριστώ θερμά τον Θεόδωρο Μενέξη για την ηθική υποστήριξη και την ευχάριστη συνεργασία, αφού εκτός απο καλός φίλος ήταν και ενεργό μέλος της πιλοτικής δοκιμής για την πραγματοποίησή της διπλωματικής του.

Τέλος, θα ήθελα να δείξω την απέραντη ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου και την αδελφή μου. Με την καθημερινή τους συμπαράσταση, την υπομονή τους και την θετική τους σκέψη, συνέβαλαν στην εκπλήρωση του στόχου μου.

Περίληψη

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε σε πιλοτική κλίμακα η διασπορά των νανοσωματιδίων και των υδατοδιαλυτων συστατικών του στοιχειακού νανοσιδήρου (nZVI, nano Zero Valent Iron) ο οποίος θεωρείται ένα ισχυρότατο αντιδραστήριο για πλήθος περιβαλλοντικών και άλλων εφαρμογών.

Στη μελέτη αυτή αξιολογήθηκε η δυνατότητα χρήσης εκχυλισμάτων πράσινου τσάι (GT, Green Tea) για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αιωρήματος νανοσιδήρου. 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.

Συγκεκριμένα στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε η έγχυση αιωρήματος GT-nZVI για τη δημιουργία ενός τοίχου αντίδρασης σε έδαφος ασβεστολιθικής σύστασης, αντίστοιχο με αυτό της περιοχής Ασωπού, σε πιλοτική κλίμακα κατασκευάζοντας μια 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 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 $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

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, τιμές που ικανοποιούν τις περιβαλλοντικές προδιαγραφές για την ποιότητα των υπόγειων νερών.

Abstract

In this thesis the dispersion of nano zero valent iron (nZVI) suspension and its soluble constituents in a pilot scale tank was evaluated. Nano ZVI is considered as a powerful reductant agent for a number of environmental and other applications.

This study evaluated the use of green tea extract (GT, Green Tea) for the production of large quantities of nZVI suspension. This innovative method of nZVI production involves mixing of GT extract with a ferric solution to produce stable dispersions of iron nanoparticles. This plant extract is rich in polyphenols which 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.

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 2,750 L of GT-nZVI were injected, creating a reactive zone with dimensions L~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 Fe(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. Following washing the quality of pore water was improved satisfying the environmental guidelines for groundwater quality.

Πίνακας Περιεχομένων

Πρόλογος.....	3
Περίληψη	5
Abstract.....	7
Πίνακας Περιεχομένων.....	9
1. Στοιχειακός Σίδηρος – ZVI.....	13
2. Τα τεχνητά νανοσωματίδια ως ένα νέο εργαλείο για την επεξεργασία του νερού	15
2.1 Ο σίδηρος και η διάβρωση του από το νερό	17
2.2 Ο μεταλλικός σίδηρος, τα οξειδία του σιδήρου και η αλληλεπίδραση τους με το περιβάλλον. 18	
2.3 Ο νανοσίδηρος (nZVI) ως ένα ευέλικτο υλικό για την επεξεργασία του νερού.	19
3. Η σύνθεση του νανοσιδήρου (nZVI)	22
3.1 Εμπορικά νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου	22
3.1.1. Μηχανική άλεση σε σφαιρόμυλο	22
3.1.2. Θερμική αναγωγή οξειδίων του σιδήρου.....	24
3.1.3. Σύνθεση από φερρυδρίτη.....	24
3.1.4 Κόστος εμπορικών προϊόντων νανοσιδήρου (nZVI).....	25
3.2 Εργαστηριακές ή ημιβιομηχανικής κλίμακας μέθοδοι σύνθεσης	25
3.2.1 Αναγωγή ιόντων σιδήρου σε υδατικά διαλύματα με βοροϋδρίδιο	25
3.2.2 Ανθρακο-θερμική αναγωγή του δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου.....	26
3.2.3 Ηλεκτρόλυση	26
3.2.4 Η χρήση φυτικών πολυφαινολικών εκχυλισμάτων.....	27
4. Κρίσιμοι παράγοντες για τη χρήση του νανοσιδήρου.....	29
4.1 Μέγεθος του νανοσιδήρου (nZVI).....	29
4.2 Κινητικότητα των νανοσωματιδίων και μέθοδοι βελτίωσης	30
4.2.1 Οι επιφανειοδραστικές ουσίες	31
4.2.2 Οι πολυηλεκτρολυτικές επιστρώσεις.....	32
4.2.3 Γαλακτωματοποιημένο nZVI	33
4.2.4 Ενσωμάτωση νανοσιδήρου σε κατάλληλα υποστρώματα	34
4.3 Τεχνικές βελτίωσης της χημικής δραστηριότητας	35
4.3.1 Σύνθεση διμεταλλικών νανοσωματιδίων.....	35

4.3.2	Θερμική επεξεργασία υπό κενό.....	36
4.4	Έγχυση του νανοσιδήρου στο υπέδαφος.....	39
4.5	Η τοξικότητα του νανοσιδήρου στο περιβάλλον.....	41
4.5.1	Ο νανοσίδηρος (nZVI) και η υποβοηθούμενη φυσική αποκατάσταση.....	43
5.	Νομοθεσία.....	45
6.	Εφαρμογές νανοσιδήρου σε Ευρώπη και ΗΠΑ.....	45
6.1	Είδος γεωλογικών σχηματισμών.....	46
6.2	Κατηγορίες ρύπων.....	48
6.3	Τεχνολογία έγχυσης.....	49
6.4	Τύποι σωματιδίων που χρησιμοποιήθηκαν.....	49
7.	Έργα αποκατάστασης με χρήση nZVI στην Ευρώπη.....	50
7.1	Πιλοτικές δοκιμές.....	51
7.2	Εφαρμογές πλήρους κλίμακας.....	52
7.2.1	Bornheim, Γερμανία.....	52
7.2.2	Horice, Δημοκρατία της Τσεχίας.....	53
7.2.3	Pisecna, Δημοκρατία της Τσεχίας.....	55
8.	Προκλήσεις στη χρήση νανοσιδήρου (nZVI).....	55
8.1	Τεχνικές προκλήσεις και τοξικότητα.....	56
8.2	Κανονισμοί και αποδοχή από τις κυβερνήσεις.....	57
8.3	Περιορισμοί στην αγορά της Ευρώπης.....	57
9.	Ερευνητική δραστηριότητα του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας σχετικά με τον στοιχειακό νανοσίδηρο.....	59
9.1	Γενική επισκόπηση.....	59
9.2	Σύνθεση αιωρήματος νανοσιδήρου με φυτικά εκχυλίσματα.....	60
9.3	Αποτελεσματικότητα αναγωγής Cr(VI) με αιωρήματα GT-nZVI.....	63
9.4	Διεισδυτικότητα αιωρημάτων GT-nZVI σε πορώδη μέσα.....	63
10.	Πειραματικό Μέρος. Πιλοτική Δοκιμή Έγχυσης Νανοσιδήρου (nZVI).....	66
10.1	Κατασκευή της πιλοτικής δεξαμενής.....	66
10.2	Σύνθεση και Έγχυση του αιωρήματος νανοσιδήρου με χρήση πράσινου τσαγιού (GT-nZVI) στην πιλοτική δοκιμή.....	72
10.2.1	Σύνθεση του αιωρήματος νανοσιδήρου GT-nZVI.....	72
10.2.2	Έγχυση του αιωρήματος νανοσιδήρου GT-nZVI.....	73
10.2.3	Παρακολούθηση πιλοτικής δοκιμής.....	74
10.3	Αποτελέσματα έγχυσης αιωρήματος GT-nZVI.....	75

10.3.1 Επεξεργασία των αποτελεσμάτων της πιλοτικής δοκιμής.....	75
10.3.2 Νανοδομημένα σιδήρου nZVI – Υδατοδιαλυτός σίδηρος.....	81
10.4 Απομάκρυνση υδατοδιαλυτών συστατικών αιωρήματος GT-nZVI από το έδαφος	82
10.5 Παρουσία του οργανικού άνθρακα TOC	86
11. Συμπεράσματα.....	86
Βιβλιογραφία	89
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....	97
I. Το λογισμικό MATLAB.....	99
II. Φωτογραφικό Υλικό.....	101

1. Στοιχειακός Σίδηρος – ZVI

Ο σίδηρος χρησιμοποιήθηκε σαν υλικό κατασκευών, εργαλείων και σκευών σε μορφή κραμάτων από την αρχαιότητα. Το 1972 μελετήθηκε η ικανότητα των στοιχειακών μετάλλων να ανάγουν φυτοφάρμακα και οργανικές χλωριούχες ενώσεις σε υδατικά διαλύματα (O'Carol et al., 2012). Έτσι έγινε μια νέα αρχή με την χρήση του σιδήρου και άλλων στοιχειακών μετάλλων στην Περιβαλλοντική Μηχανική. Στα μέσα της δεκαετίας του 1980 μια άλλη έρευνα έδειξε πως όταν διαλύματα που περιείχαν ρύπους έρχονταν σε επαφή με μέταλλα, τότε οι ρύποι μειώνονταν. Οι Gillham και O' Hannelsin (1994) 14 χρόνια μετά διαπίστωσαν πως η μείωση στη συγκέντρωση των ρύπων οφείλεται στη χημική αναγωγή. Μια βασική ιδιότητα του στοιχειακού σιδήρου είναι η αναγωγική του ικανότητα. Αυτή του η ιδιότητα τον καθιστά κατάλληλο για αντιμετώπιση εδαφικής ρύπανσης. Ο μεταλλικός σίδηρος σαν ισχυρό αναγωγικό μέσο, όταν βρίσκεται σε υδατικό περιβάλλον υφίσταται αντιδράσεις διάβρωσης. Έτσι ο στοιχειακός σίδηρος μέσω της αναγωγικής του ικανότητας, μέσα από μια σειρά αντιδράσεων, μπορεί να βοηθήσει στην απομάκρυνση κάποιων ρύπων μέσω αναγωγής και στη συνέχεια στην καταβύθιση των προϊόντων. Σε περιπτώσεις που νερά περιέχουν ρύπους που μπορούν να αναχθούν, όπως το εξασθενές χρώμιο, η αναγωγή τους μπορεί να λάβει χώρα είτε άμεσα από το μεταλλικό σίδηρο, είτε έμμεσα από τα προϊόντα διάβρωσης.

Μια άλλη σημαντική ιδιότητα του στοιχειακού σιδήρου είναι η ικανότητα ρόφησης-συγκαταβύθισης των ρύπων (Noubacter, 2008, 2010) όπου μέσα από σειρά αντιδράσεων οι ρύποι παραμένουν εγκλωβισμένοι στη μήτρα των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου και μπορούν να θεωρηθούν σταθεροποιημένοι. Τα στερεά προϊόντα καταβύθισης σχηματίζονται συνήθως πάνω στην επιφάνεια των μεταλλικών σωματιδίων, δημιουργώντας ένα οξειδωμένο στρώμα. Το οξειδωμένο αυτό στρώμα δυσχεραίνει την άμεση επαφή του ρύπου με τον μεταλλικό Fe^0 . Ωστόσο 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 έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση τους από την υδατική φάση.

Ο στοιχειακός σίδηρος μπορεί να διαχωριστεί με βάση το μέγεθος και τις επικαλύψεις με τις οποίες παρασκευάζεται. Ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων, καθορίζεται η επιφάνεια που προσφέρεται για αντίδραση. Έτσι έχουμε τον κοκκώδη σίδηρο που αποτελεί και το πρώτο είδος στοιχειακού σιδήρου που χρησιμοποιήθηκε για αντιμετώπιση εδαφικής ρύπανσης και στην συνέχεια τον στοιχειακό σίδηρο σε νανοκλίμακα (Nano Zero Valent Iron, nZVI).

Ο κοκκώδης σίδηρος είναι μεγέθους χιλιοστών ή εκατοστών και μπορεί να προέρχεται από scrap χυτοσιδήρου, να είναι προϊόν κονιομεταλλουργίας είτε προϊόν πυρομεταλλουργίας σε κάμινο. Ο στοιχειακός σίδηρος νανοκλίμακας αποτελείται από νανοσωματίδια σιδήρου που κυμαίνονται σε μέγεθος από 1-100 nm και για τον οποίο θα αναφερθούμε πιο αναλυτικά στα επόμενα κεφάλαια.

Η χρήση του σιδήρου ως μέσο οξειδοαναγωγής σε τεχνικές αποκατάστασης έχει αποδειχθεί ιστορικά ως ένα σημαντικό κομμάτι για την επιτόπια αποκατάσταση ενός ευρέως φάσματος ρύπων στα υπόγεια νερά. Η πρώτη επί τόπου εφαρμογή πραγματοποιήθηκε στην βάση της Πολεμικής Αεροπορίας του Καναδά στον Borden (Gillham και Burris 1992, Gillham και O'Hannesin 1994, O'Hannesin και Gillham 1998). Αρχικά χρησιμοποιήθηκε σωματιδιακός σίδηρος (ρινίσματα) σε διαπερατούς ενεργούς φραγμούς (PRB, Permeable Reactive Barriers) με βάση κυρίως την ιδέα «Χοάνης και Θύρας» (Funnel and Gate), που αναπτύχθηκε στο Πανεπιστήμιο του Waterloo (Star and Cherry 1994). Μέχρι το 2005 εγκαταστάθηκαν σε όλο τον κόσμο 120 διαπερατοί ενεργοί φραγμοί (PRBs) με στοιχειακό σίδηρο μηδενικού σθένους (ZVI). Ο μεγαλύτερος αριθμός PRBs, πάνω από 90, εγκαταστάθηκαν στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής (ITRC 2005a).

Στοιχειακός σίδηρος σε νανοκλίμακα έχει επίσης εφαρμοστεί σε επί τόπου δοκιμές (Chen et al. 2008, Shackelford et al. 2005, Wadley et al. 2005), αποδείχθηκε όμως δύσκολο να επιτευχθεί άμεση έγχυση λόγω της δυσκολίας χειρισμού του μίγματος νερού-στοιχειακού σιδήρου (ZVI) αλλά και της δυσκολίας αυτού να αντληθεί και να διεισδύσει στο έδαφος. Ο στοιχειακός σίδηρος (ZVI) έχει θεωρηθεί ως ένα αναγωγικό μέσο για μια σειρά από τοξικά στοιχεία (Cundy et al. 2008, Li et al. 2006a), όπως για παράδειγμα το αρσενικό και το

εξασθενές χρώμιο (VI). Επίσης υπάρχουν και άλλοι τύποι μετάλλων μηδενικού σθένους, μόνοι τους ή σε μίγμα με σίδηρο, που διασπούν χλωριωμένους διαλύτες και ανάγουν το χρώμιο (VI) όπως ο μεταλλικός χαλκός, ο ψευδάργυρος και το νικέλιο (Zhang et al. 2007, Rivero-Huguet and Marshall 2009, Sarathy et al. 2010, Cheng et al. 2010). Ωστόσο, αυτοί οι τύποι μετάλλων δεν έχουν μελετηθεί σε δοκιμές πεδίου. Το μαγνήσιο μηδένικου σθένους θεωρείται ως ένα πολύ ισχυρό αναγωγικό μέσο και έχει μελετηθεί για εφαρμογές απορρύπανσης πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs) (Birke et al. 2009).

2. Τα τεχνητά νανοσωματίδια ως ένα νέο εργαλείο για την επεξεργασία του νερού

Έχει ανακαλυφθεί ότι λόγω του μεγέθους τους, τα νανουκικά, διαθέτουν διακριτές χημικές, καταλυτικές, ηλεκτρονικές, μαγνητικές, μηχανικές, και άλλες ιδιότητες (Jortner and Rao, 2002). Τα τελευταία 15 χρόνια, οι έρευνες πάνω στις τεχνολογίες των νανοσωματιδίων έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη καινοτόμων τεχνολογιών τόσο για οικιακές, όσο και για βιομηχανικές εφαρμογές, από την βελτιωμένη χορήγηση φαρμάκων έως τις νέες μεθόδους επεξεργασίας του ρυπασμένου νερού. Όσο μειώνεται το μέγεθος του σωματιδίου, η αναλογία των ατόμων που αντιστοιχούν στην επιφάνεια του αυξάνεται. Συνεπώς, αυξάνεται η τάση του σωματιδίου να απορροφά, να αλληλεπιδρά, και να αντιδρά με άλλα άτομα και σωματίδια. Επιπλέον, το πολύ μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων τους επιτρέπει να ενσωματώνονται σε υδατικά αιωρήματα και να συμπεριφέρονται σαν κολλοειδή. Αυτές οι ιδιότητες είναι ευεργετικές για ένα μεγάλο φάσμα εφαρμογών. Για παράδειγμα, ο μακροσκοπικής κλίμακας άργυρος θεωρείται χημικά αδρανής, αλλά σε νανοκλίμακα ο άργυρος έχει πάρα πολλές εφαρμογές, όπως την αντιμικροβιακή απολύμανση, την απορρόφηση ηλιακής ενέργειας, και τη χρήση του ως καταλύτη για πολυάριθμες χημικές αντιδράσεις (Panáček et al. 2006). Σήμερα, τα νανουκικά περιέχονται σε πολλά προϊόντα καθημερινής χρήσης. Υπάρχουν καταγεγραμμένα σε λίστες προϊόντων νανοτεχνολογίας της Woodrow Wilson πάνω από 1000 αντικείμενα καθημερινής χρήσης (The Woodrow Wilson Nanoparticle Consumer Products Inventory, 2011). Για παράδειγμα, νανοσωλήνες άνθρακα

χρησιμοποιούνται για να ενισχύσουν την αντοχή αθλητικού εξοπλισμού και κατασκευαστικών υλικών. Σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου χρησιμοποιούνται για αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες και ενισχυμένη προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία, ενώ το νανοπυρίτιο χρησιμοποιείται για να αυξήσει την ταχύτητα και απόδοση των επεξεργαστών ηλεκτρονικών υπολογιστών (The Woodrow Wilson Nanoparticle Consumer Products Inventory, 2011). Η χρήση νανοσωματιδίων, για την επεξεργασία νερού έχει προκαλέσει μεγάλο ενδιαφέρον καθώς σε σύγκριση με τα ίδια υλικά σε μακροσκοπική κλίμακα, τα νανοϋλικά παρουσιάζουν υψηλή δραστικότητα λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας τους σε συνάρτηση με τη μάζα τους. Έτσι, η ενέργεια μπορεί να διατηρηθεί ακόμα και αν χρησιμοποιηθεί υλικό μικρότερης μάζας (Masciangioli and Zhang, 2003) πράγμα που έχει και σαν αποτέλεσμα την εξοικονόμηση κόστους. Το κolloειδές τους μέγεθος τα καθιστά κατάλληλα για έγχυση, σχεδόν σε οποιαδήποτε βάθος του υδροφόρου ορίζοντα. Οι βασικές ιδιότητες που απαιτούνται για την χρήση νανοσωματιδίων για την επί τούτου αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων είναι:

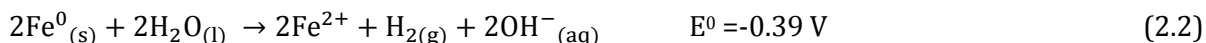
- μεγάλη δραστικότητα για την αφαίρεση της ρύπανσης
- επαρκής κινητικότητα μέσα στα πορώδη μέσα
- χαμηλή τοξικότητα.

Αυτές οι ιδιότητες αποτελούν τις προϋποθέσεις. Ταυτόχρονα όμως το υλικό θα πρέπει να κατασκευαστεί με ανταγωνιστικό κόστος σε σχέση με τις υπάρχουσες τεχνολογίες. Είναι γεγονός πως δεν υπάρχουν πολλά μηχανικά παρασκευασμένα νανοσωματίδια που να πληρούν τις παραπάνω προϋποθέσεις. Για παράδειγμα, τα νανοσωματίδια αργύρου είναι γνωστά για την δραστικότητά τους με τα υδατικά ιζήματα και για την σταθερότητά τους σαν κolloειδή αιωρήματα (Panáček et al. 2006). Παρ'όλα αυτά, αποκλείεται η χρήση τους για την αποκατάσταση των υπογείων υδάτων, λόγω του κόστους του υλικού (σε μεγάλες ποσότητες) και λόγω υψηλής τοξικότητάς τους στο περιβάλλον (AshaRani et al. 2008).

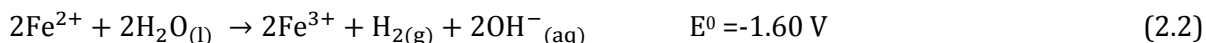
Το πιο διαδεδομένο νανοϋλικό για την επεξεργασία νερού, από άποψη κόστους και υψηλής δραστηριότητας, είναι ο στοιχειακός σίδηρος σε νανοκλίμακα (nZVI – Nano Zero Valent Iron) (Zhang, 2003).

2.1 Ο σίδηρος και η διάβρωση του από το νερό

Η υποβάθμιση ενός υλικού που προκαλείται από το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται λέγεται διάβρωση. Η παρασκευή μετάλλων από οξειδία προϋποθέτει κατανάλωση ενέργειας. Ωστόσο, το κάθε υλικό επηρεάζεται από μια θερμοδυναμική δύναμη που το αναγκάζει να επιστρέψει στην αρχική του μορφή. Αυτή η διαδικασία επαναφοράς είναι γνωστή σαν διάβρωση και είναι μια διαδικασία που δεν μπορεί να αποφευχθεί αλλά μπορεί να ελεγχθεί με διάφορες μεθόδους. Ο όρος μεταλλικός σίδηρος (Fe^0), γνωστός σαν σίδηρος μηδενικού σθένους, είναι ένα στοιχείο που οξειδώνεται στο νερό. Η διάβρωσή του αρχικά συμβαίνει μέσα από μια ηλεκτροθερμική διαδικασία με ανοδικά και καθοδικά στοιχεία. Στην ανοδική αντίδραση γίνεται διάλυση του Fe^0 όπου ακολουθεί σχηματισμός ευδιάλυτων προϊόντων ή αδιάλυτων οξειδίων και υδροξειδίων και στη συνέχεια συνδυάζεται με τις συνθήκες οξειδοαναγωγής της καθόδου. Στο φυσικό νερό, οι βασικοί παράγοντες που προκαλούν την διάβρωση είναι το διαλυμένο οξυγόνο (DO - dissolved oxygen) στις οξικές (αερόβιες) συνθήκες και το νερό στις ανοξικές συνθήκες (αντιδράσεις 2.1 και 2.2):



Ο δισθενής σίδηρος Fe^{2+} είναι προϊόν των συγκεκριμένων αντιδράσεων και μπορεί να υποστεί περαιτέρω οξείδωση σε τρισθενή σίδηρο (αντιδράσεις 2.3 και 2.4):



Από τις παραπάνω αντιδράσεις φαίνεται μια αύξηση του pH του διαλύματος, καθώς είτε καταναλώνονται πρωτόνια είτε παράγονται ιόντα υδροξυλίου, ανάλογα με τις συνθήκες. Λόγω της μεγάλης επιφάνειας αντίδρασης του nZVI (έως $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), όταν ένα τέτοιο υλικό διοχετευτεί σε ένα υπόγειο υδροφόρο στρώμα, τα ίχνη του διαλυμένου οξυγόνου καταναλώνονται ταχύτατα μέσω των αντιδράσεων (2.1) και (2.3) και στη συνέχεια δημιουργούνται ισχυρώς αναγωγικές συνθήκες, οι οποίες συνοδεύονται και από την παραγωγή αερίου H_2 (αντιδράσεις 2.2 και 2.4). Προκαλείται κατ' αυτόν τον τρόπο η έμμεση αναγωγή των ρύπων μέσω της δράσης του H_2 που είναι ισχυρός αναγωγικός παράγοντας.

2.2 Ο μεταλλικός σίδηρος, τα οξειδία του σιδήρου και η αλληλεπίδραση τους με το περιβάλλον

Κατά τη διάρκεια της υδατικής διάβρωσης τόσο ο σίδηρος μηδενικού σθένους Fe^0 όσο και ο δισθενής σίδηρος Fe^{2+} αποτελούν πηγή τριθενούς σιδήρου $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, H_2 και στερεών προϊόντων όπως $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeOOH , $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Τα σωματίδια μεταλλικού σιδήρου αναπτύσσουν μια δομή «πυρήνα-περιβλήματος», όπου ο πυρήνας αποτελείται από τον στοιχειακό σίδηρο και το περίβλημα από τα διάφορα οξειδία και υδροξείδια του σιδήρου. Όσο οι αντιδράσεις διάβρωσης εξελίσσονται, οι αυξανόμενες ποσότητες των προϊόντων διάβρωσης και η μείωση της διαπερατότητας του επιφανειακού περιβλήματος μπορούν να περιορίσουν σημαντικά τις αλληλεπιδράσεις $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}/\text{O}_2$ αλλά και τις αλληλεπιδράσεις Fe^0 -ρύπου (Noubacter, 2008). Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί σε αυτό το σημείο ότι, επειδή η οξείδωση του Fe^0 είναι ταχεία, η διάβρωση του θα προχωρήσει ακόμα και κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες. Συνεπώς, ο Fe^0 που εισάγεται σε ένα περιβαλλοντικό σύστημα (είτε ως κοκκώδης, είτε ως nZVI) θα έχει ήδη ένα στρώμα οξειδίων στην επιφάνεια του, το οποίο θα έχει σχηματιστεί μετά τη σύνθεση. Επομένως, θα πρέπει να γίνει κατανοητό ότι, σε φυσικές συνθήκες, παρόλο που αυτό το νανοϋλικό αναφέρεται ως μεταλλικό, περιλαμβάνει στην επιφάνεια του και ένα περίβλημα οξειδίων (Scott et al. 2010, Crane et al. 2011).

2.3 Ο νανοσίδηρος (nZVI) ως ένα ευέλικτο υλικό για την επεξεργασία του νερού.

Οι Wang και Zhang ήταν οι πρώτοι που εξέτασαν συστηματικά τον nZVI για την επεξεργασία ρυπασμένων νερών στο πανεπιστήμιο Lehigh των Η.Π.Α. (Wang and Zhang, 1997). Από τότε, ο nZVI μελετήθηκε από διάφορες ερευνητικές ομάδες και αποδείχτηκε πολύ αποδοτικός για την αποδόμηση ή αδρανοποίηση ενός μεγάλου φάσματος χημικών ρύπων που περιλαμβάνει: αντιβιοτικά βασισμένα σε λακτάμη και νιτροϊμιδαζολικές ενώσεις, αζωτούχες χρωστικές, χλωριωμένους διαλύτες, χλωριωμένα φυτοφάρμακα, οργανοφωσφορικές ενώσεις, νιτροαρωματικές ενώσεις, χλωριωμένα διφαινύλια, κλπ. (Wang and Zhang, 1997, Choe et al. 2001, Naja et al. 2008, Lin et al. 2008, Satapanajaru et al. 2008, Ambashta et al. 2011).

Η αποτελεσματικότητα του νανοσιδήρου δοκιμάστηκε επίσης σε ανόργανα ιόντα όπως υπερχλωρικά και νιτρικά, καθώς και σε έναν εκτενέστατο κατάλογο μεταλλικών ρύπων που περιλαμβάνει: (i) αλκαλικές γαίες, π.χ. βάριο και βηρύλλιο, (ii) στοιχεία μετάπτωσης, όπως χρώμιο, κοβάλτιο, χαλκό, μόλυβδο, μολυβδένιο, νικέλιο, άργυρο, τεχνητίο, βανάδιο, (iii) στοιχεία του τομέα p, όπως ψευδάργυρο και κάδμιο, (iv) μεταλλοειδή, όπως αρσενικό και σελήνιο και (v) ακτινίδες, συμπεριλαμβανομένου του ουρανίου και του πλουτωνίου (Choe 2000, Ponder et al. 2001, Celebi et al. 2007, Darab et al. 2007, Li and Zhang, 2007, Xiong et al. 2007, Üzüüm et al. 2008, Olegario et al. 2010, Klimkova et al. 2011, Dickinson and Scott, 2010, Scott et al. 2011, Crane and Scott, 2012, Sparis et al., 2013).

Λόγω των σημαντικών διαφορών στην χημεία των ρυπαντικών ουσιών και στοιχείων, αναφέρονται διάφοροι μηχανισμοί απομάκρυνσης των ρύπων που περιλαμβάνουν την ρόφηση, την συμπλοκοποίηση, την καταβύθιση-συγκαταβύθιση και την χημική αναγωγή. Όπως αναφέρεται από τους Li and Zhang (2007), για μεταλλικά ιόντα όπως Cd^{2+} και Zn^{2+} , τα οποία διαθέτουν πρότυπο δυναμικό αναγωγής (E^0) περισσότερο αρνητικό ή πλησίον του πρότυπου δυναμικού αναγωγής του Fe^{2+} (-0.41 V)¹, ο μηχανισμός απομάκρυνσης με nZVI συμβαίνει κυρίως με ρόφηση και επιφανειακή συμπλοκοποίηση. Αντίθετα σε μεταλλικά

¹ $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn^0$ ($E^0 = -0.76V$), $Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd^0$ ($E^0 = -0,40V$), $Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe^0$ ($E^0 = -0,41V$),

ιόντα όπως το Hg^{2+} και το Cu^{2+} , τα οποία διαθέτουν E° πολύ πιο θετικό από τον Fe^{2+} , η απομάκρυνση του ρύπου συμβαίνει κυρίως λόγω αναγωγής και στη συνέχεια επιφανειακής καταβύθισης. Στα μεταλλικά κατιόντα με ενδιάμεσες τιμές E° ως προς τον σίδηρο, όπως τα Ni^{2+} και Pb^{2+} , πραγματοποιείται ρόφηση με μερική χημική αναγωγή (βλ. και Πίνακα 2.1).

Πίνακας 2.1. Υπολογισμός πρότυπου δυναμικού του γαλβανικού στοιχείου (E° Cell (V)) χρησιμοποιώντας την εξίσωση Nernst για μεταλλικά συστήματα με πρόσμειξη σιδήρου, όπου Fe^0 θεωρείται το υλικό της ανόδου. Τα $E^{\text{mx}1}$ Cell (V) και $E^{\text{mx}2}$ Cell (V) αντιπροσωπεύουν στοιχεία με περίσσεια υδατικού $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ σε σχέση με τα άλλα υδατικά μέταλλα σε μοριακές αναλογίες από 100: 1 και 10000: 1, αντίστοιχα (από Crane & Scott, 2012)

Οξειδοαναγωγικό ζεύγος	E° cell (V)	$E^{\text{mx}1}$ cell (V)	$E^{\text{mx}2}$ cell (V)	Κυρίαρχος μηχανισμός απομάκρυνσης
$\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^0 \rightarrow \text{Zn}^0 + \text{Fe}^{2+}$	-0.35	-0.29	-0.23	Ρόφηση / επιφανειακή συμπλοκοποίηση
$\text{Cd}^{2+} + \text{Fe}^0 \rightarrow \text{Cd}^0 + \text{Fe}^{2+}$	0.01	0.07	0.13	Ρόφηση / επιφανειακή συμπλοκοποίηση
$\text{Pb}^{2+} + \text{Fe}^0 \rightarrow \text{Pb}^0 + \text{Fe}^{2+}$	0.28	0.34	0.39	Ρόφηση με μερική χημική αναγωγή
$\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^0 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{Fe}^{2+}$	0.17	0.23	0.29	Ρόφηση με μερική χημική αναγωγή
$\text{Hg}^{2+} + \text{Fe}^0 \rightarrow \text{Hg}^0 + \text{Fe}^{2+}$	0.68	0.74	0.80	Αναγωγή και καταβύθιση
$\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^0 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Fe}^{2+}$	0.78	0.81	0.87	Αναγωγή και καταβύθιση

Ωστόσο, στα φυσικά συστήματα η μοριακή αναλογία των ιόντων είναι διαφορετική από αυτή που προβλέπεται στις πρότυπες συνθήκες. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.1, η μοριακή περίσσεια Fe^{2+} που προκύπτει από την διάβρωση του nZVI, μπορεί να αλλάξει σημαντικά την τιμή E° , λόγω της αλλαγής του πηλίκου της εξίσωση του Nernst (εξίσωση 2.3), και στη συνέχεια να ευνοήσει την αντίδραση αναγωγής των ρύπων.

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{Fe^{2+}}{Me^{2+}} \right) \quad (2.3)$$

E_{cell} : δυναμικό γαλβανικού στοιχείου όπου η άνοδος είναι ο στοιχειακός σίδηρος, Fe^0 , και η κάθοδος το στοιχείο Me^0 (V),

E°_{cell} : το πρότυπο δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου (V),

R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T: η θερμοκρασία σε βαθμούς (K),

F: η σταθερά Faraday ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$),

z: ο αριθμός mol των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στην αντίδραση του γαλβανικού στοιχείου,

Fe^{2+} και Me^{2+} τα ιόντα στο υδατικό διάλυμα.

Συνεπώς ο πιο διαδεδομένος μηχανισμός με τον οποίο ο στοιχειακός σίδηρος Fe^0 απομακρύνει τους μεταλλικούς ρύπους από τα υπόγεια ύδατα είναι μέσω της χημικής αναγωγής. Ο ρύπος απαιτείται να απορροφηθεί ή να είναι κοντά στην επιφάνεια του σιδήρου. Η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων, όπως οι χλωριωμένοι οργανικοί διαλύτες και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια, συνήθως συμβαίνει με χημική αποδόμηση του ρύπου. Αντίθετα, η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και των ραδιονουκλιδίων συνήθως λαμβάνει χώρα μέσω της χημικής σταθεροποίησης. Δηλαδή τα βαρέα μέταλλα ανάγονται σε μια πιο σταθερή οξειδωτική βαθμίδα και απομακρύνονται από την υδατική φάση, μέσω ρόφησης ή καταβύθισης. Επομένως, τα βαρέα μέταλλα και ραδιονουκλίδια παραμένουν στο υπέδαφος, βρίσκονται απλώς σε μια μορφή που είναι περισσότερη σταθερή στις συνήθεις περιβαλλοντικές συνθήκες. Υπάρχει όμως πάντα το ενδεχόμενο να ενεργοποιηθούν οι ρύποι στο μέλλον, σε περίπτωση που αλλάξουν οι γεωχημικές συνθήκες. Αυτό είναι και ένα από τα βασικά θέματα ανησυχίας σε όλες τις τεχνολογίες που στηρίζονται στη χημική σταθεροποίηση των ρύπων και επιβάλλει την μακροπρόθεσμη παρακολούθηση της περιοχής ακόμη και μετά την ολοκλήρωση των έργων αποκατάστασης.

3. Η σύνθεση του νανοσιδήρου (nZVI)

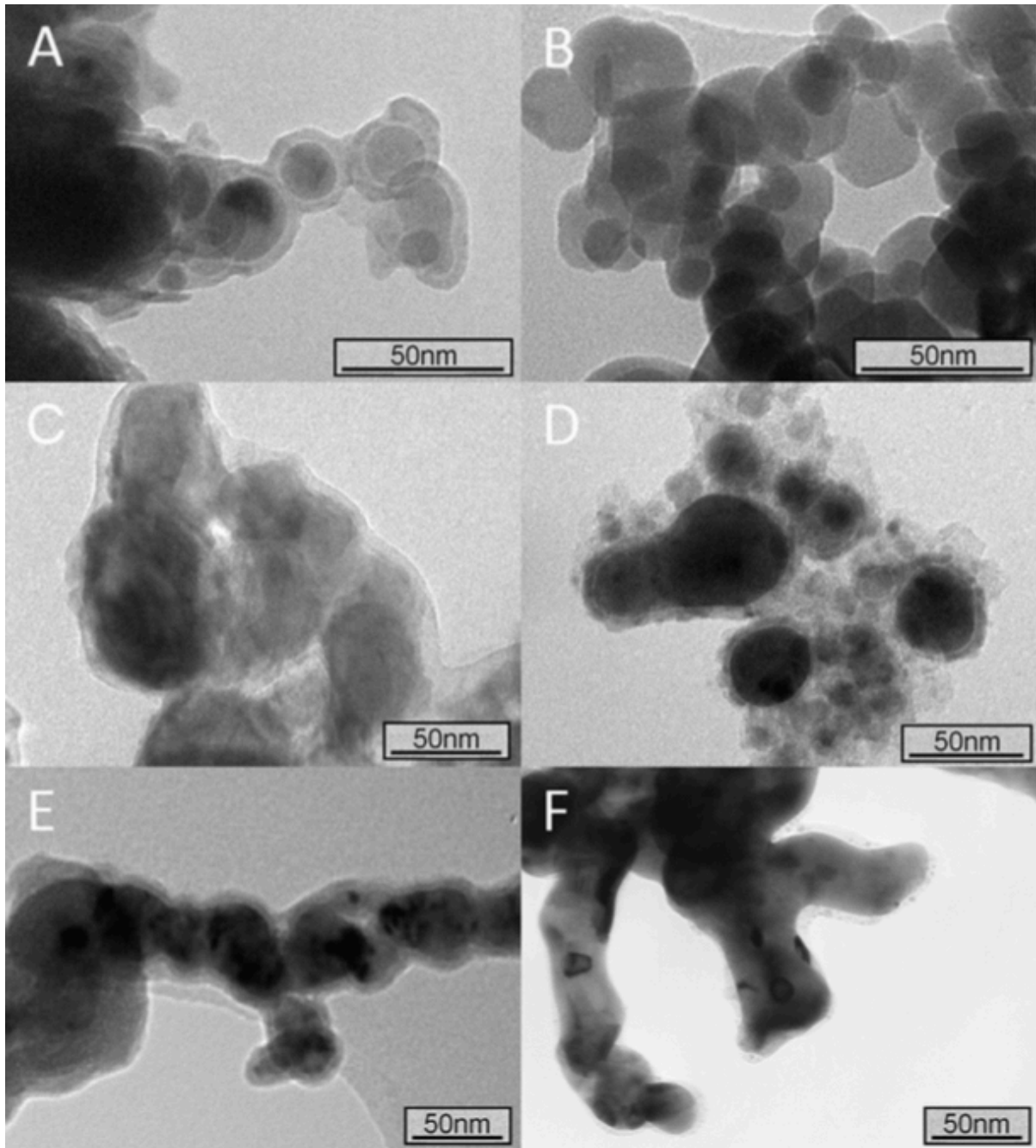
Σήμερα, υπάρχουν πολλές μέθοδοι για την παραγωγή νανοσωματιδίων σιδήρου. Αυτές οι μέθοδοι μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο προσέγγισης. Σαν ‘bottom-up’ (από τη βάση προς τα πάνω) όταν η αφετηρία είναι μοριακής κλίμακας (συνήθως διαλυμένα ιόντα) σιδήρου και σαν ‘top-down’ (από την κορυφή προς τα κάτω), όταν η αφετηρία είναι ευμεγέθη σωματίδια σιδήρου. Στην μέθοδο ‘bottom-up’ η παραγωγή νανοσωματιδίων περιλαμβάνει την χημική σύνθεση/συναρμολόγηση (self-assembly) κατά άτομο ή μόριο με ή χωρίς την επίδραση θερμότητας. Πλεονέκτημα των μεθόδων ‘bottom-up’ είναι η δυνατότητα παραγωγής νανοσωματιδίων με μονοδιασπορά μεγέθους, σχήματος, και αρκετά ομοιόμορφης σύστασης, ακόμα και για διμεταλλικά νανοσωματίδια. Στην μέθοδο ‘top-down’ ανήκουν μέθοδοι όπως η εξάχνωση με λέιζερ, η εναπόθεση μέσω πτυελισμού καθώς και η μηχανική άλεση. Είναι μέθοδοι κατά τις οποίες ένα μακροσκοπικό στερεό διασπάται σε πολλά μικρά τεμάχια.

Αναφέρονται στη συνέχεια οι γνωστοί εμπορικοί τύποι νανοσωματιδίων σιδήρου και οι διαθέσιμες πληροφορίες ως προς την μέθοδο σύνθεσής τους, καθώς και οι συνηθέστερες εργαστηριακές μέθοδοι σύνθεσης στοιχειακού νανοσιδήρου. Χαρακτηριστικές φωτογραφίες από την παρατήρηση προϊόντων νανοσιδήρου σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM, Transmission Electron Microscope) παρουσιάζονται στο σχήμα 3.1.

3.1 Εμπορικά νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου

3.1.1. Μηχανική άλεση σε σφαιρόμυλο

Η μηχανική άλεση σε σφαιρόμυλο μικροδομημένων σωματιδίων σιδήρου χρησιμοποιεί συμβατικές μηχανικές μεθόδους για την άλεση χονδρόκοκκων τεμαχιδίων σιδήρου σε



Σχήμα 3.1 Εικόνες διάφορων νανοσωματιδίων σιδήρου σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM). (A) Σύνθεση nZVI με αναγωγή του υδατικού Fe^{2+} χρησιμοποιώντας βοροϋδρίδιο του νατρίου (Wang & Zhang, 1997). (B) Μαγνητίτης νανοκλίμακας που αγοράστηκε από τη Sigma-Aldrich (Crane et al., 2011). (C) NANOFER STAR, που αγοράστηκε από NANO IRON (Crane & Scott, 2012). (D) Σύνθεση nZVI με ανθρακο-θερμική αναγωγή υδατικού Fe^{2+} (Hoch et al., 2008). (E) Σύνθεση nZVI με αναγωγή του υδατικού Fe^{2+} χρησιμοποιώντας πολυφαινόλες από πράσινο τσάι (Hoag et al., 2009). (F) Σύνθεση nZVI με αναγωγή του υδατικού Fe^{2+} χρησιμοποιώντας βοροϋδρίδιο του νατρίου και στη συνέχεια απόπτωση υπό κενό (τουλάχιστον 10^{-6} mbar) στους $500^{\circ}C$ για 24 h (Scott et al. 2010). Από δημοσίευση Crane και Scott (2012)

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 15-24 nm (Del Bianco et al., 1998). Μια άλλη εταιρεία που παράγει nZVI με μηχανική άλεση είναι η Golder Associates Inc. (ΗΠΑ). Χρησιμοποιεί ένα σύστημα φυγοκεντρικών σφαιρόμυλων (planetary ball mill system). Ενώ η μέθοδος είναι εύκολη, απαιτεί πολύ ενέργεια και τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν πολύ υψηλή επιφανειακή ενέργεια που τα καθιστά επιρρεπή σε ταχεία συσσωμάτωση. Ένα άλλο μειονέκτημα είναι ότι το προϊόν τείνει να έχει μεγάλο εύρος στο μέγεθος και ακανόνιστο σχήμα.

3.1.2. Θερμική αναγωγή οξειδίων του σιδήρου

Το 2006, η Toda Kogyo Ltd (Ιαπωνία) ανέπτυξε μία μέθοδο, η οποία χρησιμοποιεί υδρογόνο ως αναγωγικό μέσο για την σύνθεση nZVI από στερεά οξείδια του τρισθενούς σιδήρου (αιματίτη ή γκαιτίτη). Η αναγωγή πραγματοποιείται στους 350-600°C. Η εμπορική ονομασία των νανοσωματιδίων είναι RNIP (RNIP, reactive nano iron particles). Τα σωματίδια 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 29m²/g. Τα νανοσωματίδια επικαλύπτονται με πολυμηλεϊνικό ή πολυακρυλικό οξύ (Uegami et al., 2006).

3.1.3. Σύνθεση από φερρυδρίτη

Η εταιρεία Nanoiron στην Δημοκρατία της Τσεχίας παράγει από το 2008 νανοσωματίδια σιδήρου από φερρυδρίτη με την εμπορική ονομασία NANOFER (Σχήμα 3.1C). Δεν γνωστές οι λεπτομέρειες της μεθόδου σύνθεσης. Τα νανοσωματίδια αυτά αποθηκεύονται σε αδρανή ατμόσφαιρα μέχρι να επικαλυφθούν επιφανειακά με διάφορες χημικές ουσίες. Έχουν μέσο μέγεθος 50 nm και μέση ειδική επιφάνεια 20-25m²/g (<http://www.nanoiron.cz>).

3.1.4 Κόστος εμπορικών προϊόντων νανοσιδήρου (nZVI)

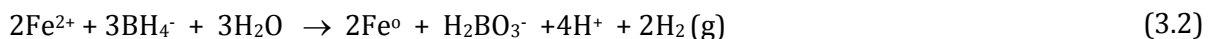
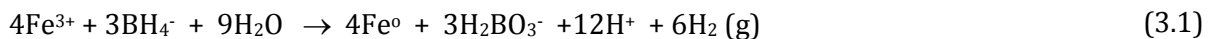
Παρόλο που ο σίδηρος σε μικροκλίμακα είναι φθηνός, τα νανοσωματίδια σιδήρου έχουν μεγάλο κόστος, λόγω των υλικών και των διαδικασιών παρασκευής τους. Το 2004 η τιμή του nZVI κυμαινόταν από 15 έως 100 λίρες Αγγλίας το κιλό, ενώ ο σίδηρος σε μικροκλίμακα και ο κοκκώδης σίδηρος κυμαινόταν σε λιγότερο από μία λίρα Αγγλίας το κιλό (Crane and Scott, 2012).

Για να ανταγωνιστεί τις υπάρχουσες μεθόδους επεξεργασίας υπόγειων και επιφανειακών υδάτων όπως την επί τόπου χημική οξειδωση (in situ chemical oxidation), η τιμή του nZVI έπρεπε να μειωθεί περίπου κάτω από τις 10 λίρες Αγγλίας το κιλό (Müller and Nowack, 2010). Έτσι τα τελευταία χρόνια έχουν αυξηθεί οι έρευνες για την ανάπτυξη μεθόδων παραγωγής φθηνού nZVI που παράλληλα διατηρεί την δραστηριότητα και την χρηστικότητα του.

3.2 Εργαστηριακές ή ημιβιομηχανικής κλίμακας μέθοδοι σύνθεσης

3.2.1 Αναγωγή ιόντων σιδήρου σε υδατικά διαλύματα με βοροϋδρίδιο

Η σύνθεση νανοσωματιδίων σιδήρου μέσω της προσθήκης βοροϋδριδίου σε υδατικά διαλύματα δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου αναπτύχθηκε αρχικά από το Πανεπιστήμιο Lehigh. Οι τυπικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες:



Η μέθοδος χρησιμοποιείται συστηματικά από τις περισσότερες ερευνητικές ομάδες, καθώς η εφαρμογή της σε εργαστηριακό επίπεδο είναι σχετικά απλή. Τα παραγόμενα σωματίδια nZVI είναι υψηλής δραστηριότητας, και το μέγεθός τους έχει σχετικά μεγάλη διασπορά με διάμετρο που κυμαίνεται από δέκα έως εκατό νανόμετρα (Σχήμα 3.1Α). Το μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι τα νανοσωματίδια έχουν την τάση να συσσωματώνονται και

οξειδώνονται ταχύτατα (Nurmi et al. 2005, Sun et al. 2006, Scott et al. 2010). Επίσης, η παραγωγή μεγάλων όγκων αερίου υδρογόνου, τα ακριβά αντιδραστήρια και η επικινδυνότητα της χρήσης του βοροϋδρίδιου του νατρίου περιορίζουν τη χρήση του σε βιομηχανική κλίμακα (Hoch et al. 2008).

3.2.2 Ανθρακο-θερμική αναγωγή του δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου

Η ανθρακο-θερμική αναγωγή δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου είναι μια μέθοδος που αναπτύχθηκε από τους Hoch et al. (2008). Χρησιμοποίησαν σκόνη μαύρου άνθρακα, που αποτελεί ένα φτηνό παραπροϊόν καύσης με σχετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια, π.χ. $80\text{m}^2/\text{g}$, και μέγεθος σωματιδίων που κυμαίνεται συνήθως από 10 έως 500 nm. Στην μέθοδο των Hoch et al ο άνθρακας αναμιγνύεται με διαλύματα δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου έτσι ώστε να επιτευχθεί η προσρόφηση των ιόντων σιδήρου στην επιφάνεια των σωματιδίων του άνθρακα. Ακολουθεί ο διαχωρισμός των σωματιδίων του άνθρακα από το υδατικό διάλυμα και η κατεργασία του σε θερμοκρασίες $600\text{-}800^\circ\text{C}$ σε αδρανή ατμόσφαιρα Ar. Με την επεξεργασία αυτή τα ιόντα Fe^{2+} και Fe^{3+} ανάγονται σε στοιχειακό σίδηρο, Fe^0 . Το τελικό προϊόν είναι τελικά μικτά σωματίδια C- Fe^0 , νανοκλίμακας (Σχήμα 3.1 D).

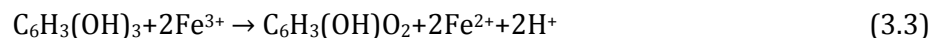
3.2.3 Ηλεκτρόλυση

Μια άλλη μέθοδος που έχει ερευνηθεί σε εργαστηριακή κλίμακα είναι η σύνθεση nZVI από υδατικά διαλύματα Fe^{2+} ή Fe^{3+} με ηλεκτρόλυση. Η αναγωγή των κατιόντων σιδήρου σε στοιχειακό σίδηρο, Fe^0 , πραγματοποιείται στην κάθοδο, η οποία κατασκευάζεται από αδρανές μέταλλο, π.χ. πλατίνα. Το μόνο θέμα είναι να προσδιοριστεί η κατάλληλη μέθοδος για την διασπορά των νανοσωματιδίων nZVI που σχηματίζονται στην κάθοδο. Έχουν γίνει διάφορες προσπάθειες όπως αυτή του Chen, όπου χρησιμοποιήθηκαν υπέρηχοι (Chen et al. 2005), και του Wang, όπου χρησιμοποιήθηκε ανταλλαγή ιόντων σε μεμβράνη Nafion (Wang et al. 2008).

3.2.4 Η χρήση φυτικών πολυφαινολικών εκχυλισμάτων

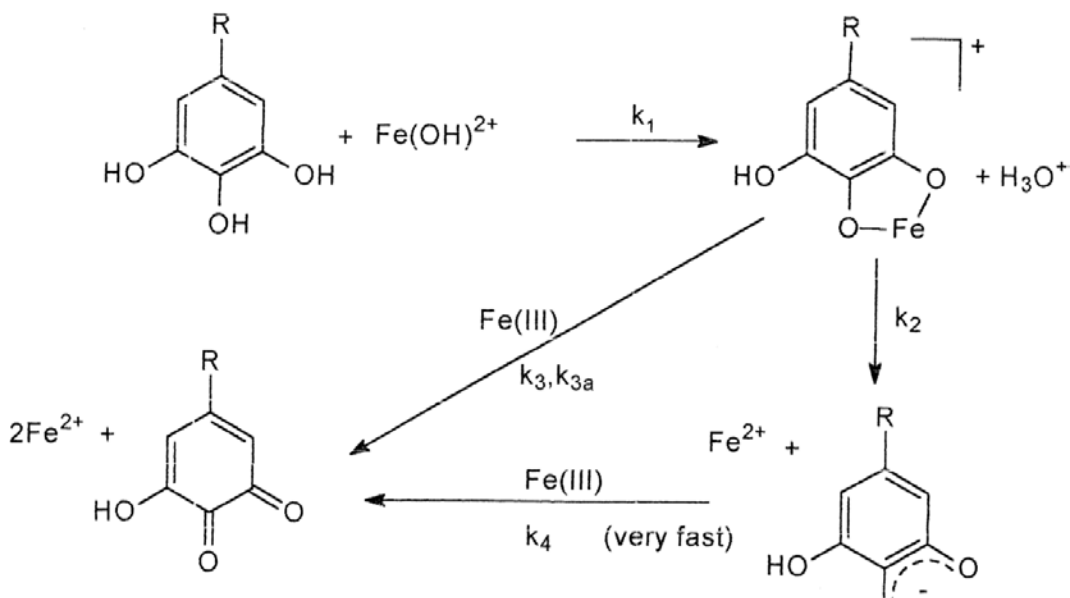
Μια εναλλακτική πράσινη μέθοδος σύνθεσης νανοσωματιδίων σιδήρου είναι η χρήση φυτικών εκχυλισμάτων πλούσιων σε πολυφαινόλες για την αναγωγή διαλυμάτων τρισθενούς και δισθενούς σιδήρου. Οι επιστήμονες στην VeruTEK και στην US EPA έχουν αναπτύξει μια διαδικασία για την σύνθεση του nZVI (Σχήμα 3.1 Ε) που περιλαμβάνει την προετοιμασία πολυφαινολικών εκχυλισμάτων με την θέρμανση φυτικών εκχυλισμάτων (καφές, πράσινο τσάι, μελισσόχορτο, καρποί σόργου από ζαχαρόχορτο, κλπ) μέσα σε νερό που βρίσκεται κοντά στην θερμοκρασία βρασμού (~80 °C), εκχυλίζοντας το και αναμειγνύοντας με ένα διάλυμα Fe²⁺ (Hoag et al. 2009). Η μέθοδος αυτή είναι δυνατό να εφαρμοστεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, επιτρέποντας έτσι την σύνθεση nZVI επιτόπου, και αποτρέποντας την αγορά, αποθήκευση και μεταφορά του. Έτσι μπορεί να επιτευχθεί σημαντική μείωση του κόστους της σύνθεσης του nZVI.

Δεν είναι γνωστός ο ακριβής μηχανισμός της αναγωγής των κατιόντων του σιδήρου σε στοιχειακό σίδηρο από τις πολυφαινόλες. Αντίθετα, έχει μελετηθεί εκτενώς η αναγωγή του Fe(III) σε Fe(II). Στο σχήμα 3.2 δίνεται η αναπαράσταση της αναγωγής τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή μέσω της δράσης της πυρογαλλόλης που αποτελεί μία τυπική πολυφαινόλη. Αρχικά, δημιουργείται το σύμπλοκο της φαινόλης με τον Fe(III) και στην 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:



Η αναγωγή του Fe(III) λαμβάνει χώρα σε όξινα κυρίως pH ενώ 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. Σαν γενικός κανόνας θεωρείται πως 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 πράγμα που σημαίνει πως δεν ευνοείται η αναγωγή. Αντίθετα στα όξινα pH η μεταφορά ηλεκτρονίου ευνοείται από τον αρωματικό δακτύλιο προς τον σίδηρο, ο οποίος ανάγεται σε δισθενή.



Σχήμα 3.2 Μηχανισμός αναγωγής Fe(III) σε Fe(II) από πυρογαλλόλη (Hynes et al., 2001).

4. Κρίσιμοι παράγοντες για τη χρήση του νανοσιδήρου

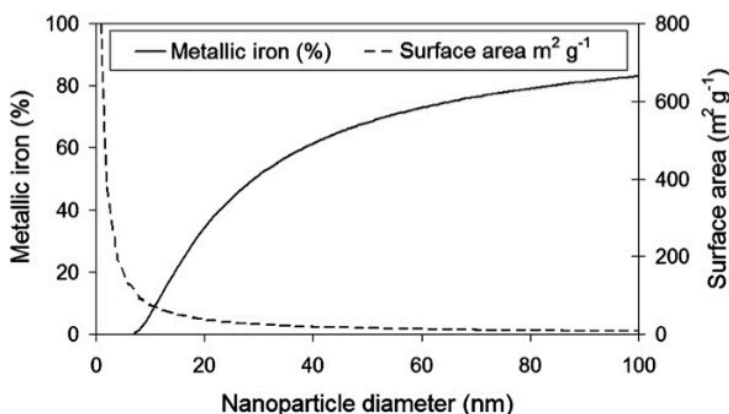
Για την αξιοποίηση του nZVI σε έργα αποκατάστασης πρέπει να ληφθούν υπόψη διάφοροι παράγοντες που είναι καθοριστικοί για την αποτελεσματικότητα του και μπορούν πιθανά να τροποποιηθούν με σκοπό την βελτίωση της δράσης του. Οι παράγοντες αυτοί περιλαμβάνουν (i) το μέγεθος των σωματιδίων, (ii) την κινητικότητα τους (iii) την δραστικότητα και τον χρόνο ζωής τους, (iii) την μέθοδο έγχυσης και (iv) την τοξικότητα του nZVI στο περιβάλλον.

4.1 Μέγεθος του νανοσιδήρου (nZVI)

Όπως είναι λογικό όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των νανοσωματιδίων του nZVI τόσο μεγαλύτερη είναι η δραστικότητά του για την απομάκρυνση των ρύπων, διότι αυξάνεται η ειδική επιφάνεια (επιφάνεια ανά γραμμάριο μάζας του νανοσιδήρου) που προσφέρεται για την πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων (Σχήμα 4.1). Εντούτοις, υπάρχει πιθανότητα τα σωματίδια πολύ μικρού μεγέθους (π.χ. $d < 20\text{nm}$) να είναι τόσο δραστικά, ώστε να εξαντληθεί όλη η δραστικότητά τους σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα και μάλιστα σε παράπλευρες αντιδράσεις. Για να έχουμε ιδανικές συνθήκες της δράσης του nZVI θα πρέπει να υπάρχει η βέλτιστη σχέση μεταξύ της δραστικότητας και του χρόνου ζωής του υλικού. Τα σωματίδια πρέπει να έχουν το κατάλληλο μέγεθος ώστε να μην εξαντλείται η δραστικότητά τους λόγω οξειδωσης κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, της μεταφοράς, και της διοχέτευσης στο υπέδαφος.

Η μείωση της δραστικότητας των νανοσωματιδίων οφείλεται στην επιφανειακή οξειδωσή τους. Εάν θεωρήσει κανείς ότι το πάχος του επιφανειακού οξειδωμένου στρώματος είναι σταθερό για όλα τα μεγέθη σωματιδίων, είναι φανερό ότι το ποσοστό του οξειδωμένου σιδήρου ως προς τον συνολικό σίδηρο είναι πολύ μεγαλύτερο στα σωματίδια μικρού μεγέθους. Ή αντιστρόφως, το ποσοστό του στοιχειακού σιδήρου, Fe^0 , μειώνεται σημαντικά στα μικρά σωματίδια. Για παράδειγμα, ένα σφαιρικό σωματίδιο nZVI συνολικής διαμέτρου 25 nm με ένα οξειδωμένο στρώμα πάχους 3 nm, θα έχει 44% στοιχειακό σίδηρο, Fe^0 , κατ' όγκο, ενώ σε ένα σωματίδιο συνολικής διαμέτρου 10 nm, το ποσοστό του μεταλλικού

σιδήρου θα είναι μόλις 6.4% (Σχήμα 4.1). Στο συγκεκριμένο παράδειγμα θα έχουν πλήρως οξειδωθεί τα σωματίδια με $d \leq 6$ nm.



Σχήμα 4.1 Υπολογισμός (α) της συνολικής ειδικής επιφάνειας (διακεκομμένη καμπύλη) και (β) του ποσοστού του μεταλλικού σιδήρου όταν έχει δημιουργηθεί επιφανειακό οξειδωμένο στρώμα πάχους 3nm, συναρτήσει της διαμέτρου των νανοσωματιδίων. Οι υπολογισμοί έχουν γίνει με την υπόθεση ότι τα νανοσωματίδια είναι σφαιρικά (Crane & Scott, 2012).

4.2 Κινητικότητα των νανοσωματιδίων και μέθοδοι βελτίωσης

Πολλές έρευνες έχουν δείξει ότι η κινητικότητα του nZVI σε πορώδη μέσα είναι πολύ περιορισμένη. Έχει παρατηρηθεί ότι χωρίς την εφαρμογή επιφανειοδραστικών ενώσεων για την ενίσχυση της σταθερότητας του κolloειδούς, είναι πιθανό να συμβεί ταχεία συσσωμάτωση του nZVI. Δοκιμές πιλοτικής κλίμακας, έχουν υποδείξει πολύ χαμηλή υπόγεια μεταφορά του nZVI σε αποστάσεις μόλις λίγων μέτρων (Schrick et al. 2004). Η περιορισμένη κινητικότητα των νανοσωματιδίων οφείλεται στη συσσωμάτωση και το φράξιμο των πόρων. Συγκεκριμένα εξηγείται από τους παρακάτω μηχανισμούς:

1. Η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων, η οποία προκαλεί μειωμένη κolloειδή σταθερότητα (διασπορά στην υδατική φάση)
2. Ο σχηματισμός ογκωδών προϊόντων οξείδωσης τα οποία κατακρημνίζονται

3. Η απομάκρυνση των νανοσωματιδίων από την υδατική φάση μέσω αλληλεπίδρασης με τα στερεά σωματίδια του υπεδάφους, π.χ. προσκόλληση σε ορυκτές φάσεις ή και οργανικά υλικά (Scott 2011).

Είναι βέβαιο ότι εντός των υπογείων νερών, θα υπάρχει συνεχής αλληλεπίδραση του εγχυόμενου nZVI με τις επιφάνειες των ορυκτών. Έχει εκτιμηθεί ότι οι συγκρούσεις των σωματιδίων με αυτά τα ακίνητα υπόγεια συστατικά θα συμβούν σε εκατοντάδες ανά μέτρο που διανύουν (Logan et al. 1999). Ωστόσο, για την ομαλή μεταφορά των σωματιδίων η πιθανότητα προσκόλλησης αυτών στο πορώδες μέσο πρέπει να είναι περιορισμένη. Συνεπώς, για τη βελτίωση της κινητικότητας των νανοσωματιδίων πρέπει να τροποποιηθούν οι επιφανειακές τους ιδιότητες έτσι ώστε να μην συσσωματώνονται και να ελαχιστοποιείται η τάση προσκόλλησής τους στα στερεά σωματίδια του πορώδους μέσου. Ταυτόχρονα πρέπει να διατηρηθεί και η δραστηριότητά τους. Μια πιθανή εναλλακτική μέθοδος για την βελτίωση της κινητικότητας του υλικού, χωρίς να αλλάξουν οι ιδιότητες της επιφάνειάς του είναι η αύξηση του μεγέθους του σωματιδίου. Γενικά αναλόγως με την διαπερατότητα του εδάφους, σωματίδια με εύρος μεγέθους από 0.1 έως 2 μm έχουν την μεγαλύτερη κινητικότητα (Müller and Nowack, 2010). Επιπλέον, για σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους ($>0.5 \mu\text{m}$) υπάρχει η δυνατότητα διαχείρισης τους σαν σκόνη (ή πολφό), μειώνοντας έτσι τον όγκο του υλικού, και βελτιώνοντας τον χειρισμό του. Ένα πλεονέκτημα που υπάρχει χρησιμοποιώντας σωματίδια τέτοιου μεγέθους, είναι ότι μειώνεται η ενδεχόμενη οικοτοξικότητα του υλικού. Με σκοπό να ερευνηθεί η συγκεκριμένη θεωρία, γίνονται δοκιμές μεγάλης κλίμακας στις ερευνητικές εγκαταστάσεις VEGAS (Müller and Nowack, 2010).

Συνοπτική αναφορά στις διάφορες μεθόδους βελτίωσης της κινητικότητας των νανοσωματιδίων nZVI γίνεται στη συνέχεια.

4.2.1 Οι επιφανειοδραστικές ουσίες

Είναι γνωστό ότι η κινητικότητα των σωματιδίων μπορεί να βελτιωθεί με την χρήση επιφανειοδραστικών και άλλων πολυμερών επιστρώσεων. Οι πρώτες μελέτες που έγιναν την

δεκαετία 60, βασίστηκαν στα σιδηρο-ρευστά και εφαρμόζονται στην μαγνητική, στην οπτική, στην βιοφυσική, στην ιατρική, στην ρολογία ακόμα και στην θερμοδυναμική. Έτσι δημιουργήθηκε η βάση για της σημερινές τεχνολογίες επικάλυψης των nZVI. Τα σιδηρο-ρευστά είναι σταθεροποιημένα κolloειδή μίγματα μαγνητικών νανοσωματιδίων τα οποία τοποθετούνται σε έναν ρευστό φορέα που είναι ισχυρά πολωμένος από την παρουσία του μαγνητικού πεδίου. Η σωματιδιακή σταθεροποίηση επιτυγχάνεται με την χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών που ρυθμίζουν κυρίως το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων.

Και στη περίπτωση του nZVI μπορούν να χρησιμοποιηθούν αντίστοιχες επιφανειοδραστικές ουσίες. Τα μόρια που καλύπτουν την επιφάνεια εξουδετερώνουν την ηλεκτρική και διπολική έλξη μεταξύ των σωματιδίων και προσφέρουν κolloειδή σταθερότητα. Αυτό επιτυγχάνεται όταν υπάρχει επαρκής επιφανειοδραστική ουσία ώστε να σχηματιστεί το κolloειδές αιώρημα. Εκφράζονται επιφυλάξεις για την αποτελεσματικότητα των επιφανειοδραστικών ουσιών στην κινητικότητα του nZVI, καθώς κατά την έγχυση τέτοιων νανοσωματιδίων είναι πιθανή η αποδέσμευση του επιφανειοδραστικού μέσου στα υπόγεια ύδατα, με αποτέλεσμα να χαθεί η οποιαδήποτε κolloειδής σταθερότητα του αιωρήματος nZVI (Crane & Scott, 2012).

4.2.2 Οι πολυηλεκτρολυτικές επιστρώσεις

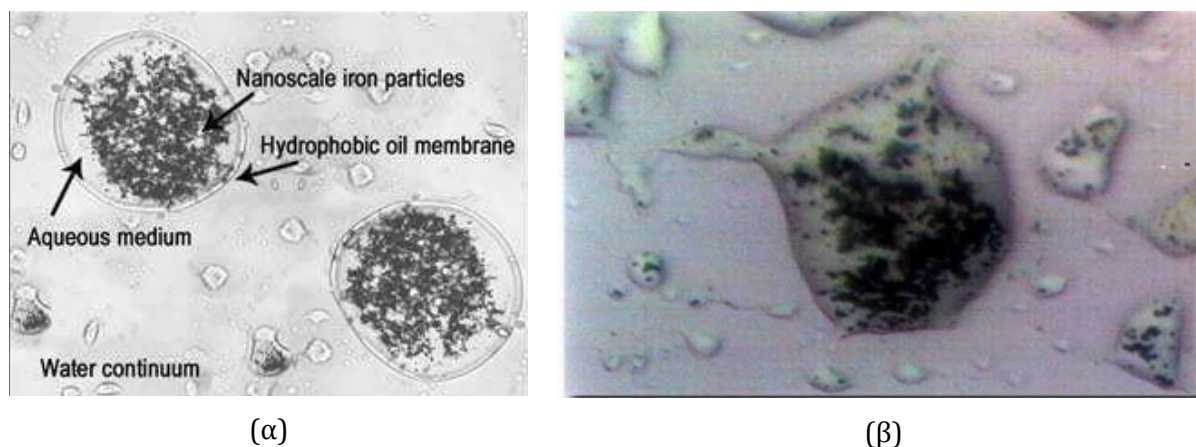
Ως εναλλακτική λύση για τις επιφανειοδραστικές ουσίες, η ελεγχόμενη επικάλυψη του nZVI με πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους μπορεί να θεωρηθεί μια μη αναστρέψιμη διαδικασία με αποτέλεσμα να είναι πιο κατάλληλη μέθοδος για την αύξηση της κινητικότητας του nZVI. Δουλεύοντας με τον ίδιο τρόπο όπως τα επιφανειοδραστικά που προωθούν την κolloειδή σταθερότητα (διασπορά), τα πολυμερή είναι φυσικά ή χημικά «μοσχεύματα» στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων (Saleh et al. 2005). Επίσης οι πολυμερείς επικαλύψεις, επειδή είναι οργανικά μόρια, είναι πιθανό να λειτουργήσουν σαν πηγή άνθρακα και ενέργειας για μικροβιακή ανάπτυξη, η οποία μπορεί να λειτουργήσει συνεργιστικά στην απορρύπανση, ιδιαίτερα σε περιβάλλον με μειωμένη ποσότητα οργανικού άνθρακα (Phenrat et al. 2009). Πολυάριθμες πολυ-ηλεκτρολυτικές (πολυμερείς) επικαλύψεις έχουν εξεταστεί με διάφορους δείκτες επιτυχίας, όπως: μεθακρυλικές ενώσεις καρβοξυμέθυλο-κυτταρίνη, κόμμι γκουάρ,

πολυστυρένιο, πολυακρυλικό, πολυασπαρτικό, πολυβινυλική αλκοόλη, κόμμι ξανθάνης κλπ. (Wang et al. 2002, Schrick et al. 2004, Phenrat et al. 2007, Sun et al. 2007, Sirk et al. 2009, Tiraferri et al. 2009, He et al. 2011, Comba and Sethi, 2009). Σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών υπογείων υδάτων, οι συνηθισμένοι τύποι επικαλύψεων εμφανίζουν σταθερότητα για περιόδους πολλών μηνών (Phenrat et al. 2009). Δύο υλικά που έχουν μελετηθεί εκτενώς είναι η καρβοξυμέθυλο κυτταρίνη και το κόμμι γκουάρ. Τα συγκεκριμένα παράγονται από κυτταρίνη και φασόλια γκουάρ αντίστοιχα. Και οι δύο αυτοί πολυσακχαρίτες είναι πάρα πολύ φθινοί, μη τοξικοί, διαλυτοί στο νερό και βιοδιασπώμενοι. Εντός του νερού, και τα δύο είδη είναι μη ιοντικά και υδροκολλοειδή ενώ παραμένουν ουδέτερα φορτισμένα, και δεν επηρεάζονται από την ιοντική ισχύ ή το pH (pH 5-9) (Tiraferri et al. 2009, He et al. 2011). Φαίνεται πως η συγκεκριμένη μέθοδος για την βελτίωση της κολλοειδούς σταθερότητας του nZVI θα γνωρίσει εξάπλωση στο μέλλον λόγω της πληθώρας φθινών διαθέσιμων πολυμερών και θα βελτιώσει το κόστος παραγωγής και την χρηστικότητα τους. Άλλα βιοπολυμερή όπως τα αλγινικά και το άμυλο πατάτας έχουν ήδη εξεταστεί και αποδειχθεί μη επιτυχή (Tiraferri et al. 2009).

4.2.3 Γαλακτωματοποιημένο nZVI

Ερευνητές στο Kennedy Space Center (NASA) και στο Πανεπιστήμιο της Φλόριντα έχουν αναπτύξει πρόσφατα μια νέα μέθοδο για την επεξεργασία μη υδατοδιαλυτών οργανικών ρύπων (NAPL, non aqueous phase liquids), με «γαλακτωματοποιημένο nZVI» (E-nZVI, emulsified nZVI). Είναι μια από τις λίγες μεθόδους που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επί τόπου επεξεργασία ενός πλουμίου ρύπανσης που αποτελείται από οργανικά ρευστά υψηλής πυκνότητας (DNAPL, dense non aqueous phase liquids) με χαρακτηριστικότερο παράδειγμα τους χλωριωμένους διαλύτες TCE (Trichloroethene, C_2HCl_3) και PCE (perchloroethene, C_2Cl_4). Το E-nZVI αποτελείται από σωματίδια nZVI, καλυμμένα με επιφανειοδραστικές ουσίες, και μία στρώση ελαίου η οποία σχηματίζει μια υγρή ελαιώδη μεμβράνη (Σχήμα 4.2). Το ελαιώδες υγρό που περιβάλλει τα nZVI έχει χημική συγγένεια με το DNAPL, επιτρέπει δηλαδή στα μόρια του ρύπου να διαχυθούν διαμέσου της ελαιώδους μεμβράνης προς τα νανοσωματίδια nZVI. Μ' αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η αναγωγική

αποχλωρίωση των ρύπων. Επίσης, η προστατευτική μεμβράνη επιτρέπει στο E-nZVI να κινηθεί υπογείως σαν οργανικό ρευστό και το προστατεύει από την οξείδωση. Τα σωματίδια E-nZVI είναι ανθεκτικά σε περιοχές με υψηλή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου και αλατότητας. Επίσης τα σωματίδια E-nZVI προστατεύονται από ανεπιθύμητες παράλληλες αντιδράσεις με ανόργανα συστατικά του εδάφους που μπορεί σε άλλες περιπτώσεις να μειώναν την αντιδραστική του ικανότητα, καθώς περιβάλλονται από την υδροφοβική μεμβράνη (Borden, 2007, Bergeand and Ramsberg, 2009).



Σχήμα 4.2 (α) Σχηματική αναπαράσταση και μικροφωτογραφία γαλακτωματοποιημένου nZVI (E-nZVI) (Cook, 2009, Mueller & Nowack, 2010)

4.2.4 Ενσωμάτωση νανοσιδήρου σε κατάλληλα υποστρώματα

Αρχικά, η ενσωμάτωση των νανοϋλικών σε κατάλληλα υποστρώματα, σχεδιάστηκε για άλλες εφαρμογές που συμπεριλαμβάνουν την αποθήκευση δεδομένων (Terris and Thomson, 2005, Wang et al. 2008), την διανομή φαρμάκων (Lee et al. 2007), την ιατρική απεικόνιση (Li et al. 2003), και τον πρωτεϊνικό καθαρισμό (Safarik et al. 2004). Είναι σχετικά πρόσφατη η αξιοποίησή τους για την βελτίωση της κινητικότητας και του χρόνου ζωής του nZVI που προορίζεται για περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τα υλικά υποδοχής που εξετάστηκαν περιλαμβάνουν, οξείδιο πυριτίου (Tang et al. 2006), πολυμερή (Wilson et al. 2004), και

άνθρακα (Hoch et al. 2008, Zhang et al. 2010) και έχει παρατηρηθεί πως βελτίωσαν την σταθερότητα του nZVI σε τέτοιο επίπεδο ώστε μπορεί να συγκριθεί με τις επικαλύψεις πολυ-ηλεκτρολυτών. Γενικά προτιμάται η χρήση του άνθρακα, λόγω της υψηλής σταθερότητας σε όξινα και βασικά μέσα, και λόγω της βιο-συμβατότητας του. Μια μέθοδος που αναπτύχθηκε από επιστήμονες στο Κέντρο Περιβαλλοντικής Έρευνας Helmholtz της Γερμανίας συνδυάζει τα νανοσωματίδια σιδήρου με ενεργό άνθρακα με σκοπό την παραγωγή πεταλίων «σιδηρούχου άνθρακα» διαμέτρου από 50 έως 200nm (<http://www.ufz.de/index.php?de=7038>). Οι συνδυασμένες προσροφητικές ιδιότητες του ενεργού άνθρακα με την αναγωγική ικανότητα του Fe^0 αποδείχθηκαν πολλά υποσχόμενες για την αναγωγή μιας σειράς από χλωριωμένες οργανικές ενώσεις, ενώ επίσης παρουσίασαν κινητικότητα που μπορεί να συγκριθεί με τα επιφανειοδραστικά και τις επικαλύψεις πολυ-ηλεκτρολυτών. Σημειώνεται ότι τα νανοσωματίδια της ερευνητικής ομάδας του Helmutz παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες με τα νανοσωματίδια C- Fe^0 που παράγονται με την τεχνολογία ανθρακοθερμικής σύνθεσης των Hoch et al. (2008).

4.3 Τεχνικές βελτίωσης της χημικής δραστηριότητας

4.3.1 Σύνθεση διμεταλλικών νανοσωματιδίων

Μια μέθοδος για την αύξηση της χημικής δραστηριότητας του nZVI είναι ο σχηματισμός διμεταλλικών σωματιδίων σιδήρου με ένα ευγενέστερο μέταλλο (Pd, Pt, Ag, Ni, Cu, κλπ.). Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί πολλές πειραματικές μελέτες με διμεταλλικά νανοσωματίδια όπως: Fe/Pd, Fe/Ag, Fe/Ni, Fe/Cu, κλπ. (Grittini et al. 1995, Zhang et al. 1998, Xu et al. 2000, Schrick et al. 2002, Elliott and Zhang, 2010, Barnes et al. 2010, Sparis et al., 2013). Σε τέτοια ηλεκτροχημικά ζεύγη, ο Fe^0 θεωρείται ότι συμπεριφέρεται σαν άνοδος, και οξειδώνεται για να προστατεύσει τα ευγενή μέταλλα. Τα πειράματα έχουν δώσει διάφορα αποτελέσματα για την δράση των νανοσωματιδίων, με το Fe-Pd να ξεπερνά κατά πολύ τους άλλους συνδυασμούς. Η χημική αναγωγή των προσροφημένων ρύπων στην επιφάνεια του διμεταλλικού nZVI, θεωρείται ότι συμβαίνει είτε μέσω μιας απευθείας μεταφοράς ηλεκτρονίου από το ευγενές μέταλλο, είτε μέσω του υδρογόνου που παράγεται από την οξείδωση του Fe^0 .

Η δραστηριότητα των διμεταλλικών νανοσωματιδίων nZVI εξαρτάται από μία πληθώρα παραγόντων, που συμπεριλαμβάνει το μέγεθος των νανοσωματιδίων, την φυσικοχημεία, και την επιλογή και ποσότητα (%) του ευγενούς μετάλλου. Ωστόσο τα διμεταλλικά νανοσωματίδια σιδήρου παρουσιάζουν υψηλό κόστος σε σχέση με τα νανοσωματίδια σιδήρου λόγω υψηλής αξίας μετάλλων όπως Pt, Pd, και Ag. Επιπλέον, υπάρχουν σημαντικές ανησυχίες για την τοξικότητα των διμεταλλικών νανοσωματιδίων στο περιβάλλον. Για παράδειγμα, το Ni θεωρείται μια επικίνδυνη ουσία για τα υπόγεια νερά με βάση την Ευρωπαϊκή περιβαλλοντική νομοθεσία.

Η χρήση διμεταλλικών νανοσωματιδίων είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη στην Αμερική, όπου, περίπου το 40% όλων των έργων αποκατάστασης με nZVI, χρησιμοποιούν διμεταλλικό nZVI. Στην Ευρώπη δεν έχει ακόμα πραγματοποιηθεί εφαρμογή που να χρησιμοποιεί διμεταλλικά νανοσωματίδια τόσο λόγω του υψηλού κόστους όσο και λόγω των επιφυλάξεων σχετικά με πιθανές αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον (Müeller and Nowack, 2010).

4.3.2 Θερμική επεξεργασία υπό κενό

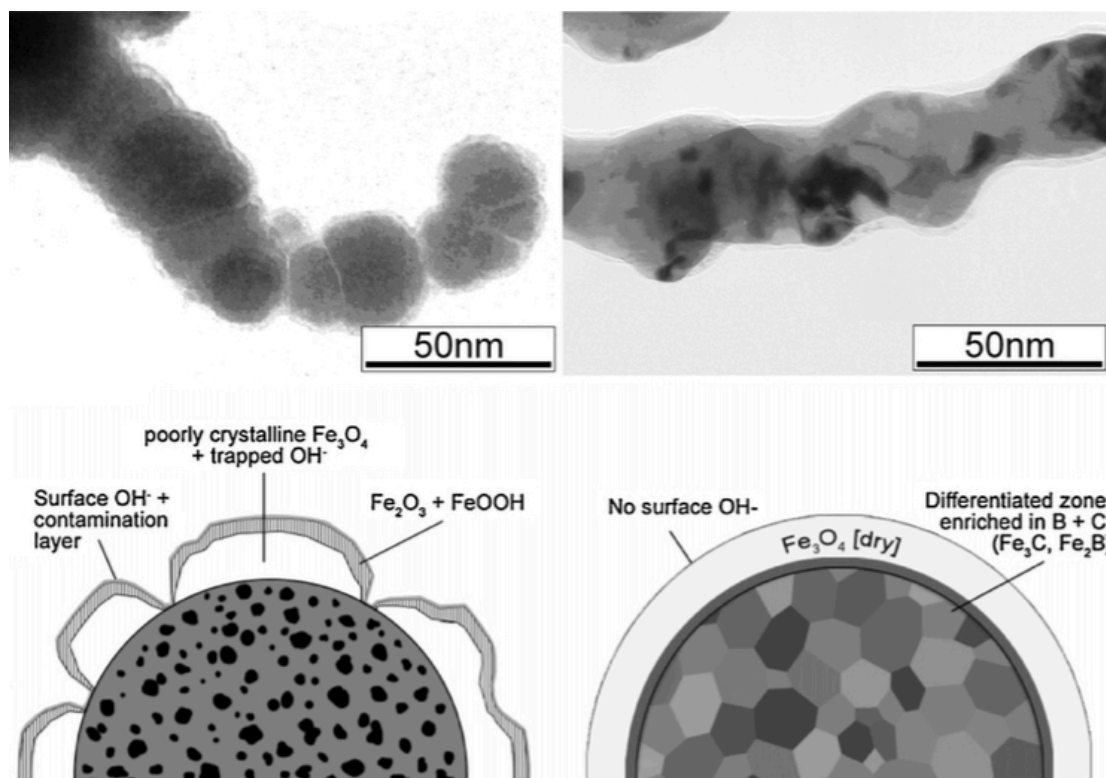
Για την βελτίωση της φυσικοχημικής κατάστασης του nZVI, χωρίς την χρήση κραμάτων ή προσμειξεων υλικών, έχει εξεταστεί η χρήση της θερμικής επεξεργασίας υπό κενό. Έχει παρατηρηθεί, ότι μια ποικιλία μεθόδων σύνθεσης του nZVI, όπως και της αναγωγής του Fe^{2+} με βοροϋδρίδιο του νατρίου, έχουν σαν αποτέλεσμα την δημιουργία φυσικοχημικών ατελειών, εντός των σχηματιζόμενων κρυσταλλικών πλεγμάτων, και της επιφανειακής οξειδωμένης στρώσης (Scott et al. 2010). Αυτό φαίνεται να μεταβάλλει σημαντικά την δραστηριότητα των σωματιδίων. Η θερμική επεξεργασία (η ανόπτηση) είναι μια διαδικασία που συχνά χρησιμοποιείται στην μεταλλουργία με σκοπό την εκτόνωση της εσωτερικής πίεσης, την επαναφορά της υφής, και την παραγωγή συνθηκών ισορροπίας εντός του μετάλλου, και για αυτό το λόγο έγινε προσπάθεια να χρησιμοποιηθεί και για την βελτίωση της φυσικοχημικής σύνθεσης του nZVI (Scott et al. 2010, Dickinson and Scott, 2010, Crane et al. 2011). Έχει παρατηρηθεί ότι, η υπό πίεση ανόπτηση του nZVI στους 500°C σε πίεση μικρότερη από 10^{-5} mbar για 24 ώρες, έχει ως αποτέλεσμα πολυάριθμες φυσικοχημικές επιπτώσεις στη δομή του nZVI (Scott et al. 2010). Οι αλλαγές περιλαμβάνουν την μείωση

της επιφάνειας του έως 75% (από $19.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ σε $4.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), πράγμα που σχετίζεται με την διάχυτη συσσωμάτωση των προηγούμενων διακριτών νανοσωματιδίων. Φαίνεται όμως ότι επιτυγχάνεται βελτίωση της φυσικής δομής και της επιφανειακής χημείας, που περιλαμβάνει:

1. Αναδιοργάνωση και ανακρυσταλλοποίηση των μεταλλικών πυρήνων
2. Ταυτόχρονη λέπτυνση, αφυδάτωση, και στοιχειομετρική εκκαθάριση της επιφάνειας τους οξειδίου
3. Μετακίνηση των προσμίξεων προς τις επιφάνειες των νανοσωματιδίων και τα όρια των κόκκων.

Μια συγκριτική μελέτη με χρήση ανοπτημένου και μη ανοπτημένου nZVI, για τον καθαρισμό ρυπασμένων νερών, έδειξε ότι η ανόπτηση του nZVI σε κενό εξασφαλίζει τα ίδια ή καλύτερα επίπεδα απομάκρυνσης των ρύπων, με σημαντικά μικρότερη διαλυτοποίηση του Fe (Dickinson and Scott, 2010).

Η ανόπτηση φαίνεται ότι αυξάνει σημαντικά την δραστικότητα των σωματιδίων κυρίως διότι συμβάλλει στον σχηματισμό ενός αποτελεσματικού δικτύου μεταφοράς ηλεκτρονίων, ανάμεσα στις δομές του nZVI. Αυτό σχετίζεται με την αύξηση του Fe^{2+} σε σχέση με τον Fe^{3+} στο επιφανειακό στρώμα των οξειδίων και τη δημιουργία ενός ομοιόμορφα δομημένου στρώματος μαγνητίτη (Fe_3O_4) γύρω από τον πυρήνα του μετάλλου (Σχήμα 4.3).



Σχήμα 4.3. Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης α) αρχικό nZVI β) nZVI μετά από ανόπτηση. Σχεδιαστική απεικόνιση της δομής του νανοσωματιδίου α) και β) αντίστοιχα (Scott et al. 2010) .

Ο μαγνητίτης έχει μια αντίστροφη δομή σπινελίου, που φιλοξενεί τόσο τον Fe^{2+} , όσο και τον Fe^{3+} σε οκταεδρικές θέσεις και διευκολύνει την μεταπήδηση ηλεκτρονίων μεταξύ των συγκεκριμένων θέσεων. Συνεπώς, ο μαγνητίτης είναι ένας ισχυρός ημι-αγωγός ($10^2\text{-}10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), και όταν σχηματίζεται σαν μεμβράνη πάνω στον Fe^0 , παρέχει μια περιοχή καταλυτικής επιφάνειας, που διευκολύνει την μεταφορά ηλεκτρονίων από το μέταλλο στο οξείδιο (Moura et al. 2005). Στον μη τροποποιημένο nZVI η επιφάνεια του μαγνητίτη είναι ελαττωματική, χαμηλής κρυσταλλοποίησης, και πιθανόν να συνυπάρχει με άλλες μη αγωγίμες φάσεις. Επομένως, η καταλυτική συμπεριφορά του οξειδίου της επιφάνειας θεωρείται περιορισμένη, και σε αρχικά στάδια της υδατικής δραστηριότητας, είναι πιθανό να παρατηρηθεί απευθείας ηλεκτροχημική οξείδωση και διάλυση του Fe^0 , έως ότου δημιουργηθεί ένα ομοιόμορφο οξείδιο. Συγκριτικά, η παρουσία του μαγνητίτη επάνω στο

σιδήρου είναι ομοιόμορφη, με καλή αγωγιμότητα σε ηλεκτρόνια, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η καλή μεταφορά των ηλεκτρονίων προς την εξωτερική επιφάνεια και παράλληλα να αποφεύγεται η απευθείας επαφή του στοιχειακού σιδήρου με το νερό. (Σχήμα 4.3). Σαν αποτέλεσμα, η δραστηριότητα των σωματιδίων βελτιώνεται, ενώ περιορίζονται οι αρχικοί ρυθμοί οξειδωσης.

4.4 Έγχυση του νανοσιδήρου στο υπέδαφος

Η έγχυση με νανοσωματίδια σιδήρου μπορεί να πραγματοποιηθεί σχεδόν σε όλες τις τοποθεσίες και τα βάθη υδροφορέων. Ο αριθμός των γεωτρήσεων έγχυσης, εξαρτάται συχνά από την γεωλογία και την γεωχημεία της ρυπασμένης περιοχής, και όχι από την τοποθεσία του πλουμίου ρύπανσης. Αυτό συμβαίνει διότι αν το βάθος του πλουμίου είναι αρκετά μεγάλο, τα κόστη αυξάνονται λόγω της ανάγκης για υψηλότερες πιέσεις έγχυσης και μεγαλύτερες υποδομές. Την χωροθέτηση των γεωτρήσεων έγχυσης επηρεάζουν επίσης παράμετροι όπως: (α) ανομοιογένειες του υπεδάφους, όπως στρώσεις υψηλής συγκέντρωσης, βότσαλα, ρήγματα και βάραθρα, ή (β) άλλα χερσαία χαρακτηριστικά, όπως μια σχετικά επιθετική μέθοδο έγχυσης, που γίνεται με υδραυλική ρωγμάτωση και διαπέραση του αιωρήματος έγχυσης με πεπιεσμένο αέρα, με σκοπό την διευκόλυνση της κίνησης του nZVI μέσα στους πόρους του εδάφους.

Πριν από την έναρξη των εργασιών πρέπει να προηγηθεί η λεπτομερής εξέταση των γεωλογικών και υδρογεωλογικών χαρακτηριστικών της περιοχής, καθώς και των χαρακτηριστικών της ρύπανσης (έκταση και βάθος πλουμίου, είδος ρύπων, επίπεδα συγκεντρώσεων κλπ.). Η αξιολόγηση αυτών των πληροφοριών καθορίζει το είδος και την ποσότητα του nZVI που πρέπει να χρησιμοποιηθεί, καθώς και την στρατηγική και τη συγκεκριμένη μεθοδολογία της έγχυσης. Από την πιλοτική δοκιμή θα προκύψουν τα δεδομένα με βάση τα οποία θα καθοριστούν το είδος, η ποσότητα και συγκέντρωση του αιωρήματος nZVI, οι θέσεις έγχυσης, τα βάθη, η πίεση, ο ρυθμός ροής, και η διάρκεια. Άλλοι παράμετροι που πρέπει να μελετηθούν είναι η ασφάλεια του προσωπικού (π.χ. η πιθανότητα ατυχήματος λόγω απελευθέρωσης nZVI), οι επιπτώσεις που θα έχει η έγχυση στη πανίδα και χλωρίδα αλλά και η μέθοδος παρακολούθησης της εξέλιξης της

αποκατάστασης. Οι Tratnyek & Johnson (2006) θεωρούν ότι η μέθοδος έγχυσης nZVI μπορεί να προσαρμοστεί ανάλογα με το είδος της ρύπανσης ακολουθώντας τις δύο παρακάτω στρατηγικές (Σχήμα 4.4).

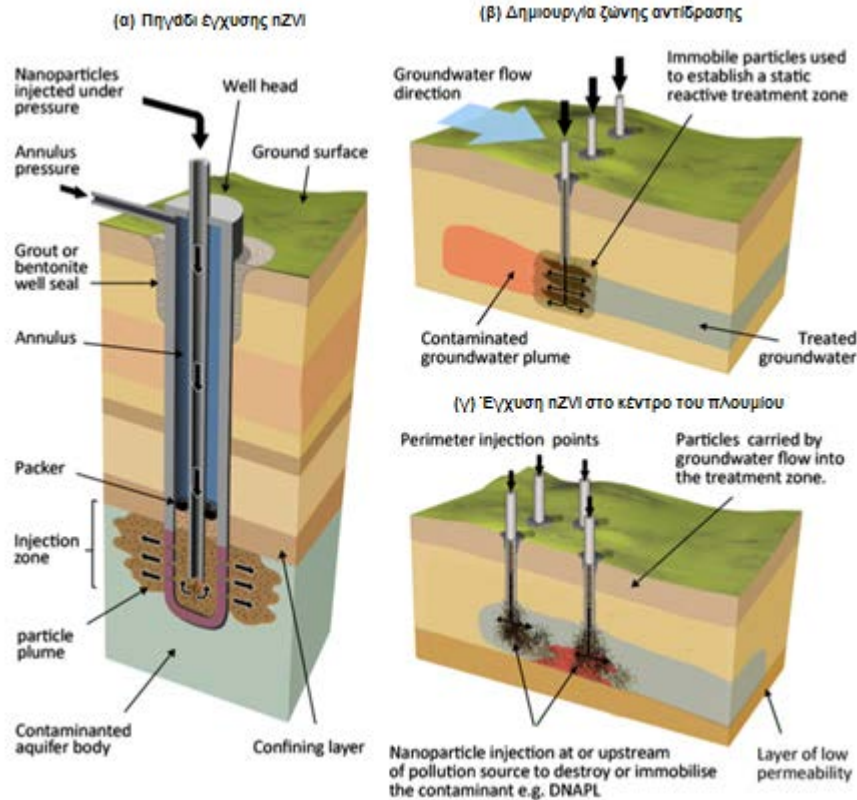
(i) Δημιουργία «ζώνης αντίδρασης»:

Όταν το πλούμιο της ρύπανσης μετακινείται σχετικά γρήγορα μπορεί να δημιουργηθεί μια «ζώνη αντίδρασης», μέσα από την οποία θα περάσει το ρυπασμένο υπόγειο νερό, έτσι ώστε να αντιδράσουν οι ρύποι και να διασπαστούν ή να μετατραπούν σε περιβαλλοντικά σταθερή μορφή. Στην περίπτωση αυτή η επιδίωξη είναι τα νανοσωματίδια του σιδήρου να ακινητοποιηθούν επάνω στα σωματίδια του εδάφους μέσα στα όρια της ζώνης αντίδρασης (Σχήμα 4.4β). Γι' αυτόν τον τρόπο εφαρμογής της τεχνολογίας τα νανοσωματίδια nZVI δεν είναι απαραίτητο να έχουν μεγάλη κινητικότητα.

(ii) Διοχέτευση του nZVI στο κέντρο του πλουμίου ρύπανσης

Όταν το πλούμιο της ρύπανσης είναι στατικό, περίπτωση που ισχύει συχνά στα οργανικά DNAPL, επιδιώκεται να διοχετευτεί το αιώρημα nZVI στη καρδιά του πλουμίου (Σχήμα 4.4γ). Σ' αυτή την περίπτωση είναι επιθυμητό τα νανοσωματίδια να έχουν υψηλή κινητικότητα.

Σε σύγκριση με την τεχνολογία ενεργού διαπερατού φραγμού (PRB), έχουμε λίγες γνώσεις για τις συνέπειες της έμφραξης των πόρων που μπορεί να προκληθεί από την παρουσία του nZVI και κυρίως από τα ογκώδη παραπροϊόντα της οξειδωσής του. Για παράδειγμα, ο άμορφος φερρυδρίτης ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) είναι 600% μεγαλύτερος σε όγκο από μια ίση μάζα Fe^0 (Noubacter et al., 2012). Σε ορισμένες περιπτώσεις αυτό μπορεί να έχει ευεργετικό αποτέλεσμα, διότι ο φερρυδρίτης προσφέρει μία πολύ μεγάλη επιφάνεια προσρόφησης των ρύπων. Όμως, εάν προκληθεί έμφραξη των πόρων, οι διαλελυμένοι ρύποι από το πλούμιο ρύπανσης θα διαφύγουν ανεξέλεγκτα προς άλλες διευθύνσεις.



Σχήμα 4.4. (α) Η διάταξη ενός πηγαδιού έγχυσης νανοσωματιδίων. Η τεχνολογία είναι παρόμοια με εκείνη που χρησιμοποιείται για την έγχυση του CO₂ σε υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης. Δεξιά: (β) Δημιουργία «ζώνης αντίδρασης». (γ) Διοχέτευση nZVI στο κέντρο του πλουμίου ρύπανσης (Tratnyek and Johnson, 2006). Προσαρμογή από Crane and Scott, 2012.

4.5 Η τοξικότητα του νανοσιδήρου στο περιβάλλον

Τα νανοσωματίδια υπάρχουν σε πολλά από τα προϊόντα που χρησιμοποιούμε σε καθημερινή βάση, πολλά εκ των οποίων εισχωρούν ανεξέλεγκτα στο περιβάλλον. Παρόλο που η συνολική μάζα νανοσωματιδίων στο περιβαλλοντικό μας σύστημα δεν έχει εκτιμηθεί ποσοτικά, είναι πιθανόν μεγάλες ποσότητες ανθρωπογενών σωματιδίων, από ολόένα περισσότερες πηγές, να καταλήγουν στο έδαφος, την ατμόσφαιρα, και τα υδροφόρα στρώματα (Navarro et al. 2008). Η επί τόπου έγχυση νανοσωματιδίων στον υδροφόρο, ως μέτρο αποκατάστασης εγείρει προβληματισμούς στην ερευνητική κοινότητα και τις περιβαλλοντικές αρχές. Οι ίδιες ιδιότητες που ενδεχομένως καθιστούν το nZVI χρήσιμο για

περιβαλλοντολογική αποκατάσταση, ειδικά λόγω του μικρού του μεγέθους και της δραστηριότητάς του για αναγωγή και οξειδωση, το καθιστούν παράλληλα βλαβερό για ζωντανούς οργανισμούς (Nel et al. 2006). Σημειώνεται ότι ο στοιχειακός σίδηρος, ενώ έχει κυρίως αναγωγική δράση, μπορεί να λειτουργήσει ως καταλύτης και σε οξειδωτικές δράσεις μέσω αντιδράσεων τύπου Fenton. Έως σήμερα, ένας περιορισμένος αριθμός μελετών έχουν αναφέρει αποδεδειγμένη τοξικότητα σε κύτταρα διαφόρων τύπων οργανισμών (Diao and Yao, 2009). Οι Keenan et al. (2009) απέδειξαν ότι το nZVI μπορεί να αντιδράσει τάχιστα με το οξυγόνο και να προκαλέσει την καταστροφή των πνευμονικών κυττάρων, ενώ οι Pisanic et al. (2007) παρατήρησαν περιορισμένη ανάπτυξη και βλάβη σε κύτταρα νεύρων τα οποία είχαν εκτεθεί στο nZVI. Ο κύριος λόγος για τη κυτταρική βλάβη θεωρείται ότι σχετίζεται με τις οξειδωτικές αντιδράσεις του nZVI, όπου κυκλικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και η γένεση δραστικών μορφών οξυγόνου (ROS, Reactive Oxygen Species) προκαλούν υπεροξείδωση των λιπιδίων και βλάβη στο DNA (Stohs and Bagchi, 1995, Xia et al. 2006). Ο nZVI παρουσιάζει μεγαλύτερη τοξικότητα από τα νανοσωματίδια μαγνητίτη (Phenrat et al. 2009), αλλά και ο μαγνητίτης είναι τοξικότερος σε σύγκριση με το οξείδια και υδροξείδια του τρισθενούς σιδήρου. Τα ευρήματα αυτά υπογραμμίζουν την μεγαλύτερη τοξικότητα των μορφών του σιδήρου που βρίσκονται σε χαμηλή οξειδωτική βαθμίδα (Fe^0 ή Fe^{2+}). Αυτό το αποτέλεσμα επίσης δείχνει ότι οξείδια και υδροξείδια του τρισθενούς σιδήρου, παραγόμενα από την οξείδωση του nZVI παρουσιάζουν σημαντικά λιγότερο κίνδυνο, επειδή η νανοτοξικότητά τους είναι χαμηλότερη και η αύξηση του όγκου τους (σε μακροκλίμακα) μειώνει σημαντικά τη πιθανότητα κυτταρικής πρόσληψης. Η μελέτη των Pisanic et al. (2007) έδειξε ότι νανοσίδηρος επιφανειακά τροποποιημένος με καρβοξυ-μεθυλο-κυταρίνη (CMC-nZVI) προξένησε μεγαλύτερη κυτταρική βλάβη λόγω του ότι τα νανοσωματίδια είχαν μεγαλύτερο χρόνο ζωής. Το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων έχουν συσχετιστεί επίσης με την κυτταρική πρόσληψη και τοξικότητα των νανοσωματιδίων, με τα μικρότερα σωματίδια να παρουσιάζουν αυξημένη τοξικότητα. Έως τώρα, τα περισσότερα εργαστηριακά πειράματα που έδειξαν τοξικότητα του nZVI σε κυτταρικές καλλιέργειες και οργανισμούς έχουν πραγματοποιηθεί σε αποστειρωμένο απιονισμένο νερό ή σε ρυθμιστικά φωσφορικά διαλύματα (PBS) και είχαν σχετικά σύντομη διάρκεια (< 1 ώρας). Είναι πολύ λίγες οι ερευνητικές εργασίες που μελέτησαν την τοξικότητα σε «πραγματικά» δείγματα, με

σύσταση αντίστοιχη των φυσικών νερών, και σε μεγαλύτερες χρονικές κλίμακες (Barnes et al. 2010). Μπορεί να αποδειχθεί ότι τα νανοσωματίδια σιδήρου σε φυσικό περιβάλλον θα ήταν λιγότερο τοξικά απ' ό,τι έχει προκύψει στις εργαστηριακές δοκιμές. Για παράδειγμα, στη έρευνα των Tong et al. (2007), C₆₀ φουλερένια, τα οποία στο εργαστήριο είχαν καταστρέψει μικροοργανισμούς, δεν παρουσίασαν σοβαρή βλάβη στις αντίστοιχες καλλιέργειες μικροοργανισμών στο έδαφος μετά από έκθεση 30 ημερών.

Ο χρόνος παραμονής των νανοσωματιδίων σιδήρου σε υπόγεια νερά είναι περιορισμένος λόγω της ταχείας οξειδωσης τους, της συσσωμάτωσής τους και της προσρόφησης τους στο πορώδες μέσο. Ως εκ τούτου, ο nZVI που βρίσκεται στον υδροφόρο είναι μάλλον απίθανο να καταλήξει σε ανθρώπους ή θηλαστικά. Ο μεγαλύτερος κίνδυνος από τη χρήση nZVI εντοπίζεται κατά τη διάρκεια της παρασκευής του, μέσω της εισπνοής. Επιβάλλεται η τήρηση μέτρων ασφαλείας κατά τη διαχείριση nZVI σε σκόνη, ενώ σε αιώρημα στην υδατική φάση, δεν υφίσταται άμεσος κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία.

4.5.1 Ο νανοσίδηρος (nZVI) και η υποβοηθούμενη φυσική αποκατάσταση

Η υποβοηθούμενη φυσική αποκατάσταση (assisted natural attenuation) αποτελεί μια από τις σημαντικές μεθόδους αποκατάστασης στις περιπτώσεις χαμηλής σχετικά ρύπανσης, και στηρίζεται σε μεγάλο βαθμό σε βιολογικές δράσεις. Η προσθήκη nZVI μπορεί να λειτουργήσει είτε συνεργιστικά είτε ανταγωνιστικά με τη δράση των ενδογενών μικροοργανισμών (Cundy et al. 2008). Για παράδειγμα υπάρχουν βακτήρια, σιδηροαναγωγικά ή θειοαναγωγικά, τα οποία μπορούν να ανάγουν ρύπους όπως τα U, Cr (VI) και Tc είτε άμεσα μέσω ενζυματικής αναγωγής είτε έμμεσα μέσω των προϊόντων της βιολογικής δράσης, δηλαδή του Fe²⁺ ή S²⁻. Η προσθήκη του nZVI μπορεί να ενισχύσει ή να παρεμποδίσει τη δράση τους.

Προκαταρκτικές μελέτες με nZVI έχουν αναφέρει μεικτά αποτελέσματα, ανάλογα με την επιλογή των παραμέτρων των πειραμάτων. Στα περισσότερα πειράματα έχουν χρησιμοποιηθεί χαμηλές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων και διαπιστώθηκαν ελάχιστες ή και μη ανιχνεύσιμες ανεπιθύμητες επιδράσεις σε φυτά, μικροοργανισμούς και εδάφη (Henn and Waddill, 2006, Kirschling et al. 2010). Παρόλο που οι συνθήκες χημικής αναγωγής με

έγχυση nZVI είναι συγκρίσιμες με τις συνθήκες στις οποίες αναπτύσσονται και ευημερούν αναερόβια βακτήρια, η ικανότητα μικροοργανισμών να επιζήσουν σε έντονες συνθήκες αναγωγής (π.χ. -500 έως -600 mV) χρήζουν περαιτέρω μελέτη. Επιπλέον, ήπιες συνθήκες αναγωγής (π.χ. -100 έως -300 mV) έχουν αποδειχθεί ανεκτές από μερικές μικροβιακές ομάδες, όπως τα μεθανογόνα βακτήρια, όμως απαιτείται περαιτέρω έρευνα στον προσδιορισμό των βασικών μεταβολικών οδών και το πώς αυτές επηρεάζονται από την παρουσία του νανοσιδήρου.

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει η πιθανότητα επαναπελευθέρωσης μετάλλων και μεταλλοιδών ρύπων, μετά από μια περίοδο αποκατάστασης είναι ένα θέμα το οποίο μπορεί να περιορίσει σημαντικά την ανάπτυξη αυτής της τεχνολογίας. Υπάρχει ανάγκη να εξετασθεί η αναστρέψιμη φύση τέτοιων χημικών και βιολογικών οδών, έτσι να ώστε να προσδιορισθεί η κατάλληλη φυσικοχημική σύνθεση του nZVI και τα συμπληρωματικά υλικά και χημικά που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με το nZVI σε διαδικασίες έγχυσης, με σκοπό να λειτουργήσουν συνεργιστικά για την μακροπρόθεσμη αποκατάσταση του ρυπασμένου χώρου.

5. Νομοθεσία

Η θέσπιση νομοθεσίας για τη χρήση του nZVI σε επί τόπου περιβαλλοντικές εφαρμογές έχει φτάσει σε ρύθμιση του νομικού καθεστώτος σε πολλές χώρες, συμπεριλαμβανομένων των: Η.Π.Α., Καναδά, Δημοκρατίας της Τσεχίας, Γερμανίας, Ιταλίας, και Σλοβακίας (Walker and Cloete, 2008). Ωστόσο σε πολλές ευρωπαϊκές χώρες όπως το Ηνωμένο Βασίλειο και η Ελλάδα, δεν υπάρχει νομοθετικό πλαίσιο για περιβαλλοντικές εφαρμογές του νανοσιδήρου. Όπως αναφέρεται στη μελέτη «Νανο-επιστήμη και Νανο-τεχνολογίες: Δυνατότητες και Αμφιβολίες» (Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties), που πραγματοποιήθηκε το 2004 στην Μεγάλη Βρετανία, πρέπει να εφαρμοστεί μία «προσέγγιση πρόληψης» στην εισαγωγή των μηχανικώς επεξεργασμένων νανο-μορίων στο περιβάλλον, μέχρις ότου πραγματοποιηθεί περαιτέρω έρευνα που να διευκρινίζει τις πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Αυτή η σύσταση ήταν γενική για όλα τα είδη των νανο-υλικών, και υπήρξε η αφετηρία για την υλοποίηση πολλών μελετών πάνω στην τοξικολογία και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις του nZVI. Αυτό που θεωρείται αναγκαίο για την μελλοντική αποδοχή του nZVI σαν τεχνολογία αποκατάστασης, είναι η πλήρης κατανόηση της συμπεριφοράς του nZVI στα υπόγεια υδροφόρα στρώματα και η δυνατότητα πρόβλεψης της κινητικότητας, της δραστηριότητας και των επιπτώσεων στα οικοσυστήματα.

6. Εφαρμογές νανοσιδήρου σε Ευρώπη και ΗΠΑ

Σύμφωνα με στοιχεία του 2000, στην Ευρώπη υπάρχουν περίπου 200.000 ρυπασμένες περιοχές που πρέπει να αποκατασταθούν και άλλες 350.000 περιοχές που έχουν ταυτοποιηθεί από το Ευρωπαϊκό Γραφείο Περιβάλλοντος ως πιθανά ρυπασμένες (Prokop et al. 2000). Συγκριτικά, στις ΗΠΑ υπάρχουν 235.000–355.000 περιοχές που χρειάζονται καθαρισμό, με μια εκτίμηση κόστους της τάξεως των 174 - 253 δισεκατομμυρίων δολαρίων (136 και 198 δις Ευρώ) (U.S. EPA 2005). Έως το 1992, η κυρίαρχη τεχνολογία για την διαχείριση της ρύπανσης των υπογείων υδάτων ήταν η άντληση και επεξεργασία (U.S. EPA 2005, Karn et al. 2009). Καθώς η συγκεκριμένη επεξεργασία είναι πολύ ακριβή και αργή

αφού ο μέσος χρόνος λειτουργίας είναι τα 18 χρόνια (U.S. EPA 2001). ο αριθμός των περιοχών που αποκαταστάθηκαν με αυτή την τεχνική μειώθηκε σε λιγότερο από 20% το 2005 και είναι αναμενόμενο ότι αυτές οι τεχνικές αποκατάστασης θα ξεπεραστούν μέσα στην επόμενη δεκαετία (Karn et al. 2009). Η πρώτη παθητική μέθοδος επί τόπου επεξεργασίας που παρουσιάστηκε, αποτελούνταν από διαπερατούς ενεργούς φραγμούς (PRB - Permeable reactive barrier) και χρησιμοποιούσε κοκκώδη σίδηρο μηδενικού σθένους (VI, υενιΣχήμα 1. για συντομογραφίες των μοριακών τύπων). Μέχρι τώρα, ο κοκκώδης ZVI έχει χρησιμοποιηθεί για πολλά χρόνια σε πολυάριθμα εργοτάξια σε PRB's (Tratnyek and Johnson 2006), και ακόμα αποτελεί την μέθοδο της τελευταίας λέξης της τεχνολογίας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι αποτελεσματικός σε ένα ιδιαίτερα μεγάλο εύρος ρύπων.

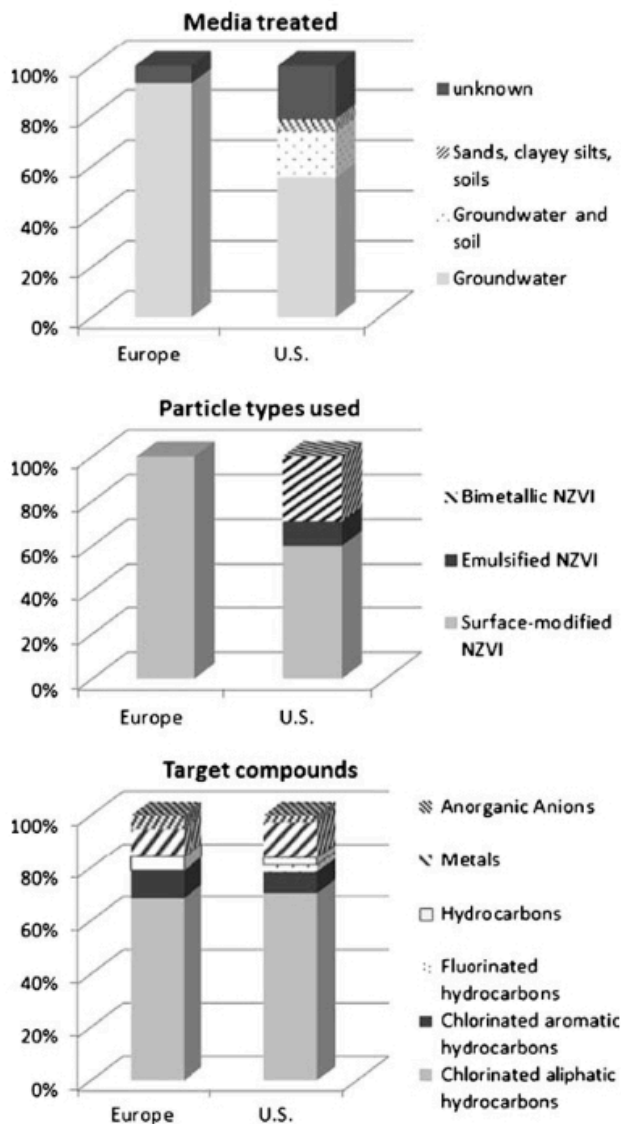
Παρόλα αυτά, το βασικό μειονέκτημα, είναι ότι τα PRBs επιδρούν σε ρυπασμένα ύδατα, που κινούνται δια μέσου των φραγμάτων και επομένως δεν συμβάλλουν στην ενεργή αφαίρεση των πλουμίων από την πηγή. Αυτό έχει άμεση επίπτωση στην διάρκεια της αποκατάστασης και την διαθεσιμότητα της γης για επαναπώληση ή επαναχρησιμοποίηση. Τα νανοσωματίδια σιδήρου είναι πολύ πιο υψηλής αντιδραστικότητας από τον συνηθισμένο ZVI, και έχουν μέχρι ενός σημείου την δυνατότητα να μετακινούνται κάτω από το έδαφος, πράγμα που επιτρέπει την διοχέτευσή τους στην πηγή της ρύπανσης (ή το κέντρο του πλούμιου ρύπανσης). Αυτές οι ευεργετικές ιδιότητες έχουν οδηγήσει σε μία ταχεία αύξηση της αποκατάστασης περιοχών με χρήση nZVI στις ΗΠΑ, ενώ στην Ευρώπη έχουν πραγματοποιηθεί πολύ λίγες πλήρεις εφαρμογές έως τώρα.

Δίνεται μια περιγραφή των σημαντικότερων χαρακτηριστικών από τις εφαρμογές πλήρους κλίμακας σε Ευρώπη και Αμερική.

6.1 Είδος γεωλογικών σχηματισμών

Όλες οι εφαρμογές στο πεδίο που πραγματοποιήθηκαν στην Ευρώπη στόχευαν μέχρι τώρα στα υπόγεια νερά. Συγκριτικά, στις ΗΠΑ, περίπου οι μισές από τις αποκαταστάσεις περιοχών στόχευαν μόνο τα υπόγεια νερά. Περίπου το ένα πέμπτο είχε να κάνει με την επεξεργασία υπογείων υδάτων και εδάφους ταυτόχρονα, και ένας μικρός αριθμός με

αποκαταστάσεις αμμώδων περιοχών, με αργιλώδη λάσπη, ή με χώμα (Karn et al. 2009) (Σχήμα 6.1).



Σχήμα 6.1 Συγκριτικά στοιχεία για τα έργα αποκατάστασης με nZVI σε Ευρώπη και ΗΠΑ.. (α) Είδη γεωλογικών σχηματισμών. (β) Τύποι σωματιδίων nZVI. (γ) Είδη ρύπων (Mueller et al., 2009).

Στην Ευρώπη, στις περισσότερες περιπτώσεις, ο nZVI εγχύθηκε σε υδροφόρο ορίζοντα υψηλής διαπερατότητας (περισσότερο από το ένα τρίτο των περιοχών), το 25% το βραχώδες υπόστρωμα και μόνο ελάχιστα πιλοτικά έργα πραγματοποιήθηκαν σε υδροφόρο ορίζοντα

χαμηλής διαπερατότητας, μη ενοποιημένα ιζήματα, ή αμμώδη λάσπη. Στο άλλο 25% των έργων, η υπόγεια γεωλογία δεν περιγράφεται. Γενικά, είναι κοινώς αποδεκτό ότι η αποκατάσταση με nZVI σε πυκνούς γεωλογικούς σχηματισμούς είναι λιγότερο αποδοτική, και ότι στην ακόρεστη ζώνη είναι δύσκολο να εφαρμοσθεί η τεχνολογία. Εντούτοις, υπάρχουν λύσεις και για αυτές τις περιπτώσεις. Στους συμπαγείς γεωλογικούς σχηματισμούς η υδραυλική αγωγιμότητα μπορεί να αυξηθεί με διανοίξεις, π.χ. με τεχνικές υδραυλικής ρωγμάτωσης). Για την επεξεργασία της ακόρεστης ζώνης εφαρμόζεται τεχνητή πλημμύριση πριν ή κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας.

6.2 Κατηγορίες ρύπων

Το εύρος των εφαρμογών του nZVI είναι μεγάλο, καθώς μπορεί αποδοτικά όχι μόνο να ανάγει τους οργανικούς ρύπους, αλλά και να ακινητοποιήσει μέσω αναγωγής ή προσρόφησης ανόργανα ανιόντα και κατιόντα. Η ποσοστιαία κατανομή στα είδη των ρύπων που αντιμετωπίστηκαν σε Ευρώπη και ΗΠΑ παρουσιάζεται στο σχήμα 6.1γ.

Στην Ευρώπη, περίπου το 70% των εφαρμογών με nZVI στόχευαν στον καθαρισμό από χλωριωμένα αιθένια (PCE, TCE, DCE), ή άλλους χλωριωμένους υδρογονάνθρακες (π.χ. PCB). Επιπλέον, ολοκληρώθηκαν ορισμένες πιλοτικές δοκιμές (20%) οι οποίες στόχευαν σε άλλες οργανικές ενώσεις (BTEX, HC, VC). Το δέκα τοις εκατό 10% των αποκαταστάσεων είχε να κάνει με την ακινητοποίηση μετάλλων όπως Cr, Ni και μία πιλοτική εφαρμογή είχε ως στόχο την απομάκρυνση νιτρικών ιόντων από τον υδροφόρο. Αντίστοιχη κατανομή παρατηρείται στις ΗΠΑ. Στις περισσότερες περιπτώσεις ο ρύπος «στόχος» ανήκει στην κατηγορία των χλωριωμένων αλειφατικών υδρογονανθράκων, δηλαδή TCE, PCE κλπ. Ακολουθούν τα μέταλλα με συνηθέστερη περίπτωση μεταξύ αυτών το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI) (U.S. EPA 2005, U.S. Navy, 2010).

6.3 Τεχνολογία έγχυσης

Η έγχυση με nZVI μπορεί να εκτελεστεί με πολλές διαφορετικές μεθόδους (U.S. Navy 2010). Η EPA των ΗΠΑ (2005) ανέλυσε 15 εφαρμογές με nZVI ή με διμεταλλικά νανοσωματίδια σιδήρου σε διάφορες περιοχές. Στην πλειοψηφία αυτών των εφαρμογών, ο nZVI εγχύθηκε υπό χαμηλή πίεση. Παρόμοια μεθοδολογία ακολουθείται και στην Ευρώπη όπου από τις 14 περιοχές για τις οποίες είναι διαθέσιμα δεδομένα πάνω στην τεχνολογία έγχυσης, στις εννιά χρησιμοποιήθηκε διήθηση ή βαρύτητα, στις τρεις χρησιμοποιήθηκαν επικαλυμμένοι σωλήνες έγχυσης και στις 2 η μέθοδος εισπίεσης. Γενικά, η ιδανική συγκέντρωση του αιωρήματος νανοσιδήρου ποικίλλει, καθώς οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιούνται στην Ευρώπη κυμαίνονται από 1 έως 30 g/L (Mueller and Nowack 2010). Στο ένα τρίτο των εφαρμογών η συγκέντρωση του αιωρήματος nZVI που χρησιμοποιήθηκε ήταν έως 5g/L, στο άλλο ένα τρίτο έως 10g/L, και στο υπόλοιπο ένα τρίτο συγκεντρώσεις από 15–30g/L.

6.4 Τύποι σωματιδίων που χρησιμοποιήθηκαν

Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται οι διάφοροι τύποι σωματιδίων nZVI που έχουν χρησιμοποιηθεί σε πιλοτική ή πλήρη κλίμακα, με τη συντομογραφία τους και τα κυριότερα χαρακτηριστικά τους (Mueller et al., 2012).

Η σύγκριση μεταξύ των διαφόρων τύπων nZVI που έχουν χρησιμοποιηθεί σε ΗΠΑ και Ευρώπη δίνεται στο σχήμα 6.1β. Στις ΗΠΑ περίπου το 30% των αποκαταστάσεων πραγματοποιήθηκε με διμεταλλικά νανοσωματίδια σιδήρου, BnZVI και περίπου το 10% με γαλακτοποιημένα νανοσωματίδια, EnZVI. Στο υπόλοιπο 60% χρησιμοποιήθηκαν οι άλλοι τύποι nZVI. Στην Ευρώπη, όλες οι δοκιμές αποκατάστασης πραγματοποιήθηκαν με τους διάφορους τύπους nZVI [RNIP, NANOFER, ή Fe(B)], ενώ δεν χρησιμοποιήθηκαν καθόλου διμεταλλικά ή γαλακτοποιημένα σωματίδια.

Στην Ευρώπη δεν υπάρχει καμία εταιρεία που να δουλεύει με EnZVI. Ο βασικός λόγος είναι η ανησυχία για την εγχυσιμότητα του γαλακτοποιημένου αιωρήματος. Επίσης, δεν έχει ακόμα εκτελεστεί καμία εφαρμογή με BnZVI. Η δραστηριότητα των BnZVI είναι πολύ υψηλή με συνέπεια τη μικρή διάρκεια ζωής των νανοσωματιδίων στο υδροφόρο στρώμα (Mueller

and Nowack 2010). Επίσης, το δεύτερο μέταλλο που χρησιμοποιείται ως καταλύτης, είτε έχει πολύ υψηλό κόστος, π.χ. Pd, είτε θεωρείται περιβαλλοντικά επιβλαβές. Για παράδειγμα το Ni περιλαμβάνονται στους ρύπους προτεραιότητας σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή περιβαλλοντική νομοθεσία (Schrick et al. 2002).

Πίνακας 6.1 Τύποι ZVI που έχουν χρησιμοποιηθεί σε έργα αποκατάστασης πιλοτικής ή πλήρους κλίμακας (Mueller et al., 2012)

Abbreviation	Description	Characteristics (Mueller and Nowack 2010)
ZVI	Zero valent iron	Microscale
NZVI	Nanoscale zero valent iron (surface modified, e.g., with inhicor-T, starch, carboxymethylene cellulose, polyacrylic acid, cellulose, Tween 60 or 80)	Surface modification aims to increase mobility in the ground
BNZVI	Bimetallic NZVI (NZVI combined with a metal catalyst such as Ni, Pd, Pt, Cu, Ag)	BNZVI has a higher reaction rate than NZVI but consequently a shorter lifetime
c-NZVI	NZVI on carbon support (NZVI combined with active carbon platelets of 50–200 nm diameter)	c-NZVI may be used to enhance the NZVI distribution in contaminated aquifers (no field tests carried out yet)
ENZVI	Emulsified NZVI [NZVI core in water coated by food-grade surfactants and biodegradable vegetable oil which form an oil–liquid membrane (about 15 μm in diameter)]	ENZVI was designed for the in situ treatment of dense non-aqueous phase liquids (DNAPLs). Due to the hydrophobic coating, ENZVI can mix with organic contaminants (Quinn et al. 2005)
Fe(B)	Amorphous type of NZVI made from borohydride reduction of dissolved Fe(III)	
NANOFER	NZVI produced from nanosized ferrihydrite by the Czech company NANOIRON	
RNIP	Reactive nanoscale iron particle—a crystalline type of nano-iron made by gas phase reduction of FeOOH—produced by TODA Inc. Japan	

7. Έργα αποκατάστασης με χρήση nZVI στην Ευρώπη

Η συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζει μία επισκόπηση της χρήσης του nZVI για την αποκατάσταση υπόγειου ύδατος από μία Ευρωπαϊκή προοπτική, και εξετάζει πιλοτικές και πλήρεις αποκαταστάσεις που έχουν συμβεί έως τώρα. Επιπλέον, συζητούνται οι ανησυχίες και οι περιορισμοί που σχετίζονται με την χρήση του nZVI για την αποκατάσταση υπογείων υδάτων.

7.1 Πιλοτικές δοκιμές

Ο Πίνακας 7.1 συνοψίζει τις πιλοτικές δοκιμές που εκτελέστηκαν με nZVI στην Ευρώπη. Στις τεχνολογίες που στηρίζονται στην επιτόπου επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων και εδαφών, πριν από την υλοποίηση των έργων αποκατάστασης πρέπει: (α) να διενεργηθεί λεπτομερέστατη έρευνα της υδρογεωλογίας και της γεωχημείας της περιοχής και (β) να προηγηθεί πιλοτική δοκιμή η οποία θα επιτρέψει τον αποτελεσματικότερο σχεδιασμό των

Πίνακας 7.1. Πιλοτικές Δοκιμές nZVI στην Ευρώπη (από Mueller et al., 2012)

Site	Date	Contaminant	Amount of NZVI	NVZI conc. (slurry)	Particle type	Injection technique	Media	Source
Uzin, CZ	2009	Cl-ethenes	150 kg	1–5 g/L	Nanofer	Infiltration drain	Low permeable aquifer	(a)
Rozmital, CZ	2007–2009	PCB	150 kg	1–5 g/L	RNIP, Nanofer	Infiltration wells	Fractured bedrock	(a)
Spolchemie, CZ	2004, 2009	Cl-ethenes	20 kg	1–10 g/L	Fe(B), Nanofer	Infiltration wells	Porous aquifer	(a), (b)
Uhersky Brod, CZ	2008	Cl-ethenes	50 kg	1–5 g/L	Nanofer	Infiltration wells	Porous aquifer	(a)
Hluk, CZ	2007, 2008	Cl-ethenes	150 kg	1–5 g/L	RNIP, Nanofer	Infiltration wells	PRB filter	(a)
Hannover, D	2007	CHC ^a , BTEX ^b , HC ^c	1 kg	n.a.	n.a.	Infiltration wells	Unspecified	(c)
Asperg, D	2006	Cl-ethenes	44 kg	30 g/L	RNIP	Sleeve pipe	Fractured rock	(d)
Gaggenau, D	2006	PCE	47 kg	20 g/L	RNIP	Sleeve pipe	Porous aquifer	(d)
Permon, CZ	2006	Cr(VI)	7 kg	1–5 g/L	RNIP	Infiltration wells	Fractured bedrock	(a)
Kurivody, CZ	2005, 2006	Cl-ethenes	50 kg	1–10 g/L	Fe(B), RNIP	Infiltration wells	Fractured bedrock	(a), (b)
Biella, I	2005	TCE, DCE	10 kg	1–10 g/L	NZVI n.s.	Gravity infiltration	Porous aquifer	(b)
Piestany, CZ	2005	Cl-ethenes	20 kg	1–5 g/L	Fe(B)	Infiltration wells	High permeable aquifer	(a), (b)
Schönebeck, D	2005	Vinyl chloride	70 kg	15 g/L	RNIP	Push infiltration	Porous aquifer	(d)
Thuringia, D	2006	CAH ^d , Ni, Cr(VI), nitrate	120 kg	10 g/L	NZVI	Injection wells	Porous aquifer	(b)
Brownfield, SK	n.a.	TCE, DCE	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	Unconsolidated sediments	(e)

Πηγές: (a) Aquatest, Δημοκρατία της Τσεχίας (b) Golder Associates, Γερμανία (c) Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Γερμανία (Houben and Kringel, 2007) (d) Alenco GmbH, Γερμανία (e) Project on Emerging Nanotechnologies (Kuiken 2010)

έργων αποκατάστασης πλήρους κλίμακας. Οι πιλοτικές δοκιμές δίνουν συμπληρωματικές δοκιμές για την υδρογεωλογία και γεωχημεία στη στενή περιοχή του έργου, καθώς και για την συμπεριφορά του εγχυόμενου αντιδρώντος στο συγκεκριμένο γεωλογικό υπόβαθρο.

Τα αποτελέσματα των πιλοτικών δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν με nZVI στην Ευρώπη διέφεραν σημαντικά, ως προς τα συμπεράσματά τους για την αποδοτικότητα της

τεχνολογίας. Στην περιοχή Spolchemie στην Δημοκρατία της Τσεχίας, οι συγκεντρώσεις ρύπων παρέμειναν χαμηλές για 6 μήνες μετά την επεξεργασία, αλλά επανήλθαν μετά από αυτό το διάστημα στην αρχική τους συγκέντρωση. Στην περιοχή Kurinody (επίσης στην Τσεχία), οι συγκεντρώσεις ρύπων μειώθηκαν στο 75-95%. Το PCE μειώθηκε από 2.500 µg/L σε 500 µg/L, το τριχλωροαιθένιο (TCE) από 1.500 µg/L σε 100 µg/L, και το διχλωροαιθένιο (DCE) από 1.000 µg/L σε 250 µg/L (Aquatest). Η αποκατάσταση στην Biella οδήγησε σε μείωση των ολικών συγκεντρώσεων των χλωριωμένων διαλυτών (20.000-50.000 µg/L) περίπου 20-50% μέσα σε ένα μήνα (Karn et al. 2009). Η πιλοτική δοκιμή στην Thuringia που πραγματοποιήθηκε από τους Golder Associates, έδειξε επίσης σημαντικές μειώσεις σε ρύπους. (Golder Associates).

7.2 Εφαρμογές πλήρους κλίμακας

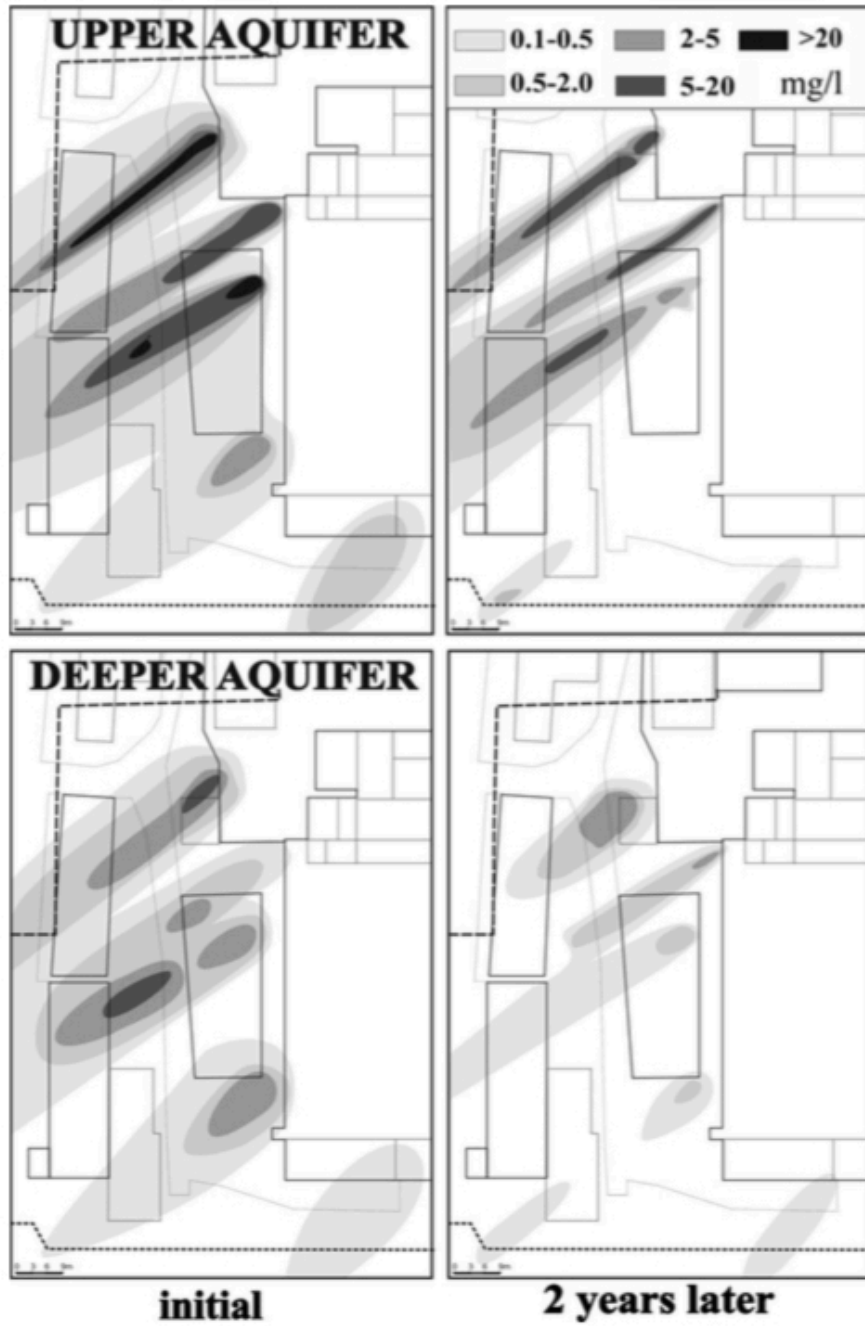
7.2.1 Bornheim, Γερμανία

Το Bornheim (Rhein-Sieg-Kreis, Γερμανία) ήταν η πρώτη ρυπασμένη περιοχή στην Ευρώπη, όπου εφαρμόστηκε nZVI σε έργα αποκατάστασης πλήρους κλίμακας. Η περιοχή ήταν ρυπασμένη με πολλούς τόνους PCE από ένα βιομηχανικής κλίμακας πλυντήριο/καθαριστήριο. Οι ρύποι είχαν εξαπλωθεί σε μία έκταση αρκετών τετραγωνικών χιλιομέτρων και σε βάθος 20 μέτρων. Για 14 χρόνια, η επεξεργασία γινόταν με ένα συνδυασμό άντλησης και επεξεργασίας των υπόγειων υδάτων και απομάκρυνσης των πτητικών ρύπων από την ακόρεστη ζώνη με άντληση του εδαφικού αέρα (SVE, Soil vapor extraction). Αυτές οι μέθοδοι αφαίρεσαν περίπου 5 τόνους PCE με κόστος περισσότερο από 1 εκατομμύριο ευρώ. Η αποκατάσταση με τις συγκεκριμένες μεθόδους, όπως υπολογίστηκε, θα έπρεπε να συνεχιστεί για άλλα 50 χρόνια, προκειμένου να αφαιρεθεί το σύνολο των ρύπων (Koschitzky et al. 2009). Στην συνέχεια, οι 1-2 τόνοι PCE που έμειναν στο έδαφος (αμμοχάλικο), επεξεργάστηκαν με nZVI (με μέγεθος 70 nm, σταθεροποιημένο με πολυκαρβοξυλικό οξύ). Ένας τόνος nZVI (Toda RNIP, βλέπε Πίνακα 6.1 για τις συντομογραφίες των υλικών) και 2 τόνοι ZVI σε μικροκλίμακα διοχετεύθηκαν στο έδαφος μέσα σε έναν μήνα (Αύγουστος 2007). Το αιώρημα Fe (περίπου 90 g/L:30 g/L nZVI και 60 g/L 2.5 µm σίδηρος) εισήχθη με έγχυση μέσω διάτρητου σωλήνα (με μικρές τρύπες ανά

κανονικά διαστήματα) σε βάθος 16-22 μέτρων. Στην περιοχή τοποθετήθηκαν δέκα φρεάτια με ακτίνα έγχυσης 2 μέτρα το καθένα. Η αποκατάσταση πραγματοποιήθηκε από την Alenco Environmental Consult GmbH, με κόστος 290.000 ευρώ περίπου, το οποίο περιλάμβανε και την μετέπειτα παρακολούθηση (περίπου €366/m³ ή €290/kg PCE). Το αποτέλεσμα του συγκεκριμένου έργου ήταν η μείωση της συγκέντρωσης των χλωριωμένων ενώσεων κατά 90% και δεν μετρήθηκε αύξηση σε TCE και DCE, που αποτελούν πιθανά ενδιάμεσα προϊόντα της αποχλωρίωσης του PCE. Δύο χρόνια μετά την έγχυση, δεν παρατηρήθηκε κανένα φαινόμενο αύξησης των ρύπων, και υπάρχει ακόμα μία τάση προς μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων. Η επιτυχία της αποκατάστασης δεν μπορεί να αποδοθεί αποκλειστικά στον nZVI, καθώς χρησιμοποιήθηκαν τόσο σωματίδια σε νανοκλίμακα, όσο και σε μικροκλίμακα.

7.2.2 Horice, Δημοκρατία της Τσεχίας

Τα έργα πλήρους κλίμακας στο Horice της Τσεχίας, είχαν ως στόχο την αποκατάσταση μιας περιοχής ρυπασμένης με PCE, TCE και DCE, μεγέθους 120 x 60 m. Η ρύπανση βρισκόταν σε βάθος 3-10 m, όπου οι συγκεντρώσεις ρύπων έφταναν τα 70 mg/L, και η υδραυλική αγωγιμότητα ήταν χαμηλή (κάτω από 10⁻⁶ m/s). Λεπτομέρειες για την περιοχή δίνονται από τον Černík (Černík, 2010). Στο πρώτο στάδιο (Νοέμβριος 2008), έγιναν 82 γεωτρήσεις φρεάτιων για έγχυση, και εγχύθηκαν 300 κιλά nZVI (NANOFER που προμήθευσε η Nanoiron) με μέθοδο απευθείας ώθησης υπό πίεση 0.8 MPa.



Σχήμα 7.1 Καταγραφή των συνολικών συγκεντρώσεων χλωριωμένων υδρογονανθράκων σε δοκιμή αποκατάστασης πλήρους κλίμακας (Hovice, Czech Republic). *Επάνω* υδροφόρος ορίζοντας. *Κάτω* Βαθύτερος υδροφόρος ορίζοντας. *Αριστερά* Πριν από ενέργειες αποκατάστασης. *Δεξιά* 1,5 χρόνο μετά την αρχή του έργου (6 μήνες μετά την δεύτερη έγχυση NZVI).

Στο πρώτο στάδιο έγχυσης επιτεύχθηκαν μειώσεις της αρχικής συγκέντρωσης ρύπων από 60-75% (>90% εντός του διάχυτου πλούμιου). Στο δεύτερο στάδιο (Νοέμβριος 2009), εγχύθηκαν άλλα 300 kg nZVI, και η μείωση στην συγκέντρωση χλωριωμένων υδρογονανθράκων συνεχίζεται (Σχήμα 7.1). Τα συνολικά κόστη των δύο σταδίων επεξεργασίας καθώς και της παρακολούθησης της περιοχής ανέρχονται σε € 300.000 (Černík, 2010).

7.2.3 Písecna, Δημοκρατία της Τσεχίας

Στην τοποθεσία της Písecna, η ρυπασμένη περιοχή ήταν περίπου 2000 m². Ανοίχθηκαν τριάντα φρεάτια με σκοπό την επεξεργασία περίπου 1 τόνου χλωριωμένων αιθινίων σε βάθος 20-35 m κάτω από την επιφάνεια. Συνολικά, 2000 kg nZVI εισήχθησαν σε τρία στάδια. Το πρώτο στάδιο ήταν οι αρχικές πιλοτικές δοκιμές, όπου χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι νανοσιδήρου, τα RNIP και NANOFER. Τα επόμενα δύο στάδια αφορούν την εφαρμογή πλήρους κλίμακας στην οποία χρησιμοποιήθηκε μόνο νανοσίδηρος NANOFER. Το συνολικό κόστος ήταν περίπου € 360.000. Τα αποτελέσματα της πιλοτικής δοκιμής έδειξαν μία σημαντική μείωση στη συγκέντρωση χλωριωμένων υδρογονανθράκων (χλωριωμένα αιθάνια και αιθάνια) της τάξεως του 40-80%. Η πλήρους κλίμακας αποκατάσταση ξεκίνησε στο τέλος του 2009 και ένα χρόνο μετά ακολούθησε η δεύτερη έγχυση. Τα τελικά αποτελέσματα δεν είναι ακόμα διαθέσιμα, αλλά 3 μήνες μετά την δεύτερη έγχυση, η συγκέντρωση των χλωριωμένων υδρογονανθράκων μειώθηκε στο 20% των αρχικών τιμών. Λεπτομέρειες για την περιοχή και πρωταρχικά αποτελέσματα αναφέρονται από τον Černík (Černík, 2010).

8. Προκλήσεις στη χρήση νανοσιδήρου (nZVI)

Παρόλο που στην Ευρώπη υπάρχουν εταιρείες που παράγουν ή/και χρησιμοποιούν nZVI σε έργα αποκατάστασης, υπάρχουν ακόμη αρκετά ζητήματα που απασχολούν την ερευνητική κοινότητα, τους συμβούλους περιβάλλοντος και τις κυβερνήσεις, και πρέπει να διερευνηθούν σε βάθος. Ορισμένα από τα κρίσιμα αυτά θέματα εξετάζονται στη συνέχεια.

8.1 Τεχνικές προκλήσεις και τοξικότητα

Οι τεχνικές προκλήσεις που καθορίζουν τη δυνατότητα αποτελεσματικής αξιοποίησης του nZVI στο πεδίο, περιλαμβάνουν (i) τη μείωση-εξάντληση της δραστηριότητας των νανοσωματιδίων από παράπλευρες αντιδράσεις, (ii) την περιορισμένη κινητικότητα, λόγω συσσωμάτωσης των nZVI ή προσκόλλησης στα σωματίδια του εδάφους, και (iii) τη δυσκολία κλιμάκωσης από τις εργαστηριακές δοκιμές στο πεδίο, δηλαδή τη δυσκολία πρόβλεψης της συμπεριφοράς του nZVI στο πεδίο με βάση τα αποτελέσματα των εργαστηριακών δοκιμών.

Σε γενικές γραμμές για να υπάρχουν πιθανότητες επιτυχίας της συγκεκριμένης τεχνολογίας σε μια περιοχή πρέπει να εξασφαλίζονται οι παρακάτω προϋποθέσεις:

- το πορώδες και η διαπερατότητα του εδάφους να επιτρέπουν καλή εγχυσιμότητα και μετακίνηση των νανοσωματιδίων
- οι γεωχημικοί παράγοντες να περιορίζουν τις ανταγωνιστικές παράπλευρες αντιδράσεις
- το είδος των ρύπων να μπορεί να αντιμετωπισθεί με nZVI, π.χ. χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες ή μέταλλα που ακινητοποιούνται με αναγωγή.

Σχετικά με την οικοτοξικότητα του nZVI δεν γνωρίζουμε πολλά πράγματα. Ορισμένοι ερευνητές δίνουν έμφαση στις πιθανές αρνητικές επιπτώσεις στους έμβιους οργανισμούς. Για παράδειγμα οι Auffan et al. (2008) αναφέρουν ότι η παρουσία nZVI προκαλεί οξειδωτική πίεση (stress) στα κύτταρα, ενώ οι Gilbert et al. (2007) θεωρούν ότι ο οξειδωμένος nZVI μπορεί να απορροφήσει ρύπους και να υποβοηθήσει την πρόσληψή τους από τους μικροοργανισμούς ή τα φυτά. Κάποιοι άλλοι συγγραφείς υποθέτουν ότι το αναγωγικό, αναερόβιο περιβάλλον που έχει ως αποτέλεσμα η χρήση του nZVI, ευνοεί την ανάπτυξη αναερόβιων βακτηρίων, τα οποία λειτουργούν συνεργιστικά για την αναγωγή και απομάκρυνση των ρύπων (Elliott and Zhang, 2001). Είναι γεγονός ότι η έγχυση νανοσωματιδίων για την αποκατάσταση εδάφους και υπογείων υδάτων (όπως ο nZVI) αποτελεί μία σημαντική σημειακή πηγή εισαγωγής νανοσωματιδίων στο περιβάλλον (Nowack and Bucheli, 2007). Όπως αναφέρεται στον Πίνακα 7.1, συνήθως εισάγονται στο έδαφος 7-150 kg nZVI, ανά πιλοτικό έργο, ποσότητα η οποία αποτελεί το ένα δέκατο από

την ποσότητα που χρησιμοποιείται σε μία αποκατάσταση πλήρους κλίμακας. Στην Ευρώπη, η μεγαλύτερη ποσότητα που εφαρμόστηκε ποτέ σε μία περιοχή, ήταν 1,3 τόνοι. Αυτοί οι αριθμοί μπορούν να συγκριθούν με την παγκόσμια εισροή νανοσωματιδίων στο περιβάλλον από άλλες πηγές όπως βιομηχανικές και οικιακές, που υπολογίζονται να είναι της τάξεως των 500 τόνων για το Ag και για νανοσωλήνες άνθρακα ετησίως (Mueller and Nowack 2008, Gottschalk et al. 2009).

8.2 Κανονισμοί και αποδοχή από τις κυβερνήσεις

Οι κυβερνήσεις χρειάζεται να ισορροπήσουν τις δυνατότητες και τον πιθανό κίνδυνο αυτής της νέας τεχνολογίας, παρόλο που αυτή τη στιγμή, τα διαθέσιμα δεδομένα πάνω στην (οικο)τοξικότητα δεν παρέχουν κάποιο σαφές συμπέρασμα. Δεν υπάρχει καμία Ευρωπαϊκή χώρα που να έχει συγκεκριμένους κανονισμούς για την χρήση των νανουλικών για περιβαλλοντική αποκατάσταση. Παρόλα αυτά, η χρήση του nZVI πρέπει να αξιολογηθεί από τις κυβερνήσεις βάση των παρόντων νόμων και κανονισμών πάνω στις χημικές ουσίες. Αντίθετα με τις ΗΠΑ, οι περισσότερες υπηρεσίες στην Ευρώπη είναι μάλλον επιφυλακτικές, αφού έχουν υλοποιηθεί μέχρι τώρα λίγες αποκαταστάσεις πλήρους κλίμακας. Οι περιβαλλοντικές υπηρεσίες στην Ιταλία, στην Γερμανία, και στην Δημοκρατία της Τσεχίας, φαίνονται να είναι περισσότερο θετικές ως προς την εφαρμογή του, καθώς έχουν επιτρέψει πιλοτικής ή πλήρους κλίμακας αποκαταστάσεις. Οι Karn et al. (2009) έχουν αξιολογήσει διάφορες κυβερνητικές αναφορές (π.χ. από Royal Society, EC, Quebec Commission, EPA) και παρατηρούν ότι γενικά η χρήση του nZVI για αποκατάσταση είναι περισσότερο ωφέλιμη παρά επιβλαβής, ωστόσο απαιτείται περισσότερη έρευνα για τις επιπτώσεις του nZVI.

8.3 Περιορισμοί στην αγορά της Ευρώπης

Εκτός από τις τεχνικές δυσκολίες εφαρμογής και την ανάγκη για θέσπιση κανονισμών, υπάρχουν πρόσθετοι περιορισμοί στην εμπορευματοποίηση της συγκεκριμένης τεχνολογίας. Ο πιο εξέχων από αυτούς είναι το κόστος. Παρόλο που τα συνολικά κόστη αποκατάστασης

με nZVI είναι πολύ πιο χαμηλά σε σχέση με άλλες μεθόδους [PARS Environmental, 2009] υπάρχουν άλλες πτυχές που κάνουν τον nZVI λιγότερο ελκυστικό. Στην εφαρμογή αποκατάστασης με nZVI, όλα τα κόστη εμφανίζονται μέσα σε 1 ή 2 χρόνια, ενώ τα κόστη της άντλησης και επεξεργασίας εκτείνονται σε 10-20 χρόνια (πράγμα που πιθανώς να είναι πιο ευνοϊκό λόγω φορολογικών μειώσεων). Άλλα θέματα είναι: η δυσκολία απόκτησης άδειας από τις αρμόδιες ρυθμιστικές υπηρεσίες και η δυσκολία χρηματοδότησης για έρευνα σε κλίμακα μεγάλης έκτασης. Η απουσία πληροφοριών, όσον αφορά την αποκατάσταση, που είναι διαθέσιμες στους συμβούλους και πιθανούς πελάτες, η απουσία μακροπρόθεσμης εμπειρίας με την συγκεκριμένη τεχνολογία (Mueller and Nowack, 2010). Για παράδειγμα, το Κρατικό Γερμανικό Ινστιτούτο Γεωεπιστημών και Φυσικών Πόρων (German Federal Institute for Geosciences and Natural Resources) σταμάτησε τις δραστηριότητές του στον τομέα της αποκατάστασης με nZVI το 2008. Παρόλη την ευρύτητα διαδεδομένη εφαρμογή στις ΗΠΑ, και τα τρία επιτυχή έργα στην Ευρώπη, το συγκεκριμένο ινστιτούτο έχει συμπεράνει ότι η τεχνική δυσκολία διάχυσης του σιδήρου κάτω από το έδαφος και η ανάλυση ανταποδοτικότητας κόστους, δείχνουν ότι η τεχνολογία nZVI δεν είναι ακόμα έτοιμη για εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα. Έχει υπολογιστεί ότι λόγω της σχετικά ευρείας εφαρμοστικότητας, το λιγότερο 1,000 περιοχές (περίπου το 5% όλων των ρυπασμένων περιοχών) στην Ευρώπη θα μπορούσαν να αποκατασταθούν με nZVI, αλλά ότι το συνολικό μερίδιο του nZVI στην αγορά δεν θα ξεπεράσει το 5-15% όλων των ρυπασμένων περιοχών (Mueller and Nowack, 2010).

9. Ερευνητική δραστηριότητα του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας σχετικά με τον στοιχειακό νανοσίδηρο

9.1 Γενική επισκόπηση

Στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας υπάρχει σημαντική ερευνητική δραστηριότητα στο αντικείμενο της ανάπτυξης νανοσωματιδίων στοιχειακού σιδήρου για περιβαλλοντικές εφαρμογές. Συγκεκριμένα από το 2009 μέχρι σήμερα έχουν ολοκληρωθεί 3 Διπλωματικές εργασίες και μία Διδακτορική διατριβή

Διπλωματικές

- Ανδρέας Ανδρέου: «Σύνθεση και χρήση νανοδομημένου σιδήρου για τον καθαρισμό υπόγειων υδάτων ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο», Ιούλιος 2010, Επιβλέπων Καθ. Α. Ξενίδης
- Δημήτρης Σπάρης: «Παραγωγή νανο Fe/Cu για την απορρύπανση υδάτων ρυπασμένων με νιτρικά», 2011, Επιβλέπων Καθ. Α. Ξενίδης
- Θέμις Ξανθοπούλου: «Παρασκευή νανοσιδήρου από εκχυλίσματα βοτάνων και καρπών», Οκτώβριος 2013, Επιβλέπουσα Καθ. Ν. Παπασιώπη

Διδακτορική Διατριβή:

- Χριστιάνα Μυστριώτη: «Σύνθεση και χρήση νανοϋλικών για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων», Οκτώβριος 2014, Επιβλέπων Καθ. Α. Ξενίδης

Παράλληλα βρίσκεται σε εξέλιξη το ερευνητικό έργο LIFE+ “Chromium in Asopos groundwater system: remediation technologies and measures” (LIFE10ENV/GR/000601) που σχετίζεται με την αντιμετώπιση της ρύπανσης από εξασθενές χρώμιο των υπόγειων υδάτων της περιοχής Ασωπού και περιλαμβάνει μεταξύ άλλων την αξιολόγηση της τεχνολογίας nZVI.

Η παρούσα διπλωματική εργασία εντάσσεται στην ερευνητική δραστηριότητα του έργου LIFE και περιλαμβάνει την μελέτη της έγχυσης του αιωρήματος nZVI σε δοκιμές πιλοτικής

κλίμακας. Ο σχεδιασμός και η υλοποίηση των πιλοτικών δοκιμών στηρίχθηκαν σε προγενέστερες εργαστηριακές δοκιμές οι οποίες περιελάμβαναν:

(α) Τη σύνθεση του nZVI με μια καινοτόμο «πράσινη» μέθοδο που βασίζεται στη χρήση φυτικών εκχυλισμάτων

(β) Την αξιολόγηση της δραστηριότητας του nZVI για την αναγωγή και καταβύθιση του Cr(VI) σε δοκιμές υπό ανάδευση

(γ) Τη μελέτη της διεισδυτικότητας των αιωρημάτων νανοσιδήρου σε πορώδη μέσα, όπως χαλαζιακή άμμο και έδαφος ασβεστολιθικής σύστασης

(δ) Την μελέτη της αναγωγής του Cr(VI) σε δοκιμές στήλης, όπου το πορώδες υλικό αποτελείται από έδαφος στο οποίο έχουν προσκολληθεί σωματίδια nZVI.

Στις παρακάτω παραγράφους θα γίνει μια συνοπτική αναφορά στα κύρια συμπεράσματα από την εργαστηριακή ανάπτυξη της τεχνολογίας.

9.2. Σύνθεση αιωρήματος νανοσιδήρου με φυτικά εκχυλίσματα

Η αξιοποίηση φυτικών εκχυλισμάτων για τη σύνθεση και σταθεροποίηση του στοιχειακού νανοσιδήρου συνιστά μια ιδιαίτερα ελκυστική μέθοδο, με σημαντικά τεχνολογικά και περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα. Συγκεκριμένα, οι πολυφαινόλες που υπάρχουν σε ορισμένα φυτικά εκχυλίσματα δρουν σαν ισχυρά αναγωγικά αντιδραστήρια μετατρέποντας τα υδατοδιαλυτά ιόντα Fe(III) σε νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου, Fe(0), και παράλληλα δημιουργούν προστατευτικό επιφανειακό στρώμα γύρω από τα νανοσωματίδια, που συμβάλλει στη φυσική και χημική σταθεροποίηση του αιωρήματος. Αξιολογήθηκε η δυνατότητα χρήσης εκχυλισμάτων από δύο βότανα και ένα μπαχαρικό, δηλαδή πράσινο τσάι, δυόσμο και γαρύφαλλο, καθώς και η δυνατότητα αξιοποίησης χυμών φρούτων, δηλαδή χυμού ροδιού και κόκκινου κρασιού. 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

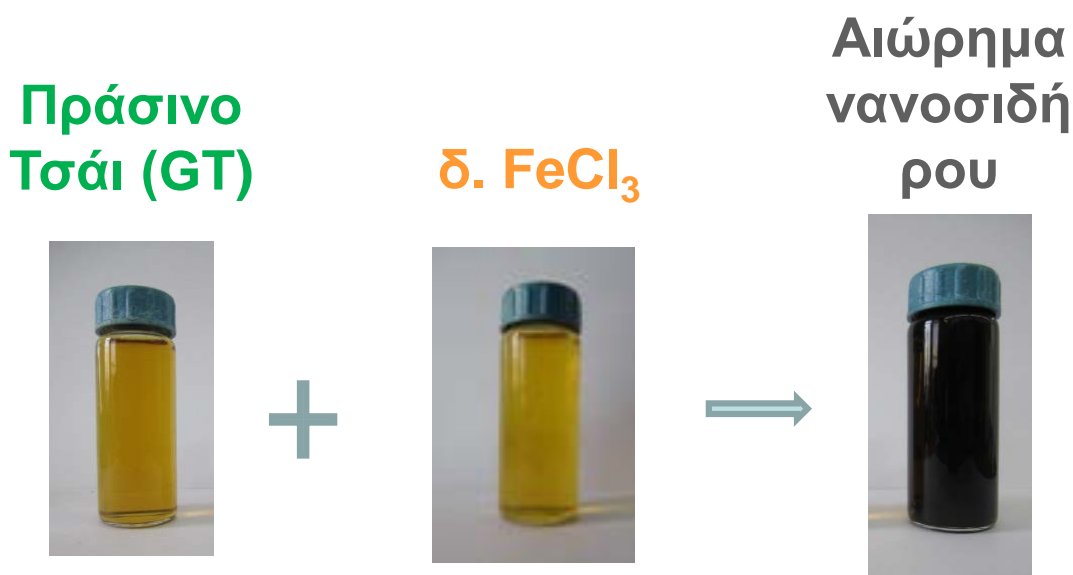
έχουν σημαντικά υψηλότερο κόστος σε σύγκριση με το πράσινο τσάι. Για το λόγο αυτό αποφασίστηκε η συνέχεια των δοκιμών με πράσινο τσάι.

Τα κύρια χαρακτηριστικά της συγκεκριμένης μεθόδου σύνθεσης είναι τα ακόλουθα:

1. Η μέθοδος σύνθεσης είναι εύκολη και ταχεία

Εκχύλισμα τσαγιού προστίθεται σε διάλυμα FeCl_3 0.1 M, σε αναλογία όγκων $V_{\text{εκχ}}/V_{\text{Fe}}=1/2$.

Ο σχηματισμός νανοσωματιδίων σιδήρου είναι άμεσος και είναι εμφανής από το μαύρο χρώμα του αιωρήματος που προκύπτει (Σχήμα 9.1).



Σχήμα 9.1. Παρασκευή αιωρήματος νανοσιδήρου με πράσινο τσάι GT-nZVI (Green Tea-nano Zero Valent Iron)

Η αντίδραση σύνθεσης μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω σχέση:



Στην αντίδραση 9.1, η ένωση $[\text{R-C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]$ συμβολίζει μια διφαινόλη και η $[\text{R-C}_6\text{H}_3\text{O}_2]$ την αντίστοιχη κινόνη που προκύπτει από την οξείδωση της φαινόλης.

2. Δημιουργείται αιώρημα με σημαντική κολλοειδή σταθερότητα

Τα νανοσωματίδια του σιδήρου παραμένουν σε αιώρηση, χωρίς εμφανή ένδειξη συσσωμάτωσης και καθίζησης ακόμη και μετά από 2 μήνες.

3. Επιτυγχάνεται μερική μόνον αναγωγή του υδατικού Fe(III) σε Fe⁰

Λόγω της μη συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων υπήρξε σημαντική δυσκολία για τον διαχωρισμό των νανοσωματιδίων από την υδατική φάση με τις συμβατικές εργαστηριακές τεχνικές, π.χ. διήθηση ή φυγοκέντρηση. Ο διαχωρισμός επιτεύχθηκε με την τεχνική της φυγοκεντρικής υπερδιήθησης, στην οποία το όριο διαχωρισμού είναι περίπου 5 nm. Όταν πραγματοποιήθηκε ο διαχωρισμός διαπιστώθηκε ότι η αναγωγή του υδατικού τρισθενούς σιδήρου σε στοιχειακό δεν είναι πλήρης. Συγκεκριμένα από τα συνολικά 3.5 g/L Fe, μόνο το 1 g/L περίπου μετατρέπεται σε Fe⁰ και τα 2.5 g/L παραμένουν στο διάλυμα ως ιόντα Fe(III)

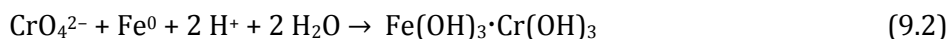
4. Το αιώρημα GT-nZVI έχει όξινο pH και υψηλό οξειδοαναγωγικό δυναμικό

Όπως φαίνεται από την αντίδραση σύνθεσης του nZVI (εξίσωση 9.1), κατά την αναγωγή του Fe(III) από τις πολυφαινόλες παράγονται υδρογονοκατιόντα. Για το λόγο αυτό το αιώρημα που προκύπτει έχει όξινο **pH =1.6**. Επίσης, μολονότι το αιώρημα έχει αναγωγική δράση λόγω της παρουσίας των νανοσωματιδίων στοιχειακού σιδήρου, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του είναι υψηλό, π.χ. **E=500-550 mV (Ag/AgCl)**. Αυτό εξηγείται αν λάβει κανείς υπόψη ότι το E καθορίζεται από τη σύσταση της υδατικής φάσης, και πιο συγκεκριμένα από το λόγο των ιόντων Fe(III)/Fe(II), και δεν επηρεάζεται από τα στερεά σωματίδια. Ελέγχθηκε ότι όλος ο υπολειπόμενος υδατικός σίδηρος είναι στην τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα, ενώ ο δισθενής ήταν μη ανιχνεύσιμος. Για το λόγο αυτό επικρατούν οι ισχυρά θετικές τιμές δυναμικού που είναι χαρακτηριστικές των διαλυμάτων τρισθενούς σιδήρου.

Επειδή διαπιστώθηκε ότι επηρεάζει σημαντικά τη διεισδυτικότητά του στα εδάφη ασβεστολιθικής σύστασης έγινε μέτρηση της «οξύτητας» του αιωρήματος GT-nZVI, η οποία προσδιορίστηκε εφαρμόζοντας τιτλοδότηση του αιωρήματος με NaOH 0.1 M. Η τιμή βρέθηκε ίση με 0.195 mol H⁺/L.

9.3 Αποτελεσματικότητα αναγωγής Cr(VI) με αιωρήματα GT-nZVI.

Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από τον στοιχειακό σίδηρο μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω τυπική αντίδραση:



Όπως φαίνεται από την αντίδραση το εξασθενές χρώμιο ανάγεται στην τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα και καταβυθίζεται στη μορφή μεικτών υδροξειδίων Fe(III)-Cr(III) τα οποία παρουσιάζουν σημαντική περιβαλλοντική σταθερότητα (Papassiopi et al., 2012, 2014).

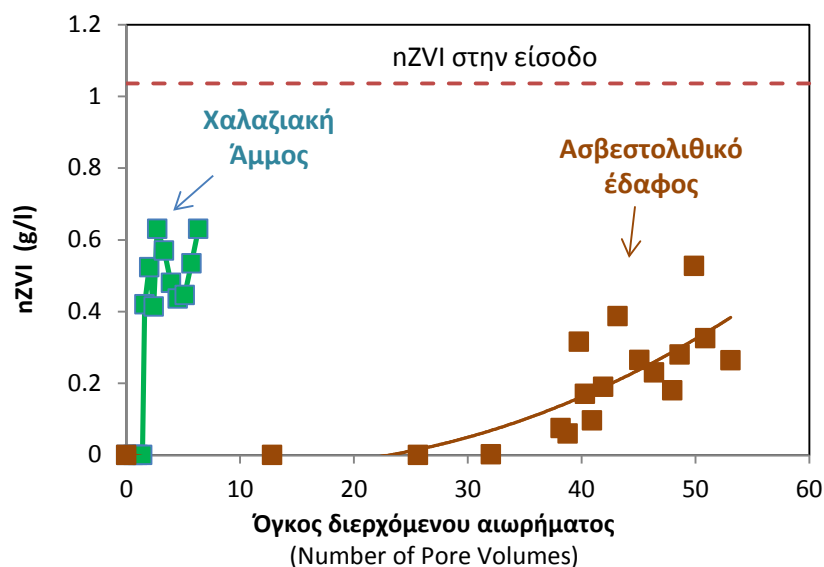
Η αποτελεσματικότητα του GT- nZVI για τη μείωση του Cr(VI) αξιολογήθηκε σε δύο επίπεδα συγκεντρώσεων Cr(VI): (i) μια σχετικά υψηλή συγκέντρωση Cr(VI) 50 mg/l και (ii) μια χαμηλή συγκέντρωση Cr(VI) 200 µg/l, η οποία είναι πιο κοντά στα επίπεδα ρύπανσης που παρατηρήθηκε στα υπόγεια νερά του Ασωπού. Οι 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. Τα νανοσωματίδια GT-nZVI παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν διαπιστώθηκε ότι 1 g nZVI μπορεί να ανάγει 450 mg Cr(VI).

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. Φαίνεται δηλαδή ότι ο nZVI αξιοποιείται κατά προτεραιότητα για την αναγωγή του Cr(VI) και δεν καταναλώνεται από άλλες παράπλευρες αντιδράσεις

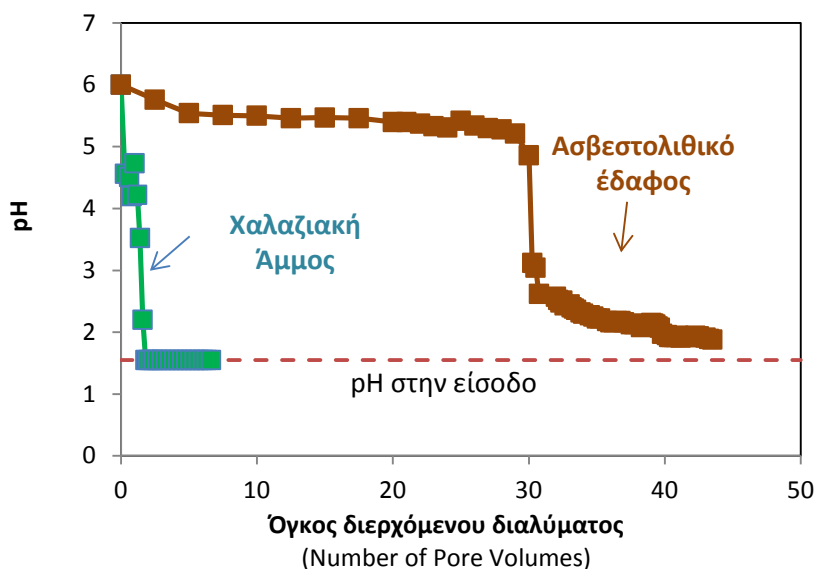
9.4 Διεσδυτικότητα αιωρημάτων GT-nZVI σε πορώδη μέσα

Για να μελετηθεί η διεσδυτικότητα των αιωρημάτων GT-nZVI στο υπέδαφος πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές δοκιμές σε στήλες. Εξετάστηκαν δύο πορώδη μέσα, χαλαζιακή άμμος ως ένα τυπικό αδρανές υλικό και μίγμα χαλαζιακής άμμου και εδάφους αββεστολιθικής σύστασης από την περιοχή της λεκάνης του Ασωπού ποταμού.

Οι ιδιότητες μεταφοράς του GT-nZVI βρέθηκαν να είναι εντελώς διαφορετικές στα δύο υλικά, όπως φαίνεται από τις καμπύλες διέλευσης των νανοσωματιδίων στη χαλαζιακή άμμο και στο ασβεστολιθικό έδαφος (Σχ. 9.2).

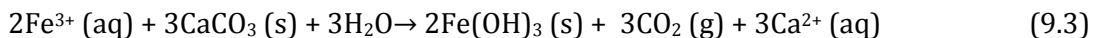


Σχήμα 9.2. Καμπύλες διέλευσης νανοσωματιδίων nZVI από τη χαλαζιακή άμμο και το ασβεστολιθικό έδαφος



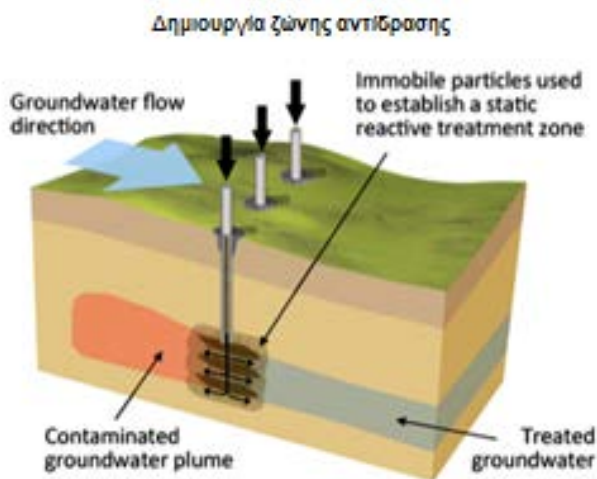
Σχήμα 9.3. Εξέλιξη του pH στα διαλύματα εκροής από τις στήλες χαλαζιακής άμμου και ασβεστολιθικού εδάφους

Στη χαλαζιακή άμμο τα nZVI φαίνεται να παρουσιάζουν ικανοποιητική διεισδυτικότητα. Ένα ποσοστό τους βέβαια προσκολλάται στα σωματίδια της άμμου με τον κλασσικό μηχανισμό της διήθησης κολλοειδών (colloidal filtration). Στην περίπτωση του ασβεστολιθικού εδάφους ο ασβεστίτης 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 και του ασβεστίτη του εδάφους (βλ. και Σχήμα 9.3). Μπορούν δηλαδή να διεισδύσουν σε μεγαλύτερες αποστάσεις μόνον όταν εξουδετερωθεί τοπικά το διαθέσιμο CaCO₃.

Η συμπεριφορά αυτή του nZVI, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι στα ασβεστολιθικής σύστασης εδάφη τα νανοσωματίδια που παράγονται από τα φυτικά εκχυλίσματα δεν μπορούν να μετακινηθούν εύκολα. Για το λόγο αυτό η πιο ρεαλιστική παραλλαγή για την εφαρμογή της συγκεκριμένης τεχνολογίας είναι η δημιουργία μιας **ζώνης αντίδρασης** στα κατάντη του πλουμίου ρύπανσης όπως φαίνεται παραστατικά στο σχήμα 9.4.



Σχήμα 9.4. Δημιουργία ζώνης αντίδρασης κατάντη του πλουμίου ρύπανσης

10. Πειραματικό Μέρος. Πιλοτική Δοκιμή Έγχυσης Νανοσιδήρου (nZVI)

Το πειραματικό μέρος που πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της Διπλωματικής Εργασίας είχε σαν στόχο τη μελέτη της κινητικότητας και διασποράς του νανοσιδήρου παρασκευασμένου από εκχύλισμα πράσινου τσαγιού σε πιλοτική κλίμακα. Όπως είδαμε και στο κεφάλαια 6 και 7, πιλοτικές ή πλήρους κλίμακας εφαρμογές έγχυσης αιωρήματος νανοσιδήρου έχουν πραγματοποιηθεί στην Τσεχία, την Ισπανία και την Γερμανία, όπως και στον Καναδά και στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής. Ωστόσο, η συγκεκριμένη πιλοτική δοκιμή είναι η πρώτη που χρησιμοποιεί αιώρημα νανοσιδήρου, το οποίο παρασκευάστηκε από εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (Green Tea - GT-nZVI) και μελετά την μεταφορά και την επίδραση του αιωρήματος μέσα σε πορώδες μέσο, καθιστώντας την τεχνική αυτή πιο «πράσινη» από άλλες αφού καταλήγει να είναι περισσότερο φιλική προς το περιβάλλον. Μέσα από εργαστηριακά πειράματα, συμπεράναμε πως το αιώρημα νανοσιδήρου έχει περιορισμένη κινητικότητα σε ασβεστολιθικό έδαφος. Στόχος της πιλοτικής δοκιμής είναι να σχηματιστεί ένας τοίχος αντίδρασης συγκεκριμένων διαστάσεων [0,75 m (μήκος), 2,5 m (πλάτος), 1,1 m (ύψος)] από αιώρημα νανοσιδήρου. Σκοπός της μελέτης αυτής είναι να αξιολογηθεί η μεταφορά του νανοσιδήρου στο έδαφος και το αιώρημα ως προς την αποκατάσταση των ρυπασμένων υδάτων.

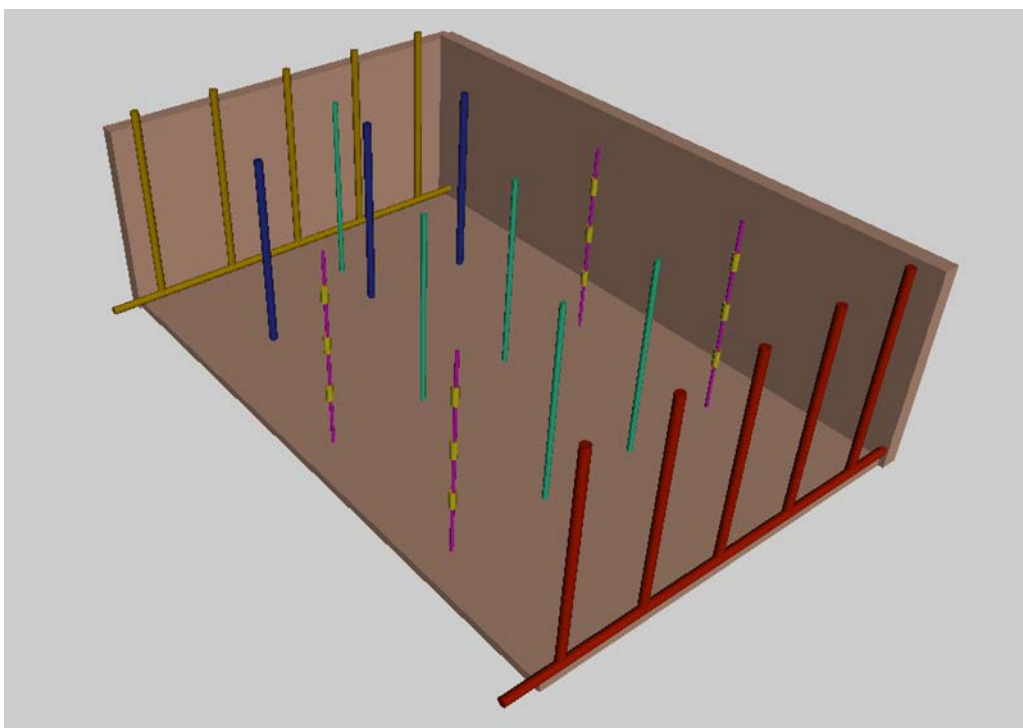
10.1 Κατασκευή της πιλοτικής δεξαμενής

Για την πιλοτική δοκιμή κατασκευάστηκε μια δεξαμενή από τσιμέντο με διαστάσεις 2,5 m (πλάτος) x 3,75 m (μήκος) x 1,5 (ύψος). Η κατασκευή έγινε σε έκταση πλησίον της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

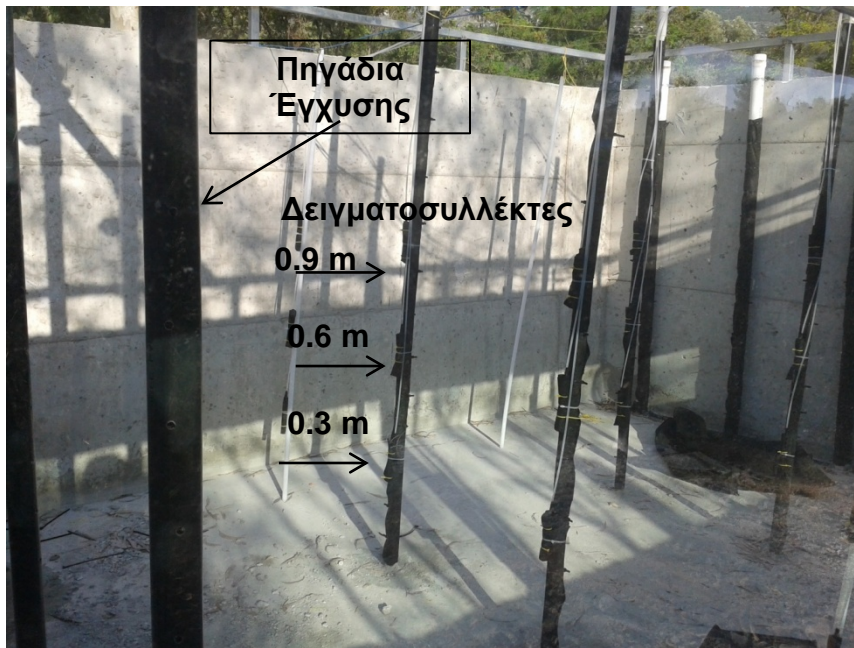
Για την τροφοδοσία της δεξαμενής με νερό τοποθετήθηκαν πέντε σωλήνες διαμέτρου 50 mm και διάτρητοι μέχρι το ύψος του 1,1m στην μια πλευρά της, ενώ στην απέναντι πλευρά σε μήκος, τοποθετήθηκε αντίστοιχο σύστημα σωληνώσεων το οποίο είναι υπεύθυνο για τη

συλλογή και απομάκρυνση του νερού που έχει διασχίσει την δεξαμενή. Έτσι εξασφαλίζεται η ομαλή ροή του υπόγειου νερού από την είσοδο προς την έξοδο. (Σχήματα 10.1, 10.2) Επιπλέον, στην μια διαμήκη πλευρά της δεξαμενής τοποθετήθηκε τζάμι για την παρακολούθηση της δοκιμής. (Σχήμα 10.1, 10.7)

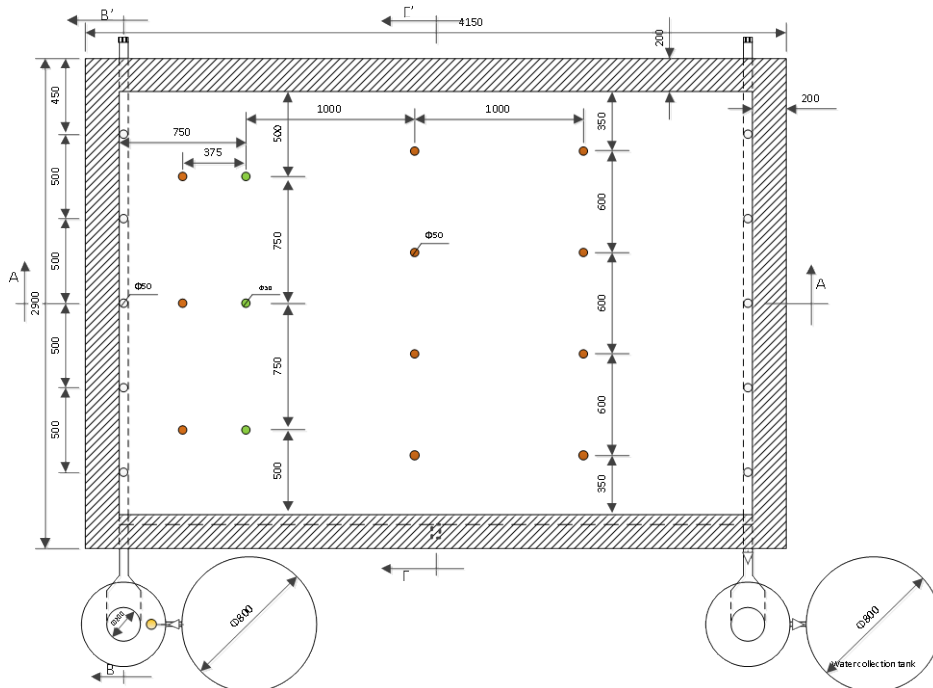
Πριν τοποθετηθεί το εδαφικό υλικό στην δεξαμενή τοποθετήθηκαν τρεις σωλήνες βαρέως τύπου για την έγχυση αιώρηματος νανοσιδήρου, καθώς και πέντε σωλήνες στην είσοδο και πέντε σωλήνες στην έξοδο της δεξαμενής. Επίσης, τοποθετήθηκαν οι δειγματοσυλλέκτες, σε δεκαέξι σημεία και τρία επίπεδα παρακολούθησης σε ύψη 30, 60 και 90 εκατοστών και καλύφθηκαν με γεώφασμα (Σχήμα 10.1).



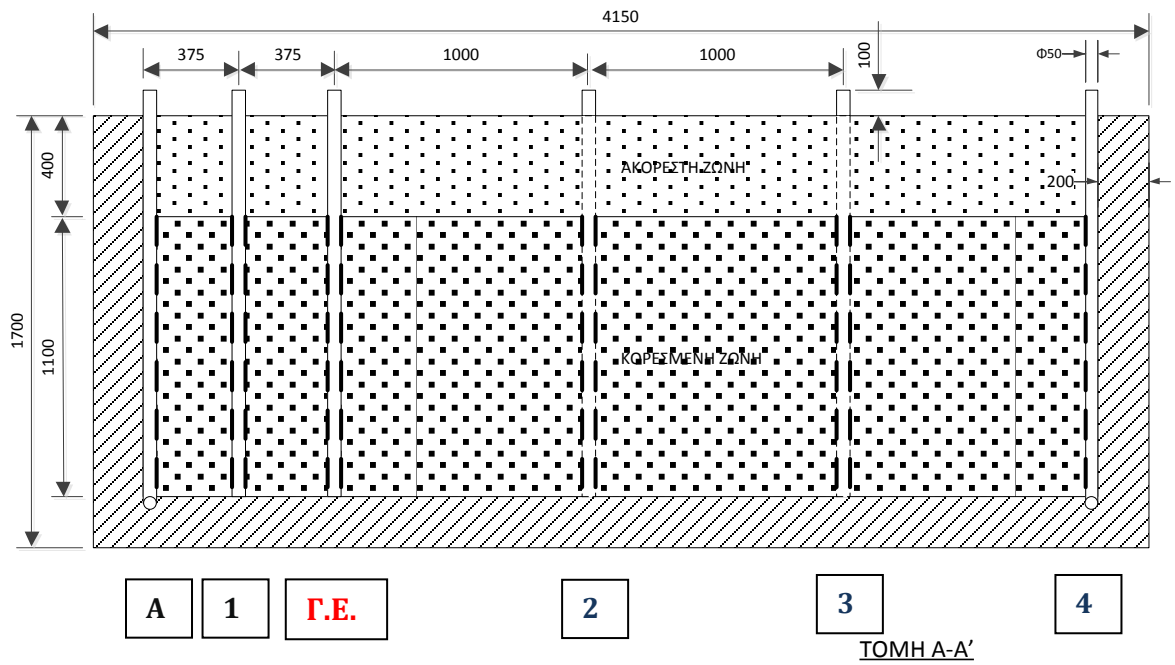
Σχήμα 10.1 Τρισδιάστατη απεικόνιση της πιλοτικής δεξαμενής



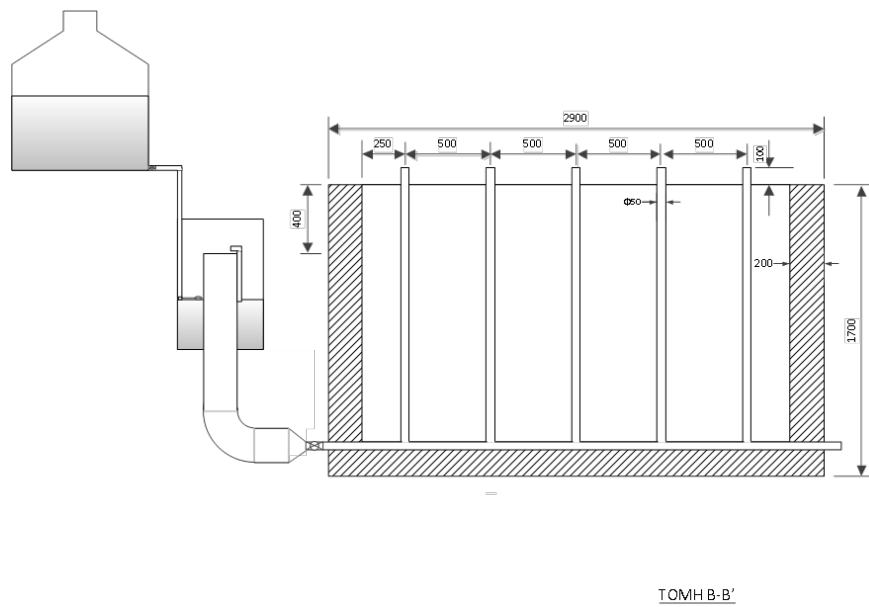
Σχήμα 10.2 Το δίκτυο δειγματοληψίας της πιλοτικής δεξαμενής πριν την πλήρωση με εδαφικό υλικό



Σχήμα 10.3. Κάτοψη δεξαμενής



Σχήμα 10.4. Τομή Α-Α' δεξαμενής



Σχήμα 10.5. Τομή Β-Β' δεξαμενής



Σχήμα 10.7 Όψεις της δεξαμενής πριν την πλήρωση.

Στη συνέχεια η δεξαμενή πληρώθηκε με μίγμα εδαφικού υλικού. Το μίγμα αποτελείτο από χαλαζιακή άμμο (ποταμίσια) και ασβεστολιθική σε αναλογία 4:1 κ.β ώστε να προσομοιάζει τις ιδιότητες του εδάφους της περιοχής του Ασωπού ποταμού. Το πορώδες του εδάφους είναι $\theta \sim 0,34$, ενώ το δυναμικό εξουδετέρωσης είναι $NP = 2,0 \text{ mol CaCO}_3/\text{kg}$, $k = 3,02 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$. Η δεξαμενή πληρώθηκε με 24 τόνους εδαφικού υλικού, το οποίο τοποθετήθηκε ανά στρώσεις 10 εκατοστών. Σε κάθε στρώση ακολούθησε πάκτωση με την χρήση ενός κυλίνδρου συμπίεσης με τελική φαινόμενη πυκνότητα 1,7 kg/L. Ακολούθησε κορεσμός της δεξαμενής με νερό έως το ύψος του 1,10 m από την βάση της και η ακόρεστη ζώνη της δεξαμενής είναι 40 cm κάτω από την επιφάνεια του εδάφους.

Πίνακας 10.1 Χαρακτηριστικά της πιλοτικής δεξαμενής

Παράμετρος	Τιμή
Εδαφικό υλικό, ξηρή μάζα, M (t)	24
Διαστάσεις δεξαμενής (Μήκος x Πλάτος x Ύψος, m)	3,75 x 2,5 x 1,5
Όγκος κλίνης, BV(m ³)	14
Πυκνότητα, ρ_p (g/cm ³)	2,58
Φαινόμενη πυκνότητα, ρ_b (g/cm ³)	1,7
Πορώδες, θ	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

10.2 Σύνθεση και Έγχυση του αιωρήματος νανοσιδήρου με χρήση πράσινου τσαγιού (GT-nZVI) στην πιλοτική δοκιμή

10.2.1 Σύνθεση του αιωρήματος νανοσιδήρου GT-nZVI

Για την παρασκευή του αιωρήματος της δοκιμής χρησιμοποιήθηκε σαν πηγή τρισθενούς σιδήρου Fe(III) διάλυμα Ferrisol 10% (προμηθευτής Feritri A.E.). Το διάλυμα Ferrisol 10% περιέχει τριχλωριούχο σίδηρο (FeCl_3), μικρή ποσότητα υδροχλωρικού οξέος (HCl) και θεικού οξέους (H_2SO_4) με οξύτητα διαλύματος 0,275 eq/L. Η ποσότητα αιωρήματος νανοσιδήρου για την έγχυση στη δεξαμενή πιλοτικής κλίμακας προσδιορίστηκε με βάση τα αποτελέσματα εργαστηριακής δοκιμής σε στήλη ανοδικής διήθησης. Υπολογίστηκε ότι η απαιτούμενη ποσότητα αιωρήματος για τον σχηματισμό του τοίχου αντίδρασης είναι ίση με $2,75 \text{ m}^3$. Η ποσότητα αυτή προσδιορίστηκε με στόχο την μη υπέρβαση του ενεργού δυναμικού εξουδετέρωσης (NP_{ev}) του εδαφικού υλικού στα όρια του τοίχου αντίδρασης που δημιουργείται. Ο τοίχος αντίδρασης καταλαμβάνει όγκο $2,06 \text{ m}^3$ με δεδομένη την φαινόμενη πυκνότητα $1,7 \text{ t/m}^3$ υπολογίστηκε ότι η μάζα του εδαφικού υλικού είναι 3,5 t. Με δεδομένο την ποσότητα των 3 m^3 G-nZVI, παρασκευάστηκαν 10 παρτίδες των 300 λίτρων η κάθε μία για να επιτευχθεί το σύνολο των 3000 λίτρων. Κατά την σύνθεση της κάθε παρτίδας ακολουθήθηκαν τα παρακάτω στάδια.

- Θέρμανση 100 λίτρων υπόγειου νερού σε ανοξείδωτη δεξαμενή έως την θερμοκρασία των 72°C
- Εμβάπτιση 2 υφασμάτων σάκων με 1kg GT πράσινο τσάι ανά σάκο για χρόνο 10 λεπτών στην ανοξείδωτη δεξαμενή
- Ψύξη του εκχυλίσματος GT σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με την βοήθεια συστήματος σωλήνα με σπείρες με εσωτερική ροή κρύου νερού
- Παρασκευή 200 λίτρων διαλύματος 0,1 M FeCl_3 , με αραιώση 16,3 κιλών διαλύματος Ferrisol 10% σε 200 λίτρα υπογείου νερού μέσα σε πλαστική δεξαμενή χωρητικότητας 500 λίτρων

- Μεταφορά του εκχυλίσματος GT, από την ανοξειδωτή δεξαμενή στην πλαστική δεξαμενή με το διάλυμα FeCl₃ με χρήση αντλίας και γρήγορη ανάδευση με χρήση τριών μηχανικών αναδευτήρων (δρέπανα) για διάστημα 15 λεπτών.
- Μεταφορά του αιωρήματος GT-nZVI σε πλαστική δεξαμενή δίπλα στην πιλοτική δεξαμενή με τη χρήση αντλίας.

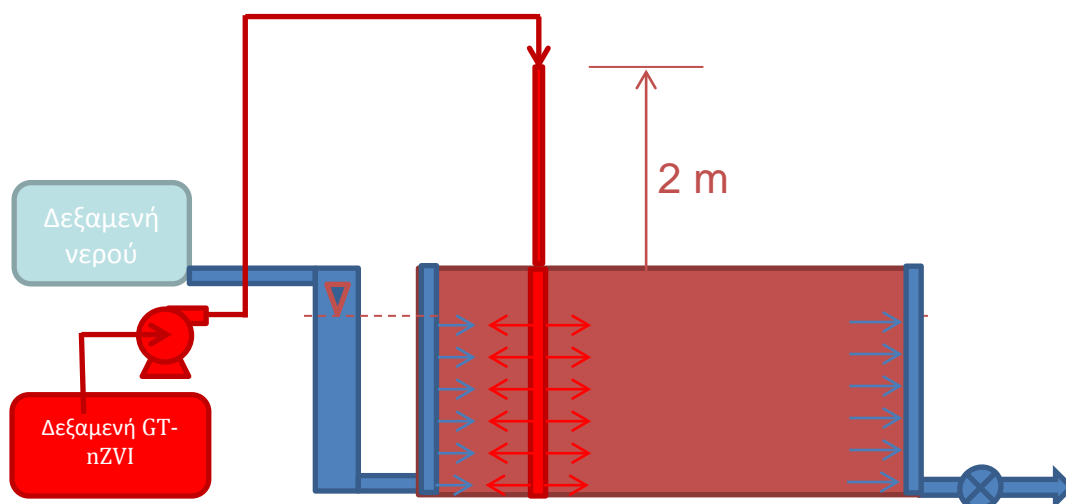
Στον παρακάτω πίνακα βλέπουμε τον χαρακτηρισμό του υπόγειου νερού που χρησιμοποιήθηκε για όλα τα διαλύματα καθώς και του αιωρήματος GT-nZVI που παρασκευάστηκε σε πιλοτική κλίμακα.

Πίνακας 10.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του υπόγειου νερού και του αιωρήματος GT-nZVI που χρησιμοποιήθηκαν στην πιλοτική εφαρμογή.

Παράμετρος	Υπόγειο νερό	Αιώρημα 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

10.2.2 Έγχυση του αιωρήματος νανοσιδήρου GT-nZVI

Η έγχυση του αιωρήματος GT-nZVI πραγματοποιήθηκε σε διάστημα 13 ημερών (4/7/2014 - 17/7/14) μέσω των τριών σωλήνων έγχυσης που αναφέρθηκαν κατά την κατασκευή της δεξαμενής. Η έγχυση πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή υδραυλικού φορτίου από 0,5 έως 2m και εγχύθηκαν 2,75 m³ αιωρήματος GT-nZVI με χαμηλό ρυθμό έγχυσης της τάξεως των 20 L/h (5 – 50L/h) με σκοπό να αποφευχθεί η δημιουργία προνομαικών ροών στην ακόρεστη ζώνη (Σχήμα 10.6).



Σχήμα 10.7. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης έγχυσης

10.2.3 Παρακολούθηση πιλοτικής δοκιμής

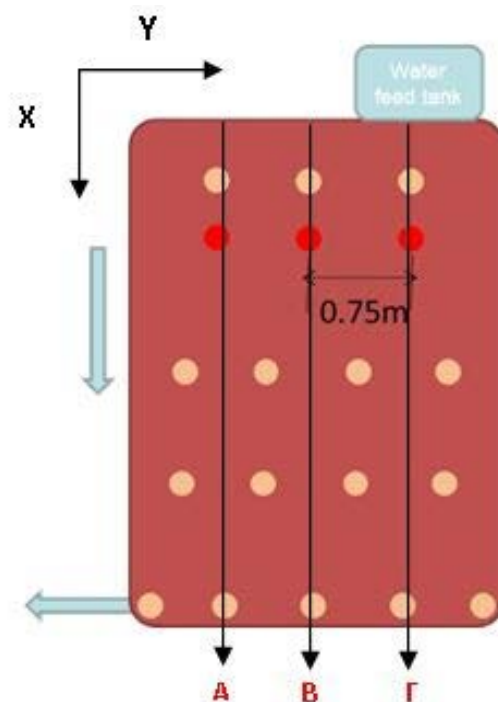
Κατά την έγχυση του αιωρήματος πραγματοποιήθηκαν έξι καμπάνιες δειγματοληψιών ανά 450 λίτρα (στα 450, 900, 1350, 1800, 2250, 2750) ενώ μετά το πέρας της έγχυσης του αιωρήματος νανοσιδήρου ακολούθησε ακόμα μια καμπάνια δειγματοληψίας. Οι δειγματοληψίες έγιναν με χρήση περισταλτικής αντλίας (Alitea) ενώ πριν από κάθε συλλογή δείγματος σε κάθε δειγματολήπτη αφαιρέθηκαν 5 νεκροί όγκοι για να απομακρυνθεί τυχόν παραμένον νερό στις σωληνώσεις.

Σε κάθε δειγματοληψία συλλέχθηκαν δείγματα από τα 48 σημεία δειγματοληψίας. Στα δείγματα προσδιορίστηκε η ηλεκτρική αγωγιμότητα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής και το pH. Προσδιορίστηκαν επίσης οι συγκεντρώσεις στοιχειακού σιδήρου Fe(0), ολικού σιδήρου καθώς και ολικού οργανικού άνθρακα. Μετά την έγχυση του αιωρήματος νανοσιδήρου ακολούθησε η εισαγωγή 4m³ καθαρού νερού για την απομάκρυνση των διαλυτών συστατικών, όπως χλωροϊόντα, και πραγματοποιήθηκε η έβδομη δειγματοληψία.

10.3 Αποτελέσματα έγχυσης αιωρήματος GT-nZVI

10.3.1 Επεξεργασία των αποτελεσμάτων της πιλοτικής δοκιμής

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με την χρήση MATLAB (Matrix Laboratory), σε κώδικα που αναπτύχθηκε από τον Νίκο Κάρκαλο. Τα αποτελέσματα της μεταφοράς του αιωρήματος GT-nZVI μέσα στην πιλοτική δεξαμενή απεικονίζονται σε 3 κάθετες τομές κατά μήκος της δεξαμενής σε συγκεκριμένες αποστάσεις 0,5 m (τομή A), 1,25 m (τομή B) και 2,0 m (τομή Γ) όπως φαίνονται στο (Σχήμα 10.8) .



Σχήμα 10.8 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.

Για τον προσδιορισμό της τιμής των ενδιάμεσων σημείων (εκεί που δεν υπάρχουν μετρήσεις), χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των αντίστροφων τετραγώνων της απόστασης όπου τα σημεία προκύπτουν από τον μέσο όρο των παρακείμενων δειγματικών τιμών. Και αυτό με δεδομένο πως ο συντελεστής βαρύτητας του κάθε δείγματος είναι αντιστρόφως ανάλογος του τετραγώνου της απόστασης του σημείου εκτίμησης από το σημείο του δείγματος. Οι

ενδιάμεσες τιμές προσδιορίστηκαν με την βοήθεια των παρακάτω εξισώσεων. (10.1, 10.2, 10.3)

$$X(S_0) = \lambda_1 X(S_1) + \lambda_2 X(S_2) \quad (10.1)$$

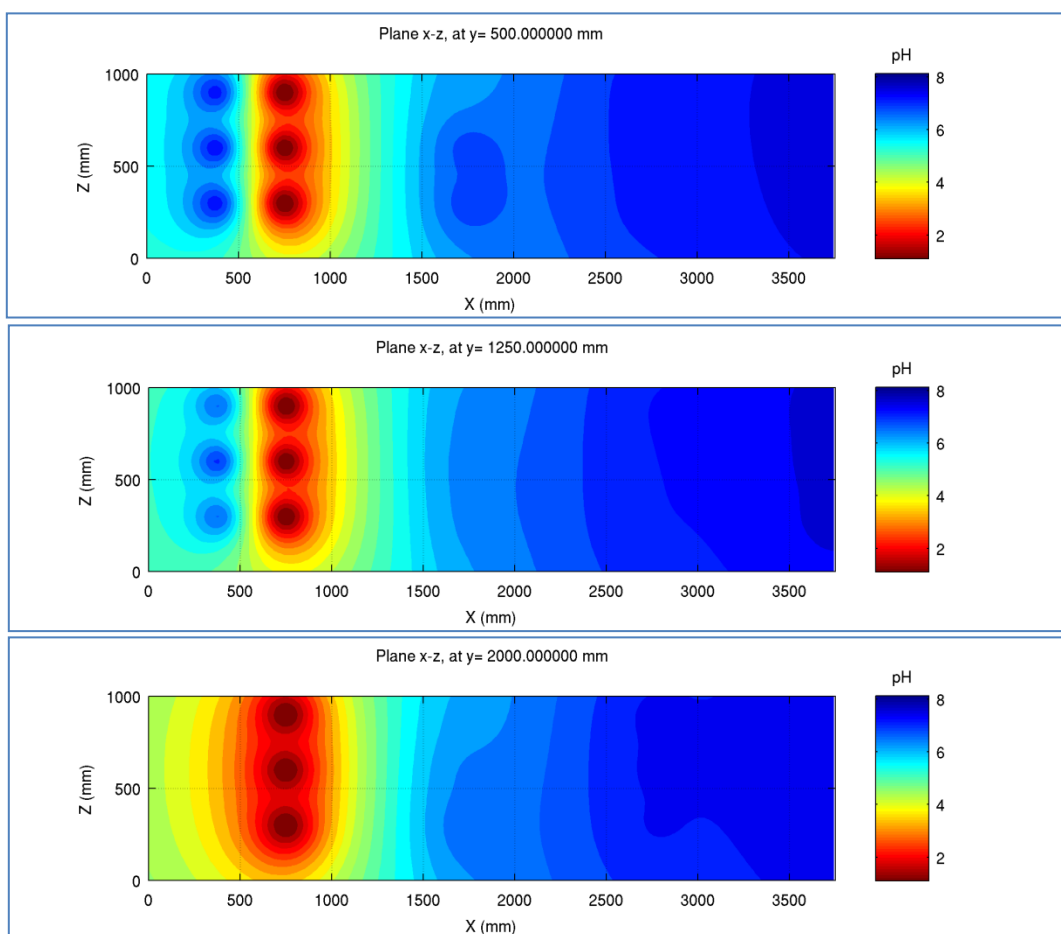
$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{d_2^2}{d_1^2} \quad (10.2)$$

$$\lambda_1 + \lambda_2 = 1 \quad (10.3)$$

όπου λ_1, λ_2 είναι οι συντελεστές βαρύτητας και d_1, d_2 είναι οι αποστάσεις.

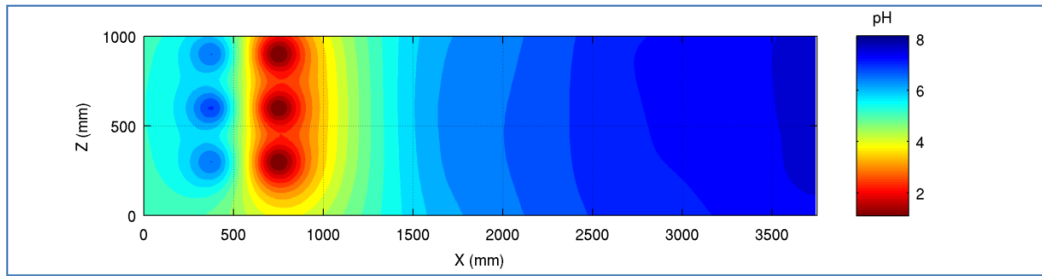
Τα παρακάτω σχήματα αποτυπώνουν γραφικά τις τιμές του pH, της αγωγιμότητας, του δυναμικού οξειδοαναγωγής και της συγκέντρωσης του ολικού σιδήρου που προέκυψαν από τις μετρήσεις των 48 σημείων δειγματοληψίας στις συγκεκριμένες χρονικές στιγμές που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένη ποσότητα αιωρήματος GT-nZVI

Στο σχήμα 10.9 φαίνεται το προφίλ των τιμών του pH μετά από την πρώτη έγχυση των 450 λίτρων αιωρήματος GT-nZVI στις τρεις κάθετες τομές της δεξαμενής (Σχήμα 10.8). Η τιμή pH του αιωρήματος ναοσιδήρου είναι πολύ όξινη, ίση με 1,1, παρατηρείται ότι η τιμή του pH στα σημεία γύρω από τις γεωτρήσεις έγχυσης, μετά τα 450 λίτρα, μειώνεται σε τιμές κοντά στο 3. Ωστόσο, τόσο η μικρή κινητικότητα του αιωρήματος όσο και η ρυθμιστική ικανότητα του εδαφικού μίγματος συμβάλλουν στην μείωση των τιμών του pH του νερού των πόρων πλησίον των πηγαδιών έγχυσης. Έτσι οι τιμές του pH κατάντη των γεωτρήσεων έγχυσης κυμαίνονται από 6 έως 7.

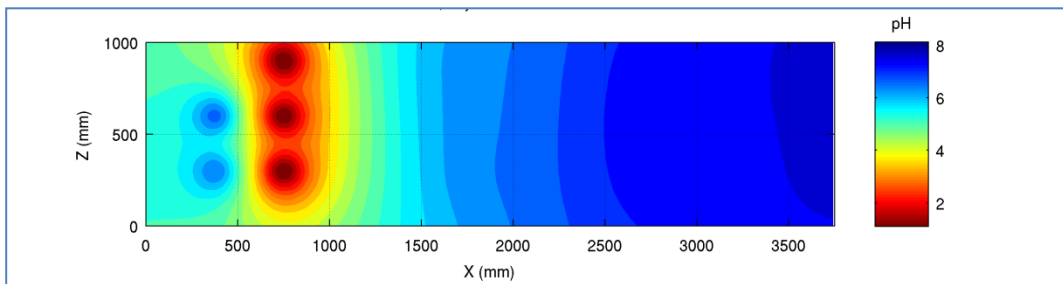


Σχήμα 10.9. Τιμές του pH στους τρεις τομείς της δεξαμενής μετά την έγχυση 450 λίτρων αιωρήματος νανοσιδήρου (α) για 0,5 m, (β) για 1,25 m και (γ) 2,0 m.

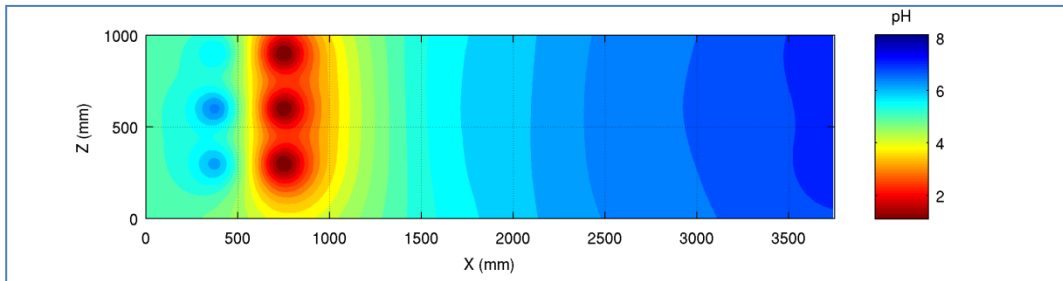
Στα σχήματα 10.10 και 10.11 φαίνεται η εξέλιξη του pH στον κεντρικό τομέα (B) της δεξαμενής μετά από το πέρας των εγχύσεων του αιωρήματος με σειρά 450, 900, 1350, 1800, 2250, και 2750 λίτρων. Όσο περισσότερο αιώρημα νανοσιδήρου εγχύεται, οι τιμές στα σημεία δειγματοληψίας μειώνονται σταδιακά από 7-8 (τιμή η οποία είναι τυπική για τα υπόγεια νερά). Το pH παίρνει τιμές 4-5 για έως 2m κατάντη του τοίχου αντίδρασης πράγμα που οφείλεται στην αλκαλικότητα του εδαφικού μίγματος. Οι χαμηλότερες τιμές φαίνονται να είναι εντός του τοίχου αντίδρασης, για $x = 0.5- 1$ m, και έτσι βέπουμε τιμές pH 2-3.



(α)

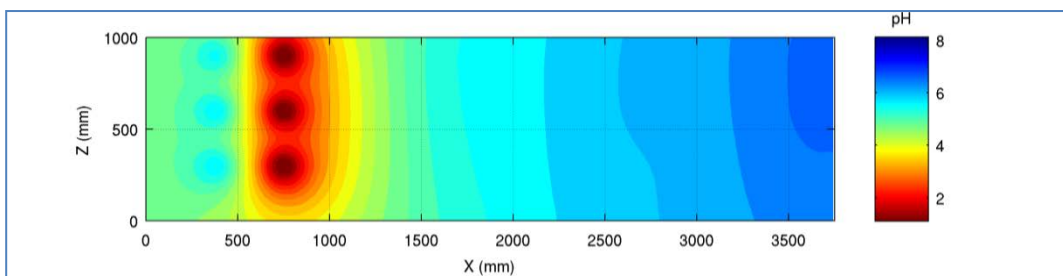


(β)

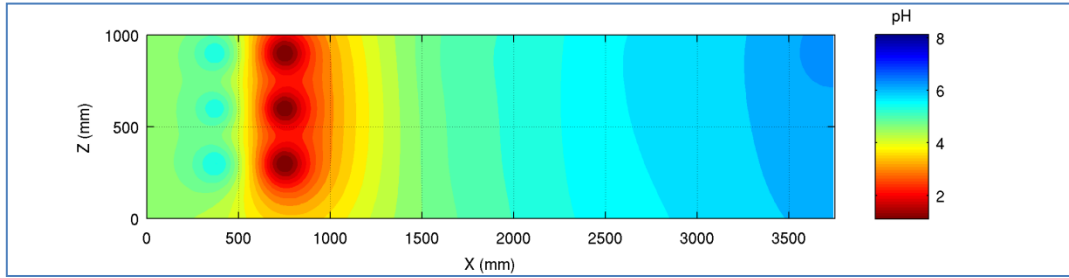


(γ)

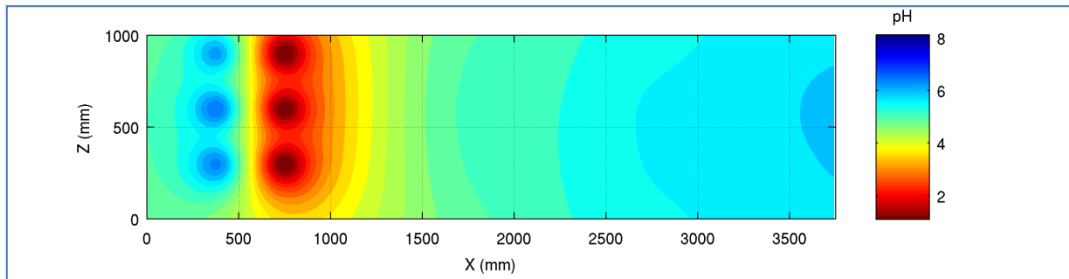
Σχήμα 10.10. Εξέλιξη του pH στον κεντρικό τομέα (B) της δεξαμενής μετά την έγχυση α) 450, β) 900, γ) 1350



(δ)



(ε)

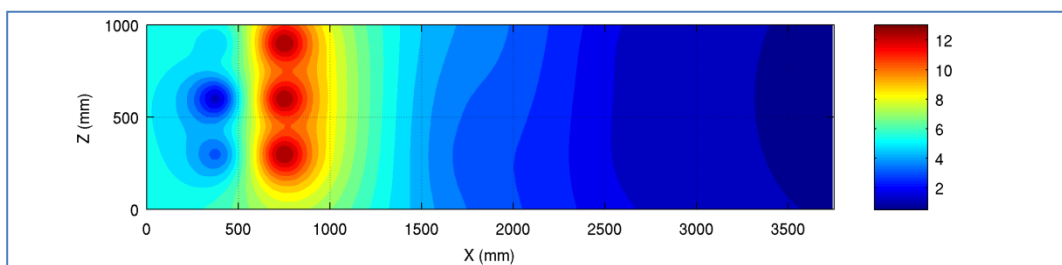


(στ)

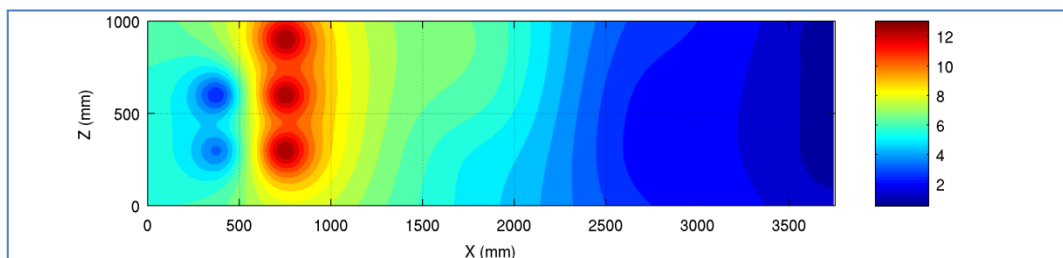
Σχήμα 10.11 Εξέλιξη του pH στον κεντρικό τομέα (B) της δεξαμενής μετά την έγχυση δ) 1800, ε) 2250 και στ) 2750 λίτρων αιωρήματος νανοσιδήρου.

Στο σχήμα 10.12 φαίνονται οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μετά από το πέρας των εγχύσεων του αιωρήματος με σειρά 450, 900, 1350, 1800, 2250. Παρατηρείται σταδιακή αύξηση της αγωγιμότητας τόσο πλησίον των γεωτρήσεων έγχυσης όσο και κατά μήκος της δεξαμενής. Έτσι στον κεντρικό τομέα της δεξαμενής παρατηρούμε ότι κατάντη των γεωτρήσεων ($x=1-1.5$ m) και ανάντη ($x=0-0.5$ m) η ηλεκτρική αγωγιμότητα παίρνει τιμές κοντά στο 7 mS/cm ενώ για $x=1.5-3.75$ m παίρνει τιμές 3-5 mS/cm

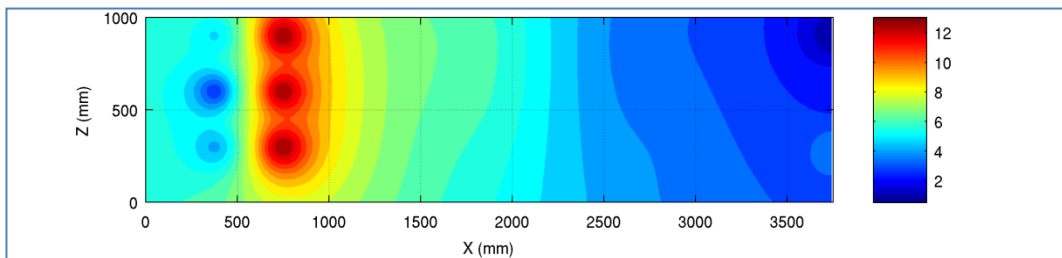
Οι τιμές αγωγιμότητας του αιωρήματος GT-nZVI είναι 13 mS/cm ενώ των υπόγειων υδάτων είναι 0,53-0,60 mS/cm.



(α)

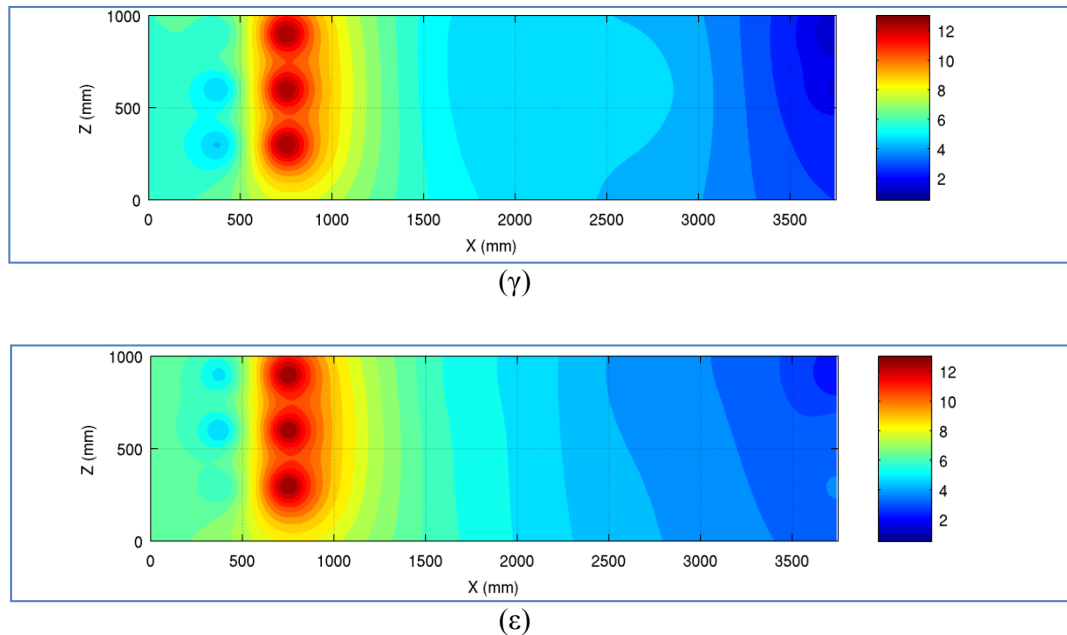


(β)



(γ)

Σχήμα 10.12. Εξέλιξη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο κεντρικό τμήμα (B) της δεξαμενής μετά την έγχυση α) 450, β) 900, γ) 1350 λίτρων αιωρήματος νανοσιδήρου



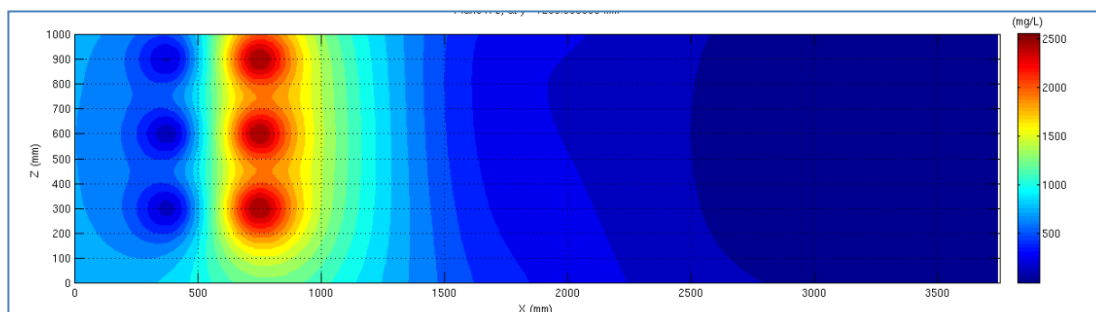
Σχήμα 10.12 (συνέχεια). Εξέλιξη της ηλεκτρικήςαγωγιμότητας στο κεντρικό τμήμα (B) της δεξαμενής μετά την έγχυση δ) 1800 και ε) 2250 λίτρων αιωρήματος νανοσιδήρου

10.3.2 Νανοςωματίδια σιδήρου nZVI – Υδατοδιαλυτός σίδηρος

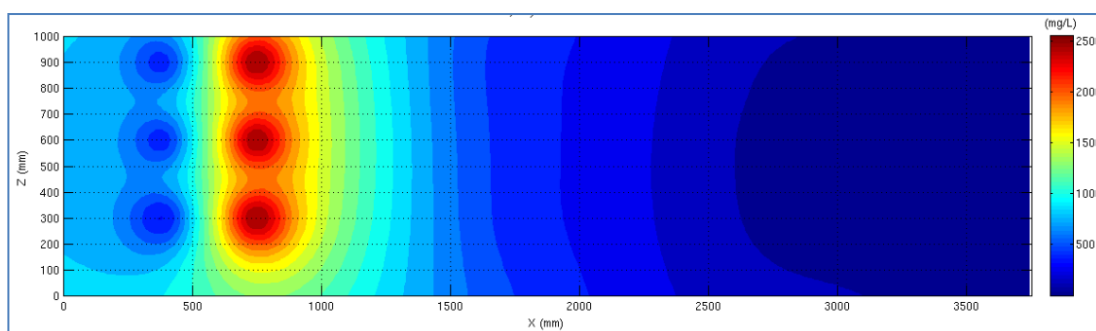
Ένα σημαντικό αποτέλεσμα από την πορεία της πιλοτικής δοκιμής είναι το γεγονός ότι από την συνολική ποσότητα nZVI που διοχετεύτηκε στο έδαφος (2.61 kg nZVI για 2750 λίτρα αιωρήματος) τα νανοςωματίδια nZVI παραμένουν προσκολλημένα στο εδαφικό υλικό και στις καταβυθίσεις του $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Αυτό επιβεβαιώνεται διότι σε κανένα σημείο δειγματοληψίας και σε καμία από τις 6 δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν, δεν ανιχνεύθηκαν νανοςωματίδια σιδήρου nZVI.

Όσον αφορά τον υδατοδιαλυτό σίδηρο φαίνεται να εντοπίζονται υψηλές συγκεντρώσεις πλησίον των γεωτρήσεων έγχυσης. Η καταβύθιση των υδροξειδίων του σιδήρου $\text{Fe}(\text{OH})_3$ στο πορώδες υλικό κατά μήκος της δεξαμενής, είναι και ο λόγος της μειωμένης ανίχνευσης του υδατοδιαλυτού σιδήρου. Τα υδροξείδια του σιδήρου καταβυθίζονται και εν συνεχεία διαχωρίζονται από την υδατική φάση λόγω της αντίδρασης εξουδετέρωσης με το ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3 του εδαφικού υλικού.

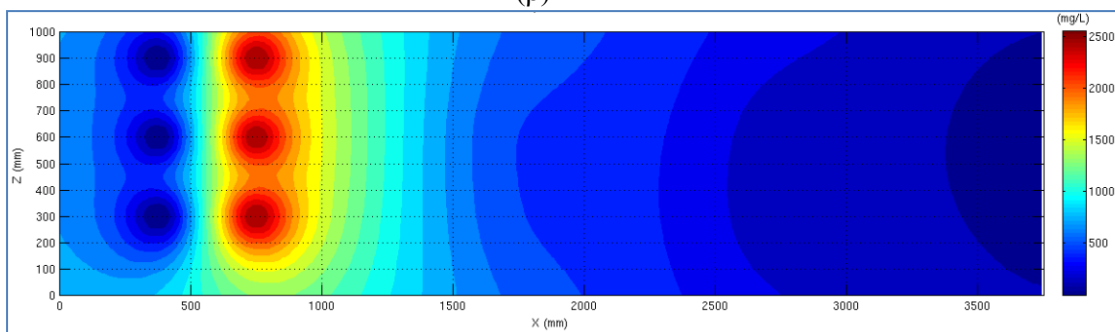
Έτσι, υδατοδιαλυτός σίδηρος ανιχνεύτηκε μόνο μετά την έγχυση των 1800 λίτρων GT-nZVI και η εξέλιξη της συγκέντρωσης του Fe(υδ) στο κεντρικό τμήμα (B) της δεξαμενής παρουσιάζεται στο Σχήμα 10.13 σε σειρά 1800, 2250 και 2750 λίτρων αιωρήματος νανοσιδήρου.



(α)



(β)



(γ)

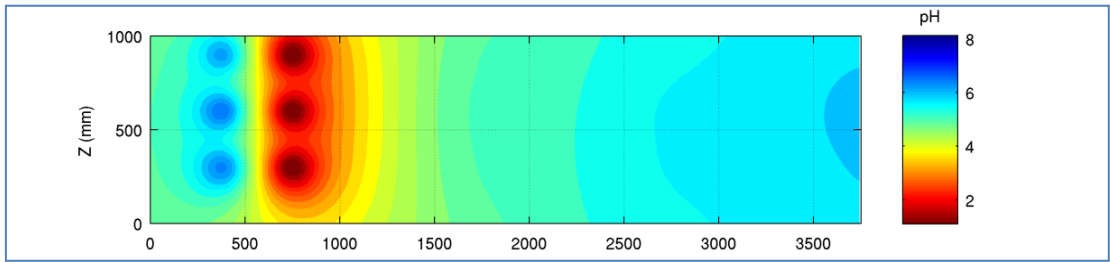
Σχήμα 10.13 Εξέλιξη της συγκέντρωσης του Fe(υδ) στο κεντρικό τμήμα (B) της δεξαμενής μετά την έγχυση α) 1800 β) 2250 και γ) 2750 λίτρων αιωρήματος νανοσιδήρου.

10.4 Απομάκρυνση υδατοδιαλυτών συστατικών αιωρήματος GT-nZVI από το έδαφος

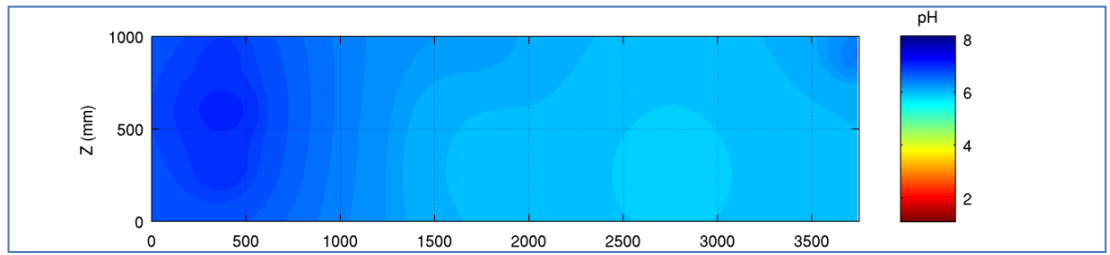
Μετά απο την ολοκλήρωση της έγχυσης του GT-nZVI, πραγματοποιήθηκε έκπλυση του υλικού με έγχυση ισόποσης ποσότητας νερού. Με βασικό στόχο να απομακρυνθούν τα υδατοδιαλυτά συστατικά απο το εδαφικό πορώδες, διοχετεύθηκαν 3000 λίτρα νερού επιπλέον και μετά το πέρας της έγχυσης έγινε νέα δειγματοληψία απο τα 48 σημεία της δεξαμενής. Η έκπλυση θεωρείται αναγκαία αφού το αιώρημα νανοσιδήρου εκτός από πολύ όξινο (pH 1.1), έχει πολύ υψηλή αγωγιμότητα λόγω του παραμένουτος υδατοδιαλυτού Fe και των χλωροϊόντων του αρχικού διαλύματος FeCl₃. Επιπλέον περνώντας μέσα απο το έδαφος ασβεστολιθικής σύστασης εμπλουτίζεται σε ιόντα Ca²⁺ που προκύπτουν απο την διαλυτοποίηση του CaCO₃.

Μετά την διέλευση από την δεξαμενή των 3000 λίτρων νερού έκπλυσης, σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας, η αγωγιμότητα έχει μειωθεί με τιμές μικρότερες από 1 mS/cm και η συγκέντρωση υδατοδιαλυτού σιδήρου κατά μήκος της δεξαμενής έχει ελαττωθεί σημαντικά. Επιπλέον οι τιμές του pH είναι μεγαλύτερες από 6.

Στα σχήματα 10.14 α,β,γ φαίνεται η επίδραση του αιωρήματος στο υπόγειο νερό, μετά απο το πέρας της έγχυσης (2750 λίτρα αιωρήματος) σε σύγκριση με τις αντίστοιχες εικόνες (α', β', γ') μετά το πέρας της έκπλυσης (3000 λίτρα νερού).

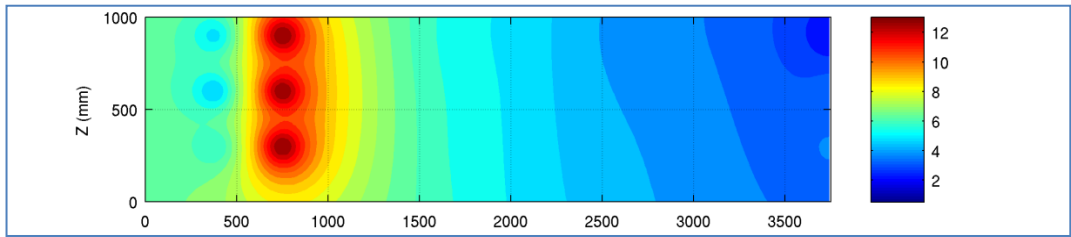


(α)

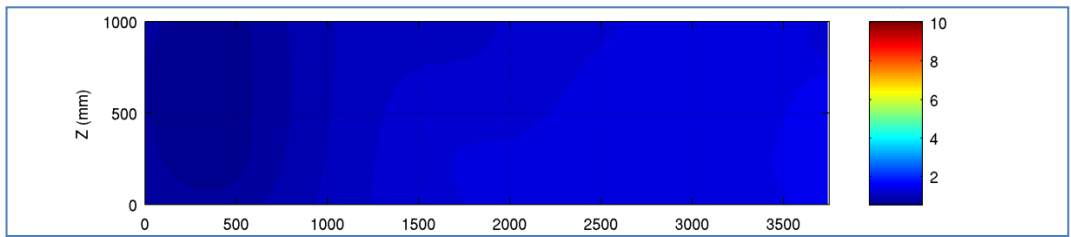


(α')

Σχήμα 10.14α. Συγκριτική παρουσίαση α) του pH μετά το πέρας της έγχυσης του νανοσιδήρου και μετά την έκλυση της δεξαμενής.

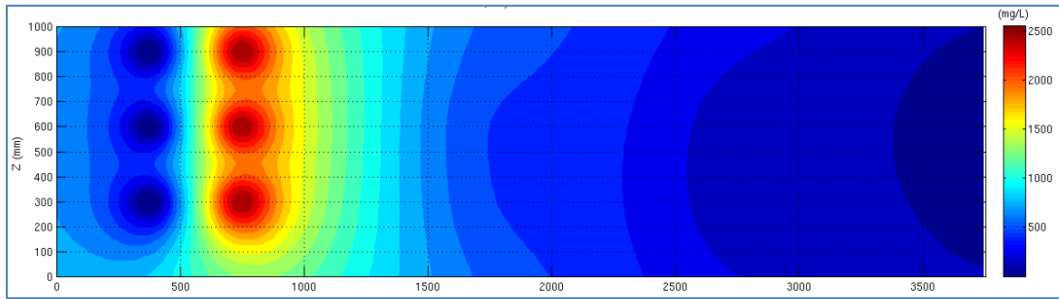


(β)

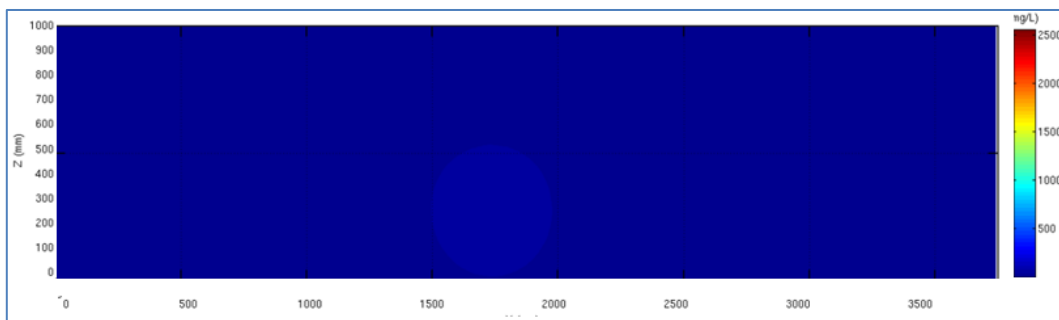


(β')

Σχήμα 10.14β. Συγκριτική παρουσίαση της αγωγιμότητας μετά το πέρας της έγχυσης του nZVI και μετά την έκλυση



(γ)



(γ')

Σχήμα 10.14γ. Συγκριτική παρουσίαση του Fe(υδ) σιδήρου μετά το πέρας της έγχυσης του nZVI και μετά την έκλυση

Γενικά μετά την διοχέτευση των 2750 L βλέπουμε :

x = m	pH	Αγωγιμότητα	Fe(υδ)
0-0.5 (ανάντη)	5	12 mS/cm	1.15 mg/L
0.5-1 (τοίχος)	2	12 mS/cm	2.5 mg/L
1-1.5 (κατάντη)	4	6-8 mS/cm	3.75 mg/L (x=1.25)
$x \geq 1.5$	5-6		

10.5 Παρουσία του οργανικού άνθρακα TOC

Λόγω της παρουσίας των πολυφαινολών το αιώρημα GT-nZVI περιέχει και οργανικό άνθρακα (TOC). Με δεδομένη την αναλογία ανάμιξης με διάλυμα Fe και την αρχική περιεκτικότητα TOC του τσαγιού που ήταν 3120 mg C/L, μπορούμε να εκτιμήσουμε πως στο τελικό αιώρημα θα έχουμε 1000 mg C/L περίπου. Ωστόσο λόγω παρεμβολών από την παρουσία του Fe, η ανάλυση του TOC δεν ήταν δυνατή.

Αναλύσεις έγιναν μετά το πέρας της έγχυσης και πριν από την έναρξη της διαδικασίας έκπλυσης και εφαρμόστηκαν μόνο σε λίγα σημεία δειγματοληψίας σε απόσταση 50 περίπου εκατοστών από τους σωλήνες έγχυσης. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν τιμές συγκέντρωσης TOC της τάξης των 10 mg/L, που χαρακτηρίζονται χαμηλές. Έτσι υποθέτουμε πως τα συστατικά οργανικού άνθρακα του αιωρήματος συγκρατούνται με προσρόφηση πάνω στις διάφορες στερεές φάσεις, όπως τα στερεά σωματίδια του εδάφους, τα υδροξείδια του σιδήρου ή και τα νανοσωματίδια. Είναι βέβαια πιθανόν και ένα μέρος των οργανικών να έχει διασπαστεί μέσω της δράσης ενδογενών μικροοργανισμών.

11. Συμπεράσματα

Η χρήση νανοσωματιδίων του σιδήρου για την αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων και εδαφών αποτελεί ένα ολοένα αυξανόμενο πεδίο μελέτης καθώς ο nZVI είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός και ευέλικτος, ως υλικό. Οι πιλοτικές δοκιμές και οι επί τόπου εφαρμογές με nZVI στις ΗΠΑ και στην Ευρώπη μελετούν σε μεγάλη κλίμακα τις ιδιότητες και την συμπεριφορά των νανοσωματιδίων σιδήρου στο περιβάλλον. Η πιθανή τοξικότητα των νανοσωματιδίων περιορίζουν την ευρεία αποδοχή της μεθόδου νομοθετικά και κοινωνικά στην Ευρώπη. Περαιτέρω έρευνα σε μεγάλη κλίμακα απαιτείται ως προς τη κινητικότητα, την δραστηριότητα και την τοξικότητα του nZVI ώστε να γίνει αποδεκτή αυτή η τεχνολογία αποκατάστασης εδαφών και υπόγειων υδάτων.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε σε δεξαμενή πιλοτικής κλίμακας η έγχυση αιωρήματος GT-nZVI σε έδαφος ασβεστολιθικής σύστασης, αντίστοιχο με αυτό της περιοχής Ασωπού. Η πιλοτική δεξαμενή κατασκευάστηκε με διαστάσεις 1,5 m (ύψος) x 2,5 m (πλάτος) x 3,75 m (μήκος) και πληρώθηκε με 24 τόνους εδαφικού υλικού. 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. Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Ένας 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.
- Η διοχέτευση αιωρήματος νανοσιδήρου στο έδαφος προκαλεί τη μείωση του pH και αύξηση της αγωγιμότητας στο νερό των πόρων λόγω της μεγάλης οξύτητας του αιωρήματος GT-nZVI (pH= 1,1) και της σχετικά υψηλής συγκέντρωσης χλωροϊόντων. Συγκεκριμένα 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.
- 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, τιμές που ικανοποιούν τις περιβαλλοντικές προδιαγραφές

για την ποιότητα των υπόγειων νερών. 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.

Βιβλιογραφία

Ambashta R.D., Repo E., Sillanpää M. (2011), Degradation of tributylphosphate using nanopowders of iron and iron-nickel under influence of static magnetic field, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 11771–11777.

AshaRani P.V., Low Kah Mun G., Hande M.P., Valiyaveetil S. (2008), Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in human cells, *ACS Nano* 3, 279–290.

Auffan M., Achouak W., Rose J., Roncato M.A., Chaneac C., Waite D.T., Masion A., Woicik J.C., Wiesner M.R., 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.

Barnes R.J., Riba O., Gardner M.N., Singer A.C., Jackman S.A., Thompson I.P. (2010), Inhibition of biological TCE and sulphate reduction in the presence of iron nanoparticles, *Chemosphere* 80, 554–562.

Barnes R.J., Van der Gast C.J., Riba O., Lehtovirta L.E., Prosser J.I., Dobson P.J., Thompson I.P. (2010), The impact of zero-valent iron nanoparticles on a river water community, *J. Hazard. Mater.* 184, 73–80.

Bergeand N., Ramsberg C.A. (2009), Oil-in-water emulsions for encapsulated delivery of reactive iron particles, *Environ. Sci. Technol.* 43, 5060–5066.

Borden R.C. (2007), Effective distribution of emulsified edible oil for enhanced anaerobic bioremediation, *J. Contam. Hydrol.* 94, 1–12.

Bystrzejewski M. (2011), Synthesis of carbon-encapsulated iron nanoparticles via solid state reduction of iron oxide nanoparticles, *J. Solid State Chem.* 184, 1492–1498.

Cao J., Elliott D., Zhang W. (2005) Perchlorate reduction by nanoscale iron particles. *J Nanopart Res* 7:499–506

Çelebi O., Üzümlü Ç., Shahwan T., Erten H.N. (2007), A radio tracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba^{2+} ions on nanoparticles of zero-valent iron, *J. Hazard. Mater.* 148, 761–767.

Černík M. (2010) Chemically supported in situ remedial technologies. VSCHT Praha, Praha, ISBN 978-80-7080-767-5 (in Czech) Dries J, Bastiaens L, Springael D, Agathos S, Diels L (2005) Combined removal of chlorinated ethenes and heavy metals by zerovalent iron in batch and continuous flow column systems. *Environ Sci Technol* 39:8460–8465

Chen K., Shaolin L., Zhang W. (2011), Renewable hydrogen generation by bimetallic zero valent iron nanoparticles, *Chem. Eng.* 170, 562–567.

Chen S., Hsu H., Li C. (2004), A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal, *J. Nanopart. Res.* 6, 639–647.

Choe S., Chang Y.Y., Hwang K.Y., Khim J. (2000), Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron, *Chemosphere* 41, 1307–1311.

Choe S., Lee S.H., Chang Y.Y., Hwang K.Y., Khim J. (2001), Rapid reductive destruction of hazardous organic compounds by nanoscale Fe^0 , *Chemosphere* 42, 367–372.

Comba S., Sethi R. (2009), Stabilization of highly concentrated suspensions of iron nanoparticles using shear-thinning gels of xanthan gum, *Water Res.* 43, 3717–3726.

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>

Contaminated Land: Applications in Real Environments (CL:AIRE). <http://www.claire.co.uk/index.php?option=comcontent&view=article&id=376:claire-to-lead-uk-study-into-the-use-of-iron-nanoparticles-in-soil-a-groundwater-remediation&catid=1:news&Itemid=93> (accessed 21.09.11).

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.

Crane R.A., Dickinson M., Popescu I.C., Scott T.B. (2011), Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water, *Water Res.* 45,2931–2942.

Cundy A.B., Hopkinson L., Whitby R.L.D. (2008), Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: a review, *Sci. Total Environ.* 400 42–51.

Darab J.G., Amonette A.B., Burke D.S.D., Orr R.D. (2007), Removal of pertechnetate from simulated nuclear waste streams using supported zerovalent iron, *Chem. Mater.* 19, 5703–5713.

De Boer C., Klaas N., Braun J. (2009), Anwendung nanoskaliger Eisenkolloide zur In-Situ-Sanierung anthropogener CKW-Kontaminationen im Untergrund. Wissenschaftlicher Bericht Nr. VEG 36, 2009/05. University of Stuttgart.

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.

Diao M., Yao M. (2009), Use of zero-valent iron nanoparticles in inactivating microbes, *Water Res.* 43 5243–5251.

Dickinson M., Scott T.B. (2010), The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent, *J. Hazard. Mater.* 178, 171–179.

Dickinson M., Scott T.B. (2010), The effect of vacuum annealing on the remediation abilities of iron and iron-nickel nanoparticles, *J. Nanopart. Res.* 12, 2081–2092.

Dickinson M., Scott T.B., Crane R.A., Zero-valent iron nanoparticles for the remediation of plutonium-contaminated solutions; a preliminary study, submitted for publication.

Elliott D.W., Zhang W. (2010), Field assessment of nanoscale biometallic particles for groundwater treatment, *Environ. Sci. Technol.* 35, 4922–4926.

Gilbert B., Lu G., Kim C.S. (2007) Stable cluster formation in aqueous suspensions of iron oxyhydroxide nanoparticles. *J Colloid Interface Sci* 313:152–159

Glavee G.N., Klabunde K.J., Sorenson C.M., Hadjipanayis G.C. (1995), Chemistry of borohydride reduction of iron(II) and iron(III) ions in aqueous and nonaqueous media. Formation of nanoscale Fe, FeB, and Fe₂B powders, *Inorg. Chem.* 34, 28–32.

Gottschalk F., Sonderer T., Scholz R., Nowack B. (2009) Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions. *Environ Sci Technol* 43:9216–9222

Grieger K., Fjordbøge A., Hartmann N., Eriksson E., Bjerg P., Baun A. (2010), Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: risk mitigation or trade-off. *J. Contam. Hydrol.* 118, 165–183.

Grittini C., Malcomson M., Fernando Q., Korte N. (1995), Hydrodechlorination of chlorinated ethanes by nanoscale Pd/Fe bimetallic particles, *Environ. Sci. Technol.* 29, 2898–2900.

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.

Henn K.W., Waddill D.W. (2006), Utilization of nanoscale zero-valent iron for source remediation – a case study, *Remediation* 16, 57–77.

Hoag G.E., Collins J.B., Holcomb J.L., Hoag J.R., Nadagouda M.N., Varma R.S. (2009) , Degradation of blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols, *J. Mater. Chem.* 19, 8671–8677.

Hoch L.B., Mack E.J., Hydutsky B.W., Hershman J.M., Skluzacek J.M., Mallouk T.E. (2008), Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of hexavalent chromium, *Environ. Sci. Technol.* 42, 2600–2605.

Houben G., Kringel R. (2007) Remediation of contaminated ground-water with nanoparticles. DECHEMA—In situ Sanierung, Frankfurt am Main

Hynes, Michael J., and Máirtín Ó Coinceannainn. (2001) 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, 131-142.

Jegadeesan G., Mondal K., Lalvani S. (2005) Arsenate remediation using nanosized modified zerovalent iron particles. *Environ Prog* 24:289–296

Jortner J., Rao C.N.R. (2002), Nanostructured advanced materials. Perspectives and directions, *Pure Appl. Chem.* 74, 1491–1506.

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, *J. Nanopart. Res.* 9, 725–735.

Karn B, Kuiken T, Otto M (2009) Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks. *Environ Health Perspect* 117:1823–1831

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.

Kirschling T., Gregory K., Minkley N., Lowry G., Tilton R. (2010), Impact of nanoscale zero valent iron on geochemistry and microbial populations, *Environ. Sci. Technol.* 44, 3474–3480.

Klimkova S., Cernik M., Lacinova L., Filip J., Jancik D., Zboril R. (2011), Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching, *Chemosphere* 82, 1178–1184.

Koschitzky H.P., Trötschler O., Heitmann T., Klaas N. (2009) Tracer experiment to determine the groundwater flow between the injection site and the CMT-measuring point at the former industrial laundry Ferster in Bornheim-Roisdorf: technical report nr. VEG39, 2009/11. Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart (in German)

Kuiken T. (2010) Cleaning up contaminated waste sites: is nanotechnology the answer? *Nano Today* 5:6–8. Available at http://www.nanotechproject.org/inventories/remediation_map.

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.

Lee J.H., Huh Y.M., Jun Y.W., Seo J.W., Jang J.T., Song H.T., Kim S., Cho E.J., Yoon H.G., Suh J.S., Cheon J. (2007), Artificially engineered magnetic nanoparticles for ultra-sensitive molecular imaging, *Nat. Med.* 13, 95–99.

Li G., Joshi V., White R.L., Wang S.X., Kemp J.T., Webb C., Davis R.W., Sun S. (2003), Detection of single micron-sized magnetic bead and magnetic nanoparticles using spin valve sensors for biological applications, *J. Appl. Phys.* 93, 7557–7559.

Li X.Q., Elliott D.W., W-Q Z. (2006) Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Crit Rev Solid State Mater Sci* 31:111–122

Li X.Q., Zhang W.X. (2007), Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles: a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS), *J. Phys. Chem.* 111, 6939–6946.

Lin Y., Weng C., Chen F. (2008), Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron, *Sep. Purif. Technol.* 64, 26–30.

Liou Y., Lo S., Kuan W., Lin C., Weng S. (2006) Effect of precursor concentration on the characteristics of nanoscale zerovalent iron and its reactivity of nitrate. *Water Res* 40:2485–2492

Logan B.E, Camesano T.A., DeSantis A.A., Unice K.M., Baygents J.C. (1999), Comment on “A method for calculating bacterial deposition coefficients using the fraction of bacteria recovered from laboratory columns” by Bolster et al., *Environ. Sci. Technol.* 33, 1316–1317.

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

Manning B., Kiser J., Kwon H. (2007) Spectroscopic investigation of Cr (III) and Cr(VI) treated nanoscale zerovalent iron. *Environ Sci Technol* 4:586–592

Masciangioli T., Zhang W.X. (2003), Environmental technologies at the nanoscale, *Environ. Sci. Technol.* 37, 102–108.

Miehr R., Tratnyek P.G., Bandstra J.Z., Scherer M.M., Alowitz M., Bylaska E.J. (2004), Diversity of contaminant reduction reactions by zerovalent iron: Role of the reductate, *Environ. Sci. Technol.* 38, 139–147.

Mondal K., Jegadeesan G., Lalvani S. (2004) Removal of selenate by Fe and NiFe nanosized particles. *Ind Eng Chem Res* 43:4922–4934

Moura F., Oliveira G., Araujo M., Ardisson J., Macedo W., Lago R. (2005), Formation of highly reactive species at the interface Fe degrees-iron oxides particles by mechanical alloying and thermal treatment: potential application in environmental remediation processes, *Chem. Lett.* 34, 1172–1173

Müller N.C., Löbel E., Rissing P. (2006) Remediation with nano-iron— state of the technology. *Altlasten Spektrum* 2:75–83 (in German)

Müller N.C., Nowack B. (2008) Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environ Sci Technol* 42:4447–4453

Müller N.C., Nowack B. (2010), Nano zero valent iron – THE solution for water and soil remediation? Report of the ObservatoryNANO. Available from: www.observatorynano.eu

Naja G., Halasz A., Thiboutot S., Ampleman G., Hawari J. (2008), Degradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) using zerovalent iron nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.* 42, 4364–4370.

Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties (2004) <http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm>.

Navarro E., Baun A., Behra R., Hartmann N., Filser J., Miao A., Quigg A., Neal A. (2008), What can be inferred from bacterium-nanoparticle interactions about the potential consequences of environmental exposure to nanoparticles? *Ecotoxicology* 17, 362–371.

Nel A., Xia T., Madler L., Li N. (2006), Toxic potential of materials at the nanolevel, *Science* 311, 622–627.

Noubactep C.A. (2008), A critical review on the process of contaminant removal in $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$ systems, *Environ. Technol.* 29, 909–920.

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

Noubactep C., Care S., Crane R.A., (2012) Nanoscale metallic iron for environmental remediation: prospects and limitations, *Water Air Soil Pollut* (2012) 223:1363–1382.

- Nowack B. (2008) Pollution prevention and treatment using nanotechnology. In: Krug H (ed) Nanotechnology, vol 2, Environmental aspects. Wiley-VCS, Weinheim, pp 1–15
- Nurmi J.T., Tratnyek P.G., Sarathy V., Baer D.R., Amonette J.E., Pecher K., Wang C., Linehan J.C., Matson D.W., Penn R.L., Driessen M.D. (2005), Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics, *Environ. Sci. Technol.* 39, 1221–1230.
- Olegario J.T., Yee N., Miller M., Sczepaniak J., Manning B. (2010), Reduction of Se(VI) to Se(-II) by zerovalent iron nanoparticle suspensions, *J. Nanopart. Res.* 12, 2057–2068.
- Panáček A., Kvítek L., Pucek R., Kolář M., Večeřová R., Pizúrová N., Sharma V.K., Nevěčná T.j., Zbořil R. (2006) Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity, *J. Phys. Chem. B* 110, 16248–16253.
- Papassiopi, N., Gaitanarou, Z. and Xenidis, A., 2012. Stabilization of chromium in the form of mixed Fe(III)-Cr(III) hydroxides. *Fresenius Environmental Bulletin* 21(8), 2399-2405.
- 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” *Journal of Hazardous Materials*, 264, 490-497, 2014.
- Parbs A., Birke V. (2005) State-of-the-art report and inventory on already demonstrated innovative remediation technologies, Euro- Demo Report, deliverable reference no. D6.2 part 1. Available at <http://www.eurodemo.info/project-information-2/>. Accessed 11 July 2011
- PARS Environmental (2009) An innovative remediation technology for soils and groundwater. Available at <http://www.parsenviro.com/nanofeaw-1.html>.
- Phenrat T., Kim H.J., Fagerlund F., Illangasekare T., Tilton R., Lowry G.V. (2009), Particlesize distribution, concentration, and magnetic attraction affect transport of polymer-modified Fe(0) nanoparticles in sand columns, *Environ. Sci. Technol.* 43, 5079–5085.
- 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., Sirk K., Kim H.J., Tilton R.D., Lowry G.V. (2007), Stabilization of aqueous zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation, *J. Nanopart. Res.* 10, 795–814.
- 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., Darab J, Mallouk. T (2000) Remediation of Cr(VI) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environ Sci Technol* 34:2564–2569
- Ponder S.M., Darab J.G., Bucher J., Caulder D., Craig I., Davis L., Edelstein N., Lukens W., Nitsche H., Rao L.F., Shuh D.K., Mallouk T.E. (2001), Surface chemistry and electrochemistry of supported zerovalent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants, *Chem. Mater.* 13, 479–486.
- Prokop G., Schamann M., Edelgaard I. (2000) Management of contaminated sites in Western Europe, Topic Report No. 13/199, European Environment Agency
- Quinn J., Geiger C., Clausen C., Major D. (2005) Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron. *Environ Sci Technol* 39:1309–1318
- Reardon E. (2005), Zerovalent irons: styles of corrosion and inorganic control on hydrogen pressure buildup, *Environ.Sci.Technol.*39, 7311–7317.
- Reardon E., Fagen R., Vogan J., Prezepiora A. (2008), Anaerobic corrosion reaction kinetics of nanosized iron, *Environ.*

Sci. Technol. 42, 2420–2425.

Rickerby D., Morrison M. (2007) Report from the Workshop on Nanotechnologies for Environmental Remediation, JRC Ispra. Available at <http://www.nanowerk.com/nanotechnology/reports/reportpdf/report101.pdf>.

Safarik I., Safarikova M. (2004), Magnetic techniques for the isolation and purification of proteins and peptides, *Biomagn. Res. Technol.* 2, doi:10.1186/1477-044X-2-7.

Saleh N., Sarbu T., Sirk K., Lowry G.V., Matyjaszewski K., Tilton D. (2005), Oil-in water emulsions stabilized by highly charged polyelectrolyte-grafted silica nanoparticles, *Langmuir* 21 (22), 9873–9878.

Saleh N.B., Phenrat T., Sirk K.M., Dufour B., Ok J., Sarbu T., Maty-jaszewski K., Tilton R.D., Lowry G.V. (2005), Adsorbed triblock copolymers deliver reactive iron nanoparticles to the oil/water interface, *Nano Lett.* 5, 2489–2494.

Sarathy V., Tratnyek P., Nurmi J., Baer D., Amonette J., Chun C., Penn R., Reardon E. (2008), Aging of iron nanoparticles in aqueous solution: effects on structure and reactivity, *J. Phys. Chem. C* 112, 2286–2293.

Satapanajaru T., Anurakpongsatorn P., Pengthamkeerati P., Boparai H. (2008), Remediation of atrazine-contaminated soil and water by nano zerovalent iron, *Water Air Soil Pollut.* 192, 349–359.

Schrick B., Blough J.L., Jones A.D., Mallouk T.E. (2002), Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel–iron nanoparticles, *Chem. Mater.* 14, 5140–5147.

Schrick B., Hydutsky B.W., Blough J.L., Mallouk T.E. (2004), Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater, *Chem. Mater.* 16, 2187–2193.

Scott T.B. (2011), Inorganic nanoparticles for remediation, in: *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives*, CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 393–441.

Scott T.B., Dickinson M., Crane R.A., Riba O., Hughes G.M., Allen G.C. (2010), The effects of vacuum annealing on the structure and surface chemistry of iron nanoparticles, *J. Nanopart. Res.* 12, 1765–1775.

Scott T.B., Popescu I.C., Crane R.A., Noubactep C. (2011), Nano-scale metallic iron for the treatment of solutions containing multiple inorganic contaminants, *J. Hazard. Mater.* 186, 280–287.

Shi Z., Nurmi J.T., Tratnyek P.G. (2011), Effects of nano zero-valent iron on oxidation–reduction potential, *Environ. Sci. Technol.* 45, 1586–1592.

Sirk K.M., Saleh N.B., Phenrat T., Kim H.J., Dufour B., Jeongbin O., Golas P.L., Matyjaszewski K., Lowry G.V., Tilton R.D. (2009), Effect of adsorbed polyelectrolytes on nanoscale zero valent iron particle attachment to soil surface models, *Environ. Sci. Technol.* 43, 3803–3808.

Sohn K., Kang S., Ahn S., Woo M., Yang S. (2006) Fe(0) nanoparticles for nitrate reduction: stability, reactivity, and transformation. *Environ Sci Technol* 40:5514–5519

Song H., Carraway E. (2005) Reduction of chlorinated ethanes by nanosized zero-valent iron: kinetics, pathways, and effects of reaction conditions. *Environ Sci Technol* 39:6237–6245

Sparis, D., Mystrioti, C., Xenidis, A., and Papassiopi, N. (2013), Reduction of nitrate by copper-coated ZVI nanoparticles., *Desalination and Water Treatment*, 51(13-15), 2926-2933.

Stohs S., Bagchi D. (1995), Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions, *Free Radical Biol. Med.* 18, 321–336.

Sun Y.P., Li X.Q., Cao J., Zhang W., Wang H.P. (2006), Characterization of zero-valent iron nanoparticles, *Adv. Colloid Interface Sci.* 120, 47–56.

Sun Y.P., Li X.Q., Zhang W.X., Wang H.P. (2007), A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron

nanoparticles, *Physicochem. Eng. A* 308, 60–66.

Tang N.J., Chen W., Zhong W., Jiang H.Y., Huang S.L., Du Y.W. (2006), Highly stable carbon-coated Fe/SiO₂ composites: synthesis, structure and magnetic properties, *Carbon* 44, 423–427.

Tee Y.H., Bachas L., Bhattacharyya D. (2009), Degradation of trichloroethylene by iron-based bimetallic nanoparticles, *J. Phys. Chem.* 113, 9454–9464.

Terris B., Thomson T. (2005), Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38, R199.

The Woodrow Wilson Nanoparticle Consumer Products Inventory (2011)

Theron J., Walker J.A., Cloete T.E. (2008) Nanotechnology and water treatment: applications and emerging opportunities. *Crit Rev Microbiol* 34:43–69

Tiraferri A., Chen K.L., Sethi R., Elimelech M. (2009), Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum, *J. Colloid Interface Sci.* 324, 71–79.

Tong Z., Bischoff M., Nies L., Applegate B., Turco R. (2007), Impact of fullerene (C₆₀) on a soil microbial community, *Environ. Sci. Technol.* 41, 2985–2991.

Tratnyek P.G., Johnson R.L. (2006), Nanotechnologies for environmental cleanup, *Nanotoday* 1:44–48.

U.S. EPA (2001) Cost analysis for selected groundwater cleanup projects: pump and treat systems and permeable reactive barriers, Report 542-R-00-013. U.S. EPA, Washington DC

U.S. EPA (2005) U.S. EPA Workshop on Nanotechnology for Site Remediation, Washington, DC. Available at http://epa.gov/ncer/publications/workshop/pdf/10_20_05_nanosummary.pdf.

U.S. Navy Website on nZVI. (2010) https://portal.navfac.navy.mil/portal/page/portal/navfac/navfac_ww_pp/navfac_nfesc_pp/environmental/erb/nzvi.

Uegami M., Kawano J., Okita T., Fujii Y., Okinaka K., Kayuka K., Yatagi S. (2006), Iron particles for purifying contaminated soil or groundwater, US Patent No. 7,022,256, April 4, 2006.

Üzümlü Ç., Shahwan T., Eroglu A.E., Lieberwirth I., Scott T.B., Hallam K.R. (2008), Application of zero-valent iron nanoparticles for the removal of aqueous Co²⁺ ions under various experimental conditions, *Chem. Eng. J.* 144, 213–220.

Walker T., Cloete J. (2008), Nanotechnology and water treatment: applications and emerging opportunities, *Crit. Rev. Microbiol.* 34, 43–69.

Wang C.B., Zhang W.X. (1997), Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs, *Environ. Sci. Technol.* 31, 2154–2156.

Wang T., Hu J.S., Yang W., Zhang H.M. (2008), Electrodeposition of monodispersed metal nanoparticles in a nafion film: towards highly active nanocatalysts, *Electrochem. Commun.* 10, 814–817.

Wang W., Jin Z.H., Li T.L., Zhang H., Gao S. (2006), Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol–water solution for nitrate removal, *Chemosphere* 65, 1396–1404.

Wang X., Lee B.I., Mann L. (2002), Dispersion of barium titanate with polyaspartic acid in aqueous media, *Colloids Surf., A* 202, 71–80.

Wang Y., Wei W., Maspoch D., Wu J., Dravid V.P., Mirkin C.A. (2008), Superparamagnetic sub-5 nm Fe@C nanoparticles: isolation, structure, magnetic properties, and directed assembly, *Nano Lett.* 8, 3761–3765.

Wilson J.L., Poddar P., Frey N.A., Srikanith H., Mohamed K., Harmon J.P., Kotha S., Wachsmuth J. (2004), Synthesis and magnetic properties of polymer nanocomposites with embedded iron nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 95, 1439–1444.

Xia T., Kovoichich M., Brant J., Hotze M., Sempf J., Oberley T., Sioutas C., Yeh J., Wiesner M., Nel A. (2006), Comparison of the abilities of ambient and manufactured nanoparticles to induce cellular toxicity according to an oxidative stress paradigm, *Nano Lett.* 6, 1794–1807.

Xiong Z., Zhao D., Pan G. (2007), Rapid and complete destruction of perchlorate in water and ion-exchange brine using stabilized zero-valent iron nanoparticles, *Water Res.* 41, 3497–3505.

Xiu Z.M., Jin Z.H., Li T.L., Mahendra S., Lowry G.V., Alvarez P.J.J. (2010), Effects of nano-scale zero-valent iron particles on a mixed culture dechlorinating trichloroethylene, *Bio. Technol.* 101, 1141–1146.

Xu Y., Zhang W.X. (2000), Subcolloidal Fe/Ag particles for reductive dehalogenation of chlorinated benzenes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 2238–2244.

Zhang D., Wei S., Kailia C., Su X., Wu J., Karki A.B., Young D.P., Guo Z. (2010), Carbon-stabilized iron nanoparticles for environmental remediation, *Nanoscale* 2, 917–919.

Zhang W.X. (2003), Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview, *J. Nanopart. Res.* 5, 323–332.

Zhang W.X., Wang C.B., Lien H.L. (1998), Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles, *Catal. Today* 40, 387–395.

Διευθύνσεις στο διαδίκτυο :

<http://www.environment-agency.gov.uk/static/documents/Research/SCHO0409BPWB-e-e.pdf> (accessed 21.09.11).

<http://www.nanoiron.cz/en/nzvi-tester> (accessed 21.09.11).

<http://www.nanotechproject.org/inventories/consumer/> (accessed 21.09.11).

<http://www.rtdf.org/public/permbarr/minutes/102704/pdf/milum.pdf> (accessed 21.09.11).

<http://www.ufz.de/index.php?de=7038> (accessed 21.09.11).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

I. Το λογισμικό MATLAB

Το MATLAB είναι ένα σύγχρονο ολοκληρωμένο μαθηματικό λογισμικό πακέτο που χρησιμοποιείται για επιστημονικούς υπολογισμούς, σε πανεπιστημιακά μαθήματα, ερευνητικές και άλλες εφαρμογές (scientific computing). Δημιουργήθηκε από τον C. Moler, αρχικά σαν εργαλείο διαχείρισης των βιβλιοθηκών Fortran: LINPACK (γρ. άλγεβρα) και EISPACK (ιδιοτιμές και ιδιοδιανύσματα). Εξελίχθηκε σε ένα σύνθετο πακέτο (γραμμένο σε C, C++) που αναπτύσσεται συνεχώς. Το όνομά του προέρχεται από τα αρχικά γράμματα των λέξεων MATrix LABoratory (εργαστήριο πινάκων).

Είναι ένα διαδραστικό πρόγραμμα για αριθμητικούς υπολογισμούς και οπτικοποίηση δεδομένων (data visualization) με δυνατότητες προγραμματισμού που το καθιστούν ένα ισχυρό και χρήσιμο εργαλείο στις μαθηματικές και φυσικές επιστήμες.

Όπως υποδηλώνεται και από το όνομά του, είναι ειδικά σχεδιασμένο για υπολογισμούς με πίνακες, όπως την επίλυση γραμμικών συστημάτων, την εύρεση ιδιοτιμών και ιδιοδιανυσμάτων καθώς και την αντιστροφή τετραγωνικών πινάκων (κλπ). Επιπλέον, το πακέτο έχει την δυνατότητα κατασκευής γραφικών παραστάσεων και πολλών άλλων δυνατοτήτων. Με δεδομένο ότι η γλώσσα προγραμματισμού του MATLAB δίνει την ευχέρεια στον χρήστη να το επεκτείνει με δικά του προγράμματα. Έχουμε την δυνατότητα της εφαρμογής προγραμμάτων, γραμμένων στη δική του γλώσσα προγραμματισμού, που βοηθούν στην επίλυση διαφόρων προβλημάτων, όπως την εύρεση των ριζών μιας μη γραμμικής εξίσωσης, την επίλυση μη γραμμικών συστημάτων και την επίλυση προβλημάτων αρχικών τιμών με συνήθεις διαφορικές εξισώσεις.

Γενικά το MATLAB εκτελεί αριθμητικούς υπολογισμούς δίχως προγραμματισμό σε συμβατικές γλώσσες (Fortran, C). Αναπτύσσει και ελέγχει γρήγορα αλγόριθμους αφού έχει πλήθος έτοιμων συναρτήσεων και απλουστευμένη αλγοριθμική γλώσσα. Αναλύει δεδομένα και εκτελεί την γραφική παρουσίαση τους και είναι κατάλληλο για εφαρμογές από διάφορες θεματικές περιοχές μέσω κατάλληλων *toolboxes* (στατιστική ανάλυση, θεωρία ελέγχου,

επεξεργασία σήματος, βελτιστοποίηση, νευρωνικά δίκτυα, «συμβολικά» μαθηματικά, και πολλά άλλα.)

Το MATLAB είναι σχεδιασμένο για την αριθμητική επίλυση προβλημάτων σε *αριθμητική* πεπερασμένης ακρίβειας (finite-precision arithmetic), δηλαδή δεν βρίσκει την ακριβή αλλά μια προσεγγιστική λύση ενός προβλήματος. Αυτή είναι και η βασική του διαφορά από τα συστήματα συμβολικών υπολογισμών όπως η Maple και το Mathematica.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι ο καλύτερος τρόπος εκμάθησης του MATLAB είναι η συστηματική ενασχόληση με αυτό και η διερεύνησή του από τον ίδιο τον χρήστη. Το πακέτο είναι εφοδιασμένο με ένα εκτενές σύστημα βοήθειας όπου κάθε εντολή επεξηγείται αναλυτικά και με αντιπροσωπευτικά παραδείγματα. Έτσι η πιο σημαντική εντολή της MATLAB είναι η `help` (βοήθεια). Τέλος, στην επίσημη ιστοσελίδα <http://www.mathworks.com> μπορεί κάποιος να βρεί μια πληθώρα πληροφοριών τόσο για αρχάριους όσο και για προχωρημένους

II. Φωτογραφικό Υλικό









