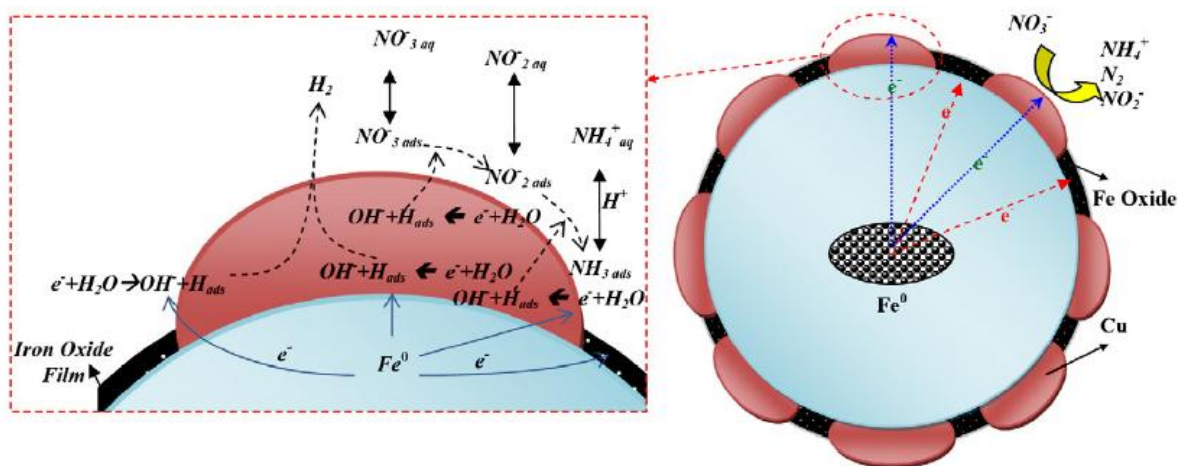




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
Σπάρης Δημήτριος

«Παραγωγή νανο Fe/Cu για την απορρύπανση υδάτων  
ρυπασμένων με νιτρικά».



Επιβλέπων

Άνθιμος Ξενίδης, Επ. Καθ.

ΑΘΗΝΑ 2011

## Πίνακας Περιεχομένων

1. ΝΙΤΡΙΚΑ.....	7
1.1. Φυσικές και χημικές ιδιότητες .....	9
1.2. Χρήσεις .....	10
1.3. Επίδραση των νιτρικών στο περιβάλλον.....	11
1.3.1. Το περιβαλλοντικό πρόβλημα των νιτρικών .....	11
1.4. Μέθοδοι απομάκρυνσης νιτρικών.....	14
1.4.1. Βιολογική μέθοδος.....	14
1.4.2. Χρήση αλγών και άλλων φυτικών οργανισμών.....	15
1.4.3. Απόσταξη .....	16
1.4.4. Οι φυσικοχημικές μέθοδοι .....	16
1.4.5. Οι χημικές μέθοδοι .....	16
1.4.6. Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι .....	17
1.5. Η επίδραση των νιτρικών στην υγεία.....	18
1.5.1. Γενικά.....	18
1.5.2. Επίδραση των νιτρικών στην υγεία των βρεφών .....	19
1.5.3. Επίδραση των νιτρικών στην υγεία των ενηλίκων .....	19
1.5.4. Πηγές πρόσληψης των νιτρικών για τον άνθρωπο .....	22
2. ΧΡΗΣΗ ΝΑΝΟΣΙΔΗΡΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.....	24
2.1. Γενικά για τη Νανοτεχνολογία.....	24
2.2. Αποκατάσταση Ρυπασμένων υδάτων με νιτρικά ιόντα με τη χρήση Νανοσιδήρου.....	26
2.3. Παρασκευή νανοσιδήρου σε εργαστηριακή κλίμακα .....	28
2.4. Σταθεροποίηση νανοσιδήρου .....	31
2.5. Χρήση διμεταλλικών συστημάτων νανοσιδήρου για την απορρύπανση υπογείων υδάτων ρυπασμένων με νιτρικά ιόντα. ....	32
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	35
3.1. Παρασκευή νανοσωματιδίων Fe/Cu .....	35
3.2. Δοκιμές Απομάκρυνσης Νιτρικών .....	37
3.3. Χαρακτηρισμός στερεών με XRD, SEM και BET. ....	39
3.4. Περίθλασης Ακτινών X (X-Ray Diffraction, XRD) .....	39

3.5.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)	
	41	
3.6.	Μέθοδος Μέτρησης ειδικής επιφάνειας (BET) .....	42
3.7.	Προσδιορισμός νιτρικών, νιτρωδών και αμμωνιακών ιόντων στα υδατικά διαλύματα.....	44
4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	45
4.1.	Χαρακτηρισμός Νανοδομημάτων Fe/Cu .....	45
4.1.1.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	45
4.1.2.	Μέθοδος Μέτρησης ειδικής επιφάνειας (BET) .....	47
4.1.3.	Μέθοδος Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD).....	47
4.2.	Δοκιμές απομάκρυνσης νιτρικών από υδατικά διαλύματα .....	49
4.2.1.	Αναλυτική παρουσίαση αποτελεσμάτων .....	49
4.2.2.	Ανάλυση αποτελεσμάτων απομάκρυνσης νιτρικών ιόντων από υδατικά διαλύματα.....	62
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	65

## **Λίστα Εικόνων**

Εικόνα 1. Ο κύκλος του αζώτου .....	8
Εικόνα 2. Οργανικό νανοϋλικό που βοηθά στην γρήγορη πήξη του αίματος .....	25
Εικόνα 3. Αναπαράσταση του μηχανισμού απομάκρυνσης $\text{NO}^{3-}$ με διμεταλλικά νανοσωματίδια Fe/Cu. ....	34
Εικόνα 4. Πειραματική Διάταξη παραγωγής νανοσιδήρου .....	37
Εικόνα 5. Συσκευή XRD.....	40
Εικόνα 6. Φωτογραφία νανοσιδήρου από Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε μεγέθυνση 30.000 φορές.....	45
Εικόνα 7. Φωτογραφία νανοσωματιδίων Fe/Cu από Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε μεγέθυνση 10.000 φορές .....	46
Εικόνα 8. Φωτογραφία νανοσωματιδίων Fe/Cu από Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε μεγέθυνση 5.000 φορές .....	46

## **Λίστα Πινάκων**

Πίνακας 1. Μέση ημερήσια πρόσληψη νιτρικών και νιτρωδών από κατοίκους διαφόρων χωρών .....	23
Πίνακας 2. Συνθήκες λειτουργίας και παράμετροι δοκιμών .....	38
Πίνακας 3. Συνθήκες δοκιμών .....	49

## **Λίστα Σχημάτων**

Σχήμα 1. Δομή νιτρικών ιόντων .....	9
Σχήμα 2. Διάγραμμα Rourbaix για το αζώτο και τις βασικές ενώσεις του. ....	10
Σχήμα 3. Κατανάλωση νιτρικών λιπασμάτων (σε εκατομμύρια τόνους αζώτου ανά έτος), από τις 15 χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης προ της διεύρυνσης.....	13
Σχήμα 4. Σχηματική αναπαράσταση δομής σωματιδίων νανοσιδήρου σύμφωνα με το μοντέλο πυρήνα-κελύφους .....	27
Σχήμα 5. Διάταξη συσκευής XRD, όπου θ είναι η γωνία περίθλασης .....	40
Σχήμα 6. Διάταξη συσκευής SEM .....	42
Σχήμα 7. Ακτινοδιάγραμμα ακτίνων X nZVI.....	47
Σχήμα 8. Ακτινοδιάγραμμα ακτίνων X νανοσωματιδίων Fe/Cu .....	48
Σχήμα 9. Συγκεντρώσεις των ενώσεων του αζώτου κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων με νανοσωματίδια Fe/Cu.....	50
Σχήμα 10. Μεταβολή του οξειδοαναγωγικού δυναμικού κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων.....	51
Σχήμα 11. Μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων .....	51
Σχήμα 12. Συγκεντρώσεις των ενώσεων του αζώτου κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων με νανοσωματίδια Fe/Cu.....	52

Σχήμα 13. Μεταβολή του οξειδοαναγωγικού κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων...	53
Σχήμα 14. Μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων .....	53
Σχήμα 15. Συγκεντρώσεις των ενώσεων του αζώτου κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων με νανοσωματίδια Fe/Cu.....	54
Σχήμα 16. Συγκεντρώσεις των ενώσεων του αζώτου κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων με νανοσωματίδια Fe/Cu.....	55
Σχήμα 17. Συγκεντρώσεις των ενώσεων του αζώτου κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων με νανοσωματίδια Fe/Cu.....	56
Σχήμα 18. Συγκεντρώσεις των ενώσεων του αζώτου κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων με νανοσωματίδια Fe/Cu.....	57
Σχήμα 19. Συγκεντρώσεις των ενώσεων του αζώτου κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων με νανοσωματίδια Fe/Cu.....	58
Σχήμα 20. Συγκεντρώσεις των ενώσεων του αζώτου κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων με νανοσίδηρο.....	59
Σχήμα 21. Συγκεντρώσεις των ενώσεων του αζώτου κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων με νανοσίδηρο.....	60
Σχήμα 22. Μεταβολή του οξιμισμένου αρχικά pH κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων.....	61
Σχήμα 23. Μεταβολή της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων σε συνάρτηση με το χρόνο επαφής.....	62
Σχήμα 24. Επίδραση του ποσοστού του χαλκού στην απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων.....	63

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες η φυσική ποιότητα των υδατικών πόρων σε πολλές περιοχές μεταβλήθηκε σημαντικά εξαιτίας των διαφόρων ανθρώπινων δραστηριοτήτων και χρήσεων του νερού. Οι περισσότερες περιπτώσεις ρύπανσης αναπτύχθηκαν βαθμιαία μέχρις ότου έγιναν φανερές και μετρήσιμες. Η αύξηση των επιπέδων της ρύπανσης των επιφανειακών και υπόγειων νερών τις τελευταίες δεκαετίες έχει εισάγει μια εξαιρετικά σοβαρή απειλή για την ισορροπία των οικοσυστημάτων, τη βιοποικιλότητα, και για την ανθρώπινη υγεία. Υπάρχει μια πληθώρα ανθρώπινων δραστηριοτήτων που οδηγεί στην προοδευτική συσσώρευση οργανικών και ανόργανων ρύπων στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, όπως η χρήση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων στην γεωργία, η ανεξέλεγκτη διάθεση κτηνοτροφικών λυμάτων, η κατείσδυση στραγγισμάτων από τους χώρους διάθεσης αστικών απορριμμάτων, η ανεξέλεγκτη διάθεση υγρών βιομηχανικών αποβλήτων σε επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες, ή η έκπλυση και κατείσδυση ρύπων από χώρους διάθεσης στερεών βιομηχανικών αποβλήτων.

Στη χώρα μας χαρακτηριστικά αναφέρονται τα πρόσφατα παραδείγματα ρύπανσης με εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)) των εδαφών και των επιφανειακών και υπογείων υδάτων της ευρύτερης περιοχής του Ασωπού ποταμού, της Εύβοιας και της Αργολίδας. Τα ως άνω φαινόμενα έχουν προκαλέσει διαρκώς κλιμακούμενες αντιδράσεις κατοίκων και φορέων και πιέσεις προς την διοίκηση για λήψη μέτρων. Επίσης και τα παραδείγματα ρύπανσης των υπογείων υδροφορέων από νιτρικά σε αγροτικές περιοχές όπως το κωπαϊδικό πεδίο, η πεδιάδα Άρτας – Πρέβεζας, ο κάμπος της Θεσσαλονίκης, η λεκάνη απορροής του ποταμού Στρυμόνα, ο θεσσαλικός κάμπος, ο ποταμός Πηνειός Ηλείας και η κοιλάδα του Ασωπού στη Βοιωτία. Τέλος η ρύπανση των υπογείων υδάτων σε As σε πολλούς δήμους, πιθανόν φυσικής προέλευσης από την εγγενή γεωχημεία της περιοχής.

Πέραν της ρύπανσης με βαρέα μέταλλα, μεταλλοειδή ή ανόργανα ιόντα που χαρακτηριστικά παραδείγματα αναφέρθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους, η ρύπανση από οργανικές ενώσεις είναι εξίσου σημαντική, πολλές δε φορές περισσότερο έντονη από αυτήν των ανόργανων ενώσεων. Παραδείγματα αυτού του τύπου της ρύπανσης αποτελούν τα παράγωγα του πετρελαίου, οι αρωματικοί

υδρογονάνθρακες, οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες που χρησιμοποιούνται σε πολυάριθμες βιομηχανικές εφαρμογές καθώς και διάφορα εντομοκτόνα με ευρύτατη χρήση στην γεωργία.

Ειδικότερα, οι ανόργανοι ρύποι αποτελούν περιβαλλοντικό πρόβλημα κρίσιμης σημασίας, καθώς δεν υπόκεινται σε φυσικές διεργασίες διάσπασης, και βιοαποδόμησης όπως συμβαίνει με τους οργανικούς ρύπους, πολλοί από τους οποίους μπορούν να διασπώνται χημικά και βιολογικά. Αντίθετα, παρουσία μικροοργανισμών ή συγκεκριμένων χημικών ενώσεων οι συγκεντρώσεις τους μπορεί ακόμη και να αυξάνονται σε υδατικά συστήματα. Σε κάποιες περιπτώσεις περισσότερο από το 99% της ποσότητας των βαρέων μετάλλων που εισέρχονται σε ποταμούς ή λίμνες «αποθηκεύονται», βιοσυσσωρεύονται στα ιζήματα αυτών με κίνδυνο να επαναδιαλυθούν στο νερό εάν οι επικρατούσες συνθήκες (pH, οξειδοαναγωγικό δυναμικό κλπ) της περιοχής μεταβληθούν. Στην κατηγορία των ανόργανων ρύπων συμπεριλαμβάνονται τα βαρέα μέταλλα και τα μεταλλοειδή καθώς επίσης και διάφορα ανιόντα όπως νιτρικά, βρωμικά, χλωριούχα κλπ. Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν σημαντικό πρόβλημα για τη δημόσια υγεία, στις βιομηχανικές χώρες και όχι μόνο. Η παραγωγή τους σχετίζεται με ένα πλήθος ανθρώπινων δραστηριοτήτων με βασικότερη τη χρήση τους στη χημική βιομηχανία.

Τα μέταλλα και μεταλλοειδή δεν αφομοιώνονται, ούτε όμως αποβάλλονται από το σύστημα των οργανισμών, κατά συνέπεια βιοσυσσωρεύονται, και μάλιστα εκλεκτικά σε ορισμένους ιστούς (συκώτι, νεφρά κ.λπ.) εμφανίζοντας έτσι συγκεντρώσεις πολλαπλάσιες από τις μέσες που οδηγούν σε παθήσεις όπως καρκίνος, εγκεφαλικά και νευρολογικά νοσήματα (Alzheimer, Parkinson, κ.α.), αλλεργίες κ.λπ.

Το πρόβλημα της ρύπανσης των υπόγειων νερών συνίσταται στην παρουσία επικίνδυνων χημικών ουσιών τόσο στα ίδια τα υπόγεια νερά, όσο και στα υπερκείμενα εδάφη, καθώς και στα ιζήματα των επιφανειακών υδάτων και της περιοχής του υδροφόρου ορίζοντα που έχει υποστεί τη ρύπανση. Το γεγονός αυτό καθιστά το σύστημα «υπόγεια νερά – ρύποι» ένα σύνθετο σύστημα του οποίου η μελέτη πρέπει να βασίζεται σε δεδομένα προερχόμενα όχι μόνο από μετρήσεις του επιπέδου της ρύπανσης στα ίδια τα νερά, επιφανειακά και υπόγεια, αλλά και στο

περιβάλλον έδαφος και ιζήματα. Επομένως, το σύστημα «έδαφος-υπόγεια νερά» πρέπει να αντιμετωπίζεται σε κάθε περίπτωση ως ένα ενιαίο σύστημα του οποίου η αποκατάσταση πρέπει να στοχεύει αφενός στην απομάκρυνση των ρύπων από την υδατική φάση, και αφετέρου την αδρανοποίηση των ρύπων στη στερεά φάση (έδαφος) ώστε να ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος επανεισροής τους στο νερό.

Η ρύπανση των εδαφών και των υπόγειων νερών άρχισε να αντιμετωπίζεται ως περιβαλλοντική επιβάρυνση με υστέρηση γιατί, αντίθετα με τη ρύπανση της ατμόσφαιρας και των επιφανειακών νερών, η ρύπανση του υπεδάφους δεν γίνεται άμεσα αντιληπτή και επιπλέον εξαπλώνεται με βραδύτερους ρυθμούς. Για την απορρύπανση των υπογείων υδάτων έχουν προταθεί πολλές λύσεις που διακρίνονται ως προς το είδος της διεργασίας απορρύπανσης (π.χ. χημική, βιολογική), την τεχνική εφαρμογής τους (επί τόπου ή συστήματα που συνδυάζουν άντληση και κατεργασία), τον τρόπο λειτουργίας (ενεργητικά ή παθητικά συστήματα) ή την ένταση της επέμβασης (φυσική διάσπαση, προσθήκη μέσων/υλικών για ενίσχυση των δράσεων). Οι λύσεις/τεχνικές αυτές στοχεύουν ένα ή περισσότερα είδη οργανικών ή ανόργανων ρύπων και διαφοροποιούνται σημαντικά ως προς το τελικό κόστος αποκατάστασης (σταθερό και λειτουργικό κόστος), και το επιτευχθέν αποτέλεσμα.

Μεταξύ των πλέον σημαντικών υλικών για την αποκατάσταση ρυπασμένων υπογείων υδάτων είναι ο μεταλλικός σίδηρος (zero valent iron, ZVI). Ο στοιχειακός σίδηρος Fe(0) έχει χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία διάφορων οργανικών ρύπων, όπως χλωριωμένους οργανικούς διαλύτες (TCE, PCE, κλπ), οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα (DDT, lindane, κλπ), πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), νιτροαρωματικούς υδρογονάνθρακες (TNT), οργανικές βαφές, κλπ., αλλά και βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών όπως αρσενικού, ουρανίου και χρωμίου. Ο μεταλλικός σίδηρος, με διάφορες μορφές με κυρίαρχη αυτήν των ρινισμάτων, τοποθετείται ως ενεργό διαπερατό υλικό στα συστήματα των ενεργών διαπερατών φραγμών. Στην τεχνολογία αυτή, διανοίγεται εκσκαφή μέχρι ένα ορισμένο βάθος κάθετη στη ροή του ρυπασμένου υπογείου νερού η οποία πληρώνεται με ρινίσματα σιδήρου (ενεργός διαπερατός φραγμός, permeable reactive barrier, PRB). Οι ρύποι του υπογείου νερού, όταν αυτό διέρχεται από το στρώμα ρινισμάτων σιδήρου, αντιδρούν με το σίδηρο με μηχανισμούς αναγωγής ή προσρόφησης στα οξειδία του



σιδήρου που δημιουργούνται, και κατακρατούνται ή διασπώνται, ενώ το υπόγειο νερό, απαλλαγμένο πλέον ρύπων συνεχίζει τη ροή του. Τα συστήματα αυτά έχουν εφαρμοσθεί σε πλήρη κλίμακα σε πολλές περιοχές του κόσμου για την απορρύπανση εδαφών ρυπασμένων με As, εξασθενές Cr, άλλα βαρέα μέταλλα και ραδιενεργά στοιχεία καθώς επίσης και οργανοχλωριωμένες ενώσεις, χρησιμοποιώντας ως ενεργά υλικά ένα σύνολο προϊόντων όπως μεταλλικό σίδηρο, κόκκους σιδήρου με επικάλυψη Ni, Cu και Pd, ενεργό άνθρακα, ενεργοποιημένη αλουμίνα, κλπ.

Τα συστήματα ενεργών διαπερατών φραγμών με μεταλλικό σίδηρο ως ενεργό μέσο παρουσιάζουν σημαντικά προβλήματα ως προς την αποδοτικότητα τους που σχετίζονται α) με το κλείσιμο των πόρων του ενεργού υλικού λόγω καταβύθισης διαφόρων προϊόντων αντίδρασης πάνω στην επιφάνεια του με αποτέλεσμα τη μείωση της διαπερατότητας του φραγμού, β) μείωση της δραστηριότητας του ενεργού μεταλλικού σιδήρου λόγω επίσης επικάλυψης προϊόντων αντίδρασης στην επιφάνεια του, γ) διαταραχών στη ροή του υπόγειου νερού, δ) μείωσης της κινητικής της αντίδρασης. Ωστόσο, έχοντας υπόψη την εμπειρία των ενεργών διαπερατών φραγμών με μεταλλικό σίδηρο και με την πρόοδο της τεχνολογίας, η έρευνα στράφηκε στην παραγωγή νανοσωματιδίων μεταλλικού σιδήρου (nano zero valent iron, nZVI) τα οποία λόγω του μεγέθους τους είναι δυνατόν να διοχετευθούν εύκολα σε υπόγειους υδροφορείς. Ουσιαστικά με την εμφάνιση των προϊόντων νανοσιδήρου η τεχνολογία αιχμής σε ερευνητικό επίπεδο μετατοπίστηκε από την εφαρμογή παθητικών συστημάτων ερευνητικών διαπερατών φραγμών στις εφαρμογές νανοσιδήρου.

Το νανομέγεθος του nZVI παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη της τεχνολογίας καθώς αφενός επιτρέπει την αποτελεσματική του διάχυση σε υπόγειους υδροφορείς, ενώ η αυξημένη ειδική επιφάνεια βελτιώνει σημαντικά την δραστηριότητα του υλικού και κατά συνέπεια βοηθά στην ταχύτερη και αποτελεσματικότερη μετατροπή των ρύπων.

Η έρευνα για τη χρήση του νανοσιδήρου στην επί τόπου αποκατάσταση υπόγειων υδροφορέων αποτελεί πρότυπη τεχνική με σημαντικά πλεονεκτήματα. Έχει χρησιμοποιηθεί εργαστηριακά σε απλά συστήματα κατεργασίας ρυπασμένων υδατικών διαλυμάτων ή σε περισσότερο περίπλοκα σε συστήματα που

περιλαμβάνουν και ρυπασμένα εδάφη. Κατ' αρχήν αποτελεί μια επί τόπου τεχνική με ήπιες παρεμβάσεις στο χώρο, που περιλαμβάνουν κυρίως συστήματα έκχυσης του νανοσιδήρου στο ρυπασμένο υπέδαφος και συστήματα παρακολούθησης των επιπέδων απορρύπανσης.

Επίσης, η σχετική ταχύτητα των αντιδράσεων απορρύπανσης λόγω της πολλαπλάσιας ειδικής επιφάνειας και μεγάλης ενεργότητας του νανοσιδήρου είναι πολύ μεγαλύτερη έναντι αυτής των συστημάτων που περιλαμβάνουν χρήση μεταλλικού σιδήρου. Επιπλέον, τα χαρακτηριστικά διείδυσης του νανοσιδήρου (μεγάλη αλλά όχι άπειρη διειδυτικότητα) επιτρέπουν την παραμονή του μέχρις εξαντλήσεως του νανοσιδήρου στην ρυπασμένη περιοχή, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό την αποτελεσματικότητα του. Ένα άλλο πλεονέκτημα του νανοσιδήρου αποτελεί η δυνατότητα του να εξασφαλίσει την απορρύπανση σε πολύ μεγάλο βαθμό υπόγειων υδάτων που έχουν ρυπανθεί με διάφορους ρύπους, οργανικούς ή ανόργανους, με αποτέλεσμα να μπορεί να αντιμετωπίσει και περιστατικά πολλαπλής ρύπανσης υδροφορέων. Το εξασθενές χρώμιο, το αρσενικό, το ουράνιο αποτελούν τους κύριους ρύπους που θα μπορούσε να έχει εφαρμογή η χρήση νανοσιδήρου για την απορρύπανση υπογείων υδάτων. Την τελευταία δεκαετία, το κόστος παραγωγής των σωματιδίων νανοσιδήρου έχει μειωθεί σημαντικά (π.χ., από > \$500/kg σε \$50-100/kg) και αποτελεί να μπορεί να αποτελέσει ελκυστική εναλλακτική λύση έναντι του εμπορικά διαθέσιμου στοιχειακού σιδήρου. Είναι χαρακτηριστικό ότι στη βιβλιογραφία περιγράφονται μέθοδοι για να παραχθούν νανοσωματίδια σιδήρου με μέσο μέγεθος μικρότερο από 100 nm (συνήθως της τάξης των 50-70 nm) σε ποσοστό μεγαλύτερο από 90% της συνολικής μάζας και μέση ειδική επιφάνεια 30-40 m<sup>2</sup>/g. Σε γενικές γραμμές το μέσο μέγεθος των σωματιδίων και επομένως και η ειδική επιφάνεια επηρεάζονται σημαντικά από το είδος και τις παραμέτρους της κάθε διεργασίας παρασκευής.

Τεχνικές δυσχέρειες που μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά την αποτελεσματικότητα του νανοσιδήρου, ως μέσου απορρύπανσης υπόγειων νερών περιλαμβάνουν την επιφανειακή οξείδωση, συσσωμάτωση τους κλπ. Είναι χαρακτηριστικό ότι ο νανοσίδηρος στην εξωτερική του επιφάνεια οξειδώνεται σχηματίζοντας οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητά τους για τον καθαρισμό υπογείων υδάτων. Επιπλέον, οι

νανοκόκκοι του σιδήρου συσσωματώνονται με προφανή αποτελέσματα στη διεισδυτικότητα του. Για το λόγο αυτό απαιτείται σταθεροποίηση του παραγόμενου νανοσιδήρου αμέσως μετά την παραγωγή του. Πέραν των δύο λόγων που αναφέρθηκαν προηγουμένα, σημαντική είναι επίσης η σταθεροποίηση για την εύκολη αποθήκευση και περαιτέρω χρήση του υλικού, και στην περίπτωση παραγωγής νανοσιδήρου με υδροβορικό νάτριο που αποτελεί και την πλέον διαδεδομένη μέθοδο παραγωγής, η αποφυγή εμφάνισης επικίνδυνων εκρηκτικών διεργασιών από την περίσσεια χρήση του χλωριούχου τρισθενή σιδήρου και του υδροβορικού νατρίου. Η σταθεροποίηση νανοσωματίδιων σιδήρου έχει αναφερθεί ότι μπορεί να επιτευχθεί με χρήση αραιών διαλυμάτων NaOH, KOH ή αιθανόλης. Ωστόσο, οι ιδιότητες του παραγόμενου προϊόντος μπορεί να βελτιωθούν σημαντικά ως προς το βαθμό και πάχος οξειδωσης του επιφανειακού στρώματος και ως προς τα επιφανειακά χαρακτηριστικά του επιφανειακού στρώματος που επηρεάζουν και τη διεισδυτικότητα του, με την προσθήκη συνδυασμού οργανικών και ανόργανων ενώσεων, η ακριβής σύσταση των οποίων δεν περιγράφεται στις όποιες, λίγες αναφορές υπάρχουν στη βιβλιογραφία.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η παρασκευή διμεταλλικών συστημάτων νανοσιδήρου- χαλκού και η διερεύνηση της αποδοτικότητας τους για την απομάκρυνση νιτρικών ιόντων από υδατικά διαλύματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο νανοσίδηρος με επικάλυψη χαλκού ενισχύει το ποσοστό της απομάκρυνσης νιτρικών ιόντων από υδατικά διαλύματα.

Τα κύρια στάδια που ακολουθήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας αυτής περιλαμβάνουν:

- Παρασκευή νανοσιδηρού και νανοσωματιδίων Fe/Cu (με ποσοστό χαλκού 0,5%, 5%, 10% και 20%w/w) - Χαρακτηρισμός τους με τεχνικές XRD, SEM και BET.
- Εργαστηριακές δοκιμές απομάκρυνσης νιτρικών ιόντων από υδατικά διαλύματα (αρχικές συγκεντρώσεις 100, 200, 300 και 500 mg/l) με χρήση των παραχθέντων νανοσωματιδίων Fe/Cu. Ανάλυση των υδατικών δειγμάτων ως προς νιτρικά, νιτρώδη και αμμωνιάκα ιόντα.

## 1. ΝΙΤΡΙΚΑ

### ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Το άζωτο είναι ένα από τα 27 απαραίτητα χημικά στοιχεία για τη ζωή. Μαζί με τον άνθρακα, το υδρογόνο και το οξυγόνο αποτελούν, σε ποσοστό, το 96% (κατά βάρος) των ζωντανών οργανισμών. Ειδικότερα, το άζωτο είναι απαραίτητο για τη ζωή καθώς αποτελεί βασικό συστατικό των αμινοξέων και νουκλεϊκών οξέων, δομικά στοιχεία των πρωτεϊνών. Η μεγάλη πλειονότητα των ζωντανών οργανισμών δεν μπορεί να χρησιμοποιήσει το μοριακό άζωτο που βρίσκεται άφθονο στην ατμόσφαιρα, και έτσι αυτό πρέπει να μετατραπεί σε κάποια άλλη πιο “εύχρηστη” μορφή. Η διαδικασία αυτή, που είναι γνωστή ως αζωτοδέσμευση, πραγματοποιείται είτε με φυσικό είτε με βιολογικό τρόπο.

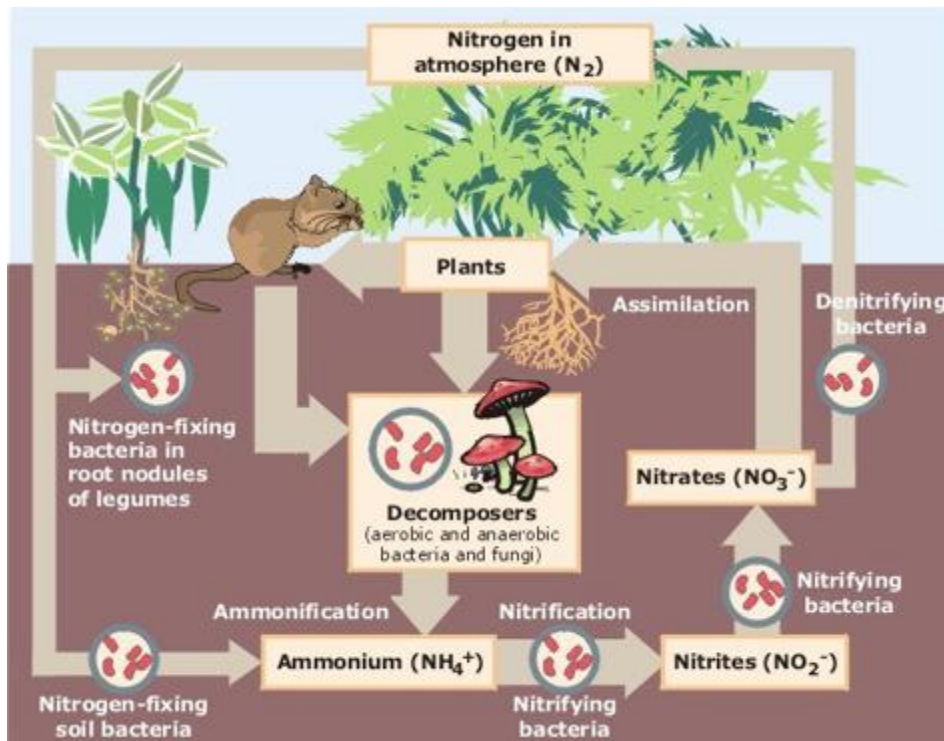
Στη φυσική αζωτοδέσμευση, το άζωτο της ατμόσφαιρας ενώνεται με το οξυγόνο ή το υδρογόνο των υδρατμών, με την απορρόφηση ενέργειας που προσφέρεται από κεραυνούς ή άλλες ηλεκτρικές εκκενώσεις, σχηματίζοντας νιτρικά ιόντα ή αμμωνία αντίστοιχα. Αυτά, στη συνέχεια, μεταφέρονται με τη βοήθεια της βροχής στο έδαφος. Η βιολογική αζωτοδέσμευση, αποτελεί τον κύριο τρόπο μετατροπής του ελεύθερου αζώτου σε χρήσιμες, για τους οργανισμούς, χημικές ενώσεις. Πραγματοποιείται με τη βοήθεια μικροοργανισμών του εδάφους, τα αζωτοδεσμευτικά βακτήρια, τα οποία είτε ζουν ελεύθερα είτε συνηθέστερα συμβιώνουν (πχ. *Rhizobium*) στις ρίζες ορισμένων φυτών όπως τα ψυχανθή (όσπρια, κουκιά κλπ.). Εκεί, τα βακτήρια μετατρέπουν το ατμοσφαιρικό άζωτο σε νιτρικά ιόντα, μέρος των οποίων μεταφέρονται στα φυτά. Ως μέρος αυτής της συμβίωσης τα φυτά μετατρέπουν τα νιτρικά ιόντα σε οξείδια του αζώτου και αμινοξέα για τη δημιουργία πρωτεϊνών και άλλων βιολογικά χρήσιμων μορίων, και σε αντάλλαγμα παράγουν σάκχαρα, τα οποία χρειάζονται τα βακτήρια.

Στη συνέχεια, το άζωτο που είναι δεσμευμένο στην οργανική ύλη, ανακυκλώνεται κλείνοντας έτσι τον κύκλο του αζώτου και διατηρώντας την ισορροπία στην ατμόσφαιρα. Αυτό πραγματοποιείται σε δύο στάδια: Οι πρωτεΐνες διασπώνται με τη βοήθεια μικροοργανισμών σε αμμωνία και αυτή από άλλους μικροοργανισμούς (νιτροποιητικοί) σε νιτρικά ιόντα.

Μέρος αυτών μετατρέπονται από βακτήρια (απονιτροποιητικά) σε μοριακό άζωτο, που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα.

Τέλος, τα ζώα προσλαμβάνουν από τα φυτά τα αζωτούχα αμινοξέα, τα οποία χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την παρασκευή πρωτεϊνών και νουκλεϊκών οξέων. Η παραπάνω ισορροπία πολλές φορές διαταράσσεται από διάφορες ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως είναι κυρίως η χρήση φυσικών και βιομηχανικών λιπασμάτων σε τεράστιες ποσότητες. Ένα μεγάλο μέρος αυτών των λιπασμάτων παρασύρεται από τα νερά της βροχής και καταλήγει σε λίμνες, ποτάμια ή τη θάλασσα. Εκεί προκαλείται το φαινόμενο του ευτροφισμού, όπου η υπερβολική ανάπτυξη των βακτηρίων λόγω της παρουσίας του αζώτου εξαντλεί το οξυγόνο των νερών, με αποτέλεσμα το θάνατο των ανώτερων οργανισμών.

Αποφασιστικός είναι ο ρόλος του αζώτου και μέσα στον ατμοσφαιρικό αέρα. Διατηρεί σχετικά χαμηλή τη συγκέντρωση του οξυγόνου σε αυτή μειώνοντας έτσι τη δραστικότητά του, με αποτέλεσμα όλες οι οξειδώσεις στη φύση, η καύση και η σήψη να προχωρούν με τη γνωστή μικρή φυσική τους ταχύτητα.

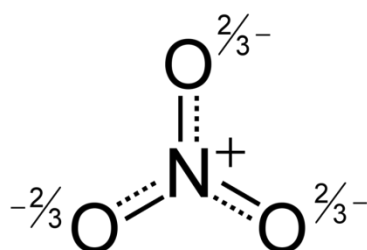


Εικόνα 1. Ο κύκλος του αζώτου

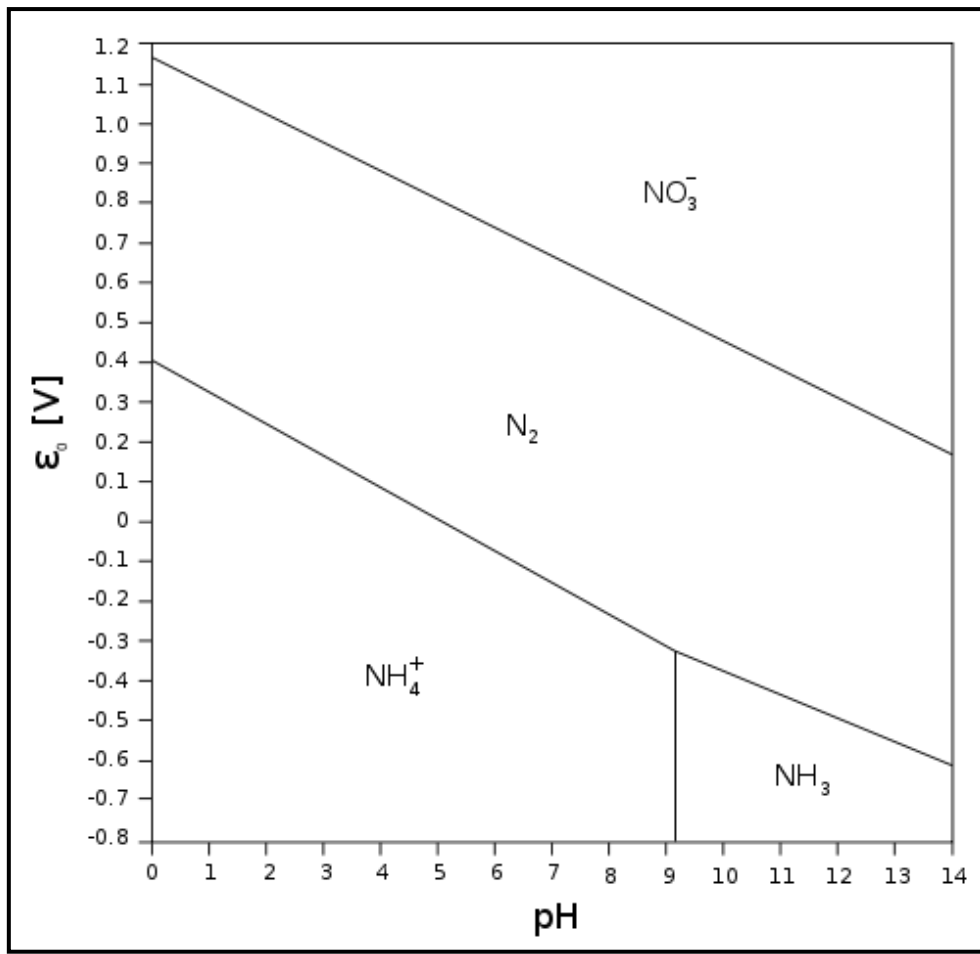
Ωστόσο, η ρύπανση των υπόγειων υδάτων από νιτρικά άλατα είναι ένα παγκόσμιο πρόβλημα. Τα νιτρικά άλατα είναι διαλυτά και αρνητικά φορτισμένα και ως εκ τούτου παρουσιάζουν υψηλή κινητικότητα και δυνατότητες για απώλεια από τις ακόρεστες ζώνες με απορροή. Πολλές μελέτες έδειξαν υψηλή συσχέτιση μεταξύ της γεωργίας και της συγκέντρωσης νιτρικών στους υπόγειους υδροφορείς. Η εκτεταμένη χρήση των λιπασμάτων θεωρείται ως κύρια μη σημειακή πηγή των νιτρικών που εκπλένονται τα υπόγεια ύδατα. Επιπλέον, τα σηπτικά συστήματα φαίνονται να συμβάλλουν στη νιτρορύπανση των υπογείων υδάτων. Άλλες πηγές ρύπανσης νιτρικών ιόντων αποτελούν τα στραγγίσματα από χώρους υγειονομικής ταφής, απορροές ομβρίων και βιομηχανικών απόβλητων.

### 1.1. Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Τα νιτρικά άλατα είναι η χημικά σταθερή μορφή του ανόργανου αζώτου στο φυσικό νερό. Τα νιτρώδη άλατα και η αμμωνία (η άλλη κύρια ανόργανη μορφή του αζώτου) μετατρέπονται εύκολα σε νιτρικά άλατα μέσω φυσικών οργανικών διεργασιών. Γενικά, οι νιτρωδοαμίνες είναι σταθερές ενώσεις που διασπώνται αργά, όταν εκτίθενται στο φως. Τα νιτρικά ιόντα είναι πολυατομικά ιόντα με μοριακό τύπο  $\text{NO}_3^-$  και μοριακό βάρος 62,0049 g / mol. Είναι η σύζευξη βάση του νιτρικού οξέος, που αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο αζώτου που περιβάλλεται από τρία άτομα οξυγόνου σε μια τριγωνική επίπεδη διάταξη.



Σχήμα 1. Δομή νιτρικών ιόντων



Σχήμα 2. Διάγραμμα Roubaix για το αζώτο και τις βασικές ενώσεις του.

Το διάγραμμα Roubaix αναφέρεται στις ενώσεις του αζώτου στα υδατικά διαλύματα, απουσία άλλων αντιδραστηρίων εκτός από το νερό. Αυτή η προσέγγιση όμως δεν λαμβάνει υπόψη τους περιορισμούς της κινητικής καθώς και την παρουσία άλλων οξειδωτικών ή αναγωγικών παραγόντων και έτσι όταν τα νιτρικά ιόντα εισαχθούν σε ένα φυσικό περιβάλλον ενδέχεται να διαφέρουν από τη μορφή που προβλέπει το εν λόγω διάγραμμα.

## 1.2. Χρήσεις

Η κύρια χρήση των νιτρικών αλάτων είναι στα ανόργανα λιπάσματα. Άλλες χρήσεις περιλαμβάνουν τις εκρηκτικές ύλες και την υαλοτεχνία. Τα νιτρώδη άλατα παρασκευάζονται κυρίως για χρήση στη συντήρηση τροφίμων. Περίπου 700 τόνοι νιτρωδων αλατων προστιθενται στα 4 εκατομμυρια τονους επεξεργασμενων

κρεατων ( ζαμπον, μπεικον, αλλαντικα και λουκανικα τυπου Φρανκφουρτης) και των επεξεργασμενων ψαριων που καταναλωνονται ετησιως στις Ηνωμενες Πολιτειες.

### **1.3. Επίδραση των νιτρικών στο περιβάλλον**

#### **1.3.1. Το περιβαλλοντικό πρόβλημα των νιτρικών**

Ένα από τα πλέον σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα παγκοσμίως, είναι η αύξηση της συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων στο πόσιμο νερό, κυρίως λόγω της υπερκατανάλωσης νιτρικών λιπασμάτων[1]. Δευτερεύουσες πηγές νιτρικών αποτελούν επίσης τα απόβλητα βιομηχανιών, τα απόβλητα ζωικών εκμεταλλεύσεων, καθώς και τα αστικά λύματα [2]. Σύμφωνα με την EPA (Environmental Protection Agency) τα νιτρικά κατατάσσονται στην 18η θέση μεταξύ των 100 κύριων ρυπαντών, ενώ η ρύπανση των νερών από νιτρικά είναι το 4ο κατά σειρά σπουδαιότητας πρόβλημα ρύπανσης του νερού, δεδομένου ότι στο προσεχές μέλλον θα υπάρξει παγκοσμίως πρόβλημα επάρκειας πόσιμου νερού. Αξίζει να σημειωθεί ότι από την συνολικά εκτιμώμενη ποσότητα νερού του πλανήτη που ανέρχεται σε  $1,36 \cdot 10^6 \text{ km}^3$ , μόλις το 0,62% μπορεί να αξιοποιηθεί ως πόσιμο [3]. Μέρος των πλεοναζόντων νιτρικών από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (50- 80%) ανακυκλώνεται στα ύδατα και στο έδαφος και εμπλουτίζει τα υπόγεια ύδατα, προκαλώντας -σε συνδυασμό με τον φώσφορο- ευτροφισμό λιμνών ποταμών ή και θαλασσών.

##### **1.3.1.1. Θαλάσσια τοξικότητα**

Σε υδάτινους αποδέκτες τα νιτρικά ιόντα μπορεί να φτάσουν σε υψηλά επίπεδα που μπορεί να προκαλέσουν το θάνατο των ψαριών. Αν και τα νιτρικά ιόντα είναι πολύ λιγότερο τοξικά από την αμμωνία ή τα νιτρώδη, η συγκέντρωση νιτρικών ιόντων πάνω από 30 ppm μπορεί να εμποδίσει την ανάπτυξη, βλάπτει το ανοσοποιητικό σύστημα και προκαλεί πίεση σε κάποια υδρόβια είδη.



### **1.3.1.2. Ευτροφισμός**

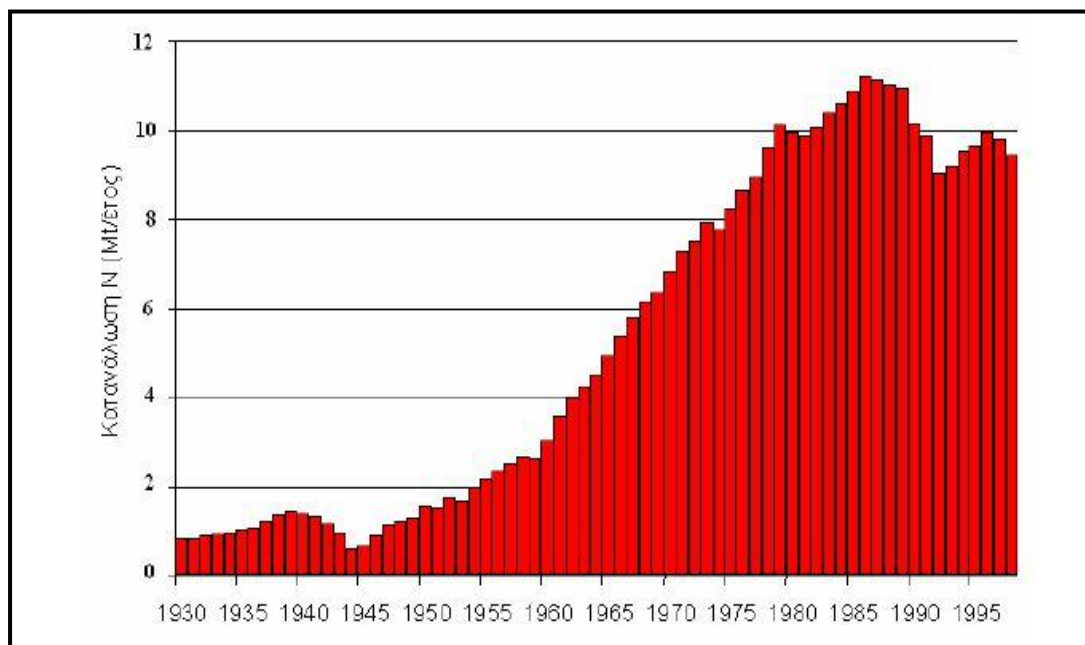
Ο ευτροφισμός είναι περιβαλλοντικό πρόβλημα που παρουσιάζεται σε λίμνες ή κλειστούς αβαθείς κόλπους κάτω από ορισμένες συνθήκες. Στην ουσία δημιουργείται υπέρμετρη αύξηση της συγκέντρωσης θρεπτικών στοιχείων, που προκαλείται από τον εμπλουτισμό των υδάτων με απορροές θρεπτικών στοιχείων (νιτρικά και φωσφορικά ιόντα από λιπάσματα και απορρυπαντικά).

Τα βακτήρια και οι άλγες (algae) αυξάνονται σε αριθμό τόσο, που σχηματίζουν επικάλυμμα στις υδάτινες επιφάνειες, προκαλώντας σκίαση στο νερό κάτω από την επιφάνεια. Χωρίς φως, οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί στον πυθμένα θανατώνονται, προσφέροντας ακόμη μεγαλύτερη ποσότητα τροφής σε άλλα βακτήρια, που συνεχίζουν να αναπτύσσονται. Καθώς ο αριθμός των βακτηρίων αυξάνεται, η κατανάλωση του διαλυμένου στο νερό οξυγόνου αυξάνεται δραματικά, ενώ η παραγωγή ελαττώνεται, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει οξυγόνο για τους μη φωτοσυνθετικούς οργανισμούς, όπως, π.χ. τα ψάρια. Τα ψάρια είναι οι πρώτοι οργανισμοί που πεθαίνουν ενώ ακολουθούν και τα βακτήρια δημιουργώντας ένα νεκρό οικοσύστημα. Αποτέλεσμα του ευτροφισμού είναι η πτώση της ποιότητας του νερού, η μεταβολή της χλωρίδας και πανίδας των νερών, η μείωση της αισθητικής αξίας του περιβάλλοντος καθώς και οι περιορισμένες δυνατότητες για αναψυχή.

Ο ευτροφισμός διαταράσσει την ισορροπία των υδάτινων οικοσυστημάτων, υποβαθμίζει την ιχθυοπανίδα και επιφέρει συρρίκνωση του εισοδήματος αυτών που ασχολούνται με την αλιεία ή με τουριστικές επιχειρήσεις. Ένα άλλο μέρος των νιτρικών (20-50%) μετατρέπεται σε οξείδια του αζώτου (κυρίως  $N_2O$ ), από τα βακτήρια του εδάφους και των ιζημάτων ή από φυσική χημική αναγωγή σε ορισμένους τύπους εδαφών και υπογείων υδάτων, συμβάλλοντας έτσι στην πρόκληση του φαινομένου του θερμοκηπίου [4].

Στις 15 χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (προ της διεύρυνσης) καταναλωνόταν το 1945 για τη λίπανση εδαφών, περίπου 1 εκατομμύριο τόνοι ανόργανου αζώτου, ενώ το 1985 η κατανάλωση έφτασε τα 11 εκατομμύρια τόνους, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 1. Τα μέτρα τα οποία ελήφθησαν από την Ευρωπαϊκή Ένωση περιόρισαν την κατανάλωση σε 9-10 εκατομμύρια τόνους κατά το 2000 [4,5]. Πρέπει επίσης να

ληφθεί υπόψη ότι η αύξηση της κατανάλωσης των νιτρικών λιπασμάτων συνοδεύθηκε από ελάττωση των καλλιεργούμενων εκτάσεων, γεγονός που κατέστησε το πρόβλημα ακόμη πιο σοβαρό, σε ορισμένες περιοχές.



Σχήμα 3. Κατανάλωση νιτρικών λιπασμάτων (σε εκατομμύρια τόνους αζώτου ανά έτος), από τις 15 χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης προ της διεύρυνσης

Η κατανάλωση πόσιμου νερού με υψηλή περιεκτικότητα νιτρικών προκαλεί στα μεν βρέφη μεθεγλοβιναιμία γνωστή και ως σύνδρομο «blue baby», στους δε ενήλικες καρκινογενέσεις, λόγω του σχηματισμού νιτροζαμινών ( $R_2N-N=O$ ) στον οργανισμό [6]. Το 1950 δημοσιεύθηκε για πρώτη φορά μελέτη που αφορούσε την προσβολή 114 βρεφών από μεθεγλοβιναιμία, η οποία οδήγησε στο θάνατο 14 από αυτά, ύστερα από κατανάλωση νερού με υψηλή περιεκτικότητα νιτρικών, στην Μινεσότα των Ηνωμένων Πολιτειών [7]. Ακολούθησαν πολλές έρευνες, οι οποίες συνεχίζονται μέχρι σήμερα, που έχουν ως στόχο αφενός τη μελέτη του μηχανισμού δράσης των νιτρικών στον ανθρώπινο οργανισμό και αφετέρου τον ορισμό ασφαλών ορίων ανώτατης επιτρεπόμενης συγκέντρωσης νιτρικών στο πόσιμο νερό [6, 8].

Έτσι η ανώτατη επιτρεπόμενη συγκέντρωση νιτρικών στο πόσιμο νερό ορίσθηκε σε 45 mg/L για τις Ηνωμένες Πολιτείες, ενώ στην Ευρωπαϊκή Ένωση 50

mg/L για τους ενήλικες και 15 mg/L για τα βρέφη [9,10]. Εκτενής αναφορά στην επίδραση των νιτρικών στην υγεία των βρεφών, καθώς και στην υγεία των ενηλίκων θα δοθεί στη συνέχεια.

Στην Ελλάδα που είναι κατά κύριο λόγο αγροτική χώρα, το πρόβλημα της αυξημένης συγκέντρωσης νιτρικών στο νερό, είναι ιδιαίτερα ανησυχητικό τα τελευταία χρόνια, όπως προκύπτει από μετρήσεις αρμόδιων κρατικών φορέων [11]. Στον υδροφόρο ορίζοντα πολλών περιοχών της χώρας όπως στους νομούς Έβρου, Ροδόπης, Ξάνθης, Σερρών, Θεσσαλονίκης, Λάρισας, Καρδίτσας, Κέρκυρας, Αργολίδας, μετρήθηκαν συγκεντρώσεις διπλάσιες ή και τριπλάσιες του ανώτατου επιτρεπόμενου ορίου, ενώ τα δημοσιεύματα του τύπου σχετικά με την ρύπανση του νερού από τα νιτρικά είναι ολοένα και συχνότερα [12,13]. Στις περιοχές που υπάρχει αυξημένη συγκέντρωση νιτρικών στο πόσιμο νερό, εκτός από τις δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία των κατοίκων, πλήττονται και τα ήδη χαμηλά αγροτικά εισοδήματα, λόγω του ότι απαιτείται η αγορά μεγάλων ποσοτήτων εμφιαλωμένου νερού για κατανάλωση και για οικιακή χρήση.

#### **1.4. Μέθοδοι απομάκρυνσης νιτρικών**

Μέχρι στιγμής έχουν προταθεί πολλές μέθοδοι απομάκρυνσης νιτρικών από το νερό που μπορούν να καταταγούν σε βιολογικές, φυσικοχημικές, χημικές και ηλεκτροχημικές. Στο σημείο αυτό θα ακολουθήσει μια σύντομη περιγραφή των μεθόδων αυτών, καθώς και των πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων που παρουσιάζουν.

##### **1.4.1. Βιολογική μέθοδος**

Η βιολογική μέθοδος, γνωστή και ως μέθοδος βιολογικής απονιτροποίησης, στηρίζεται στη χρήση μικροοργανισμών οι οποίοι, σε κατάλληλες συνθήκες, μετατρέπουν τα νιτρικά ιόντα σε άζωτο. Η μέθοδος αυτή αν και είναι η περισσότερο χρησιμοποιούμενη μέχρι στιγμής, έχει πολλά μειονεκτήματα γιατί είναι αργή, ελέγχεται δύσκολα, παράγει οργανικά υπολείμματα και απαιτεί συνεχή συντήρηση και παροχή οργανικού υποστρώματος [14,15] Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο όταν το προς επεξεργασία διάλυμα δεν περιέχει συγκεντρώσεις νιτρικών

υψηλότερες των 1000 mg/L, μεγάλη συγκέντρωση αλάτων, ακραίες τιμές pH, βαριά μέταλλα και ραδιενεργά κατάλοιπα, τα οποία δηλητηριάζουν και αδρανοποιούν τα βακτήρια [14-16].

Τα βακτήρια που είναι ικανά να προκαλέσουν απονιτροποίηση υπάρχουν στο έδαφος, στα ιζήματα και στα υδάτινα οικοσυστήματα. Επιπρόσθετα υπάρχουν πολλοί άλλοι μικροοργανισμοί όπως *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Paracoccus* και *Thiobacillus*, οι οποίοι χρησιμοποιούν τα νιτρικά ως έναν εναλλακτικό τρόπο αναπνοής [17]. Η απονιτροποίηση επιτυγχάνεται μέσω τεσσάρων διαδοχικών αντιδράσεων, κατά τις οποίες τα νιτρικά μετατρέπονται σταδιακά προς αέριο άζωτο με τη βοήθεια μεταλλοενζύμων που είναι η αναγωγή των νιτρικών προς νιτρώδη (NAR), η αναγωγή των νιτρωδών προς μονοξείδιο του αζώτου (NIR), η αναγωγή του μονοξειδίου του αζώτου προς υποξείδιο του αζώτου (NOR) και η αναγωγή του υποξειδίου του αζώτου προς άζωτο (NOS). Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι [18]:

Παρά τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει η βιολογική μέθοδος, μέχρι στιγμής είναι αυτή η οποία κυρίως χρησιμοποιείται [19].

#### **1.4.2. Χρήση αλγών και άλλων φυτικών οργανισμών**

Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε κυρίως για την επεξεργασία αστικών αποβλήτων και συνίσταται στην ανάπτυξη βιομάζας αλγών και άλλων φυτικών οργανισμών, οι οποίοι χρησιμοποιούνται ως πηγή άνθρακα για τα βακτήρια, τα οποία ανάγουν τα νιτρικά του διαλύματος προς αέριο άζωτο [20-21]. Ο βαθμός απομάκρυνσης των νιτρικών που επιτυγχάνεται με τη μέθοδο αυτή είναι μεταξύ 50 και 90% [22]. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι τα ίδια με αυτά της βιολογικής μεθόδου και για το λόγο αυτό στη βιβλιογραφία προτείνονται νέες μέθοδοι, οι περισσότερες από τις οποίες βρίσκονται σε ερευνητικό στάδιο.

### 1.4.3. Απόσταξη

Η μέθοδος της απόσταξης απομακρύνει τα άλατα από το προς επεξεργασία διάλυμα. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνεται το 90-98% των νιτρικών [22], αλλά οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις και το υψηλό κόστος συντήρησης των συσκευών της διεργασίας [23], καθιστούν τη μέθοδο μη ελκυστική.

### 1.4.4. Οι φυσικοχημικές μέθοδοι

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι όπως η ιοντοεναλλαγή [22], η αντίστροφη όσμωση [24] και η ηλεκτροδιάλυση [25] απομακρύνουν αποτελεσματικά τα νιτρικά από το νερό, αλλά δεν τα καταστρέφουν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή δευτερογενών αποβλήτων που περιέχουν υψηλή συγκέντρωση νιτρικών, για τα οποία επίσης υπάρχει πρόβλημα απόρριψής τους στο περιβάλλον. Επιπλέον, η αντίστροφη όσμωση και η ηλεκτροδιάλυση είναι μέθοδοι μη εκλεκτικές και έτσι εκτός από τα νιτρικά, απομακρύνουν και άλλα ιόντα που είναι χρήσιμα στο πόσιμο νερό. Παρά τα μειονεκτήματα που εμφανίζουν οι φυσικοχημικές μέθοδοι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτο στάδιο απομάκρυνσης των νιτρικών, κυρίως σε περιπτώσεις που δεν μπορεί να εφαρμοσθεί η βιολογική μέθοδος [14-16]. Στη συνέχεια μπορεί να ακολουθήσει επεξεργασία των πυκνών διαλυμάτων των νιτρικών, σε συνδυασμό με κάποια άλλη μέθοδο π.χ. ηλεκτροχημική ή χημική.

### 1.4.5. Οι χημικές μέθοδοι

Οι χημικές μέθοδοι για την απομάκρυνση των νιτρικών μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τον τρόπο καταστροφής των νιτρικών ως εξής:

1) Αναγωγή με μέταλλα, όπως π.χ. Fe ή Al σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Η μέθοδος αυτή ανάγει τα νιτρικά κυρίως προς νιτρώδη και αμμωνία, που είναι περισσότερο τοξικά από τα νιτρικά, απαιτεί μεγάλες ποσότητες μετάλλων και παράγει απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα μεταλλικών ιόντων, για τα οποία υπάρχει πρόβλημα απόρριψης στο περιβάλλον [26- 31].

2) Αναγωγή με υδρογόνο, κατά την οποία ως αναγωγικό μέσο χρησιμοποιείται υδρογόνο παρουσία μεταλλικών καταλυτών. Με τη μέθοδο αυτή δεν αποφεύγεται ο σχηματισμός παραπροϊόντων, όπως νιτρωδών και αμμωνίας. Επί πλέον η διαδικασία αυτή είναι λιγότερο ασφαλής, λόγω της χρήσης του υδρογόνου και υψηλότερου κόστους [32,33].

3) Αναγωγή με άλλες ενώσεις, όπως με μυρμηγκικό οξύ [34,35], με σουλφαμικό οξύ και ψευδάργυρο [36,37] κατά την αντίδραση:



4) Διάσπαση σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση σε υπερκρίσιμες ή υποκρίσιμες συνθήκες [38-40]. Τα καλύτερα αποτελέσματα με τη μέθοδο αυτή αναφέρθηκαν από τους Cox et al. [41] οι οποίοι πέτυχαν 100% απομάκρυνση νιτρικών, με 99,9% εκλεκτικότητα  $\text{N}_2$  και 0,1% εκλεκτικότητα  $\text{N}_2\text{O}$ , σε θερμοκρασία 350 °C και πίεση 170-200 atm. Όμως, παρά την αποτελεσματικότητα της μεθόδου, οι υψηλές τιμές θερμοκρασιών και πιέσεων που απαιτούνται και τα προβλήματα διάβρωσης των μεταλλικών τμημάτων της εγκατάστασης καθιστούν τη μέθοδο μη ελκυστική.

5) Φωτοχημικές μέθοδοι με χρήση φωτοκαταλυτών  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  και άλλων, οι οποίες όμως εμφανίζουν πολύ μικρή ταχύτητα αναγωγής των νιτρικών και, επιπλέον, παράγουν κυρίως νιτρώδη και αμμωνία και όχι άζωτο που είναι το επιθυμητό προϊόν [42-43].

#### 1.4.6. Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι απομάκρυνσης των νιτρικών από υδατικά διαλύματα έχουν μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία 30 χρόνια. Τρεις διαφορετικοί τρόποι ηλεκτροχημικής αναγωγής νιτρικών είναι γνωστοί : i) Η προσθήκη ηλεκτροκαταλυτικά ενεργών ιόντων όπως  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  ή συμπλόκων κοβαλτίου απευθείας στο διάλυμα [44], ii) Ακινητοποίηση του καταλύτη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, για παράδειγμα με χρήση συμπλόκων φθαλοκυανίνης σε ηλεκτρόδιο γραφίτη [45] και iii) Ηλεκτροχημική αναγωγή σε στερεά ηλεκτρόδια.

Η ανταλλαγή ιόντων και η αντίστροφη όσμωση είναι σχετικά ακρίβες μέθοδοι αποκατάστασης, γιατί χρειάζονται συχνή αναγέννηση των μέσων και δημιουργούν

δευτερογενή απόβλητα για το λόγο αυτό η εφαρμογή τους σε υγρά απόβλητα κατεργασιών είναι περιορισμένη. Η βιολογική απονιτροποίηση, η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος, παράγει υπερβολική ποσότητα βιομάζας και διαλυτά μικροβιακά προϊόντα που απαιτούν περαιτέρω διεργασίες. Επιπλέον, οι μικροβιακές διεργασίες είναι γενικά αργές και μερικές φορές ελλιπείς σε σύγκριση με μείωση χημικών. Η χρήση νανοσιδήρου (nZVI) παρουσιάζει πλεονεκτήματα στην αποκατάσταση των νιτρικών ιόντων λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων τα οποία έχουν ως αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και την επιφανειακή υψηλότερη δραστηριότητα. Επιπλέον, τα σωματίδια είναι μη τοξικά, με χαμηλό κόστος παραγωγής και μπορούν να εισαχθούν αποτελεσματικά σε μολυσμένα ζώνες υπόγειων υδάτων.

## **1.5. Η επίδραση των νιτρικών στην υγεία**

### **1.5.1. Γενικά**

Οι υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών στο πόσιμο νερό είναι επικίνδυνες για την υγεία βρεφών και ενηλίκων [46]. Τα προβλήματα υγείας που σχετίζονται με τα υψηλά επίπεδα των νιτρικών στο πόσιμο νερό, προέρχονται από την συνδυασμένη επίδραση των νιτρικών ιόντων και των βακτηρίων του πεπτικού συστήματος. Παρά το γεγονός ότι τα νιτρικά δεν είναι πολύ τοξικά, μετατρέπονται στα πολύ τοξικά νιτρώδη, από μικροοργανισμούς που βρίσκονται στην ανώτερη πεπτική οδό. Ένα μικρό μέρος των νιτρώδων αποβάλλεται με τα ούρα, ενώ το μεγαλύτερο μέρος τους απορροφάται στο αίμα.

Τα νιτρώδη στο αίμα αντιδρούν με την αιμογλοβίνη και οξειδώνουν τα ιόντα  $Fe^{2+}$  προς  $Fe^{3+}$  παράγοντας την μεθαιμογλοβίνη. Τα ιόντα σιδήρου στη μεθαιμογλοβίνη βρίσκονται στη μορφή  $Fe^{3+}$  όπως στην οξυαιμογλοβίνη, αλλά η μεθαιμογλοβίνη σχηματίζεται από μη οξυγονωμένη αιμογλοβίνη, η οποία δεν μπορεί να μεταφέρει ούτε οξυγόνο ούτε διοξείδιο του άνθρακα [47].

Όταν μεγάλο μέρος της αιμογλοβίνης μετατραπεί σε μεθαιμογλοβίνη, εμφανίζονται συμπτώματα ασφυξίας, κυανή απόχρωση του λευκού των οφθαλμών, τρόμος, απώλεια προσανατολισμού και αδυναμία στήριξης.

### **1.5.2. Επίδραση των νιτρικών στην υγεία των βρεφών**

Η δηλητηρίαση από τα νιτρικά, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την πρόκληση ενός συνδρόμου που είναι γνωστό ως μεθαιμογλοβιναιμία, μπορεί να προκαλέσει το θάνατο σε βρέφη [48,49]. Τα βρέφη είναι περισσότερο ευπαθή στην μεθαιμογλοβιναιμία για τους ακόλουθους λόγους:

α) Το pH του στομάχου στα βρέφη είναι υψηλότερο από ότι σε παιδιά μεγαλύτερης ηλικίας και ενήλικες, λόγω της απουσίας γαστρικού υδροχλωρικού οξέος. Οι υψηλές τιμές του pH ευνοούν τη βακτηριακή μετατροπή των νιτρικών σε νιτρώδη. Καθώς τα παιδιά μεγαλώνουν, αυξάνει η οξύτητα των γαστρικών υγρών και οι πληθυσμοί των βακτηρίων που μετατρέπουν τα νιτρικά προς νιτρώδη ελαττώνονται.

β) Μεγαλύτερο μέρος της αιμογλοβίνης των βρεφών μπορεί εύκολα να οξειδωθεί από τα νιτρώδη προς μεθαιμογλοβίνη, από ότι η αιμογλοβίνη των ενηλίκων.

γ) Το ένζυμο NADH (Nicotinamide Adenine Dinucleotide), το οποίο είναι υπεύθυνο για τη μετατροπή της μεθαιμογλοβίνης προς αιμογλοβίνη είναι λιγότερο ενεργό στα βρέφη από ότι στους ενήλικες.

Η μεθαιμογλοβιναιμία είναι κοινώς γνωστή ως σύνδρομο «blue baby» [50]. Εξαιτίας του σκοτεινού χρώματος της μεθαιμογλοβίνης, μπορεί να εμφανισθεί κυάνωση, όταν το ποσοστό της αιμογλοβίνης που μετατρέπεται σε μεθαιμογλοβίνη είναι υψηλότερο του 10%, ενώ η θανατηφόρα συγκέντρωση της μεθαιμογλοβίνης, σε μη αναμικτούς ασθενείς, είναι 60-70% της συνολικής αιμογλοβίνης [51]. Το σύνδρομο «blue baby» μπορεί επίσης να εμφανισθεί σε βρέφη τα οποία τρέφονται με τροφές που περιέχουν σπανάκι και καρώτα, καθώς στα λαχανικά αυτά περιέχονται νιτρικά σε συγκεντρώσεις 40-850 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/kg.

### **1.5.3. Επίδραση των νιτρικών στην υγεία των ενηλίκων**

Πιθανώς υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της αυξημένης συγκέντρωσης των νιτρικών και της εμφάνισης καρκίνου. Τα νιτρικά, στο στομάχι, σχηματίζουν νιτροζαμίνες και νιτροζαμίδια με την επίδραση αμινών και αμιδίων [52]. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να προκαλέσουν σχηματισμό καρκινικών όγκων και σχετίζονται με την εμφάνιση διαφόρων μορφών καρκίνου, όπως του στόματος, της ρινικής κοιλότητας, των βρόγχων, των πνευμόνων, του οισοφάγου, του στομάχου, της ουροδόχου κύστεως, των νεφρών, του νευρικού συστήματος και του δέρματος [53].



Στην Κολομβία η αναλογία του καρκίνου του στομάχου σε περιοχές που υδρεύονται από γεωτρήσεις με υψηλή περιεκτικότητα νιτρικών, είναι κατά πολύ υψηλότερη από αυτήν που παρατηρείται σε περιοχές που υδρεύονται από γεωτρήσεις με χαμηλή περιεκτικότητα νιτρικών [54]. Στο Alborg της Δανίας, όταν η περιεκτικότητα νιτρικών στο πόσιμο νερό είναι περίπου 7 mg/L N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, η αναλογία εμφάνισης καρκίνου του στομάχου είναι 25% υψηλότερη στους άνδρες και 20% υψηλότερη στις γυναίκες, από αυτήν που παρατηρείται σε περιοχές με χαμηλή περιεκτικότητα νιτρικών στο πόσιμο νερό [55].

Συσχέτιση της κατανάλωσης πόσιμου νερού με υψηλή συγκέντρωση νιτρικών και της εμφάνισης καρκίνου του στομάχου παρατηρήθηκαν επίσης στην Κίνα [55], στο Κασμίρ [56], στην Ουγγαρία [57] και στην Πολωνία [58], ενώ αντίστοιχες μελέτες που έγιναν στο Wisconsin [59], στην Ιταλία [60] και στην Ολλανδία [61] δεν έδειξαν ύπαρξη σαφούς συσχέτισης.

Μία μελέτη στην Αυστραλία [60] έδειξε ότι υπάρχει συσχέτιση της υψηλής περιεκτικότητας των νιτρικών στο πόσιμο νερό, με την συχνότητα εμφάνισης γενετικών ανωμαλιών, καθώς και με την συχνότητα εμφάνισης του λεμφώματος non-Hodgkin (NHL), ενός καρκίνου του λεμφικού συστήματος [61], ιδιαίτερα συχνού σε ασθενείς που πάσχουν από AIDS.

Ο παιδικός διαβήτης τύπου I, βρέθηκε επίσης ότι σχετίζεται με την υψηλή πρόσληψη νιτρικών, στην Αγγλία και στην Φινλανδία [62,63]. Μεγάλες ποσότητες νιτρικών στο πόσιμο νερό, μπορούν να προκαλέσουν ταχυπαλμία, καθώς και ελάττωση της αρτηριακής πίεσης.

Εκτός από τις βλαβερές συνέπειες των νιτρικών στην υγεία των ανθρώπων, η υψηλή περιεκτικότητα νιτρικών στο νερό, προκαλεί παρόμοιες ασθένειες και στα ζώα. Τα υδρόβια ζώα, και ειδικά τα ψάρια, είναι ευπρόσβλητα σε ποικιλία ασθενειών και είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα για τους ανθρώπους, οι οποίοι θα τα καταναλώσουν ως τροφή. Η πρόσληψη των νιτρικών, με τις ανάλογες επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία, δεν προέρχεται μόνο από την κατανάλωση πόσιμου νερού και ψαριών, αλλά επίσης από λαχανικά και σιτηρά που παράγονται με χρήση λιπασμάτων υψηλής περιεκτικότητας σε νιτρικά. Επιπτώσεις των νιτρικών ιόντων στην Ανθρώπινη Υγεία

Τα νιτρικά και νιτρώδη άλατα είναι άλατα που προστίθενται στα επεξεργασμένα τρόφιμα για προστασία ενάντια στο βοτουλισμό (σοβαρή τροφική δηλητηρίαση) και συναντώνται επίσης φυσικά σε ορισμένες σωληνώσεις μεταφοράς νερού. Επi 3000 περίπου χρόνια χρησιμοποιείται το πάστωμα για να διατηρούνται δύο χαρακτηριστικά του κρέατος και των ψαριών: η εμφάνιση και η υγιεινή. Τα νιτρικά άλατα προστίθενται στα μείγματα παστώματος, για να διατηρήσουν το χρώμα των τροφίμων και για να αποτρέψουν την ανάπτυξη του βακτηριδίου που είναι υπεύθυνο για την ανάπτυξη μιας ασθένειας τροφικής προέλευσης, γνωστής ως βοτουλισμός. Ο βοτουλισμός θεωρείται γενικά ως η πλέον απειλητική για τη ζωή ασθένεια, που προέρχεται από τα τρόφιμα και προκαλείται από τους μικροοργανισμούς. Η ασθένεια αυτή προκαλείται από μια τοξίνη που ελευθερώνεται στα τρόφιμα που μολύνονται με το βακτηριδίο *Clostridium botulinum*. Η τοξίνη έχει επιπτώσεις στο νευρικό σύστημα, προκαλώντας τελικά παραλυση. Ένας μέσος όρος 40 περιστατικών το χρόνο έχει αναφερθεί στις Ηνωμένες Πολιτείες κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1980, από τα οποία τα 5 το χρόνο είναι θανατηφόρα. Τα συμπτώματα συνήθως εκδηλώνονται έπειτα από 18 έως 36 ώρες από την καταποση, αλλά η περίοδος επαγωγής μπορεί να είναι από πολύ σύντομη, όπως 2 ώρες, μέχρι και 14 ημέρες. Τα συμπτώματα αρχίζουν να εκδηλώνονται με γαστρεντερικές διαταραχές, όπως ναυτία, διάρροια και έμετο, που ακολουθούνται από νευρολογικά συμπτώματα όπως ίλιγγο, θολή όραση, εξασθένιση του αναπνευστικού συστήματος και προοδευτική μυϊκή παραλυση.

Τις δεκαετίες του 1920 και του 1930, οι επιστήμονες ανακάλυψαν ότι τα νιτρώδη άλατα, και όχι τα νιτρικά άλατα, είναι υπεύθυνα για την παρεμπόδιση της ανάπτυξης του *Clostridium botulinum* και ότι τα νιτρικά άλατα που προστίθενται στα τρόφιμα μετατρέπονται σε νιτρώδη από τη δράση φυσικών, μη επιβλαβών βακτηριδίων στα τρόφιμα. Τα νιτρικά άλατα ενεργούν απλώς ως μια πηγή νιτρώδων αλατών. Με αυτό το σκεπτικό, κατέστη πιθανό να μειωθούν τα επίπεδα νιτρικών αλατών που προστίθενται στα τρόφιμα. Εντούτοις, ορισμένα νιτρικά άλατα προστίθενται ακόμα, επειδή τα νιτρώδη άλατα διασπώνται όταν τα τρόφιμα αποθηκεύονται, και τα νιτρικά άλατα χρησιμοποιούνται για να αντικαταστήσουν τα νιτρώδη άλατα που καταναλώθηκαν λόγω διάσπασης.

#### **1.5.4. Πηγές πρόσληψης των νιτρικών για τον άνθρωπο**

Η κυριότερη πηγή πρόσληψης νιτρικών για τον άνθρωπο βρίσκεται στην τροφή. Τα λαχανικά ευθύνονται για την πρόσληψη του 85% της συνολικής ποσότητας, ενώ τα προϊόντα επεξεργασμένου κρέατος ευθύνονται για το υπόλοιπο, καθώς στην επεξεργασία του κρέατος χρησιμοποιείται νιτρικό νάτριο ως συντηρητικό και βελτιωτικό του χρώματος [64]. Σε σχέση με την συνολική πρόσληψη νιτρικών από τον ανθρώπινο οργανισμό, η τροφή και το πόσιμο νερό συμμετέχουν σε ποσοστά 88-96% και 12-4% αντίστοιχα. Παρά το ότι, όπως προαναφέρθηκε, υπάρχουν έρευνες στις οποίες δεν προκύπτει σαφής επίδραση των νιτρικών στην υγεία [59-61], σε πρόσφατη ιατρική έρευνα επισημαίνεται ότι η συνολική πρόσληψη νιτρικών και νιτρωδών, αποτελεί παράγοντα κινδύνου για την υγεία, ενώ τα ασφαλή ανώτατα όρια πρόσληψης νιτρικών ποικίλουν από άνθρωπο σε άνθρωπο [65-67].

Η συνολική πρόσληψη νιτρικών και νιτρωδών, στο καθημερινό διαιτολόγιο, ποικίλει από χώρα σε χώρα και μεταβάλλεται από 31 έως 185 mg/ημέρα για τα νιτρικά και από 1,2 έως 8,7 mg/ημέρα για τα νιτρώδη. Μερικά δεδομένα που αφορούν στην ημερήσια πρόσληψη νιτρικών και νιτρωδών, σε διάφορες χώρες δίνονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Μέση ημερήσια πρόσληψη νιτρικών και νιτρωδών από κατοίκους διαφόρων χωρών

<b>Χώρα</b>	<b>Πρόσληψη NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg/ημέρα)</b>	<b>Πρόσληψη NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (mg/ημέρα)</b>
Δανία	50	(*)
Ελβετία	72	(*)
Γαλλία	150,7	3
Ιταλία	245	(*)
Γερμανία	75	3,3
Πολωνία	127	8,7
Νορβηγία	31	1,2
Ολλανδία	131	5,2
Σουηδία	48	3
Μ. Βρετανία	149	2,1
Η.Π.Α.	106	4,1

(\*) Δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία.

## 2. ΧΡΗΣΗ ΝΑΝΟΣΙΔΗΡΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

### 2.1. Γενικά για τη Νανοτεχνολογία

Η νανοτεχνολογία είναι η τεχνολογία που αποβλέπει στην κατασκευή τεχνητών μηχανισμών με πολύ μικρό μέγεθος, μέχρι 100nm, δηλαδή 100 δισεκατομμυριοστών του μέτρου. Το πρόθεμα "νάνο" σημαίνει εξαιρετικά μικρό μέγεθος. Τόσο μικρό στην πραγματικότητα που μία νανοκατασκευή χρειάζεται να μεγεθυνθεί πάνω από 10 εκατομμύρια φορές προτού να μπορέσουμε να εκτιμήσουμε εύκολα τις μικρές λεπτομέρειες με γυμνό μάτι. Ο όρος νανοτεχνολογία αναφέρεται σε τεχνολογίες όπου η ύλη επεξεργάζεται σε κλίμακα ατόμου και μορίου για να δημιουργήσει νέα υλικά και διαδικασίες. Δεν είναι απλά η μελέτη πολύ μικρών πραγμάτων, αλλά η πρακτική εφαρμογή της γνώσης αυτής. Για να συλληφθεί το μέγεθος των υλικών αυτών, είναι γύρω στις 100 φορές μικρότερα από τη διάμετρο μιας ανθρώπινης τρίχας. Οι ειδικοί προβλέπουν ότι η νανοτεχνολογία μπορεί να μας προσφέρει ένα ολόκληρο φάσμα νέων επιτευγμάτων, από μικροσκοπικά εξαρτήματα υπολογιστών, μέχρι νέες μορφές θεραπευτικής αγωγής.

Ο νανοκόσμος διακρίνεται σε τρεις κύριους τομείς:

- **Νανοηλεκτρονική:** Συνέχεια της ανάπτυξης της μικροηλεκτρονικής, ειδικά για ηλεκτρονικούς υπολογιστές, αλλά σε σημαντικότερα μικρή κλίμακα μεγέθους.
- **Νανοβιοτεχνολογία:** Συνδυασμός μηχανικής σε νανοκλίμακα με βιολογία για το χειρισμό είτε έμβιων συστημάτων είτε την κατασκευή υλικών βιολογικής έμπνευσης σε μοριακό επίπεδο.
- **Νανοϋλικά:** Ο ακριβής έλεγχος της μορφολογίας ουσιών ή σωματιδίων σε διαστάσεις νανοκλίμακας, για την παραγωγή νανοδομημένων υλικών. Η συγκεκριμένη κατηγορία αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα στοιχεία της παρούσας διπλωματικής εργασίας, δεδομένου ότι θα παραχθούν

διμεταλλικά νανοσωματίδια σιδηρου-χαλκού, που θα χρησιμοποιηθούν ως αναγωγικό μέσο, για την κατεργασία υδατικών διαλυμάτων  $\text{NO}_3^-$ .

Όλοι αυτοί οι αλληλοεπικαλυπτόμενοι τομείς περιστοιχίζονται από τα εργαλεία που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση και το χειρισμό πάρα πολύ μικρών δομών, τα μικροσκόπια με ευκρίνεια νανοκλίμακας.

Οι αλλαγές που επιφέρονται στις μοριακές ιδιότητες ενός υλικού σε νανοκλίμακα μπορούν να ενισχύσουν εξαιρετικά τις φυσικές και χημικές του ιδιότητες σε μεγάλη κλίμακα. Σε πολλές περιπτώσεις, δεν είναι πλήρως κατανοητές όλες οι λεπτομέρειες που κρύβει το φαινόμενο αυτό. Η επόμενη πρόκληση είναι να κλιμακωθούν περαιτέρω οι μέθοδοι νανοκατασκευής για μαζική παραγωγή από τη βιομηχανία η οποία απαιτεί την εντατικότερη έρευνα με στόχο την στοχευμένη εκμετάλλευση της νανοτεχνολογίας.



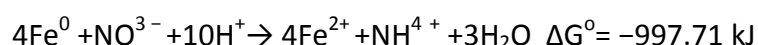
Εικόνα 2. Οργανικό νανοϋλικό που βοηθά στην γρήγορη πήξη του αίματος

## 2.2. Αποκατάσταση Ρυπασμένων υδάτων με νιτρικά ιόντα με τη χρήση Νανοσιδήρου

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί μεγάλο ενδιαφέρον γύρω από την χρήση νανοσιδήρου για την απορρύπανση νερών ρυπασμένων από βαρέα μέταλλα. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι ο  $Fe^0$  σε μέγεθος νανοκλίμακας (1-100nm) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξυγίανση νερών ρυπασμένων από νιτρικά ιόντα.

Οι περισσότερες έρευνες που χρησιμοποιούν nZVI έδειξαν ότι τα προϊόντα από την αναγωγή νιτρικών ιόντων είναι τα νιτρώδη άλατα, αέριο άζωτο, και η αμμωνία [68-70]. Επίσης, περιγράφεται ότι το τελικό προϊόν είναι ως επί το πλείστον αμμωνία, η οποία είναι ένα ανεπιθύμητο τελικό προϊόν. Ορισμένοι ερευνητές έχουν προτείνει ότι το τελικό προϊόν της αντίδρασης θα είναι το αέριο άζωτο, το οποίο είναι ένα ιδανικό προϊόν της απορρύπανσης νιτρικών ιόντων. Ωστόσο, δεν έχουν σαφώς προσδιοριστεί οι συνθήκες κατά τις οποίες το τελικό προϊόν της αντίδρασης θα είναι μόνο αέριο άζωτο. Ως εκ τούτου, η έρευνα για την τύχη του αζώτου και τους μηχανισμούς αντίδρασης θα πρέπει να μελετηθούν περαιτέρω για να κατανοηθεί η συμπεριφορά του αζώτου κατά τη διάρκεια της μείωσης των νιτρικών ιόντων από nZVI.

Όταν ο νανοσίδηρος έρθει σε επαφή με διαλύματα νιτρικών ιόντων λαμβάνει χώρα μια αντίδραση οξειδοαναγωγής:

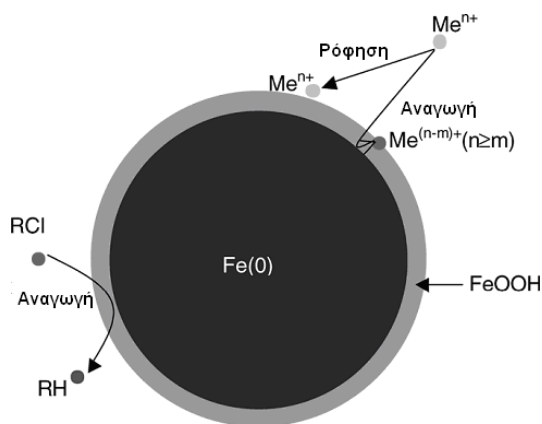


Ο σίδηρος εκτός από την πολύ καλή απόδοσή του έχει εξαιρετικά μεγάλο ενδιαφέρον, λόγω της αφθονίας του στη φύση με συνέπεια να είναι και ένα πολύ φθηνό υλικό.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως τα τελευταία χρόνια παρατηρείται σημαντική έρευνα στον τομέα της ανάπτυξης νέων και χαμηλού κόστους μεθόδων παρασκευής συνθετικού νανοδομημένου σιδήρου για χρήση κυρίως σε περιβαλλοντικούς σκοπούς (εξυγίανση υπόγειων υδάτων, εδαφών κ.α). Μάλιστα, την τελευταία δεκαετία, το κόστος παραγωγής των σωματιδίων νανοσιδήρου έχει μειωθεί σημαντικά (π.χ., από > \$500/kg σε \$50-100/kg) και αποτελεί πια ελκυστική

εναλλακτική λύση έναντι του εμπορικά διαθέσιμου στοιχειακού σιδήρου. Τα νανοσωματίδια του σιδήρου κατά κανόνα παρουσιάζουν την τυπική δομή πυρήνα-κελύφους (Σχήμα 3). Ο πυρήνας αποτελείται από τον μηδενικού σθένους / μεταλλικό σίδηρο ενώ το κέλυφος του καλύπτεται από μικτού σθένους οξειδία [Fe(II) and Fe(III)] ως αποτέλεσμα της επιφανειακής οξειδωσης του.

Οι διάφορες τεχνικές παραγωγής νανοσωματιδίων μπορούν να ταξινομηθούν σε δυο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο προσέγγισης: από την κορυφή (top-down) και από την βάση (bottom-up). Στις πρώτες ανήκουν μέθοδοι όπως η εναπόθεση μέσω πτυελισμού sputtering, η εξάχνωση με λέιζερ και η μηχανική άλεση (ball-milling)[71-73]. Το βασικό χαρακτηριστικό των διεργασιών αυτών είναι ότι ένα μακροσκοπικό στερεό, που λειτουργεί ως πρόδρομη ένωση, διασπάται σε πολλά μικρά τεμάχια. Σε γενικές γραμμές το μέσο μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζεται από το τη χρονική διάρκεια και τη θερμοκρασία της διαδικασίας. Ωστόσο, τέτοιες μέθοδοι συχνά δεν είναι κατάλληλες για παραγωγή σύνθετων ενώσεων, π.χ. διμεταλλικών νανοσωματιδίων καθορισμένης στοιχειομετρίας. Στον αντίποδα, στις 'bottom-up' διεργασίες η παραγωγή νανοσωματιδίων περιλαμβάνει την αυτόματη χημική σύνθεση / συναρμολόγηση (self-assembling) αυτών κατά άτομο ή μόριο με ή χωρίς την επίδραση θερμότητας. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των μεθόδων 'bottom-up' είναι η δυνατότητα παραγωγής νανοσωματιδίων με μονοδιασπορά μεγέθους, σχήματος, και σε μερικές περιπτώσεις αρκετά ομοιόμορφης σύστασης, ακόμα και για διμεταλλικά νανοσωματίδια. Σε αντίθεση με τις μεθόδους 'top-down', δε δημιουργούνται συνήθως προϋποθέσεις εμφάνισης δομικών ατελειών.



Σχήμα 4. Σχηματική αναπαράσταση δομής σωματιδίων νανοσιδήρου σύμφωνα με το μοντέλο πυρήνα-κελύφους



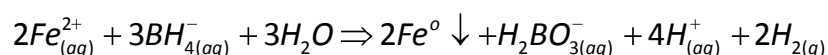
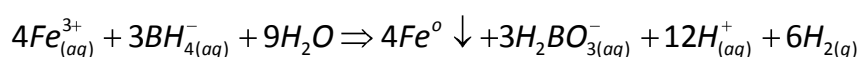
Συνολικά μέχρι σήμερα 4 συνολικά τεχνικές παραγωγής νανοσωματιδίων σιδήρου έχουν επιτευχθεί και εφαρμοσθεί με βάση τους δύο τρόπους προσέγγισης:

- Θερμική διάσπαση πεντακαρβονλικού σιδήρου ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) σε οργανικούς διαλύτες ή σε προστατευτική ατμόσφαιρα αέριου αργού.
- Χλωριούχος τρισθενής σίδηρος ( $\text{FeCl}_3$ ) + Υδροβορικό νάτριο ( $\text{NaBH}_4$ )
- Οξειδία σιδήρου + Υδρογόνο (Υψηλές θερμοκρασίες)
- Μηχανική άλεση σε σφαιρόμυλο μικροδομημένων σωματιδίων σιδήρου

### 2.3. Παρασκευή νανοσιδήρου σε εργαστηριακή κλίμακα

Μέχρι σήμερα, έχουν εφαρμοσθεί συνολικά 3 διακριτές τεχνικές σύνθεσης νανοσωματιδίων σιδήρου (nZVI) σε εργαστηριακή κλίμακα με βάση την προσέγγιση από την βάση (bottom-up). Και στις τρεις τεχνικές πραγματοποιείται αναγωγή και καταβύθιση του νανοσιδήρου από υδατικά διαλύματα σιδηρούχων αλάτων με την χρήση υδροβορικού νατρίου ως αναγωγικού μέσου. Η πρώτη τεχνική περιλαμβάνει την χρήση χλωριούχου τρισθενή σιδήρου (Χλωριούχος μέθοδος) ενώ στις υπόλοιπες δύο χρησιμοποιείται θειούχος δισθενής σίδηρος (Θειούχος μέθοδος).

Η χρήση του υδροβορικού νατρίου ( $\text{NaBH}_4$ ) επιλέγεται από τις περισσότερες ερευνητικές ομάδες κυρίως λόγω της απλότητάς της (χρήση μόνο δύο αντιδραστηρίων), των συνήθη και εμπορικά διαθέσιμων αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ή  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) αλλά και της μεγαλύτερης ασφάλειας που παρέχει έναντι των υπολοίπων[74]. Η συνολική αναγωγή του τρισθενούς/δισθενούς σιδήρου από τα ιόντα του υδροβορικού νατρίου λαμβάνει χώρα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις, αντίστοιχα:



Είναι χαρακτηριστικό ότι και με τις δύο μεθόδους έχουν παρασκευασθεί νανοσωματίδια σιδήρου με μέσο μέγεθος μικρότερο από 100 nm, σε ποσοστό μεγαλύτερο από 90% της συνολικής μάζας και μέση ειδική επιφάνεια 30-40 m<sup>2</sup>/g.

Το τελικό μέγεθος μπορεί ποικίλει από 3 – 20 nm όταν προηγείται η καταβύθιση και ακολουθεί η ανάπτυξη και η κρυστάλλωση γίνεται σε θερμό διάλυμα (μέθοδος Massart). Ωστόσο, στις πειραματικές συνθήκες που επηρεάζουν το μέγεθος, σύσταση και τις επιφανειακές ιδιότητες και τη χημική σταθερότητα των παραχθέντων νανοσωματιδίων του σιδήρου με τη μέθοδο του υδροβορικού νατρίου περιλαμβάνονται το pH, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση των αντιδρώντων και ο ρυθμός ανάδευσης και τιτλοδότησης, η ύπαρξη αδρανούς (μη οξειδωτικής) ατμόσφαιρας, η χρήση τασιενεργών ουσιών ή μέσων διασποράς κλπ.

#### α) Μέθοδος Χλωριόντων

Η μέθοδος αυτή πρωτοεμφανίστηκε στο Πανεπιστήμιο Lehigh και αποτελεί την πρώτη μέθοδο σύνθεσης νανοσωματιδίων σιδήρου σε εργαστηριακή και μετέπειτα βιομηχανική κλίμακα. Συγκεκριμένα, κατά την μέθοδο αυτή σύνθεσης προστίθενται σε σφαιρικό γυάλινο αντιδραστήρα και με αργό ρυθμό (0.625 mL/s) συνολικά 0.25 M διαλύματος υδροβορικού νατρίου σε διάλυμα 0.045 M  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  υπό έντονη μηχανική ανάδευση (400 rpm) και ίση ογκομετρική αναλογία (περίπου 1:1). Ο συνήθης χρόνος ανάμιξης δεν ξεπερνά την μία ώρα μέχρι ωστόσο σταματήσει πλήρως η παραγωγή αέριου υδρογόνου. Ωστόσο, η στοιχειομετρική αναλογία των δύο αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται συνήθως με την μέθοδο αυτή είναι κατά κανόνα 7 φορές μεγαλύτερη από αυτή που προκύπτει από την πρώτη αντίδραση σύμφωνα με την οποία 0.05 mol  $\text{Fe}^{+3}$  απαιτούν 0.0375 mol  $\text{BH}^{-4}$ . Η περίσσεια αυτή βοηθά στην πολύ γρήγορη (σχεδόν στιγμιαία) και ομοιόμορφη ανάπτυξη των έντονα μαύρου χρώματος κρυστάλλων του nZVI. Εν συνεχεία πραγματοποιείται έκπλυση των νανοκρυστάλλων με περίσσεια απιονισμένου νερού (περίπου 100 mL/g), διήθηση υπό κενό και τελική έκπλυση με αραιό διάλυμα αιθανόλης (3-5%) . Η περιεχόμενη υγρασία των νανοσωματιδίων του σιδήρου που επιτυγχάνεται με την μέθοδο αυτή κυμαίνεται από 40–60%.

#### β) Μέθοδος Θεϊκών ιόντων

Η ανάπτυξη της μεθόδου αυτής για την παραγωγή nZVI προήλθε ως αποτέλεσμα δύο σημαντικών προβλημάτων που ανέκυψαν από την χρήση της μεθόδου των χλωριόντων: (1) πιθανά προβλήματα υγιεινής και ασφάλειας κατά την χρήση του ιδιαίτερα όξινου και υγροσκοπικού άλατος του χλωριούχου τρισθενή σιδήρου και (2) τις πιθανές δηλητηριώδεις συνέπειες των υψηλής περιεκτικότητας

χλωριόντων που μπορούν να προκύψουν κατά την αποσύνθεση χλωριούχων υδρογονανθράκων. Μάλιστα, η αναγωγή του δισθενούς σιδήρου πραγματοποιείται με σαφώς μικρότερη περιεκτικότητα υδροβορικού νατρίου, βελτιώνοντας έτσι με αυτό τον τρόπο το συνολικό κόστος της παραγωγικής διαδικασίας. Για την σύνθεση προστίθενται 0.5M διαλύματος υδροβορικού νατρίου υπό μερικώς αργό ρυθμό (0.15 L/min) σε 0.28M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Η στοιχειομετρική αναλογία των δύο αντιδραστηρίων που συνήθως χρησιμοποιούνται με την μέθοδο αυτή είναι κατά κανόνα 3.6 φορές μεγαλύτερη από αυτή που προκύπτει από την δεύτερη αντίδραση και σαφώς μικρότερη (σχεδόν υποδιπλάσια) από την αντίστοιχη της χλωριούχου μεθόδου. Με την μέθοδο αυτή η περιεχόμενη υγρασία των νανοσωματιδίων του σιδήρου μετά το τέλος της διαδικασίας παραγωγής τους κυμαίνεται από 45–55%.

Κατά κανόνα, πριν τον χαρακτηρισμό των σωματιδίων του νανοσιδήρου πραγματοποιούνται διαδοχικές εκπλύσεις (τρεις έως τέσσερις φορές) των ξηρών δειγμάτων του με 10–4 M HCl διάλυμα (pH 4) και εν συνεχεία με απιονισμένο νερό. Ο διαχωρισμός στερεού-υγρού πραγματοποιείται φυγοκεντρικά (3000 rpm για 5 min) για την μείωση της περιεχόμενης υγρασίας τους. Στην συνέχεια τα σωματίδια του nZVI ψύχονται με χρήση υγρού αζώτου και ξηραίνονται υπό κενό για τουλάχιστον 20 h. Με την μέθοδο αυτό αποτρέπεται η οξειδωση τους με άμεσο αποτέλεσμα την οπτική αλλαγή του χρώματος τους από έντονα μαύρο σε κιτρινοκόκκινο. Στην πράξη, τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των σωματιδίων του σιδήρου επηρεάζονται από την «γήρανση» του με την πάροδο του χρόνου.

Ο χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων είναι ιδιαίτερα σημαντικός κυρίως για την επιβεβαίωση της νανοδομής τους (μέγεθος/κοκκομετρία, σχήμα, σύσταση) αλλά και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους (ειδική επιφάνεια). Οι κυριότερες μέθοδοι χαρακτηρισμού περιλαμβάνουν την Περίθλαση ακτίνων X (XRD), Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM), Μέτρηση ειδικής επιφάνειας (BET), Φασματοφωτομετρία υπέρυθρου (FTIR) και Ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (TEM).

Η παραγωγή νανοσιδήρου με τις τεχνικές αυτές δεν έχει κατοχυρωθεί με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας. Η χρήση των μεθόδων αυτών και κατά κύριο λόγο του βοροϋδριδίου του νατρίου που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί και να βελτιωθεί στα πλαίσια της παρούσας εργασίας δεν είναι περιορισμένη από κανένα δίπλωμα ευρεσιτεχνίας. Αντίθετα, για την περαιτέρω σταθεροποίηση του προϊόντος και την βελτίωση των επιφανειακών και ρεολογικών του ιδιοτήτων που αναφέρεται στην επόμενη παράγραφο έχουν προταθεί και κατοχυρωθεί με διπλώματα ευρεσιτεχνίας διάφορες τεχνικές.

#### **2.4. Σταθεροποίηση νανοσιδήρου**

Η απομόνωση και σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων, είναι μια σημαντική παράμετρος κατά την σύνθεση και διατήρηση των ιδιοτήτων τους. Η σταθερότητα σε συστήματα διασποράς νανοσωματιδίων καθορίζεται από την εξισορρόπηση ελκτικών και απωστικών δυνάμεων. Πιο συγκεκριμένα, τα τέσσερα είδη των δυνάμεων που συμβάλλουν στην διατήρηση των αποστάσεων μεταξύ των νανοσωματιδίων είναι: οι ελκτικές van der Waals μικρής εμβέλειας, οι απωστικές ηλεκτροστατικές, οι απωστικές στερεοχημικές ή στερικές και οι αλληλεπιδράσεις μαγνητικών διπόλων σε μαγνητικά νανοσωματίδια.[85-87]

Για την επίτευξη καλής διασποράς χωρίς συσσωμάτωση, συνήθως ρυθμίζονται οι ηλεκτροστατικές και οι στερικές απωθητικές δυνάμεις με την επιλογή κατάλληλων μέσων και συνθηκών διασποράς καθώς και επιφανειοδραστικών. Ιδιαίτερα η σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων του σιδήρου μετά το πέρας παραγωγής τους είναι επιτακτική για τρεις σημαντικούς λόγους:

- Αποτρέπει την εξωτερική διάβρωση του πυρήνα και επομένως αυξάνει την ενεργή του δράση
- Μειώνει τον κίνδυνο εμφάνισης επικίνδυνων εκρηκτικών διεργασιών από την περίσσεια χρήση του χλωριούχου τρισθενή σιδήρου και του υδροβορικού νατρίου και τέλος
- Επιτρέπει την εύκολη αποθήκευση και περαιτέρω χρήση του υλικού.

Η σταθεροποίηση νανοσωματιδίων σιδήρου μπορεί να επιτευχθεί στην απλούστερη των περιπτώσεων με χρήση αραιών διαλυμάτων NaOH, KOH ή αιθανόλης. Στην πρώτη περίπτωση, η χρήση του NaOH πραγματοποιείται στα αρχικά στάδια της παραγωγής του nZVI και συγκεκριμένα κατά την παρασκευή του διαλύματος υδροβορικού νατρίου (NaBH<sub>4</sub>, 0.6053 g σε 100 mL διαλύματος 0.1 M NaOH). Η παρασκευή του συγκεκριμένου διαλύματος μπορεί να γίνει ακόμα και υπό την παρουσία μόνο ύδατος, παρόλο που η συνολική αντίδραση είναι ιδιαίτερα ασταθής στην περίπτωση αυτή και πολλές φορές μπορεί να επιφέρει μεγάλη μείωση της ενεργής δράσης του παρασκευασθέντα νανοσιδήρου. Αντίθετα η χρήση αραιών διαλυμάτων αιθανόλης, μετά το πέρας παραγωγής των σωματιδίων του σιδήρου, με διαδοχικές εκπλύσεις αυτών, δημιουργεί ένα στρώμα στην επιφάνεια τους και αποτρέπει την περαιτέρω οξείδωση τους.

Σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων και η βελτίωση της κινητικότητας τους επετεύχθη με άμυλο (Carboxymethyl cellulose, CMC). Τα σταθεροποιημένα νανοσωματίδια είχαν μέσο μέγεθος 18 nm και πολύ καλή διεισδυτικότητα. Οι ερευνητές μελέτησαν την κινητικότητα με δοκιμές σε στήλες και ανέπτυξαν ένα μοντέλο προσομοίωσης της ροής στο πορώδες υλικό. Η χρήση τασιενεργών/αντικροκιδωτικών βελτιώνει την σταθεροποίηση του παραγόμενου σιδήρου. Η χρήση τροποποιημένου αμύλου και πολυακρυλικών οξέων (PAA Polyacrylic acid) για τη σταθεροποίηση του παραγόμενου αμύλου και κατέληξαν σε τελικό νανουλικό πολύ μεγάλης ειδικής επιφάνειας. Πολλά από τα συστήματα σταθεροποίησης του νανοσιδήρου έχουν κατοχυρωθεί από διπλώματα ευρεσιτεχνίας [88-89].

## **2.5. Χρήση διμεταλλικών συστημάτων νανοσιδήρου για την απορρύπανση υπογείων υδάτων ρυπασμένων με νιτρικά ιόντα.**

Η περίπτωση των νιτρικών ιόντων ως ρύπου στα υπόγεια νερά και το έδαφος είναι μια από τις πλέον σημαντικές οι οποίες χρήζουν ιδιαίτερης έρευνας και αντιμετώπισης. Η χρήση διμεταλλικών σωματιδίων nano Fe/Cu για την απομάκρυνσή νιτρικών ιόντων από τα υδατικά συστήματα είναι μια νέα τεχνολογία η οποία δεν έχει διερευνηθεί ακόμη σε βάθος, αλλά τα πρώτα αποτελέσματα αυτής

σε εργαστηριακής κλίμακας μελέτες έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα ενθαρρυντικά και υποσχόμενα.

Ο νανοσίδηρος με διαστάσεις στο εύρος 1-100 nm πλεονεκτεί σε σχέση με τον Fe<sup>0</sup> σε μικροκλίμακα λόγω της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας και της υψηλότερης επιφανειακής δραστηριότητας. Περαιτέρω ενίσχυση της δραστηριότητας επιτυγχάνεται με την επίκλυση της επιφάνειας του nZVI με μικρή ποσότητα ενός ευγενέστερου μετάλλου (π.χ. Pd, Pt, Ni και Cu) λόγω της προώθησης της οξείδωσης του σιδήρου από τη διαφορά δυναμικού [80-82]. Ο μηχανισμός που ευθύνεται για την ενίσχυση της δραστηριότητας σχετίζεται με την καταλυτική υδρογόνωση και την ηλεκτροχημική επίδραση. Στις αντιδράσεις με τη χρήση διμεταλλικών νανοσωματιδίων αποτρέπεται ο σχηματισμός τοξικών υποπροϊόντων και παρατηρείται μεγαλύτερη σταθερότητα στο σχηματισμό των προϊόντων.

Μεταξύ των μεταλλικών τροποποιητών επιφανειών για τον νανοσίδηρο(nZVI), ο χαλκός (Cu) έχει υπεροχή και είναι γνωστός ως ήπιος καταλύτης υδρογόνωσης. Η αποδοτικότητα του καταλύτη που χρησιμοποιείται σε διμεταλλικό σύστημα νανοσωματιδίων μειώνεται με το πέρασμα του χρόνου λόγω του σχηματισμού ενός στρώματος υδροξειδίου του σιδήρου, το οποίο μειώνει την επαφή του ρύπου με τον καταλύτη. Η αναλογία των δύο μετάλλων στο διμεταλλικό σύστημα σωματιδίων έχει μεγάλη σημασία για την δραστηριότητα τους στη μείωση των ρύπων. Η αύξηση του ποσοστού του χαλκού δεν συναιπάγεται αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης των ρύπων επειδή προκαλείται συσσωμάτωση των σωματιδίων του χαλκού με συνέπεια την χαμηλότερη έκθεση του ρύπου στην επιφάνεια του νανοσιδήρου και αρνητική επίδραση στην δραστηριότητα[81].

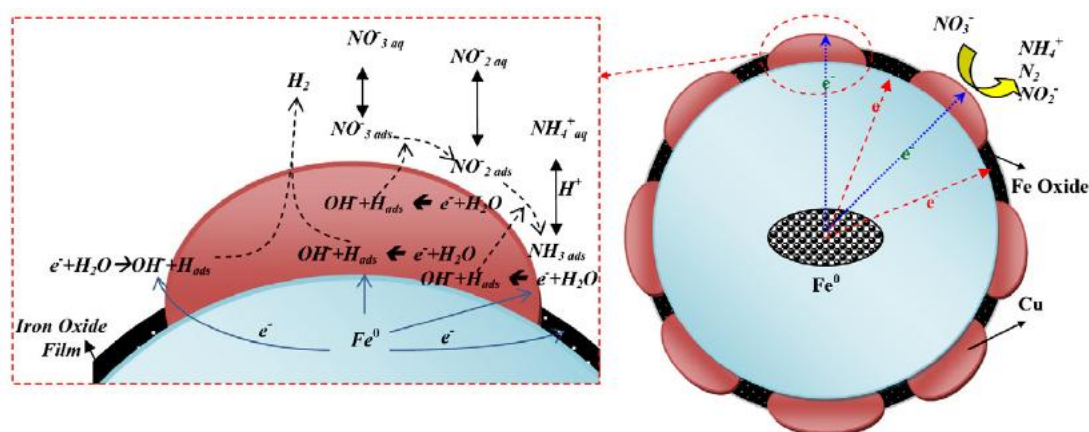
Επιπλέον, η προσθήκη ενός δεύτερου μετάλλου (Cu) στην επιφάνεια του nZVI παρουσιάζει μεγάλη αύξηση στον ρυθμό αντίδρασης με τα νιτρικά ιόντα και παρατηρείται υψηλή αποδέσμευση νιτρωδών ως υποπροϊόν. Αυτό οφείλεται στην υψηλή συγγένεια του χαλκού με τα νιτρικά ιόντα και την μικρή συγγένεια του προς τα νιτρώδη άλατα.

Η προσρόφηση των ρύπων στην επιφάνεια του μετάλλου είναι από τα πιο σημαντικά βήματα της αντίδρασης. Τα νιτρικά ιόντα προσροφούνται στην επιφάνεια του σωματιδίου nano Fe/Cu και γίνεται η αντίδραση αναγωγής των νιτρικών ιόντων, στη συνέχεια το προϊόν αποδεσμεύεται στην υδατική φάση. Λόγω

αυτού του μηχανισμού προσρόφησης / εκρόφησης, η συνολική συγκέντρωση του αζώτου μειώθηκε δραματικά κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών. Επιπλέον, η συνολική συγκέντρωση του αζώτου εκτιμήθηκε μετά τη αναγωγή των νιτρικών.

Τα φαινόμενα αυτά εξηγούνται βάσει της δομής του πυρήνα-κέλυφους για τον νανοσίδηρο. Ο πυρήνας αποτελείται από μεταλλικό σίδηρο, και το εξωτερικό κέλυφος αποτελείται από οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου. Η επίκλυψη με οξείδιο του σιδήρου εμποδίζει την αντίδραση στην περίπτωση του μεταλλικού σιδήρου σε μικρο-κλίμακα, λόγω της μεγάλης απόστασης για τη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του πυρήνα - κέλυφους.

Ωστόσο, για τον νανοσίδηρο, η δομή κέλυφος ενεργεί και ως ροφητικό των αντιδρώντων στην επιφάνεια του και στη συνέχεια σημειώνονται περαιτέρω αντιδράσεις στο κέλυφος. Τα νιτρικά ιόντα θα απορροφηθούν στο κέλυφος του νανοσίδηρου, και στη συνέχεια η αντίδραση αναγωγής θα πραγματοποιηθεί με μεταφορά ηλεκτρονίων από τον πυρήνα. Τέλος, τα αμμωνιακά ιοντα απελευθερώνονται στην υδατική φάση, και στην αέρια φάση υπό αλκαλικές συνθήκες [83-84].



Εικόνα 3. Αναπαράσταση του μηχανισμού απομάκρυνσης  $\text{NO}_3^-$  με διμεταλλικά νανοσωματίδια Fe/Cu.

### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 3.1. Παρασκευή νανοσωματιδίων Fe/Cu

##### Μέθοδος

Για την παρασκευή διαλύματος χλωριούχου σιδήρου 0,1M διαλύθηκαν 5,4g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  σε 200ml απιονισμένο νερό κάτω από μαγνητική ανάδευση διοχετεύοντας αέριο άζωτο ( $\text{N}_2$ ). Για το διάλυμα βοροϋδριδίου του νατρίου 0.16M διαλύθηκαν 1,5132g στερεού  $\text{NaBH}_4$  σε 250ml διαλύματος καυστικού νατρίου  $\text{NaOH}$  0,1M, κάτω από μαγνητική ανάδευση με διοχέτευση αέριου αζώτου. Το διάλυμα  $\text{NaOH}$  0.1M δημιουργήθηκε με την ανάμιξη 1g στερεού  $\text{NaOH}$  σε 250ml απιονισμένου νερού. Το διάλυμα  $\text{NaBH}_4$  παράγεται σε αλκαλικό περιβάλλον, σε  $\text{NaOH}$  0,1M. Για το διάλυμα χλωριούχου χαλκού διαλύθηκαν 2.1156 g  $\text{CuCl}_2$  σε 1000ml απιονισμένου νερού.

##### Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση του νανοσιδήρου (nZVI) και των νανοσωματιδίων Fe/Cu ήταν ένυδρος χλωριούχος σίδηρος  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (>99.0%, Merck, Germany), βοροϋδρίδιο του νατρίου,  $\text{NaBH}_4$ , (>98.0%, Alfa Aesar, Germany), χλωριούχος χαλκός (>98.0%, Merck Germany), καυστικό νάτριο και αιθανόλη (>99.0%, Merck, Germany).

##### Πειραματική Διαδικασία

Η σύνθεση των νανοσωματιδίων πραγματοποιήθηκε στο εσωτερικό του glovebox με συνεχή διοχέτευση αέριου αζώτου ώστε να αποφευχθεί η οξείδωση του παραγόμενου νανοσιδήρου από το διαλελυμένο οξυγόνο που υπάρχει στο απιονισμένο νερό και στην ατμόσφαιρα.

Το διάλυμα  $\text{NaBH}_4$  τοποθετείται στην συσκευή Dosimat (Metrohm) με ρυθμό τιτλοδότησης 18ml/min, το διάλυμα  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  σε ποτήρι ζέσεως 500 ml και εφαρμόζεται μηχανική ανάδευση στις 400 στροφές ανά λεπτό. Παρατηρήθηκε ότι μόλις η πρώτη σταγόνα  $\text{NaBH}_4$  έρθει σε επαφή με το διάλυμα  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  άλλαξε το



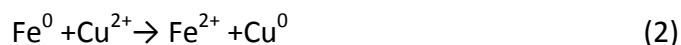
χρώμα του διαλύματος, σε μαύρο που στη πραγματικότητα πρόκειται για σχηματισμό νανοσιδήρου. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:



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

Για την σύνθεση νανοσωματιδίων Fe/ Cu προστίθεται διάλυμα 1 g-Cu/l  $\text{CuCl}_2$  στο νανοσίδηρο και αναδεύεται για 10min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η αντίδραση αναγωγής που πραγματοποιείται είναι η ακόλουθη:



Στη συνέχεια διηθείται το διάλυμα υπό κενό για να παραληφθεί ο νανοσίδηρος με την χρήση διηθητικής μεμβράνης 0,2μm και ξεπλένονται τα νανοσωματίδια τρεις φορές με αιθανόλη 3% και τέλος μία φορά με απιονισμένο νερό. Τα νανοσωματίδια Fe/Cu τοποθετήθηκαν σε ξηραντήριο στους 75°C για 24h σε αδρανή ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$ .

Το τελικό προϊόν που λήφθηκε έχει μορφή μαύρης σκόνης με κοκκομετρία 30-100nm. Με τις συγκεκριμένες αναλογίες στοιχειομετρικά έχουν κατασκευαστεί 1g nZVI, αλλά λόγω απωλειών κατά τη διάρκεια του πειράματος, λαμβάνονται περίπου 0,9g προϊόντος. Ο νανοσίδηρος φυλάσσεται σε ξηραντήρα και αντέχει στην οξείδωση για περίπου δύο μήνες.



Εικόνα 4. Πειραματική Διάταξη παραγωγής νανοσιδήρου

Ο ρυθμός με τον οποίο διοχετεύεται το  $\text{NaBH}_4$  παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην ομοιομορφία των κόκκων του νανοσιδήρου που παρασκευάζεται. Η αιθανόλη χρησιμοποιήθηκε για να αποτρέψει την οξείδωση του νανοσιδήρου από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και για να εμποδίσει τη συσσωμάτωση των παραγόμενων κόκκων νανοσωματιδίων Fe/Cu.

### 3.2. Δοκιμές Απομάκρυνσης Νιτρικών

Για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας των διμεταλλικών νανοσωματιδίων Fe/Cu για την απομάκρυνση νιτρικών από υδατικά διαλύματα που περιέχουν 100-500 mg/L  $\text{NO}_3^-$  έγιναν δοκιμές διαλείποντος έργου χρησιμοποιώντας κωνικές φιάλες.

Στις επόμενες παραγράφους δίνονται η περιγραφή των υλικών και η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε.

#### Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν νιτρικό κάλιο (>99.0%, Merck, Germany) και για την ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκε υδροχλωρικό οξύ (37%, Sigma -Aldrich, USA).

## Μέθοδος

Η παρασκευή διαλυμάτων, με συγκεντρώσεις 100, 200, 300, 500 mg/l  $\text{NO}_3^-$ , έγινε υπολογίζοντας στοιχειομετρικά την ποσότητα του  $\text{KNO}_3$  και διάλυση της σε 1L απιονισμένου νερού, με έντονη μαγνητική ανάδευση. Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν εξ αρχής χωρίς να γίνουν αραιώσεις ώστε να μειωθούν τα σφάλματα στις συγκεντρώσεις νιτρικών.

## Πειραματική Διαδικασία

Τα πειράματα για την απομάκρυνση νιτρικών πραγματοποιήθηκαν σε κωνικές φιάλες των 500ml. Τοποθετήθηκαν 300ml διαλύματος  $\text{NO}_3^-$  (με συγκεντρώσεις 100, 200, 300, 500 mg  $\text{L}^{-1}$ ) σε κωνικές φιάλες και προστέθηκε 1g νανοσωματιδίων Fe/ Cu

(με ποσοστό επικάλυψης χαλκού 0.5%, 5%, 10%, 20%w/w). Οι κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν σε μηχανικό σύστημα ανάδευσης με ρυθμό ανάδευσης 200 στροφές ανά λεπτό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C). Ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν 15ml δείγματος με τη βοήθεια προχοϊδας.

## Πειραματικές συνθήκες

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

Πίνακας 2. Συνθήκες λειτουργίας και παράμετροι δοκιμών

Συνθήκες Λειτουργίας	
Δοχεία Πειραμάτων	Κωνικές φιάλες 500ml
Θερμοκρασία	Περιβάλλοντος
Ανάδευση	Μηχανική (200rpm)
Όγκος Διαλύματος	300ml
Ποσότητα Fe/Cu	1g
Δειγματοληψία (t)	0, 1, 2, 5, 10, 20, 60, 120 min
Παράμετροι που εξετάστηκαν	
Συγκεντρώσεις νιτρικών (100, 200, 300, 500 mg $\text{l}^{-1}$ )	
Ποσοστό χαλκού (0.5%, 5%, 10%, 20% w/w)	

Αξιολογήθηκε το βέλτιστο ποσοστό εναπόθεσης χαλκού (0,5, 5,0, 10,0 και 20,0%, w/w) πάνω στην επιφάνεια του nZVI για την απομάκρυνση των νιτρικών, στα υδατικά διαλύματα σε θερμοκρασία 25 °C, καθώς και η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων συναρτήσει με το αναγωγικό μέσο.

### **3.3. Χαρακτηρισμός στερεών με XRD, SEM και BET.**

Για τη μελέτη των στερεών που προέκυψαν από τα πειράματα διαλείποντος έργου, αλλά και για τον χαρακτηρισμό του νανοσιδήρου χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω μέθοδοι:

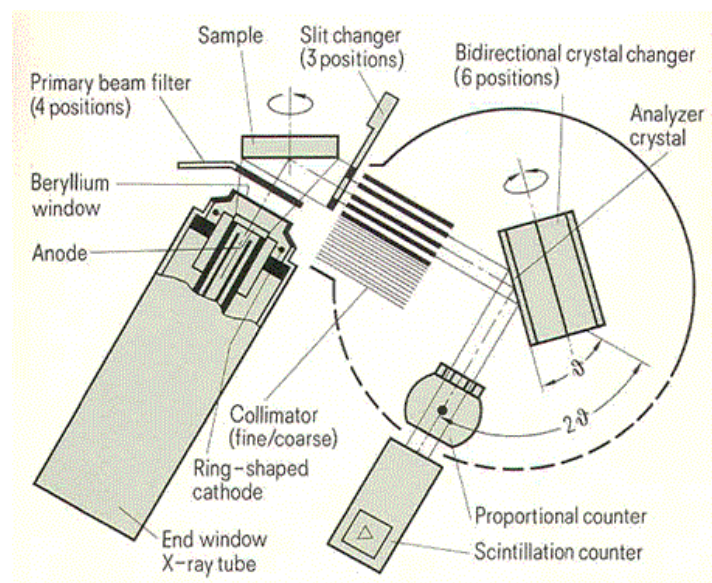
- Μέθοδος Περίθλασης Ακτινών Χ (X-Ray Diffraction, XRD)
- Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)
- Μέθοδος μέτρησης ειδικής επιφάνειας (BETanalysis)

### **3.4. Περίθλαση Ακτινών Χ (X-Ray Diffraction, XRD)**

Η περίθλαση των ακτινών Χ χρησιμοποιείται για να δώσει πληροφορίες δομής ενός κρυστάλλου ορυκτού ή για ανάλυση ορυκτών φάσεων ενός πετρώματος. Η δομή των υπό εξέταση στερεών μπορεί να δοθεί κατά την περίθλαση των ακτινών Χ υπό μορφή σκόνης. Περίθλαση συμβαίνει όταν υπάρχει μια σχεδόν μονοχρωματική δέσμη που κατευθύνεται και διέρχεται από ένα περιοδικά διατεταγμένο σύστημα. Κατά την ανάλυση, η ακτίνα περιστρέφεται κατά τη γωνία που έχει προγραμματιστεί και ο δέκτης παραλαμβάνει το σήμα της ακτίνας που περιθλάται και την υπολογίζει.



Εικόνα 5. Συσκευή XRD

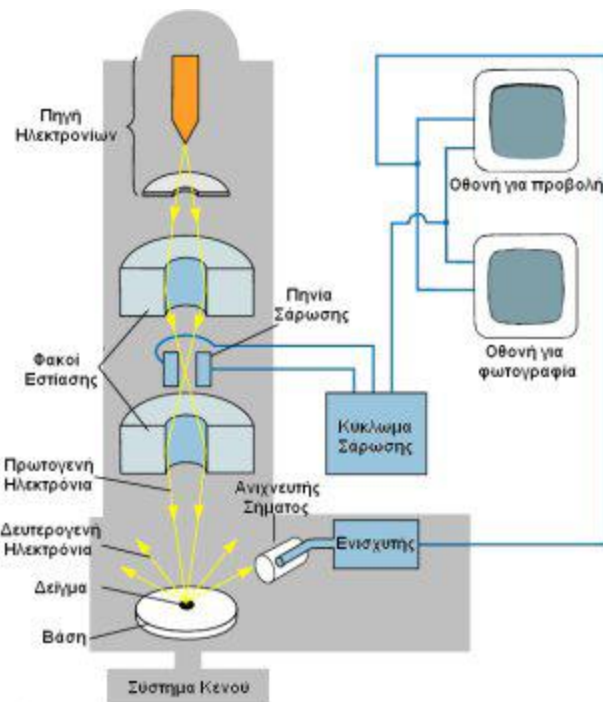


Σχήμα 5. Διάταξη συσκευής XRD, όπου  $\theta$  είναι η γωνία περίθλασης

Έπειτα ο υπολογιστής παραλαμβάνει τα δεδομένα και τυπώνει ένα διάγραμμα, στο οποίο διακρίνονται ξεχωριστές κορυφές. Οι κορυφές αυτές είναι που δίνουν τις πληροφορίες για τη ποιοτική και ποσοτική σύσταση του προς χαρακτηρισμό στερεού.

### 3.5. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Τα Ηλεκτρονικά Μικροσκόπια Σάρωσης παράγουν καλά εστιασμένες τρισδιάστατες εικόνες με μεγάλη λεπτομέρεια. Ένα σύγχρονο SEM έχει διακριτική ικανότητα που μπορεί φτάνει τα 3nm. Το SEM χρησιμοποιεί, όπως και το TEM, μια δέσμη ηλεκτρονίων που εδώ όμως αντί να διαπερνούν το παρασκεύασμα, σαρώνουν την επιφάνειά του με πολύ μεγάλη ταχύτητα. Η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται και εδώ από ένα νήμα, και ένα σύστημα ανόδου καθόδου όπου εφαρμόζεται υψηλή τάση, συνήθως της τάξης των 15-40 kV, για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων. Η δέσμη των ηλεκτρονίων αφού εστιαστεί από σύστημα συγκεντρωτικών φακών βομβαρδίζει το παρασκεύασμα με αποτέλεσμα κάποια από τα ηλεκτρόνια να το διαπερνούν, κάποια να σκεδάζονται ή να άγονται ενώ συγχρόνως να προκαλείται η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων, ακτινών X και ηλεκτρονίων Auger. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, που προέρχονται από την επιφάνεια του παρασκευάσματος έχουν μικρή σχετικά ενέργεια που σχετίζεται με τη τοπογραφία του. Αυτά τα δευτερογενή ηλεκτρόνια συλλέγονται και στέλνονται σαν ένα ηλεκτρονικό σήμα μέσω ενός ενισχυτή εικόνας σ' ένα καθοδικό σωλήνα όπου γίνεται και η παρατήρηση ή και η φωτογράφιση του δείγματος. Τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια ή ακτινοβολίες που παράγονται μπορούν να δώσουν άλλες πληροφορίες σχετικές με την υφή και σύσταση του παρασκευάσματος. Για να εξετασθούν τα στερεά από τα πειράματα και τον νανοσίδηρο με τη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δέσμης (SEM), απαραίτητη είναι η προετοιμασία των δειγμάτων με επιχρύσωση που γίνεται με επικόλληση σε stubs και επικάλυψη με λεπτό στρώμα μετάλλου (χρυσού).



Σχήμα 6. Διάταξη συσκευής SEM

### 3.6. Μέθοδος Μέτρησης ειδικής επιφάνειας (BET)

Όλα σχεδόν τα αέρια μπορούν να ροφηθούν στην επιφάνεια ενός νανοδομημένου υλικού. Με τη ρόφηση ολοένα και περισσότερων μορίων αερίου, σχηματίζεται μια λεπτή μονοστιβάδα που καλύπτει όλη την επιφάνεια των πόρων του υλικού. Η ειδική επιφάνεια (specific surface area), η οποία ισούται με τη συνολική επιφάνεια του προς μελέτη υλικού ανά μονάδα επιφάνειας ή όγκου, μπορεί να μετρηθεί με βάση τη θεωρία BET (Brunauer –Emmett – Teller). Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, μπορεί να υπολογιστεί ο συνολικός αριθμός μορίων αερίου, που απαιτείται για την κάλυψη μιας μονοστιβάδας.

Η εξίσωση που περιγράφει αυτή τη θεωρία είναι :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

Στην εξίσωση αυτή, συνδέεται ο όγκος V του αερίου που χρησιμοποιείται για τη ρόφηση αερίου (π.χ. N<sub>2</sub>) με τη μερική πίεση P. P<sub>0</sub> είναι η τάση ατμών στη

θερμοκρασία του πειράματος,  $V_m$  είναι ο όγκος του αερίου που απαιτείται για μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας και  $C$  είναι μια σταθερά. Η σταθερά αυτή δίνεται από τον τύπο:

$$C = \exp\left(\frac{Q_1 - Q_2}{RT}\right) \quad (2)$$

όπου  $Q_1$  και  $Q_2$  είναι η θερμότητα προσρόφησης και η λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του αερίου αντίστοιχα,  $R$  είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων και  $T$  είναι η απόλυτη θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος. Από την εξίσωση (1) και από τη γραφική απεικόνιση του πρώτου όρου συναρτήσεως του  $P/P_0$  προκύπτει μια ευθεία γραμμή της μορφής  $Y = A + B \cdot X$  και από την κλίση της και την τεταγμένη (για  $X = 0$ ) υπολογίζεται ο όγκος  $V_m$ . Η ειδική επιφάνεια του στερεού μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση:

$$S = \frac{\sigma V_m N_A}{V_M m} \quad (3)$$

για  $m$  μάζα του δείγματος. Στην εξίσωση (3),  $V_M$  είναι ο γραμμομοριακός όγκος των αερίων,  $N_A$  ο αριθμός του Avogadro και  $\sigma$  η διατομή του μορίου του αερίου.

Το δείγμα τοποθετείται σε ένα θάλαμο, μέσα στον οποίο διοχετεύονται οι ατμοί του αερίου. Η πίεση αυξάνει σταδιακά και πραγματοποιείται η ρόφηση του αερίου πάνω στην επιφάνεια του νανοδομημένου υλικού. Στη συνέχεια, ακολουθεί η αντίστροφη πορεία, μειώνοντας σταδιακά την πίεση, μέχρι την τελική εκρόφηση του αερίου από την επιφάνεια του υλικού. Από τις ισόθερμες ρόφησης/εκρόφησης και από τις πειραματικές μετρήσεις που γίνονται, με χρήση των εξισώσεων (2) και (3) υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια.



### **3.7. Προσδιορισμός νιτρικών, νιτρωδών και αμμωνιακών ιόντων στα υδατικά διαλύματα.**

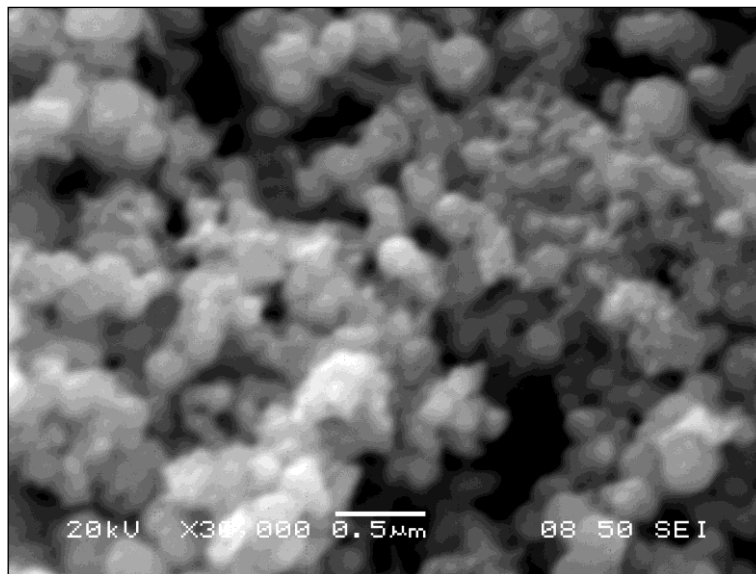
Στη παρούσα διπλωματική εργασία είναι πολύ σημαντικός ο προσδιορισμός της ποσότητας του νιτρικών ιόντων στα διαλύματα και το πώς προσδευτικά ανάγονται σε νιτρώδη και αμμωνιακά ιόντα με τη χρήση των νανοσωματιδίων Fe/Cu, συναρτήσει του χρόνου που αφήνονται να αντιδράσουν και το pH στο οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Τα υγρά δείγματα που λαμβάνονται κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων μετρήθηκαν με Ιοντική Χρωματογραφία (ISO 10304-1:2007) για τον ποσοτικό προσδιορισμό των  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  που περιέχονται στο υδατικό διάλυμα τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή. Ενώ στα αμμωνιακά ιόντα εφαρμόστηκε η μέθοδος της φασματοφωτομετρίας (Smart spectro, La motte).

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

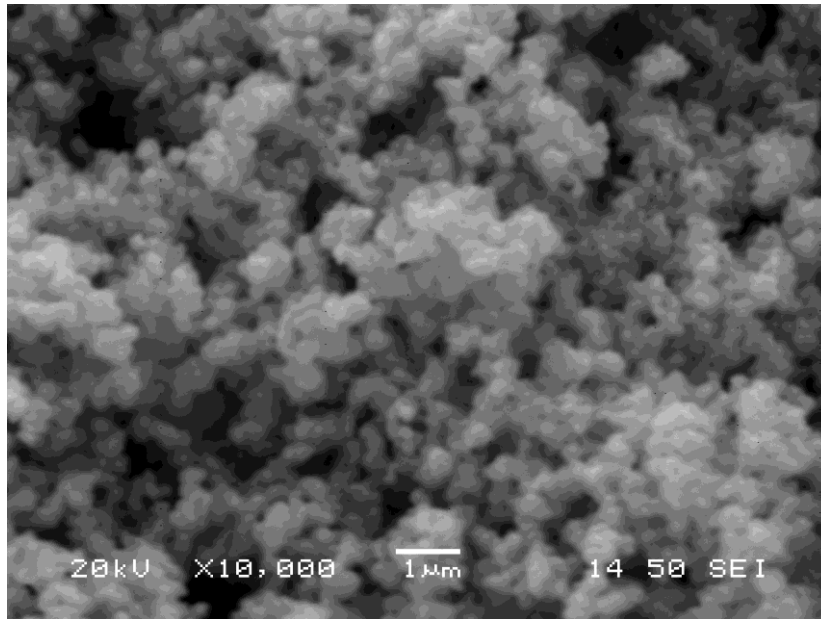
### 4.1. Χαρακτηρισμός Νανოსωματιδίων Fe/Cu

#### 4.1.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Όπως αναφέρθηκε στο πειραματικό μέρος, χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Jeol6380LV) για να ληφθούν μικροφωτογραφίες των σωματιδίων νανοσιδήρου. Το SEM ρυθμίστηκε στα 20kV.

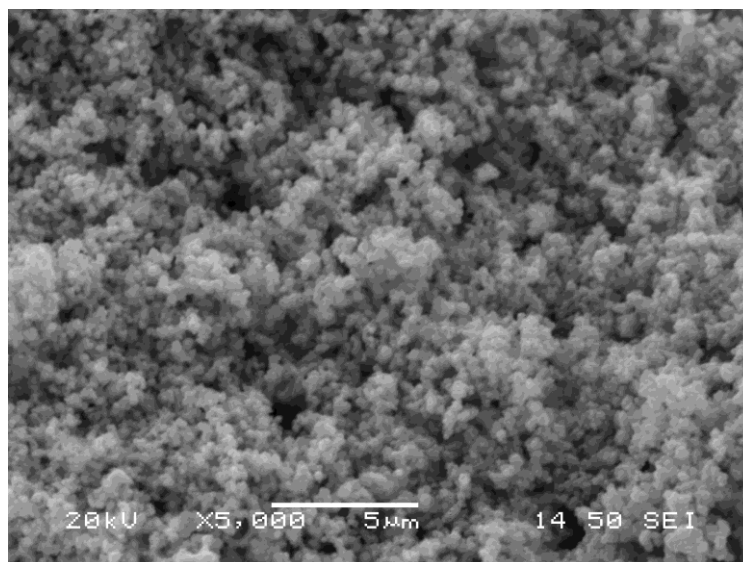


Εικόνα 6. Φωτογραφία νανοσιδήρου από Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε μεγέθυνση 30.000 φορές.



Εικόνα 7. Φωτογραφία νανοσωματιδίων Fe/Cu από Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε μεγέθυνση 10.000 φορές

Από τη φωτογραφία που λήφθηκε με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης σε μεγέθυνση 10.000 φορές, παρατηρούνται συστοιχίες νανοσωματιδίων Fe/Cu.



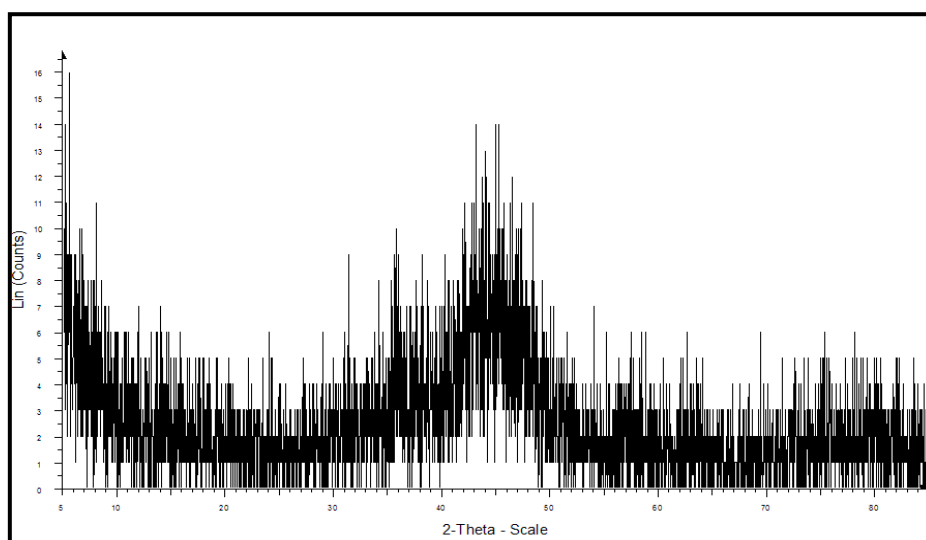
Εικόνα 8. Φωτογραφία νανοσωματιδίων Fe/Cu από Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε μεγέθυνση 5.000 φορές

#### 4.1.2. Μέθοδος Μέτρησης ειδικής επιφάνειας (BET)

Η ειδική επιφάνεια των νανοσωματιδίων Fe/Cu είναι  $33.92 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (μετρήθηκε στο Quantachrome Nova 1200). Μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας από άλλους ερευνητές έδειξαν ότι αυτή κυμαίνεται στο διάστημα  $30\text{-}40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , τιμές πολύ κοντά με την μετρηθείσα.

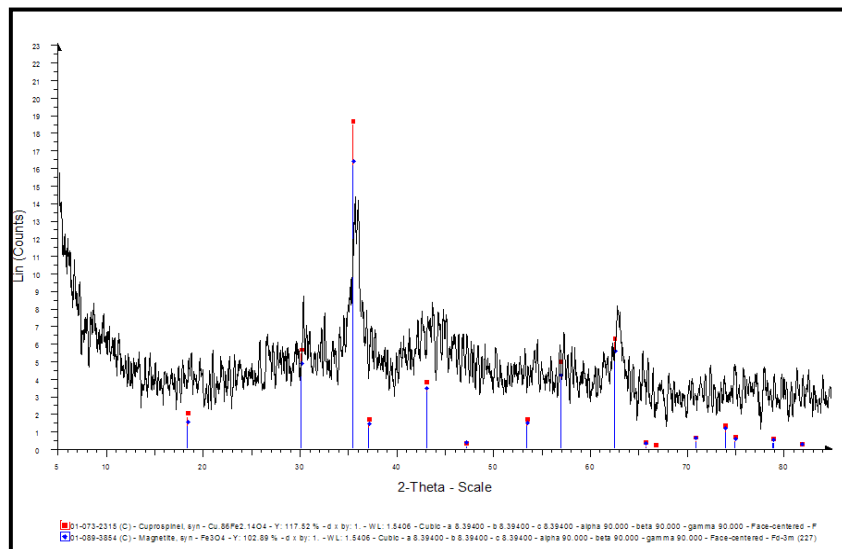
#### 4.1.3. Μέθοδος Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD)

Για την εκτέλεση των δοκιμών περιθλασίας ακτίνων Χ στα δείγματα νανοσιδήρου και νανοσωματιδίων Fe/Cu δεν χρειάστηκε καμία ειδική προετοιμασία δεδομένου ότι το υλικό είναι πολύ λεπτομερές (σαν πούδρα). Έτσι, με την πίεσή του επάνω στο πλακίδιο που τοποθετείται το δείγμα προς εξέταση, στο σημείο που προσπίπτουν οι ακτίνες Χ για να σκεδαστούν και να δώσουν αποτελέσματα, έχουμε μια πολύ καλή και λεία επιφάνεια. Τα αποτελέσματα από τη μέθοδο XRD φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα:



Σχήμα 7. Ακτινοδιάγραμμα ακτίνων Χ nZVI

Η ευκρινέστατη κορυφή στα  $2\theta=45^\circ$  φανερώνει ότι το υλικό είναι σίδηρος με αριθμό οξείδωσης μηδέν.



Σχήμα 8. Ακτινοδιάγραμμα ακτίνων X νανοσωματιδίων Fe/Cu

Παρατηρείται ότι μετά την προσθήκη χαλκού στο στερεό κυριαρχούν οξείδια του σιδήρου (Μαγνητίτης  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) και οξείδια του χαλκού(χαλκοσπινέλιος  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ).

## 4.2. Δοκιμές απομάκρυνσης νιτρικών από υδατικά διαλύματα

### 4.2.1. Αναλυτική παρουσίαση αποτελεσμάτων

Οι δοκιμές που εκτελέστηκαν και οι πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν παρουσιάζονται αναλυτικά στον επόμενο Πίνακα.

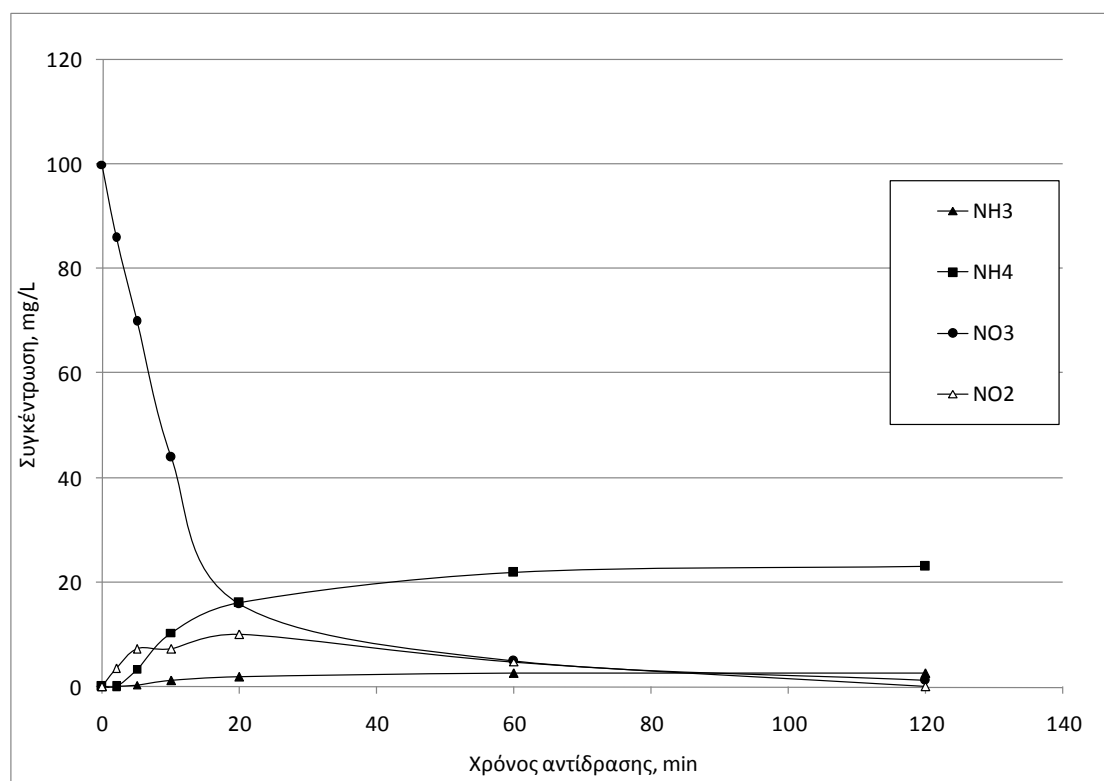
Πίνακας 3. Συνθήκες δοκιμών

ΠΕΙΡΑΜΑ	C <sub>NO3</sub> (mg/L)	Cu <sub>Content</sub> (w/w)	pH <sub>initial</sub>
1	100	5%	7
2	200	5%	7
3	300	5%	7
4	500	5%	7
5	200	0.5%	7
6	200	10%	7
7	200	20%	7
8	200	0%	7
9	200	5%	2.5

Στη συνέχεια στις επόμενες παραγράφους δίδονται αναλυτικά πίνακες με τις συνθήκες και τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για τα νιτρικά ιόντα, τα νιτρώδη, τα αμμωνιακά ιόντα και το pH, καθώς επίσης και τα αντίστοιχα διαγράμματα συναρτήσεως του χρόνου για κάθε πείραμα χωριστά. Ενδεικτικά παρουσιάζονται ορισμένα διαγράμματα μεταβολής του pH και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού γιατί παρουσιάζουν παρόμοιες μεταβολές.

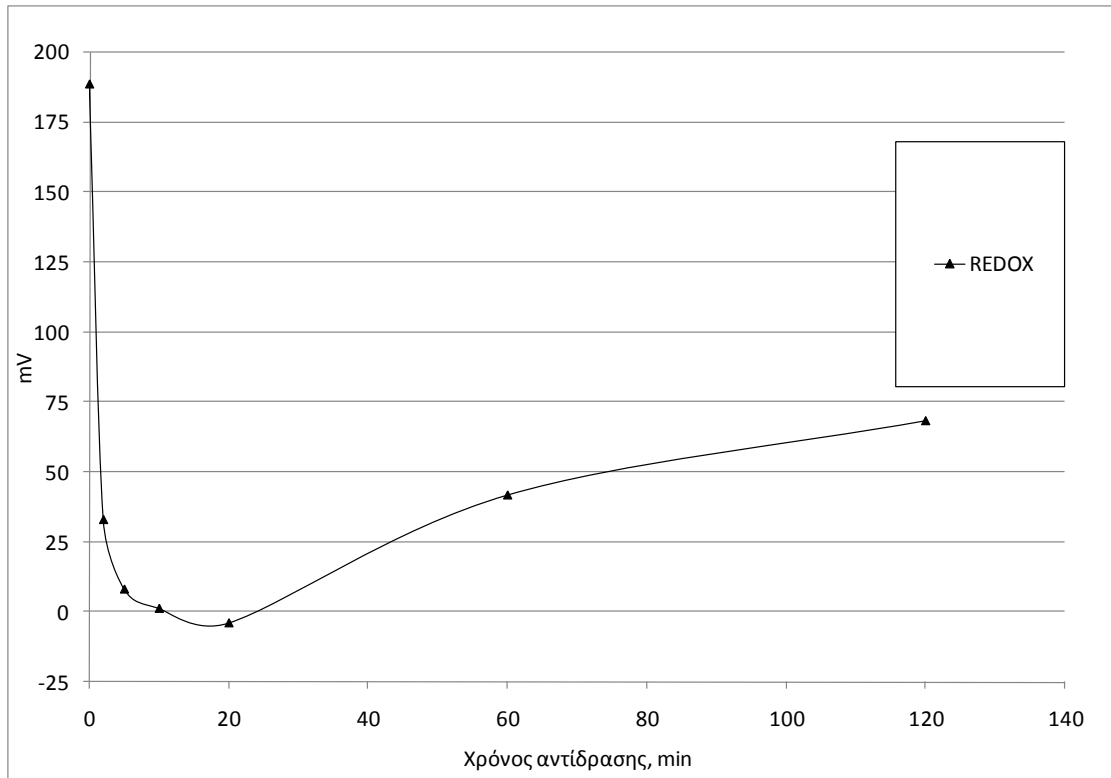
### Αποτελέσματα πειράματος 1:

ΠΕΙΡΑΜΑ	C <sub>NO3</sub> (mg/L)	Cu <sub>Content</sub> (w/w)	pH <sub>initial</sub>
1	100	5%	7

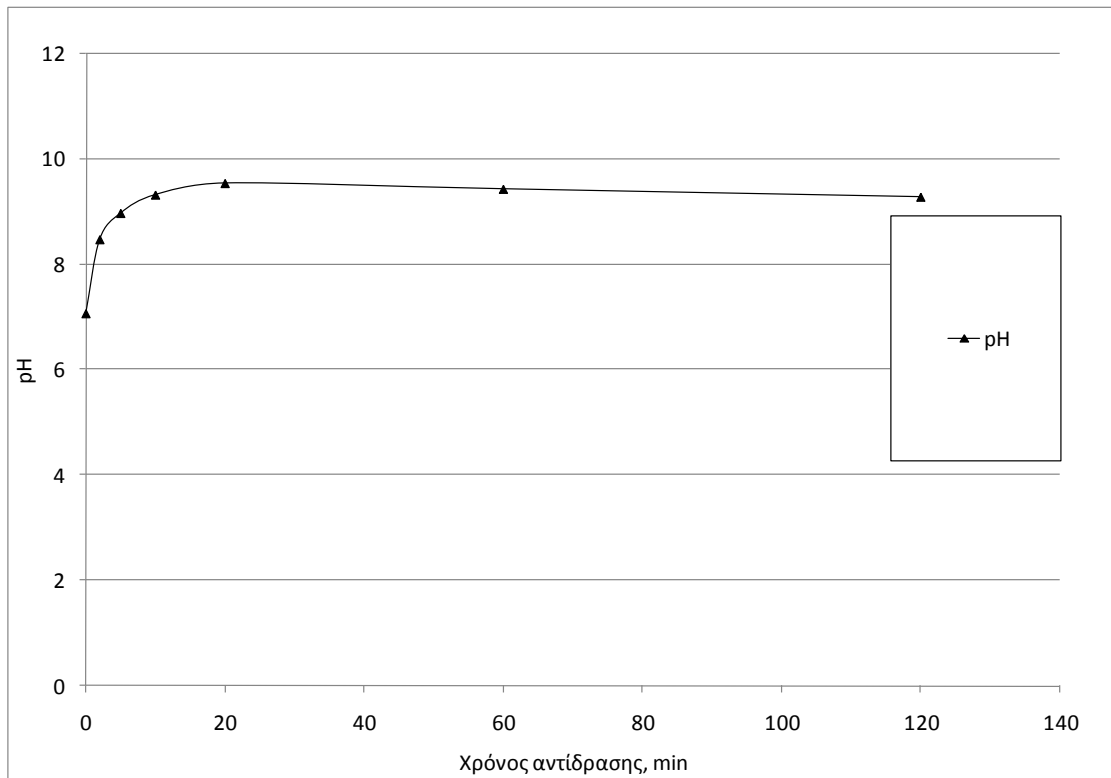


Σχήμα 9. Συγκεντρώσεις των ενώσεων του αζώτου κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων με νανοσωματίδια Fe/Cu

Παρατηρείται ότι στα 20 min της αντίδρασης η συγκέντρωση νιτρικών ιόντων έχει πέσει κάτω από το όριο του πόσιμου νερού ( $50\text{mgL}^{-1}$ ).



Σχήμα 10. Μεταβολή του οξειδοαναγωγικού δυναμικού κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων



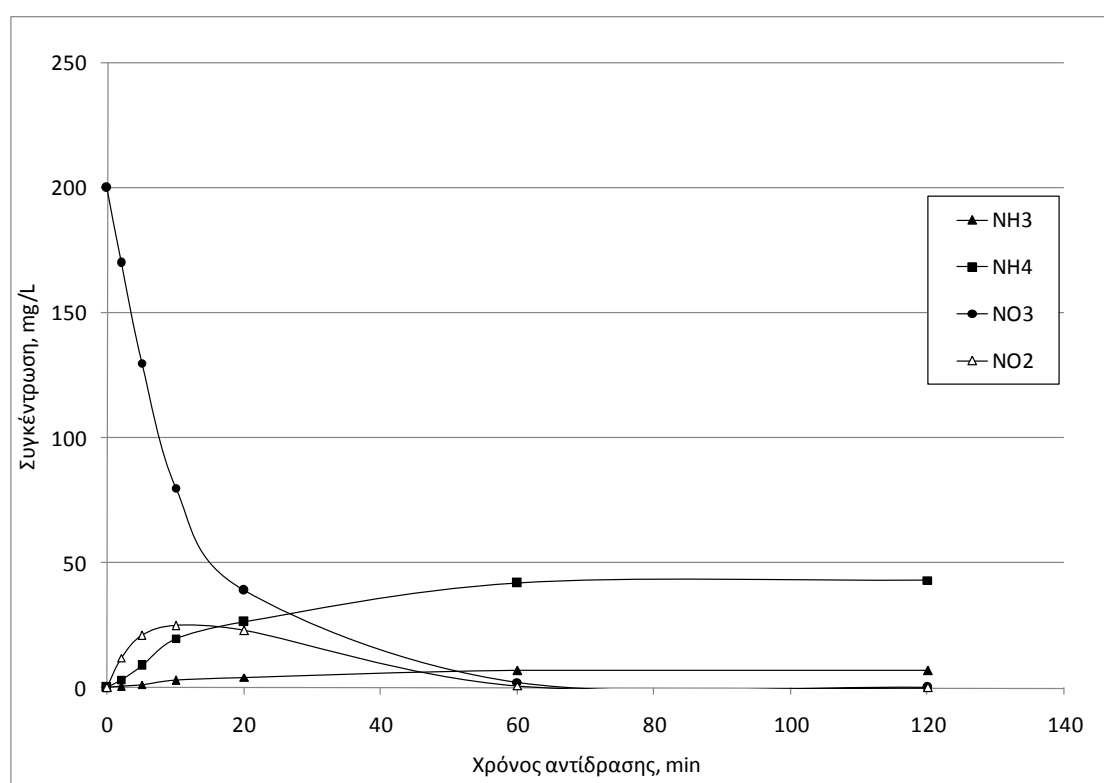
Σχήμα 11. Μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων



Το διάγραμμα μεταβολής παρουσιάζει μία έντονη αύξηση στο 9,8 στα πρώτα 20 min της αντίδρασης ενώ παρατηρείται μια μικρή πτώση μέχρι το πέρας της αντίδρασης.

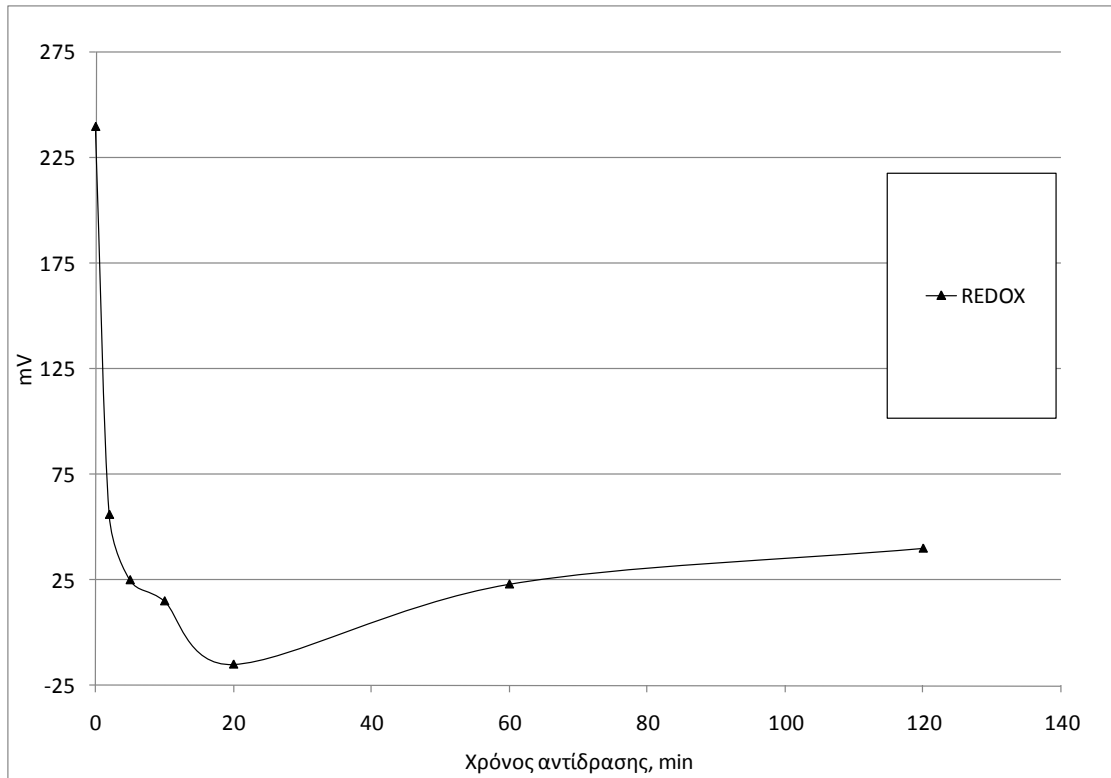
#### Αποτελέσματα πειράματος 2:

ΠΕΙΡΑΜΑ	C <sub>NO3</sub> (mg/L)	Cu <sub>Content</sub> (w/w)	pH <sub>initial</sub>
2	200	5%	7

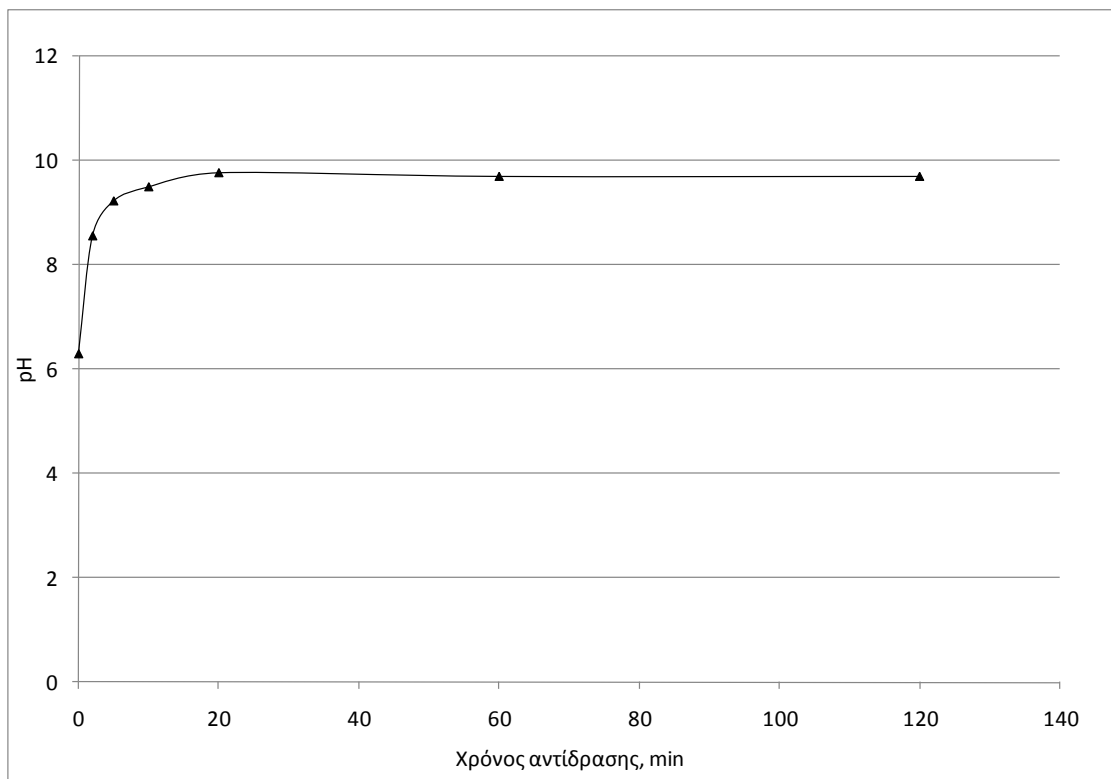


Σχήμα 12. Συγκεντρώσεις των ενώσεων του αζώτου κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων με νανοσωματίδια Fe/Cu

Παρατηρείται ότι στα 20 min της αντίδρασης η συγκέντρωση νιτρικών ιόντων έχει πέσει κάτω από το όριο του πόσιμου νερού ( $50\text{mgL}^{-1}$ ) ενώ στη 1h της αντίδρασης έχει απομακρυνθεί το 100% των νιτρικών ιόντων.



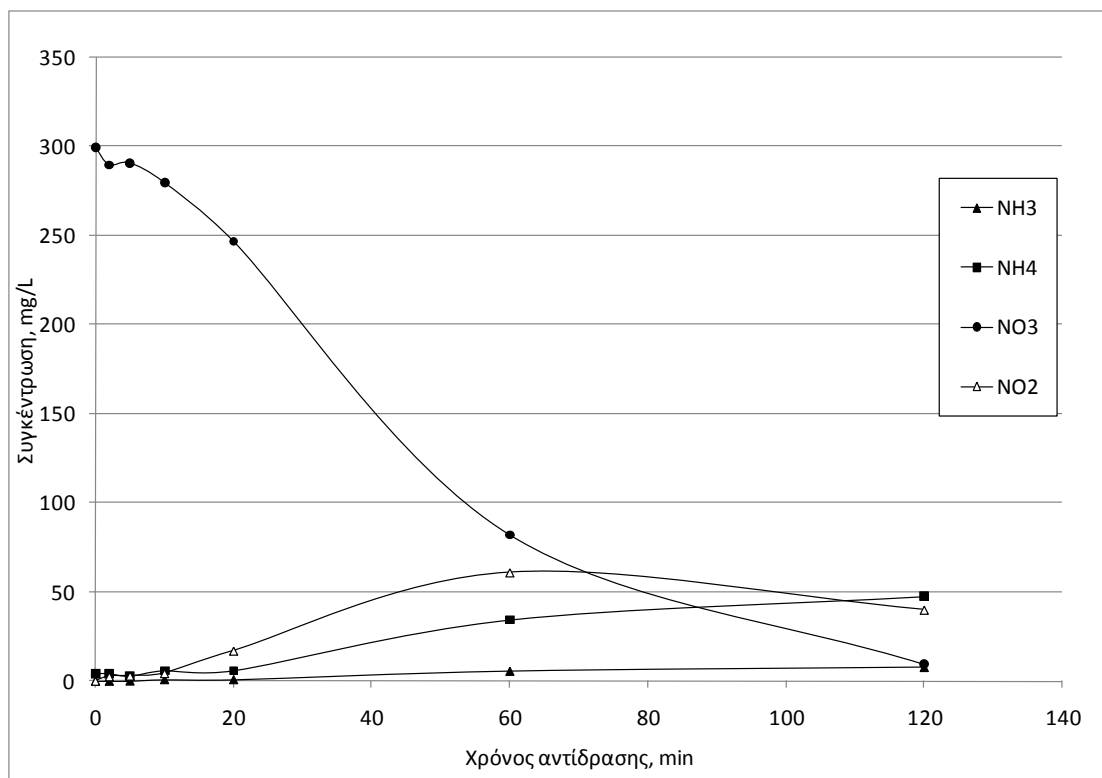
Σχήμα 13. Μεταβολή του οξειδοαναγωγικού κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων.



Σχήμα 14. Μεταβολή του pH κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων

### Αποτελέσματα πειράματος 3:

ΠΕΙΡΑΜΑ	C <sub>NO3</sub> (mg/L)	Cu <sub>Content</sub> (w/w)	pH <sub>initial</sub>
3	300	5%	7

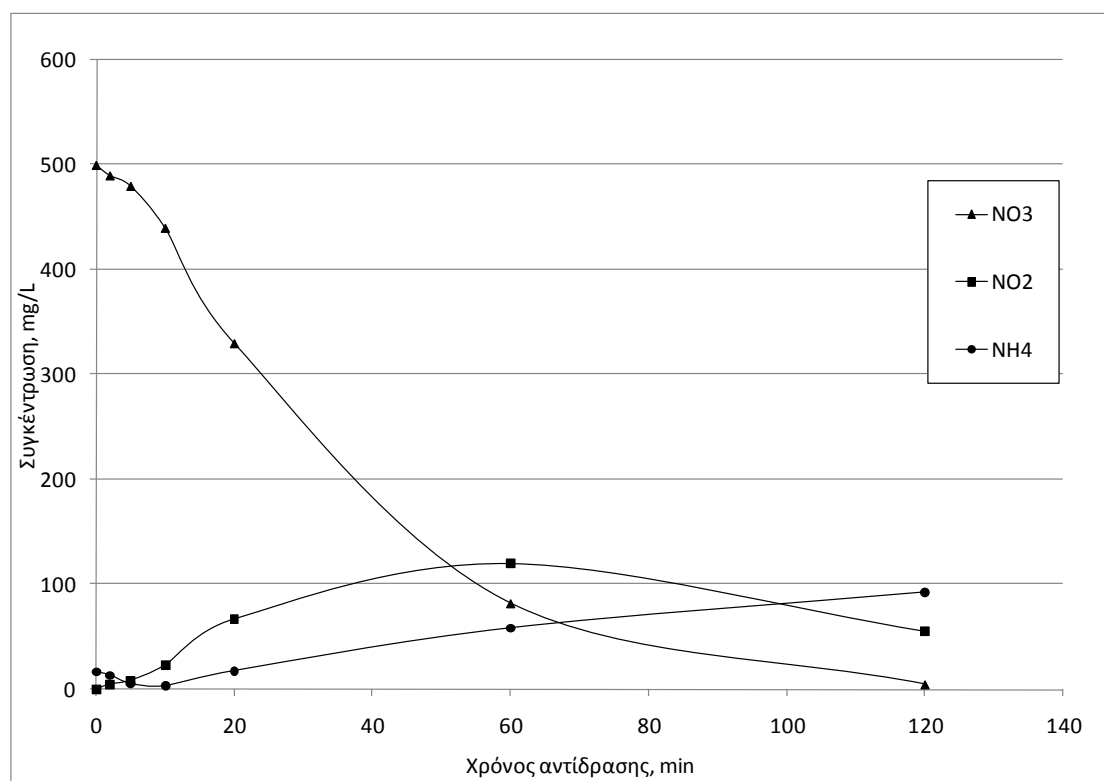


Σχήμα 15. Συγκεντρώσεις των ενώσεων του αζώτου κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων με νανοσωματίδια Fe/Cu.

Παρατηρείται ότι στα 80 min της αντίδρασης η συγκέντρωση νιτρικών ιόντων έχει πέσει κάτω από το όριο του πόσιμου νερού ( $50\text{mgL}^{-1}$ ) ενώ στις 2h της αντίδρασης έχει απομακρυνθεί το 100% των νιτρικών ιόντων.

#### Αποτελέσματα πειράματος 4:

ΠΕΙΡΑΜΑ	C <sub>NO3</sub> (mg/L)	Cu <sub>Content</sub> (w/w)	pH <sub>initial</sub>
4	500	5%	7

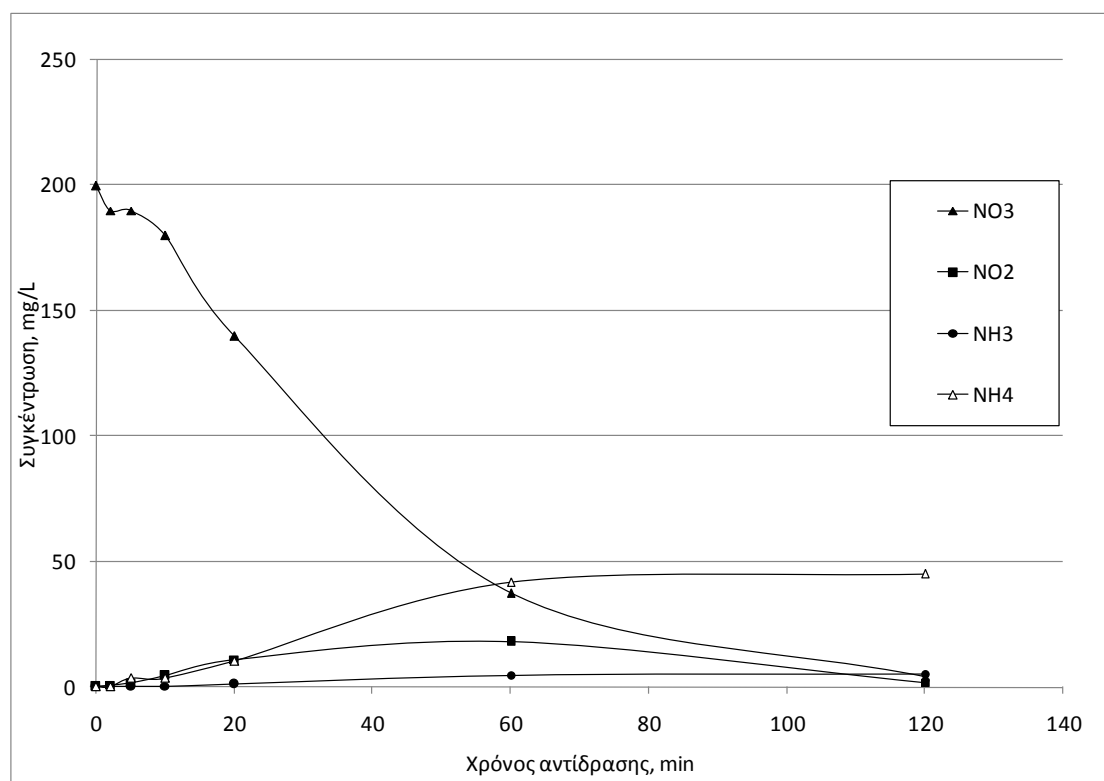


Σχήμα 16. Συγκεντρώσεις των ενώσεων του αζώτου κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων με νανοσωματίδια Fe/Cu.

Παρατηρείται ότι στη 1h της αντίδρασης η συγκέντρωση νιτρικών ιόντων είναι στα 100 mgL<sup>-1</sup> ενώ στις 2h της αντίδρασης έχει απομακρυνθεί το 100% των νιτρικών ιόντων.

### Αποτελέσματα πειράματος 5:

ΠΕΙΡΑΜΑ	C <sub>NO3</sub> (mg/L)	Cu <sub>Content</sub> (w/w)	pH <sub>initial</sub>
5	200	0.5%	7

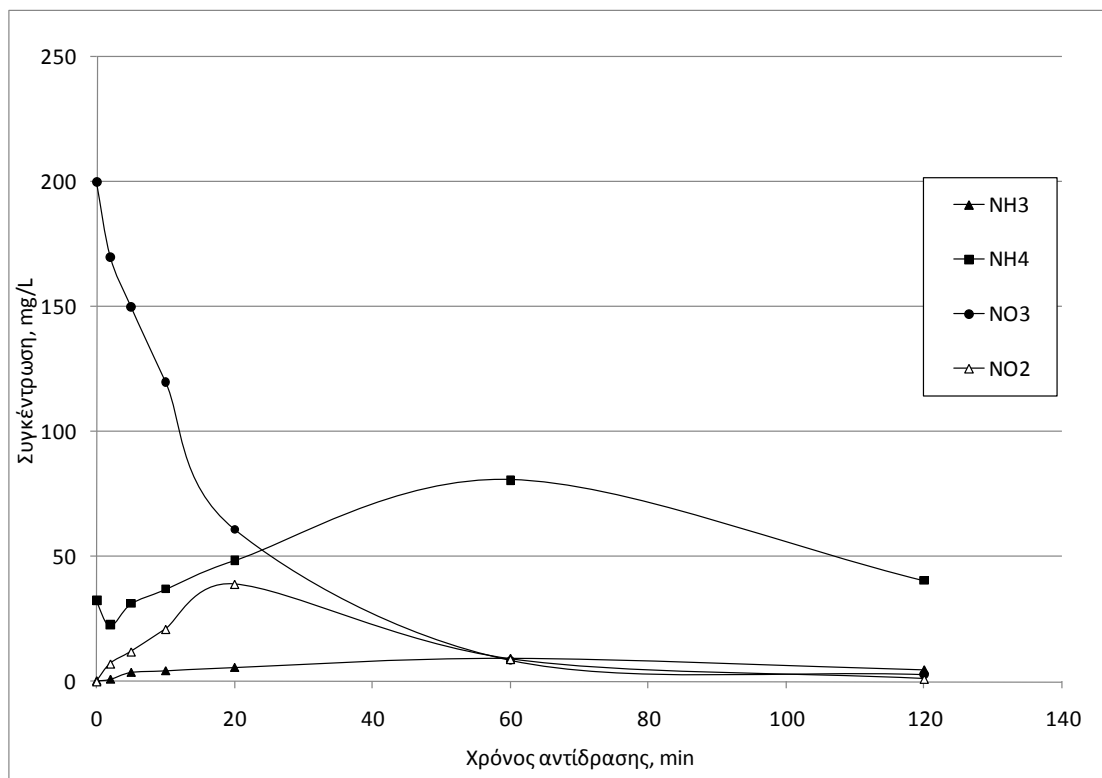


Σχήμα 17. Συγκεντρώσεις των ενώσεων του αζώτου κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων με νανοσωματίδια Fe/Cu.

Μόλις στη 1h της αντίδρασης η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων έχει πέσει στα 50 mgL<sup>-1</sup> ενώ στις 2h της αντίδρασης έχει απομακρυνθεί το 100% των νιτρικών ιόντων. Αυτό οφείλεται στο ποσοστό επικάλυψης του χαλκού στα διμεταλλικά σωματίδια Fe/Cu το οποίο είναι 0,5%w/w Cu.

**Αποτελέσματα πειράματος 6:**

ΠΕΙΡΑΜΑ	C <sub>NO3</sub> (mg/L)	Cu <sub>Content</sub> (w/w)	pH <sub>initial</sub>
6	200	10%	7

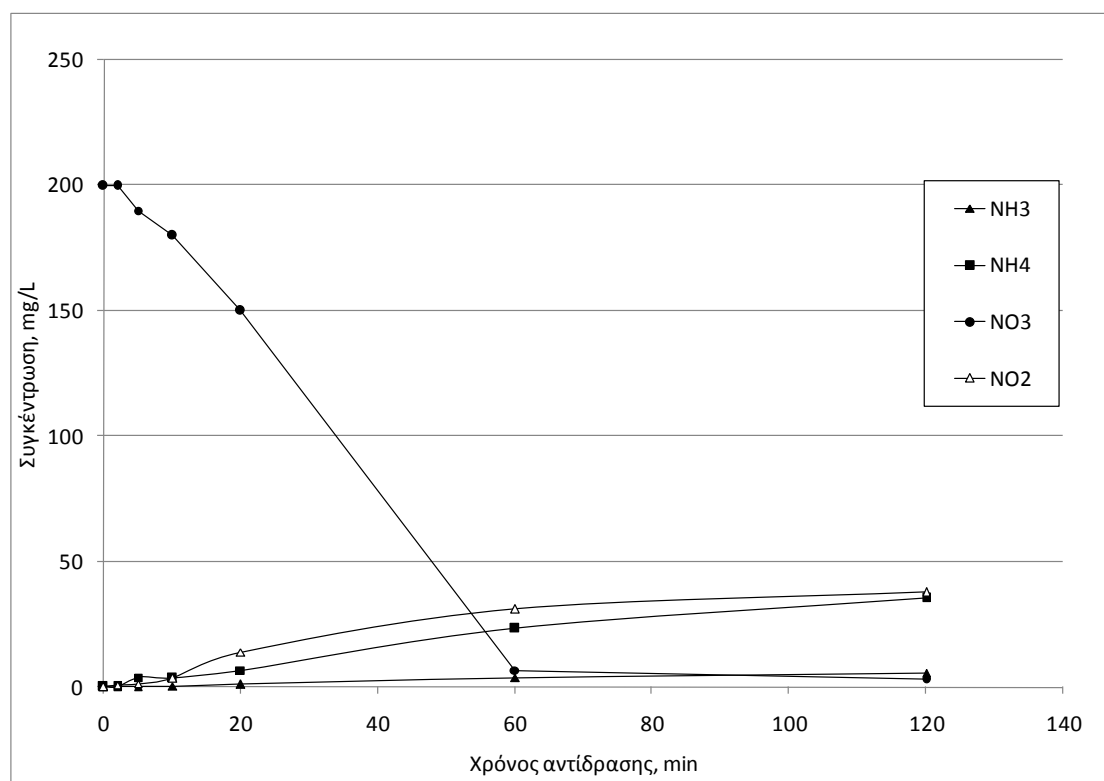


Σχήμα 18. Συγκεντρώσεις των ενώσεων του αζώτου κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων με νανοσωματίδια Fe/Cu.

Παρατηρείται ότι στα 25 min της αντίδρασης η συγκέντρωση νιτρικών ιόντων είναι κάτω του ορίου ( $50 \text{ mgL}^{-1}$ ) ενώ έντονη είναι η αύξηση των αμμωνιακών ιόντων.

### Αποτελέσματα πειράματος 7:

ΠΕΙΡΑΜΑ	C <sub>NO3</sub> (mg/L)	Cu <sub>Content</sub> (w/w)	pH <sub>initial</sub>
7	200	20%	7

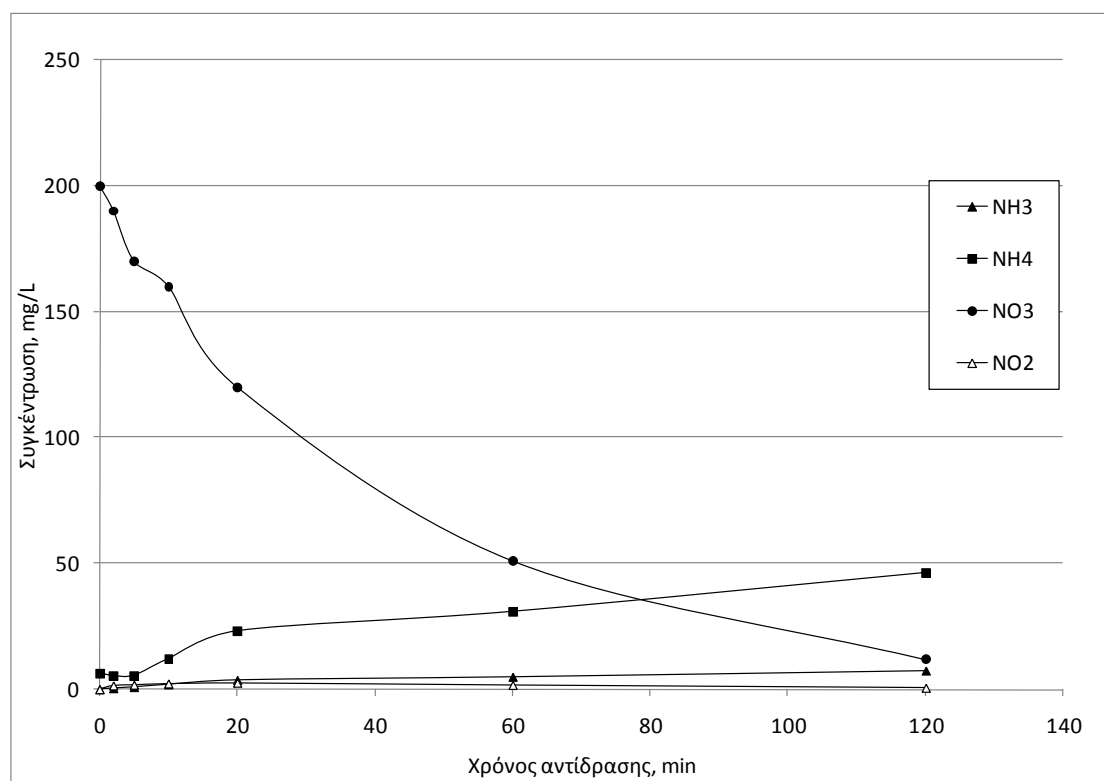


Σχήμα 19. Συγκεντρώσεις των ενώσεων του αζώτου κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων με νανοσωματίδια Fe/Cu.

Μόλις στη 1h της αντίδρασης η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων έχει πέσει στα 50 mgL<sup>-1</sup> ενώ στις 2h της αντίδρασης έχει απομακρυνθεί το 100% των νιτρικών ιόντων. Αυτό οφείλεται στο ποσοστό επικάλυψης του χαλκού στα διμεταλλικά σωματίδια Fe/Cu το οποίο είναι 20%w/w Cu. Αυτό προκαλεί συσσωμάτωση του χαλκού στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων με αποτέλεσμα τη μικρότερη επαφή του ρύπου με την επιφάνεια του νανοσιδήρου.

### Αποτελέσματα πειράματος 8:

ΠΕΙΡΑΜΑ	$C_{NO_3}$ (mg/L)	$Cu_{Content}$ (w/w)	$pH_{initial}$
8	200	0	7

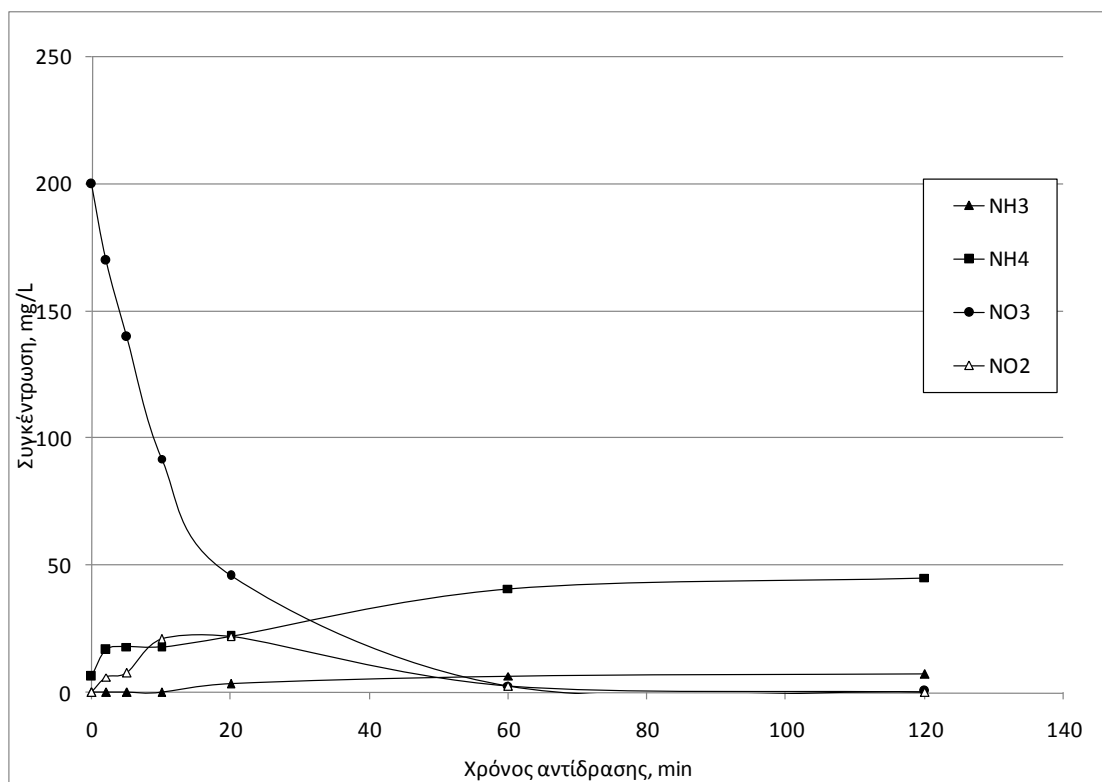


Σχήμα 20. Συγκεντρώσεις των ενώσεων του αζώτου κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων με νανοσίδηρο.

Παρατηρείται ότι η αντίδραση νιτρικών ιόντων με σκέτο νανοσίδηρο έχει μικρότερο ρυθμό απομάκρυνσης των νιτρικών ιόντων σε σχέση με τα διμεταλλικά νανοσωματίδια Fe/Cu.

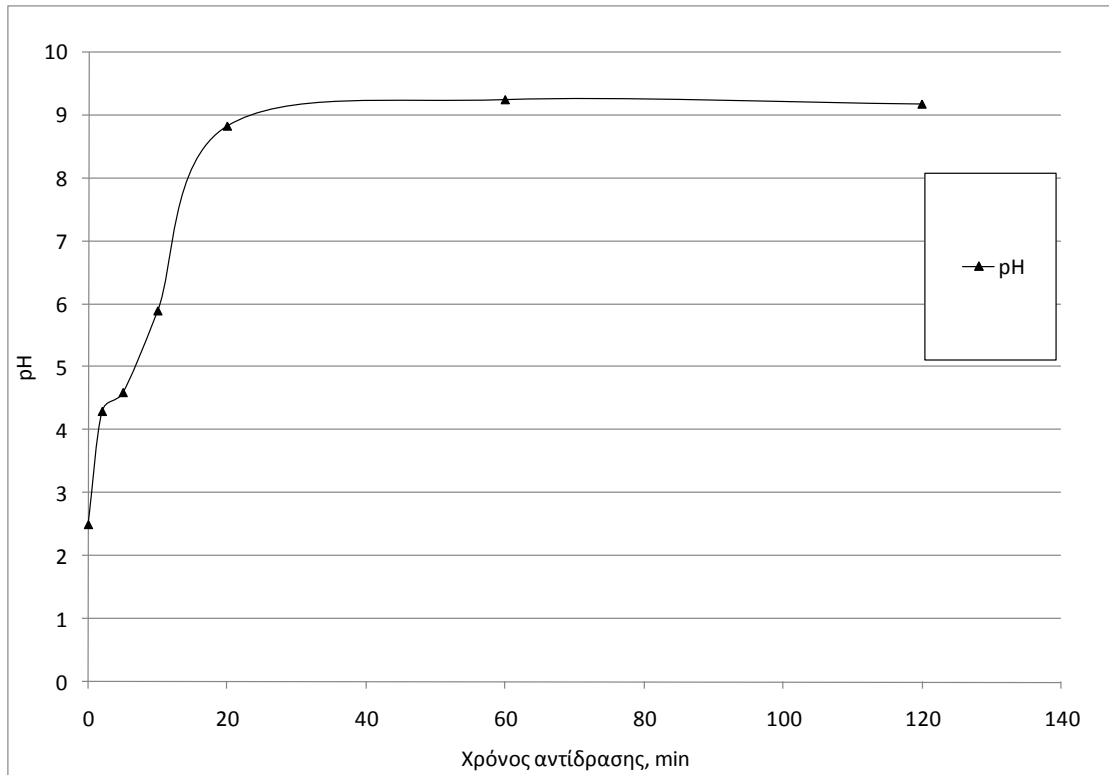


ΠΕΙΡΑΜΑ	C <sub>NO3</sub> (mg/L)	Cu <sub>Content</sub> (w/w)	pH <sub>initial</sub>
9	200	5%	2.5



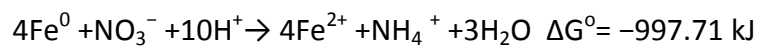
Σχήμα 21. Συγκεντρώσεις των ενώσεων του αζώτου κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων με νανοσίδηρο.

Παρατηρείται ότι η αντίδραση νιτρικών ιόντων με εξινισμένο αρχικά pH δεν παρουσιάζει κάποια βελτίωση στον ρυθμό απομάκρυνσης των νιτρικών ιόντων σε σχέση με το μη ρυθμισμένο αρχικά pH.



Σχήμα 22. Μεταβολή του οξινισμένου αρχικά pH κατά τη διάρκεια της αναγωγής των νιτρικών ιόντων.

Σύμφωνα με το διάγραμμα μεταβολής pH του οξινισμένου αρχικά διαλύματος παρατηρείται η γρήγορη αύξηση της τιμής του και φτάνει σε αλκαλικές τιμές όπως και το διάλυμα με το μη ρυθμισμένο pH λόγω της κατανάλωσης πρωτονίων σύμφωνα με την αντίδραση:

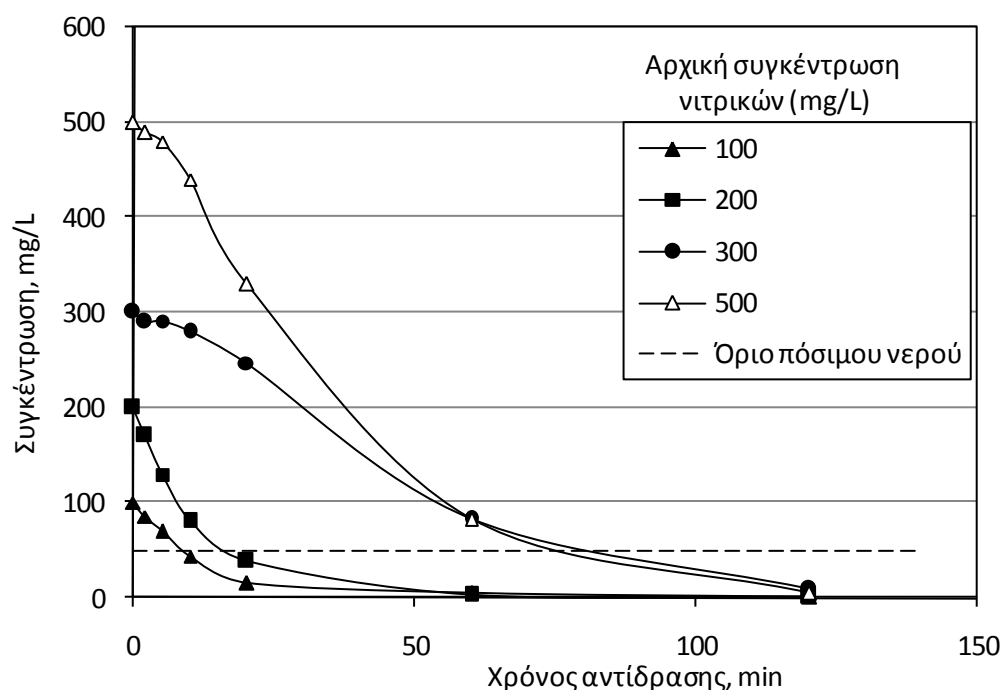


#### 4.2.2. Ανάλυση αποτελεσμάτων απομάκρυνσης νιτρικών ιόντων από υδατικά διαλύματα

Σε αυτό το σημείο εξετάζονται πώς επηρεάζουν οι διάφορες πειραματικές συνθήκες την απομάκρυνση νιτρικών ιόντων από υδατικά διαλύματα, μεταβάλλοντας κάθε φορά ένα παράγοντα και κρατώντας τους υπόλοιπους σταθερούς. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται τα διαγράμματα της συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων ως προς το χρόνο.

##### 4.2.2.1. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων

Εξετάστηκε πως επηρεάζει η αρχική συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων (αρχική συγκέντρωση 100, 200, 300 και 500 mg/L  $\text{NO}_3^-$ ) κρατώντας σταθερό το ποσοστό χαλκού (5%w/w Cu) στα νανοσωματίδια Fe/Cu.



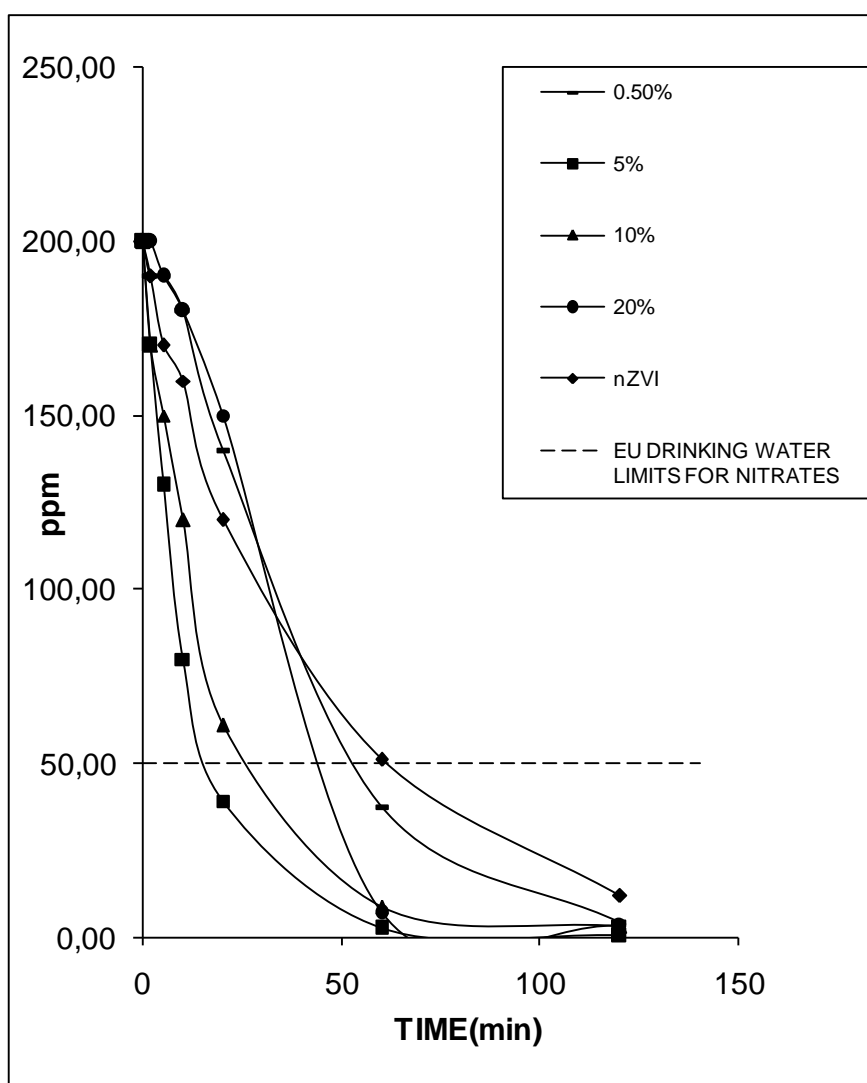
Σχήμα 23. Μεταβολή της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων σε συνάρτηση με το χρόνο επαφής.

Όπως φαίνεται από το διαγραμμα αυτό, η συγκέντρωση νιτρικών ιόντων μειώνεται κάτω από το όριο του πόσιμου νερού των  $50 \text{ mg L}^{-1}$  μετά από 10 λεπτά

και 15 λεπτά, όταν η αρχική συγκέντρωση είναι 100 και 200mg L<sup>-1</sup> αντίστοιχα. Στις υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις, δηλαδή στα 300 και 500 mg L<sup>-1</sup>, ο χρόνος που απαιτείται για τη απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων κάτω από 50 mg L<sup>-1</sup> είναι περίπου 80 λεπτά. Και στις δύο περιπτώσεις, η τελική συγκέντρωση του νιτρικών ιόντων στην υδατική φάση είναι μικρότερη από τα όρια του πόσιμου νερού.

#### 4.2.2.2. Επίδραση του ποσοστού χαλκού των νανοσωματίδιων Fe/Cu

Μελετήθηκε η επίδραση του διαφορετικού ποσοστού του χαλκού στη σύνθεση νανοσωματιδίων Fe/Cu για τη μείωση των νιτρικών ιόντων. Η αρχική συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων ήταν 200mg l<sup>-1</sup>.



Σχήμα 24. Επίδραση του ποσοστού του χαλκού στην απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων.

Η ταχύτερη απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων επιτυγχάνεται με νανοσωματίδια Fe/Cu με ποσοστό επικάλυψης 5% w/w χαλκού, και η πιο αργή μείωση με σκέτο nZVI.

Τα αποτελέσματα από το διάγραμμα 19 μπορεί να συνοψισθούν ως εξής:

- Περισσότερο από το 80% των νιτρικών ιόντων απομακρύνθηκε με νανοσωματίδια Fe/Cu (5% w/w χαλκού) μέσα σε 20 λεπτά και η πλήρη αφαίρεση επιτεύχθηκε μέσα σε 2 h.

- Αντίθετα μόνο το 74,5% των νιτρικών ιόντων απομακρύνθηκε με νανοσίδηρο μέσα σε 1 ώρα.

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν από την εκτέλεση της εργασίας αυτής συνοψίζονται στα εξής:

1. Είναι δυνατή η σύνθεση νανοσιδήρου σε εργαστηριακή κλίμακα με αναγωγή χλωριούχων διαλυμάτων τρισθενούς σιδήρου με διάλυμα βοροϋδριδίου του νατρίου και στη συνέχεια παραγωγή διμεταλλικών νανοσωματίδιων Fe/Cu με την προσθήκη διαλύματος χλωριούχου χαλκού
2. Με την περίθλαση ακτίνων X αναγνωρίστηκαν οξειδία του σιδήρου, κυρίως μαγνητίτης, και χαλκοσπινέλιος.
3. Οι δοκιμές απομάκρυνσης νιτρικών ιόντων από υδατικά διαλύματα με χρήση νανοσωματιδίων Fe/Cu έδειξαν ότι η συγκέντρωση των  $\text{NO}_3^-$  μειώνεται δραστικά, σε όλες τις περιπτώσεις, στις 2 ώρες της δοκιμής.
4. Η ταχύτερη απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων επιτυγχάνεται με νανοσωματίδια Fe/Cu με ποσοστό επικάλυψης 5% w/w χαλκού. Περισσότερο από το 80% των νιτρικών ιόντων απομακρύνθηκε με νανοσωματίδια Fe/Cu (5% w/w χαλκού) μέσα σε 20 λεπτά και η πλήρη αφαίρεση επιτεύχθηκε μέσα σε 2 h.
5. Σε υδατικό διάλυμα με αρχικά οξινισμένο pH (pH =2,5), δεν παρατηρείται ταχύτερη απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων σε σχέση με διάλυμα με μη ρυθμισμένο pH.
6. Αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στο διάλυμα από 100 σε  $500 \text{ mgL}^{-1}$ , αυξήθηκε ο χρόνος απομάκρυνσης από 15 στα 75 λεπτά.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. O. Strobe, W.H.M. Deionised and J. Boettcher, *Agric. Ecosystem. Environ.* 26 (1989) 189.
2. C. Ray and R.K. Jain, *Environ. Eng. Policy* 1 (1999) 165.
3. Μ. Μητρικές: «Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2000.
4. Επιτροπή Ευρωπαϊκής Ένωσης: «Εφαρμογή της οδηγίας 91/676/ΕΟΚ του Συμβουλίου για την προστασία των υδάτων από τη νιτρορρύπανση γεωργικής προελεύσεως» COM (2002) 407.
5. Συμβούλιο ΕΟΚ: «Οδηγία για την προστασία των υδάτων από την νιτρορρύπανση γεωργικής προέλευσης» 91/676/12-12-1991.
6. A.M. Fan and V. Steinberg, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 23 (1996) 35.
7. A.B. Rosenfield and R. Houston, *Bull. Univ. Minn. Med. Found.* 21 (1950) 315.
8. A.M. Fan, C.C. Willhite and S.A. Book, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 7 (1987) 135.
9. EEC: «Council directive on the quality of water for human consumption» (No-80/778 off), *J. EEC* 229 (1980) 11.
10. WHO: «Guidelines for Drinking Water Quality» Geneva 1993.
11. Υπουργείο Γεωργίας - Διεύθυνση Αξιοποίησης Εδαφοϋδατικών Πόρων: «Ποιοτικά χαρακτηριστικά υδάτων των ποταμών και λιμνών της χώρας» Τόμοι Α'-Β', Αθήνα 2001.
12. Εφημερίδα «ΤΑ ΝΕΑ» 17-2-2005.
13. Εφημερίδα «ΤΟ ΒΗΜΑ» 26-9-2004.
14. V. Mateju, S. Cizinska, J. Krejci and J. Thomas, *Enzyme Microb. Tech.* 14 (1992) 170.
15. B.U. Bae, C.H. Kim, Y.I. Kim, *Water Sci. Technol.*, 49 (2004) 413.
16. S. Aslan, A. Turkman, *Water Sci. Technol.*, 48 (2003) 489.
17. W.G. Zumft, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 61 (1997) 533.
18. L. Philippot, *Biochim. Biophys. Acta*, 1577 (2002) 355.
19. M. Oguz, «Volatile fatty acid effects on nitrate removal and nitrate formation during activated sludge treatment», *PhD Thesis*, University of Tennessee, Knoxville 2004.
20. G. Huang and Y. Wang, *Water Qual. Res. J. Canada*, 38 (2003) 541.
21. T. Tabushi, H. Kuroda and M. Shimura, *J. Jpn. Soc. Soil Phys.* 87 (2001) 27.
22. L. Paynor and C. Fabiani, *Desalination* 104 (1996) 165
23. B. Li and K. K. Sirkar, *J. Membrane Sci.* 257, 60(2005)
24. J.J. Schoeman and A. Steyn, *Desalination* 155 (2003) 15.

25. K.N. Mani, *J. Membrane Sci.* 58 (1991) 117.
26. C. Huang, H. Warg and P. Chiu, *Wat. Res.* 32 (1998) 2257.
27. W. Gao, N. Guan, J. Chen, G. Gyan, R. Jin, H. Zeng, Z. Liu and F. Zhang, *Appl. Catal. B* 46 (2003) 341.
28. F. Gauthard, F. Epron and J. Barbier, *J. Catal.* 220 (2003) 182.
29. C. Ottley, N. Davison and W. Edmunds, *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (1997) 1819.
30. F. Cheng, R. Muftikian, Q. Fernando and N. Korte, *Chemosphere* 11 (1997) 2689.
31. A.P. Murphy, *Nature* 350 (1991) 223.
32. K. Inazu, M. Kitahara and K. Aika, *Catal. Today* 93-95 (2004) 263.
33. U. Prusse, M. Hahnlein, J. Daum and K.D. Vorlop, *Catal. Today* 55 (2000) 79.  
A. Garron, F. Epron, *Wat. Res.* 39 (2005) 3073.
34. U. Prusse and K.D. Vorlop, *J. Mol. Catal. A* 173 (2001) 313.
35. J. Dziejewski, L. Barber, *Gasmetailurgy* 156 (1999) 65.  
A. Sabzali et. al, *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.* 3 (2006) 141.
36. Z. Ding, M. Frisch, L.X. Li, E. Gloyna, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 3257.
37. B. Foy, K. Waldhausen, M. Sedillo, S. Buelow, *J. Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 2790.
38. V. Mishra, V. Mahajani, J. Joshi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 2.
39. J. Cox, R. Hallen and M. Lilga, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 423.
40. J. Zheng, T. Lu, T.M. Cotton and G. Chumanov, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 6567.
41. Y. Li and F. Wasgestian, *J. Photochem. Photobiol. A* 112 (1998) 255.
42. Y. Xiang, D. Zhou and J.F. Rushling, *J. Electroanal. Chem.* 424 (1997) 1.
43. N. Chebotareva and T. Nyokong, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 975.
44. S.D. Gangolli, P.A. Van den Brandt, *Eur. J. Pharmacol.* 292 (1994) 1.
45. S. Curry, *Ann. Emerg. Med.* 11 (1982) 214.
46. L.B. Dusdieker, P.J. Stumbo, *Arch. Pediatr. Adolesc. Med.* 150 (1996) 311.
47. C.J. Johnson, B.C. Kross, *Am. J. Ind. Med.* 18 (1990) 449.
48. T.J. Mitcell, and A. Harding, *Env. Health* 59 (1996) 14.
49. K.P. Cantor, *Cancer Cause Control* 8 (1997) 292.
50. A.H. Walters, *The Ecologist* 14 (1984) 32.
51. C. Cuello, P. Correa, *J. Nat. Canc. Inst.* 57 (1976) 1015.
52. G. Xu, P. Song, P.I. Reed, *Eur. J. Canc. Prevent.* 1 (1992) 437.
53. M. Siddiqi, R. Kumar, *Carcinogenesis* 13 (1992) 1331.
54. L. Juhasz, M.J. Hill, G. Naggy, *IARC Sci. Pub.* 31 (1980) 619.
55. B. Zemla, *Neoplasma* 27 (1980) 55.



56. J.J. Rademacher, T.B. Young and M.S. Kamarek, *Arch. Env. Health* 47 (1992) 292.
57. T.M. Knight, D. Forman et al., *Int. J. Epidem.* 19 (1990) 511.
58. A.J.M. van Loon, A.A.M. Botterweck et al., *Cancer Lett.* 114 (1997) 259.
59. M.H. Ward, S.D. Mark et al., *Epidemiology* 7 (1996) 445.
60. R.C. Parslow, P.A. McKinney et al., *Diabetologia* 40 (1997) 551.
61. J.L. Hatfield, R.F. Follett, Nitrogen in the Environment: Sources, Problems and Management, 2nd ed., Elsevier, Oxford, 2001.
62. K.M. Hiscock, J.W. Lloyd, D.N. Lerner, Review of natural and artificial denitrification of groundwater, *Wat. Res.* 25 (9) (1991) 1099–1106.
63. B.C. Kross, A.D. Ayebo and L.J. Fuortes, *Am. Fam. Physician* 46 (1992) 183.
64. R. Walker, *Food Addit. Contam.* 5 (1990) 717.
65. M.J. Hill, *Brit. J. Nutr.* 81 (1999) 343.
66. Chen Yi-Ming, Li Chi-Wanf, Chen Shiao-Shing, *Chemosphere* 59 (2005) pp. 753-759  
“Fluidized zero valent iron bed reactor for nitrate removal”,
67. Furukawa, Y., Kim, J.-W., Watkins, J., Wilkin, R.T., 2002. “Formation of ferrihydrite and associated iron corrosion products in permeable reactive barriers of zero-valent iron.” *Environ. Sci. Technol.* 36, pp. 5469–5475.
68. He, F., Zhang, M., Qian, T. and Zhao, D. Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modelling. *Journal of Colloid and Interface Science* 334, 96–102, 2009.
69. Li, X.Q., Elliot, D.W. and Zhang, W.X. Zero valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 31, 4, 111-122, 2006.
70. Kanel, S.R., Manning, B., Charlet, L., and Choi, H. (2005). “Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.* 39, p. 1291.
71. Li, F., Vipulanandan, C., and Mohanty, K.K. Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng.* 223, 103, 2003.
72. Chuan – Bao W., Wei-xian Z., “ Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete decoloration of TCE and PCB’s”, *Environmental Science & Technology*, Vol.31, No 7, 1997
73. W.X. Zhang, Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview, *J. Nanoparticle Res.* 5 (2003) 323.

74. Cheng, I.F., Muftikian, R., Fernando, Q., Korte, N., 1997. *Chemosphere* 35, pp. 2689–2695 “Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron”
75. Ahn S.C., Oh S.-Y., Cha D.K., *J. Hazard. Mater* (2008), 156, pp. 17–22 “Enhanced reduction of nitrate by zero-valent iron at elevated temperatures.
76. Huang C.-P., Wang H.-W., Chiu P.-C.,(1998) “Nitrate reduction by metallic iron”, *Water Res.* 32, 2257–2264.
77. Choe, S., Chang, Y.-Y., Hwang, K.-Y., Khim, J., 2000. *Chemosphere* 41, pp. 1307–1311. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zerovalent iron.”
78. Yu-Hoon Hwang, Do-Gun Kim, Hang-Sik Shin, (2011), Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron, *Journal of Hazardous Materials* 185 1513–1521
79. Elliott, D.W., and Zhang, W.X. Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment, *Environ. Sci. Technol.* 35, 4922, 2001.
80. Y.H. Liou, S.L. Lo, Ch.J. Lin, W.H. Kuan, Sh.Ch. Weng, Chemical reduction of an unbuffered nitrate solution using catalyzed and uncatalyzed nanoscale iron particles, *J. Hazard. Mater.* 127 (2005) 102–110.
81. B. Schrick, J.L. Blough, Jones, T.E. Mallouk, Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel-iron nanoparticles, *Chem. Mater.* 14 (12) (2002) 5140–5147.
82. Feng, J. and Lim, T-T. Pathways and kinetics of carbon tetrachloride and chloroform reductions by nano-scale Fe and Fe/Ni particles: comparison with commercial micro-scale Fe and Zn, *Chemosphere* 59, 1267–1277, 2005.
83. W.X. Zhang, C.B. Wang, H.L. Lien, Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles, *Catal. Today* 40 (1998) 387–395.
84. C.Y. Wang, Z.Y. Chen, The preparation, surface modification, and characterization of metallic nanoparticles, *Chin. J. Chem. Phys.* 12 (1999) 670–674.
85. Lukens,W., Nitsche, H., Rao, L.F., Shuh, D.K., and Mallouk, T.E. (2001). “Surface chemistry and electrochemistry of supported zero-valent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants”, *Chem. Mater.* 13, p. 479.
86. Joo,S.H. and Zhao, D. Destruction of lindane and atrazine using stabilized iron nanoparticles under aerobic and anaerobic conditions: Effects of catalyst and stabilizer. *Chemosphere*, 70(3), 418-425, 2008.
87. Li, J., Li, Y and Meng, Q. 2009. “Removal of nitrate by zero-valent iron and pillared bentonite”, *Journal of hazardous materials*, in press.

88. Liou Y.H., Lo S.L., Lin C.J., Hu C.Y., Kuan W.H., Weng S.C., (2005). "Methods for accelerating nitrate reduction using zerovalent iron at near-neutral pH: effects of H<sub>2</sub>-reducing pretreatment and copper deposition, *Environ. Sci. Technol.* 3, pp 9643–9648.
89. He, F., Zhang, M., Qian, T. and Zhao, D. (2009). Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modelling. *Journal of Colloid and Interface Science* 334, 96–102,

**Σελίδες από το διαδίκτυο :**

<http://www.certh.gr/FB1F6CF6.el.aspx> (Βασικές έννοιες στη νανοτεχνολογία)

<http://en.wikipedia.org/wiki/Nitrate>

<http://en.wikipedia.org/wiki/Nitrogen>