



**Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο**

**Σχολή Πολιτικών Μηχανικών**

**Τομέας Υδατικών Πόρων & Περιβάλλοντος**

**Διερεύνηση της προσρόφησης εξασθενούς  
χρωμίου, καδμίου, μαγγανίου και μολύβδου σε  
νανοσωληνες άνθρακα**

**Διπλωματική Εργασία**

**Παπαδάκη Σοφία**

**Επιβλέπων: Δερματάς Δημήτριος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.**

**Αθήνα, Νοέμβριος 2019**



## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω μερικούς από τους ανθρώπους με τους οποίους συνεργάστηκα και κατείχαν πολύ σημαντικό ρόλο στη διεκπεραίωση της.

Αρχικά θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Καθηγητή ΕΜΠ κ. Δημήτριο Δερματά ο οποίος ήταν επιβλέπων της παρούσας εργασίας, τόσο για την συνεχή καθοδήγηση του, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθώς και την υποστήριξη του σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της.

Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ στον υποψήφιο διδάκτορα κ. Αθανάσιο Μπούρα για την πολύτιμη βοήθεια του, τις συμβουλές και τη στήριξη του σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Έπειτα θα ήθελα να ευχαριστήσω το επιστημονικό προσωπικό του εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας καθώς και το σύνολο των φοιτητών του, με τους οποίους είχαμε άριστη συνεργασία καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης των εργαστηριακών πειραμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την απεριόριστη ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου Κωνσταντίνο και Δήμητρα, για την ηθική και οικονομική συμπαράσταση τους όλα αυτά τα χρόνια. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αδερφό μου Βασίλη για την πολύτιμη ψυχολογική και ηθική υποστήριξη του όπου ήταν απαραίτητο. Τέλος, ένα ευχαριστώ στους φίλους μου και τους ανθρώπους που ήταν δίπλα μου στο δύσκολο αυτό έργο.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ένα από τα κρισιμότερα περιβαλλοντικά προβλήματα που απασχολούν σε σημαντικό βαθμό τις σύγχρονες κοινωνίες, είναι η ρύπανση των υδάτων. Η δημόσια υγεία τίθεται σε κινδύνους λόγω της αυξημένης παρουσίας βαρέων μετάλλων όπως το χρώμιο (Cr), το κάδμιο (Cd), ο μόλυβδος (Pb) και το μαγγάνιο (Mn), που αποτελούν επικίνδυνους ρυπαντές.

Το Cr βρίσκεται στα υπόγεια νερά και στα υγρά απόβλητα με την τρισθενή και εξασθενή του μορφή. Σε αντίθεση με το τρισθενές [Cr(III)] το οποίο σε μικρές ποσότητες αποτελεί απαραίτητο συστατικό για τον ανθρώπινο οργανισμό, το εξασθενές [Cr(VI)] έχει χαρακτηριστεί καρκινογόνο, προσβάλλοντας την δημόσια υγεία. Ο Pb δεν εξυπηρετεί κάποιο σκοπό με την παρουσία του στο ανθρώπινο σώμα και ο βαθμός συσσώρευσης του σε αυτό αυξάνει το βαθμό επικινδυνότητας του για το περιβάλλον και για τη δημόσια υγεία. Το Cd σε σχέση με τον Pb είναι πολύ περισσότερο τοξικό καθώς καθίσταται δυσκολότερη η απομάκρυνση του και μπορεί να προκαλέσει πολλές ασθένειες ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις οι ενώσεις του μπορεί να προκαλέσουν καρκινογενέσεις. Το Mn παρά την ιδιαίτερη σημασία του τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τα ζώα, πολλές έρευνες έχουν δείξει ότι η συχνή και μακροχρόνια έκθεση του ανθρώπου σε ύδατα ρυπασμένα από αυτό, μπορεί να επιφέρει σοβαρά νευρολογικά προβλήματα. Παρά το γεγονός ότι τα βαρέα μέταλλα εμφανίζονται στο υδάτινο περιβάλλον μέσω γηγενών διεργασιών, η προέλευση τους είναι κατά κύριο λόγο ανθρωπογενής και οφείλεται κυρίως σε βιομηχανικές δραστηριότητες.

Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων καθιστά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων πριν τη διάθεση τους σε οποιοδήποτε αποδέκτη και την απορρύπανση του υπογείου νερού ενέργειες υψίστης σημασίας. Έχουν εφαρμοστεί διάφορες τεχνικές κατά καιρούς για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από ρυπασμένο νερό, όπως η αναγωγή, η ιοντοανταλλαγή, η χημική κατακρήμνιση, ο διαχωρισμός με μεμβράνες, η προσρόφηση, η βιοαναγωγή, η βιορόφηση και η βιοσυσσώρευση. Ίσως η πιο ελκυστική μέθοδος είναι η διαδικασία της προσρόφησης λόγω του χαμηλού λειτουργικού κόστους, της ευκολίας λειτουργίας και της αποδοτικότητας της. Στο πλαίσιο αυτό, σημαντική θεωρείται η επιλογή του κατάλληλου προσροφητικού υλικού. Η εφαρμογή νανουλικών όπως έχει αποδειχθεί αποτελεί μία δελεαστική πρόταση ως προσροφητικό μέσο. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) διαθέτουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και ταχύτερη κινητική, ιδιότητες που τους καθιστούν ικανούς να χρησιμοποιούνται για την απορρύπανση υπογείων νερών και υγρών αποβλήτων.

Στην παρούσα εργασία διερευνάται η προσροφητική ικανότητα των νανοσωλήνων άνθρακα σε βαρέα μέταλλα, με σκοπό την εφαρμογή τους σε ρυπασμένα νερά και υγρά απόβλητα. Αρχικά προσδιορίστηκαν τα χαρακτηριστικά των CNTs ούτως ώστε να κατανοηθούν οι ιδιότητες τους. Έπειτα πραγματοποιήθηκαν δύο ομάδες πειραμάτων διαλείποντος έργου εκ των οποίων στην πρώτη ομάδα μελετήθηκε η απόδοση των CNTs σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες του pH, της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI), της δόσης προσροφητή και του χρόνου επαφής του προσροφητή με την προσροφημένη ουσία. Το σύνολο των πειραμάτων της πρώτης ομάδας πραγματοποιήθηκε για υδατικά διαλύματα χωρίς και με την προσθήκη ηλεκτρολύτη (NaCl=0.1 M) για την ιδανικότερη προσέγγιση των συνθηκών που

μπορεί να υφίσταται σε υπόγεια και ρυπασμένα ύδατα. Στη συνέχεια στην δεύτερη ομάδα πειραμάτων που πραγματοποιήθηκε μελετήθηκε η εφαρμογή των CNTs για την απομάκρυνση Cd(II), Pb(II), Mn(II) από ρυπασμένα νερά και υγρά απόβλητα. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλείποντος έργου μέσω των οποίων μελετήθηκε η απόδοση των CNTs σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες του pH, της αρχικής συγκέντρωσης του εκάστοτε εξεταζόμενου μετάλλου (Cd(II), Pb(II), Mn(II)) αλλά και της ανταγωνιστικής προσρόφησης μεταξύ των μετάλλων Cr(VI), Cd(II), Pb(II), Mn(II). Όλα τα πειράματα της δεύτερης ομάδας (με εξαίρεση αυτά που πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη της αρχικής συγκέντρωσης των κατιόντων μετάλλου σε διαλύματα απουσία ηλεκτρολύτη), πραγματοποιήθηκαν για υδατικά διαλύματα χωρίς και με την προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M. Τέλος, κατασκευάστηκαν οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης Langmuir και Freundlich. Πιο συγκεκριμένα κατασκευάστηκαν ισόθερμες καμπύλες για την περιγραφή της διαδικασίας προσρόφησης του Cr(VI). Οι παραπάνω ισόθερμες καμπύλες πραγματοποιήθηκαν για την περιγραφή της διαδικασίας της προσρόφησης στις εκάστοτε συνθήκες, με και χωρίς την παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M. Έπειτα έγινε η κατασκευή ισόθερμων καμπυλών για την περιγραφή της διαδικασίας προσρόφησης των μετάλλων Cd(II), Pb(II), Mn(II) χωρίς την προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M.

Όπως προέκυψε από τα πειραματικά αποτελέσματα οι εξεταζόμενοι CNTs σημείωσαν υψηλά ποσοστά προσρόφησης. Αυτό συνέβαινε ανάλογα και με τις φυσικοχημικές συνθήκες όπως pH, αρχική συγκέντρωση του ρύπου, αρχική συγκέντρωση του προσροφητή, χρόνο επαφής, ανταγωνιστική προσρόφηση και παρουσία ή απουσία ηλεκτρολύτη. Γενικότερα αύξηση της τιμής του pH επέφερε μείωση της ποσότητας Cr(VI) που προσροφούνταν από τους CNTs λόγω της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας και της δημιουργίας απωστικών αλληλεπιδράσεων με τα ανιόντα Cr(VI), ενώ αντιθέτως παρατηρήθηκαν μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης Cr(VI) σε  $pH < pH_{pzc}$ . Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Cr(VI) είναι μεγαλύτερη από την τιμή του pH του διαλύματος. Επίσης έγινε σαφές ότι η επίδραση της ιοντικής ισχύος είναι μεγαλύτερη από την αρχική συγκέντρωση του προσροφητή. Τέλος, διαπιστώθηκε πως η απομάκρυνση του ρύπου ολοκληρώθηκε σε διάστημα 5 ωρών ενώ οποιοσδήποτε επιπλέον χρόνος δεν επέφερε σημαντική αύξηση.

Όσον αφορά στην προσρόφηση Pb, Cd και Mn απουσία ηλεκτρολύτη αυξάνοντας την τιμή του pH παρατηρήθηκε αύξηση της ποσότητας που προσροφήθηκε από τους CNTs. Τα ποσοστά προσρόφησης των μετάλλων ακολούθησαν την φθίνουσα σειρά Pb(II)>Cd(II)>Mn(II). Σε αντίθεση με το Cr(VI) οι ποσότητες που προσροφήθηκαν για τα κατιόντα μετάλλων Pb(II), Cd(II), Mn(II) ήταν μεγαλύτερες σε συνθήκες  $pH > pH_{pzc}$ . Αντίθετα, με την προσθήκη ηλεκτρολύτη μειώθηκαν οι ποσότητες των μετάλλων που προσροφήθηκαν από τους CNTs σε σχέση με τα διαλύματα στα οποία δεν προστέθηκε ηλεκτρολύτης, λόγω του αυξημένου ανταγωνισμού με τα κατιόντα (Na<sup>+</sup>). Η σειρά με την οποία προσροφήθηκαν τα μέταλλα σε διαλύματα παρουσία ηλεκτρολύτη παρέμεινε η ίδια Pb(II)>Cd(II)>Mn(II). Έπειτα, σε διαλύματα χωρίς την προσθήκη ηλεκτρολύτη αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση του εκάστοτε εξεταζόμενου ρύπου, τα μέταλλα Pb(II), Cd(II) παρουσίασαν ολοένα μεγαλύτερη αύξηση στην ποσότητα που προσροφούνταν από τους CNTs. Αντίθετα το Mn(II) παρουσίασε αύξηση στην ποσότητα που απομακρυνόταν μέχρι ενός σημείου όπου επήλθε κορεσμός. Η

σειρά με την οποία προσροφώνται τα κατιόντα ανάλογα με τις ποσότητες προσρόφησης που έχουν επιτευχθεί από τους CNTs είναι η ακόλουθη  $Pb(II) > Cd(II) > Mn(II)$ .

Σε συνθήκες ανταγωνιστικής προσρόφησης απουσία ηλεκτρολύτη, διαπιστώθηκε ότι με την αύξηση της τιμής του pH μειώνεται η ποσότητα προσρόφησης  $Cr(VI)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Mn(II)$  σε σχέση με τα διαλύματα χωρίς την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων. Η σειρά με την οποία προσροφώνται τα κατιόντα ανάλογα με τις ποσότητες προσρόφησης που έχουν επιτευχθεί από τους CNTs είναι η ακόλουθη  $Pb(II) > Cd(II) > Mn(II)$ . Προσθέτοντας διάλυμα ηλεκτρολύτη  $NaCl=0.1$  M σε διαλύματα με παρουσία των ιόντων  $Cr(VI)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Mn(II)$ , μειώθηκε η ποσότητα του κάθε μετάλλου που προσροφήθηκε σε σχέση με τα διαλύματα απουσίας ηλεκτρολύτη. Πιο συγκεκριμένα το  $Cr(VI)$  παρουσίασε ακόμα χαμηλότερες ποσότητες προσρόφησης, ενώ τα κατιόντα μετάλλων προσροφήθηκαν σε χαμηλότερες ποσότητες. Με κριτήριο τις ποσότητες προσρόφησης των κατιόντων από τους CNTs, η σειρά ήταν η ακόλουθη  $Pb(II) > Cd(II) > Mn(II)$ . Τα κατιόντα  $Pb(II)$  επηρεάστηκαν λιγότερο από τα άλλα ιόντα του διαλύματος είτε παρουσία είτε απουσία ηλεκτρολύτη.

Τέλος, με την κατασκευή των ισόθερμων καμπυλών Langmuir και Freundlich για την κατανόηση της διαδικασίας της προσρόφησης στις εκάστοτε συνθήκες, διαπιστώθηκε ότι η ισόθερμη Freundlich διαθέτει μεγαλύτερη ακρίβεια. Αυτό αποδόθηκε στην ικανότητα της να μπορεί να εκφράσει καλύτερα διαδικασίες προσρόφησης στις οποίες υπάρχει μεγαλύτερη ετερογένεια στην επιφάνεια του προσροφητή και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των θέσεων προσρόφησης. Το παραπάνω συμπέρασμα επαληθεύεται από μελέτες, σύμφωνα με τις οποίες υποστηρίζεται ότι η ισόθερμη Freundlich μπορεί να περιγράψει καλύτερα τη διαδικασία της προσρόφησης σε σχέση με την ισόθερμη Langmuir, σε συνθήκες ετερογενούς επιφάνειας και δημιουργίας αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων.

## ABSTRACT

Water contamination is one of the most important environmental issues of major concern to modern societies. Public health is at risk due to the increased presence of heavy metals such as chromium (Cr), cadmium (Cd), lead (Pb) and manganese (Mn), which are considered to be hazardous materials.

Cr is found in groundwater and wastewater with its trivalent and hexavalent form. Trivalent chromium [Cr(III)] is an essential ingredient for the human body in small quantities. On the contrary, hexavalent chromium [Cr(VI)] has been characterized as carcinogenic, affecting thus public health. Pb despite the fact that does not affect immediately the human bodies it accumulates in high degree, increasing human risk. Cd is much more toxic than Pb and is responsible for many diseases while at high concentrations Cd compounds can be carcinogenic. Mn, despite its high importance for both humans and animals, many studies have shown that frequent and long-term exposure of humans to Mn-contaminated waters can cause serious neurological problems. Although heavy metals can exist in the aquatic environment as a result of indigenous processes, commonly their origin is anthropogenic and is mainly due to industrial activities.

The toxicity of heavy metals renders the wastewater treatment prior to their disposal to any recipient of great importance. Several methods have been applied to remove heavy metals from contaminated water, such as reduction, ion exchange, chemical precipitation, membrane separation, adsorption, biosorption and bioaccumulation. Of the most attractive methods is the adsorption process due to its low operating cost and efficiency. In addition it is of high importance the selection of the appropriate adsorbent material. The application of nanomaterials as adsorbents is an attractive option. Specifically, carbon nanotubes (CNTs) have a large specific area and fast kinetics, two properties that enable them to be used for the decontamination of groundwater and waste water.

The present work investigates the adsorption capacity of carbon nanotubes for heavy metals, with a view to their application in contaminated water and wastewater treatment. First of all the characteristics of CNTs were determined in order to understand their properties. Two sets of experiments were then performed to study the effect of CNTs under different experimental conditions of pH, Cr(VI) initial concentration, adsorbent dosage and contact time with the adsorbent. All experiments of the first group were performed for aqueous solutions with and without the addition of electrolyte (NaCl=0.1 M). Then, in the second group of experiments, the application of CNTs for removing Cd(II), Pb(II), Mn(II) from contaminated water and wastewater was studied. The experiments were performed to study the performance of CNTs under different pH conditions, the initial concentration of each metal and any competitive adsorption between the tested metals Cr(VI), Cd(II), Pb(II), Mn(II). All the experiments of the second group (with the exception of those performed to study the initial concentration of metal cations in solutions in the absence of electrolyte) were performed for aqueous solutions in the presence and absence of electrolyte NaCl=0.1 M. Finally, the isotherms of Langmuir and Freundlich were created in order to describe the adsorption process of Cr(VI). The above isotherms were performed to describe the adsorption process under each condition, with and

without the presence of electrolyte. The corresponding isotherms were created to describe the adsorption process of Cd(II), Pb(II), Mn(II).

The analysis of the results of both groups of experiments showed that the tested CNTs had high adsorption efficiency. This depended on the pH conditions, initial pollutant concentration, initial adsorbent concentration, contact time, competitive adsorption and presence or absence of electrolyte. In general, an increase in pH resulted in decrease of the amount of Cr(VI) adsorbed by CNTs, whereas large rates of Cr(VI) removal were observed for pH values lower than  $pH_{pzc}$ . The effect of ionic strength on Cr(VI) adsorption has been found to be greater than the effect of pH, which is also an important parameter for adsorption efficiency. It was also clear that the increase of CNTs concentration resulted in greater amount of pollutant's adsorption. Finally, it was found that the removal of the pollutant was completed within 5 hours while any additional time resulted in relatively small increase.

For the adsorption of Pb(II), Cd(II), Mn(II), in the absence of electrolyte, increasing the pH value, the adsorbed amount was increased. The metal cations were adsorbed in the following order Pb(II) > Cd(II) > Mn(II). Contrary to Cr(VI) the adsorbed amounts for the metal cations Pb(II), Cd(II), Mn(II) were higher at  $pH > pH_{pzc}$  values. However, with the addition of electrolyte the amount of metals adsorbed by CNTs was reduced, compared to solutions to which no electrolyte was added. The order in which the metals were adsorbed in the presence of the electrolyte remained the same Pb(II) > Cd(II) > Mn(II). In solutions without the addition of electrolyte, increasing the initial concentration of the pollutant, Pb(II), Cd(II) metals showed an increase in the amount adsorbed by CNTs. In contrast to these metals, Mn(II) showed an increase in the amount removed but a relatively immediate saturation occurred. The order by which the cations were adsorbed according to the amount of adsorption achieved by the CNTs is the following Pb(II) > Cd(II) > Mn(II).

Competitive adsorption without the addition of electrolyte, showed that increasing the rate of pH, the amount of Cr(VI), Pb(II), Cd(II), Mn(II) decreased. The order by which the cations were adsorbed according to the amounts of adsorption achieved by the CNTs is the following Pb(II) > Cd(II) > Mn(II). The addition of electrolyte in solutions, caused the reduction of the adsorbed amount of Cr(VI), Pb(II), Cd(II) and Mn(II) ions. Based on the amounts of cations adsorbed by CNTs, the order was the following Pb(II) > Cd(II) > Mn(II). Pb(II) was less affected than the other competing ions of the solution, in both experiments in the presence or absence of electrolyte.

Finally, with the performance of Langmuir and Freundlich isotherms in order to understand the adsorption process under each condition, it was found that Freundlich isotherm is more accurate. This was attributed to its ability to express adsorption processes in which there is greater heterogeneity on the adsorbent surface and interactions between adsorption sites.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή.....	18
1.1 Γενικά .....	18
1.2 Αντικείμενο της πτυχιακής εργασίας .....	19
1.3 Διάρθρωση μεταπτυχιακής εργασίας .....	20
2. Θεωρητικό υπόβαθρο.....	22
2.1 Ρύπανση νερού από βαρέα μέταλλα .....	22
2.1.1 Προσρόφηση .....	23
2.1.1.1. Φυσική Ρόφηση.....	24
2.1.1.2. Χημική Ρόφηση .....	24
2.1.1.3. Ηλεκτροστατική Ρόφηση.....	24
2.1.2 Εφαρμογές προσρόφησης.....	25
2.1.3 Ισόθερμες Προσρόφησης .....	26
2.2 Νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) .....	29
2.2.1 Γενικά.....	29
2.2.2 Μέθοδοι σύνθεσης CNTs .....	30
2.2.3 Ιδιότητες CNTs .....	31
2.2.4 Τροποποίηση CNTs.....	33
2.2.5 Τοξικότητα CNTs.....	34
2.3 Χρώμιο (Cr).....	35
2.3.1 Γενικά στοιχεία .....	35
2.3.2 Πηγές Cr στο περιβάλλον .....	37
2.3.3 Cr και ανθρώπινη υγεία .....	38
2.3.4 Νομοθετικό πλαίσιο .....	39
2.3.5 Απομάκρυνση Cr με χρήση CNTs .....	39
2.3.5.1 Επίδραση pH.....	40
2.3.5.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Cr.....	41
2.3.5.3 Επίδραση χρόνου επαφής.....	41
2.3.5.4 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης CNTs.....	43
2.3.5.4 Επίδραση ιοντικής ισχύος .....	45
2.3.5.5 Ανταγωνιστική προσρόφηση .....	45
2.4 Μόλυβδος (Pb) .....	46
2.4.1 Γενικά.....	46
2.4.2 Πηγές Pb στο Περιβάλλον .....	47
2.4.3 Pb και ανθρώπινη υγεία.....	48
2.4.4 Νομοθετικό πλαίσιο .....	49
2.4.5. Απομάκρυνση Pb με τη χρήση CNTs .....	50
2.4.5.1 Επίδραση pH.....	50
2.4.5.2 Επίδραση χρόνου επαφής.....	51
2.4.5.3 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης CNTs.....	52
2.4.5.4 Επίδραση ιοντικής ισχύος .....	53
2.4.5.5 Επίδραση ανταγωνιστικής προσρόφησης.....	54
2.5 Κάδμιο (Cd).....	54
2.5.1 Γενικά.....	54
2.5.2 Πηγές Cd στο περιβάλλον .....	55
2.5.3 Cd και ανθρώπινη υγεία.....	55
2.5.4 Νομοθετικό πλαίσιο .....	56

2.5.5 Απομάκρυνση Cd με τη χρήση CNTs .....	57
2.5.5.1 Επίδραση του pH.....	57
2.5.5.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Cd .....	58
2.5.5.3 Επίδραση χρόνου επαφής.....	58
2.5.5.4 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης CNTs.....	59
2.5.5.5 Επίδραση ιοντικής ισχύος .....	60
2.5.5.6 Επίδραση ανταγωνιστικής προσρόφησης.....	60
2.6 Μαγγάνιο (Mn).....	60
2.6.1 Γενικά.....	60
2.6.2 Πηγές Mn στο περιβάλλον .....	61
2.6.3 Mn και ανθρώπινη υγεία .....	63
2.6.4 Νομοθετικό πλαίσιο .....	64
2.6.5 Προσρόφηση Mn με τη χρήση CNTs .....	64
2.6.5.1 Επίδραση του pH.....	65
2.6.5.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Mn.....	65
2.6.5.3 Επίδραση χρόνου επαφής.....	66
2.6.5.4 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης CNTs.....	67
2.6.5.5 Επίδραση ιοντικής ισχύος .....	67
3. Πειραματικό μέρος .....	69
3.1 Χαρακτηρισμός CNTs.....	69
3.2 Περιγραφή πειραμάτων .....	69
3.2.1 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας .....	69
3.2.2 Εφαρμογή CNTs για την απομάκρυνση Cr(VI) από ρυπασμένα ύδατα .....	70
3.2.2.1 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI).....	70
3.2.2.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης CNTs .....	71
3.2.2.3 Επίδραση χρόνου επαφής .....	71
3.2.3 Εφαρμογή CNTs για την απομάκρυνση Cd(II), Pb(II) και Mn(II) από ρυπασμένα ύδατα.....	72
3.2.3.1 Επίδραση του pH .....	72
3.2.3.2 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου .....	73
3.2.3.3 Ανταγωνιστική προσρόφηση Cr(VI), Pb(II), Mn(II), Cd(II) .....	73
3.3 Αναλυτικές μέθοδοι .....	74
3.3.1 Προσδιορισμός Cr(VI).....	74
3.3.2 Προσδιορισμός κατιόντων Cd(II), Pb(II), Mn(II) .....	76
4. Αποτελέσματα.....	77
4.1 Σημείο μηδενικού φορτίου (PZC).....	77
4.2 Εφαρμογή CNTs για την απομάκρυνση Cr(VI) από ρυπασμένα ύδατα .....	77
4.2.1 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI).....	77
4.2.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης CNTs.....	83
4.2.3 Επίδραση χρόνου επαφής.....	87
4.3 Εφαρμογή CNTs για την απομάκρυνση Cd(II), Pb(II) και Mn(II) από ρυπασμένα ύδατα .....	88
4.3.1 Επίδραση του pH.....	88
4.3.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου.....	93
4.3.3 Επίδραση ανταγωνιστικής προσρόφησης Cr(VI), Pb(II), Mn(II), Cd(II) .....	95
4.4 Ισόθερμες Προσρόφησης.....	98
4.4.1 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης Cr(VI) .....	98
4.4.2 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης Cd(II), Pb(II), Mn(II) .....	115
5. Συμπεράσματα – Προτάσεις.....	121
5.1 Συμπεράσματα .....	121

5.2 Προτάσεις.....	123
6. Βιβλιογραφία.....	124
6.1 Ξένη Βιβλιογραφία.....	124
6.2 Ελληνική Βιβλιογραφία.....	132

Πίνακας Συμβόλων	
<b>b</b>	Παράμετρος της ισόθερμης
<b>Ce</b>	Συγκέντρωση προσροφήματος στο διάλυμα μετά την επίτευξη ισορροπίας
<b>CNTs</b>	Νανοσωλήνες άνθρακα
<b>Cr(III)</b>	Τρισθενές χρώμιο
<b>Cr(VI)</b>	Εξασθενές χρώμιο
<b>Cd</b>	Κάδμιο
<b>HCl</b>	Υδροχλωρικό οξύ
<b>I</b>	Ιοντική ισχύς
<b>ICP-MS</b>	Μέθοδος επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με φασματοφωτομετρία μάζας
<b>K</b>	Παράμετρος που σχετίζεται με την μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί
<b>Mn</b>	Μαγγάνιο
<b>MWCNTs</b>	Πολυφλοικοί νανοσωλήνες άνθρακα
<b>n</b>	Παράμετρος της ισόθερμης που σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης
<b>NaCl</b>	Χλωριούχο Νάτριο
<b>NaOH</b>	Καυστικό Νάτριο
<b>Pb</b>	Μόλυβδος
<b>PZC</b>	Σημείο μηδενικής φόρτισης
<b>Q</b>	Παράμετρος της ισόθερμης που εκφράζει τη μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση
<b>qe</b>	Συγκέντρωση προσροφήματος στην επιφάνεια του προσροφητή μετά την επίτευξη ισορροπίας
<b>R-CNTs</b>	Ανεπεξέργαστοι νανοσωλήνες άνθρακα
<b>SWCNTs</b>	Μονοφλοικοί νανοσωλήνες άνθρακα

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 4.1: Εκτίμηση του σημείου μηδενικού φορτίου $pH_{Hzc}$ των εξεταζόμενων CNTs (Villard et al., 2018) .....	77
Διάγραμμα 4.2: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα απουσία ηλεκτρολύτη ( $pH=6-7$ , CNTs=2 g/L, 24 hr) .....	78
Διάγραμμα 4.3: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI) σε διάλυμα με προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M ( $pH=6-7$ , CNTs=2 g/L, 24 hr) .....	79
Διάγραμμα 4.4: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα απουσία και παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M ( $pH=6$ , CNTs=2 g/L, 24 hr) .....	80
Διάγραμμα 4.5: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M ( $pH=7$ , CNTs=2 g/L, 24 hr) .....	81
Διάγραμμα 4.6: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI) σε υδατικό και διάλυμα και σε διάλυμα με προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M ( $pH=6-7$ , CNTs=2 g/L, 24 hr) .....	81
Διάγραμμα 4.7: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M ( $pH=8$ , CNTs=2 g/L, 24 hr) .....	82
Διάγραμμα 4.8: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) κατά την προσρόφηση του σε υδατικό διάλυμα με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M ( $pH=8$ , CNTs=5 - 10 g/L, 5 hr) .....	83
Διάγραμμα 4.9: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης CNTs στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M (Co=100 ppb, $pH=7-8$ , CNTs=2 - 10 g/L, 5 hr) .....	84
Διάγραμμα 4.10: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης CNTs στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M (Co=100 ppb, $pH=7-8$ , CNTs=2 - 10 g/L, 24 hr) .....	86
Διάγραμμα 4.11: Επίδραση του χρόνου επαφής στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M (Co=100 ppb, CNTs=2 g/L, 5 - 24 hr) .....	87
Διάγραμμα 4.12: Επίδραση του pH στην ποσότητα προσρόφησης Cd(II) σε υδατικό διάλυμα με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M (Co=100 ppb, CNTs=2 g/L, 5 hr) .....	88
Διάγραμμα 4.13: Επίδραση του pH στην ποσότητα προσρόφησης Pb(II) σε υδατικό διάλυμα με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M (Co=100 ppb, CNTs=2 g/L, 5 hr) .....	89
Διάγραμμα 4.14: Επίδραση του pH στην ποσότητα προσρόφησης Mn(II) σε υδατικό διάλυμα με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M (Co=100 ppb, CNTs=2 g/L, 5 hr) .....	90
Διάγραμμα 4.15: Επίδραση του pH στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI), Pb(II), Cd(II), Mn(II) (NaCl=0, Co=100 ppb, CNTs=2 g/L, 5 hr) .....	92
Διάγραμμα 4.16: Επίδραση του pH στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI), Pb(II), Cd(II) και Mn(II) (NaCl=0.1M, Co=100 ppb, CNTs=2 g/L, 5 hr) .....	93

Διάγραμμα 4.17: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cd(II) στην ικανότητα προσρόφησης Cd(II) από CNTs, σε υδατικό διάλυμα χωρίς ηλεκτρολύτη (NaCl=0, pH=8, CNTs=2 g/L, 5 hr) .94	94
Διάγραμμα 4.18: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Pb(II) στην ικανότητα προσρόφησης Pb(II) από CNTs, σε υδατικό διάλυμα απουσία ηλεκτρολύτη (NaCl=0, pH=8, CNTs=2 g/L, 5 hr) .....94	94
Διάγραμμα 4.19: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Mn(II) στην ικανότητα προσρόφησης Mn(II) από CNTs, σε υδατικό διάλυμα απουσία ηλεκτρολύτη (NaCl=0, pH=8, CNTs=2 g/L, 5 hr)95	95
Διάγραμμα 4.20: Επίδραση της ανταγωνιστικής προσρόφησης Cr(VI), Cd(II), Pb(II), Mn(II) σε υδατικά διαλύματα χωρίς την παρουσία ηλεκτρολύτη (NaCl=0, Co=100 ppb, CNTs=2 g/L, 5 hr).96	96
Διάγραμμα 4.21: Επίδραση της ανταγωνιστικής προσρόφησης Cr(VI), Cd(II), Pb(II), Mn(II) σε διαλύματα με προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M (NaCl=0, Co=100 ppb, CNTs=2 g/L, 5 hr) .97	97
Διάγραμμα 4.22: Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) (NaCl=0, pH=6, Co=0,56 – 6,3 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr) .....98	98
Διάγραμμα 4.23: Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cr(VI) (NaCl=0, pH=6, Co=0,56 – 6,3 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr) .....99	99
Διάγραμμα 4.24: Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) (NaCl=0.1M, pH=6, Co=0,56 – 6,3 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr) .....100	100
Διάγραμμα 4.25: Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cr(VI) (NaCl=0.1M, pH=6, Co=0,56 – 6,3 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr) .....101	101
Διάγραμμα 4.26: Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) (NaCl=0, pH=7, Co=0,63 – 6,3 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr) .....102	102
Διάγραμμα 4.27: Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cr(VI) (NaCl=0, pH=7, Co=0,63 – 6,3 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr) .....102	102
Διάγραμμα 4.28: Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) (NaCl=0.1M, pH=7, Co=0,28 – 1,4 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr) .....103	103
Διάγραμμα 4.29: Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cr(VI) (NaCl=0.1M, pH=7, Co=0,28 – 1,4 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr) .....104	104
Διάγραμμα 4.30: Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) (NaCl=0, pH=8, Co=0,14 – 1,4 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr) .....105	105
Διάγραμμα 4.31: Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cr(VI) (NaCl=0, pH=8, Co=0,14 – 1,4 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr) .....105	105
Διάγραμμα 4.32: Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) (NaCl=0.1M, pH=8, Co=0,14 – 1,4 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr) .....107	107
Διάγραμμα 4.33: Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cr(VI) (NaCl=0.1M, pH=8, Co=0,14 – 1,4 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr) .....107	107
Διάγραμμα 4.34: Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) (NaCl=0, pH=8, Co=0,35 – 1,4 mg/L, CNTs=5 g/L, 5 hr) .....109	109
Διάγραμμα 4.35: Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cr(VI) (NaCl=0, pH=8, Co=0,35 – 1,4 mg/L, CNTs=5 g/L, 5 hr) .....109	109
Διάγραμμα 4.36: Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) (NaCl=0.1M, pH=8, Co=0,35 – 1,4 mg/L, CNTs=5 g/L, 5 hr) .....110	110
Διάγραμμα 4.37: Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cr(VI) (NaCl=0.1M, pH=8, Co=0,35 – 1,4 mg/L, CNTs=5 g/L, 5 hr) .....111	111
Διάγραμμα 4.38: Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) (NaCl=0, pH=8, Co=0,35 – 1,4 mg/L, CNTs=10 g/L, 5hr) .....112	112

Διάγραμμα 4.39: Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cr(VI) (NaCl=0, pH=8, Co=0,35 – 1,4 mg/L, CNTs=10 g/L, 5 hr) .....	113
Διάγραμμα 4.40: Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) (NaCl=0.1M, pH=8, Co=0,35 – 1,4 mg/L, CNTs=10 g/L, 5hr) .....	114
Διάγραμμα 4.41: Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cr(VI) (NaCl=0.1M, pH=8, Co=0,35 – 1,4 mg/L, CNTs=10 g/L, 5 hr) .....	114
Διάγραμμα 4.42: Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Cd(II) (NaCl=0, pH=8, CNTs=2 g/L, 5hr) .....	116
Διάγραμμα 4.43: Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cd(II) (NaCl=0, pH=8, CNTs=2 g/L, 5hr) .....	116
Διάγραμμα 4.44: Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Pb(II) (NaCl=0, pH=8, CNTs=2 g/L, 5hr) .....	117
Διάγραμμα 4.45: Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Pb(II) (NaCl=0, pH=8, CNTs=2 g/L, 5hr) .....	118
Διάγραμμα 4.46: Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Mn(II) (NaCl=0, pH=8, CNTs=2 g/L, 5hr) .....	119
Διάγραμμα 4.47: Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Mn(II) (NaCl=0, pH=8, CNTs=2 g/L, 5hr) .....	119

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1: Γραφική αναπαράσταση της ισόθερμης Freundlich (Διαμαντόπουλος, 2007) ...	28
Εικόνα 2.2: Νανοσωλήνες Μονού Τοιχώματος (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs) και Νανοσωλήνες Πολλαπλού Τοιχώματος (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs) ( <a href="http://www.techinstro.com">www.techinstro.com</a> ) ( <a href="http://www.quora.com">www.quora.com</a> ) .....	32
Εικόνα 2.3: Χρωμικό ανιόν (αριστερά) και διχρωμικό ανιόν (δεξιά) (Πηγή: <a href="http://www.chem.uoa.gr">www.chem.uoa.gr</a> ) .....	36
Εικόνα 2.4: Περιεκτικότητα των μορφών Cr(VI) σε υδάτινα διαλύματα, με ολική συγκέντρωση Cr(VI) $1 \cdot 10^{-6}$ M και σε εύρος pH 1 έως 14 (Πηγή: Kotas&Stasicka, 2000) .....	36
Εικόνα 2.5: Ο κύκλος του χρωμίου στο υδατικό περιβάλλον (Πηγή: Richard & Bourg, 1991)	38
Εικόνα 2.6: Νομοθετικά όρια της συγκέντρωσης του χρωμίου στο νερό (EPA, 2001) .....	39
Εικόνα 2.7: Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση Cr(VI) (pH=7, [Cr(VI)] <sub>0</sub> =1mg/L, C <sub>CNTs</sub> =10mg/L) (Atieh et al., 2010) .....	42
Εικόνα 2.8: Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Cr(VI) (pH=4, [Cr(VI)] <sub>0</sub> =500 µg/L, C <sub>CNTs</sub> =100mg/L) (Jung et al., 2013) .....	43
Εικόνα 2.9: Επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση Cr(VI) (pH=4, [Cr(VI)] <sub>0</sub> =100 µg/L, M <sub>CNTs</sub> =100mg) (Pilay et al., 2009) .....	43
Εικόνα 2.10: Επίδραση της συγκέντρωσης των CNTs στην προσρόφηση Cr(VI) (Cr(VI) <sub>0</sub> =3 mg/L, t=165 hr, I=0,01M NaClO <sub>4</sub> , T=20°C) (Hu et al., 2009a) .....	44
Εικόνα 2.11: Επίδραση της συγκέντρωσης των CNTs στην προσρόφηση Cr(VI) (Cr(VI) <sub>0</sub> =1 mg/L, pH=3, t=4hr) (Insannullah et al., 2015) .....	45
Εικόνα 2.12: Επίδραση κατιόντων στην προσρόφηση Cr(VI) (Kumar et al., 2015) .....	46
Εικόνα 2.13: Νομοθετικά όρια της συγκέντρωσης Pb στο νερό (EPA, 2001) .....	50
Εικόνα 2.14: Επίδραση pH στην προσρόφηση Pb(II) (Χρόνος επαφής=20 min, C <sub>CNTs</sub> =20 mg/L, pH=3,5,7) (Muataz et al., 2009 ; Kabbashi et al., 2009) .....	51
Εικόνα 2.15: Ποσότητα μολύβδου που προσροφάται από τους CNTs σε σχέση με το χρόνο επαφής (Farghali et al., 2017) .....	52
Εικόνα 2.16: Επίδραση του χρόνου επαφής (Co=40 mg/L, χρόνος επαφής= 20-120 min, pH=5) (Kabbashi et al., 2009) .....	52
Εικόνα 2.17: Επίδραση της δόσης των CNTs (Co=20 και Co=40 mg/L, χρόνος επαφής= 20-120 min) (Kabbashi et al., 2009) .....	53
Εικόνα 2.18: Ποσότητα Pb που προσροφάται σε σχέση με τη δόση των CNTs (Farghali et al., 2017) .....	53
Εικόνα 2.19: Νομοθετικά ορια της συγκέντρωσης του Cd στο νερό (EPA, 2001) .....	56
Εικόνα 2.20: Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Cd(II) από CNTs (C <sub>CNTs</sub> =0,05g/100mL) (Li et al., 2003) .....	57
Εικόνα 2.21: Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Cd(II) στην ποσότητα προσρόφησης από τους CNTs (C <sub>CNTs</sub> =0,05/100 mL, pH=5,5) (Li et al., 2003) .....	58
Εικόνα 2.22: Επίδραση της δόσης CNTs στην προσρόφηση Cd(II) (Cd(II) <sub>0</sub> =9,5 mg/L, pH=5,5) (Li et al., 2003) .....	59
Εικόνα 2.23: Νομοθετικά όρια της συγκέντρωσης Mn στα νερά (EPA, 2001) .....	64
Εικόνα 2.24: Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Mn(II) στην προσροφητική ικανότητα των CNTs (Ganesan et al., 2013) .....	66
Εικόνα 2.25: Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Mn(II) στην επιφάνεια των CNTs (Namin et al., 2016) .....	67



Εικόνα 2.26: Ποσότητες προσρόφησης Mn(II) από τους CNTs σε σχέση με την ιοντική ισχύ του διαλύματος (Alguacil et al., 2018)..... 68

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3.1: Συγκεντρωτική παρουσίαση πειραμάτων διαλείποντος έργου για την μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI).....	70
Πίνακας 3.2: Συγκεντρωτική παρουσίαση πειραμάτων διαλείποντος έργου για την μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης CNTs.....	71
Πίνακας 3.3: Συγκεντρωτική παρουσίαση πειραμάτων διαλείποντος έργου για την μελέτη επίδρασης του χρόνου επαφής.....	72
Πίνακας 3.4: Συγκεντρωτική παρουσίαση πειραμάτων διαλείποντος έργου για την μελέτη επίδρασης του pH.....	73
Πίνακας 3.5: Συγκεντρωτική παρουσίαση πειραμάτων διαλείποντος έργου για την μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης Cd(II), Pb(II), Mn(II).....	73
Πίνακας 3.6: Συγκεντρωτική παρουσίαση πειραμάτων διαλείποντος έργου για την μελέτη της ανταγωνιστικής προσρόφησης.....	74
Πίνακας 4.1: Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cr(VI) στους CNTs.....	99
Πίνακας 4.2: Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cr(VI) στους CNTs.....	101
Πίνακας 4.3: Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cr(VI) στους CNTs.....	102
Πίνακας 4.4: Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cr(VI) στους CNTs.....	104
Πίνακας 4.5: Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cr(VI) στους CNTs.....	106
Πίνακας 4.6: Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cr(VI) στους CNTs.....	108
Πίνακας 4.7: Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cr(VI) στους CNTs.....	110
Πίνακας 4.8: Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cr(VI) στους CNTs.....	111
Πίνακας 4.9: Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cr(VI) στους CNTs.....	113
Πίνακας 4.10: Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cr(VI) στους CNTs.....	115
Πίνακας 4.11: Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cd(II) στους CNTs.....	116
Πίνακας 4.12: Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Pb(II) στους CNTs.....	118
Πίνακας 4.13: Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Mn(II) με τη χρήση CNTs.....	119

## 1. Εισαγωγή

### 1.1 Γενικά

Η ρύπανση των υδάτων από βαρέα μέταλλα αποτελεί ένα από τα κρίσιμότερα περιβαλλοντικά προβλήματα που απασχολούν τις σύγχρονες κοινωνίες. Η εμφάνιση του χρωμίου (Cr), του μολύβδου (Pb), του καδμίου (Cd) και του μαγγανίου (Mn) στο νερό αποτελεί ένα αρκετά συχνό φαινόμενο κυρίως λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων.

Το Cr μπορεί να εμφανιστεί σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις όμως οι πιο συνηθισμένες στο υπόγειο νερό και στα υγρά απόβλητα είναι η τρισθενής (Cr(III)) και η εξασθενής (Cr(VI)). Το τρισθενές χρώμιο (Cr(III)) σε μικρές ποσότητες αποτελεί απαραίτητο συστατικό για τον ανθρώπινο οργανισμό, ενώ το εξασθενές έχει χαρακτηριστεί καρκινογόνο (WHO, 2003) και συνδέεται με πολλά προβλήματα υγείας όπως άσθμα, δερματίτιδα, εσωτερική αιμορραγία κτλ. (Insanullah et al., 2015). Ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι υπεύθυνες για την εμφάνιση αυξημένων συγκεντρώσεων Cr, λόγω της χρήσης του στη βιομηχανία, στη βυρσοδεψία, τη μεταλλουργία, την κατασκευή υλικών ηλεκτροσυγκόλλησης, την παραγωγή χρωστικών υλών κ.α. (Richard & Bourg, 1991). Η ποσότητα των αποβλήτων που παράγονται από το σύνολο αυτών των δραστηριοτήτων απαιτεί την ασφαλή διάθεση τους, διαφορετικά ενδέχεται να προκληθούν μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως η ρύπανση των επιφανειακών και υπογείων υδάτων. Παρά την ανθρωπογενή του προέλευση, έχει διαπιστωθεί ότι το Cr(VI) στα υπόγεια νερά μπορεί να έχει γηγενή προέλευση, λόγω της οξείδωσης του Cr(III) που βρίσκεται στα διάφορα είδη πετρωμάτων, σε εξασθενές (Dermatas et al., 2015).

Ο μόλυβδος (Pb) χρησιμοποιείται στην παραγωγή μπαταριών, συγκολλήσεων, κραμάτων μετάλλων, πυρομαχικών, χρωστικών ουσιών, επιβραδυντών σκουριάς κ.α. Σε νερά αποβλήτων ο Pb έχει βρεθεί σε πολύ υψηλές ποσότητες λόγω της απόρριψης σε αυτά μπαταριών, μελανιών που χρησιμοποιούνται για τις εκτυπώσεις και χρωστικών ουσιών που παράγονται από τις βιομηχανίες. Ο Pb μπορεί να θέσει την ανθρώπινη υγεία σε υψηλούς κινδύνους όταν βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις, δηλαδή συσσωρεύεται στον ανθρώπινο οργανισμό με την πάροδο των χρόνων. Η εμφάνιση του στο σώμα δεν εξυπηρετεί κάποιον σκοπό και η αρνητική επίδραση που έχει στον άνθρωπο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωσή του και τα επίπεδα έκθεσης.

Το κάδμιο (Cd) στη φύση δεν εμφανίζεται σε μεγάλες ποσότητες, καθώς έχει μέση συγκέντρωση στο φλοιό της γης 0.1-0.5 ppm. Είναι μαλακό, ελατό, όλκιμο, μπλε-λευκό δισθενές μέταλλο και σχηματίζει σύμπλοκες ενώσεις. Το Cd χρησιμοποιείται κυρίως σε μία διαδικασία που έχει στόχο την προστασία των μετάλλων από τη διάβρωση (αλκαλική, θαλασσινού νερού), γνωστή και ως επιμετάλλωση. Εκτός από αυτή τη χρήση του, το Cd χρησιμοποιείται και για την παραγωγή μερικών ορυκτών με συγκεκριμένες ιδιότητες τα οποία χρησιμοποιούνται σε ασφάλειες και τηλεφωνικές εγκαταστάσεις, συστήματα αντιπυρικής προστασίας, ασφάλειες και μπαταρίες (Ni-Cd) που βρίσκονται σε ηλεκτρικά οχήματα. Αύξηση της συγκέντρωσης του Cd σε πόσιμο νερό μπορεί να συμβεί λόγω των ρυπασμένων ενίοτε γαλβανισμένων σωλήνων με τις οποίες μεταφέρεται (W. Fulkerson et al., 1973).

Το Μn είναι ένα μέταλλο το οποίο βρίσκεται σε αφθονία στο στερεό φλοιό της γης. Το Μn αποτελεί ένα από τα πολυτιμότερα ιχνοστοιχεία που συμβάλλουν σε όλες τις μορφές ζωής. Εκτός από τη σημασία του για την εύρυθμη λειτουργία του ανθρώπινου οργανισμού έχει αποδειχτεί ότι παίζει καταλυτικό ρόλο και στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης (Weiss et al., 1978). Το Μn συμμετέχει ως κύριο συστατικό στην παραγωγή συσκευασιών τροφίμων και αναψυκτικών. Χρησιμοποιείται ως προσθήκη στο χάλυβα για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του και την ενίσχυση της αντοχής το, εξασφαλίζοντας κατά τον τρόπο αυτό την καλύτερη κατεργασία του. Στον τομέα της βιομηχανίας χρησιμοποιείται για την παραγωγή και επεξεργασία μπαταριών. Παρά την ιδιαίτερη σημασία του Μn τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τα ζώα, πολλές έρευνες έχουν δείξει ότι η συχνή και μακροχρόνια έκθεση του ανθρώπου σε ύδατα ρυπασμένα από αυτό, μπορεί να επιφέρει νευρολογικά προβλήματα. Είναι ανέφικτο να αποφευχθεί η έκθεση του ανθρώπου σε Μn μιας και είναι ένα από τα πολυσύχναστα μέταλλα σε τροφές που χρησιμοποιούνται σε καθημερινή βάση (USEPA, 1984; Hurley & Keen, 1987). Οι επιδράσεις στο νευρολογικό σύστημα ανθρώπων που είναι χρόνια εκτεθειμένοι σε πηγές Μn, έχουν μελετηθεί κατά καιρούς από διάφορους ερευνητές (Canavan et al., 1934; Cook et al., 1974; Roels et al., 1999; ATDSR, 2000).

Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων καθιστά αναγκαία την απομάκρυνση τους από τα υγρά απόβλητα στα οποία εντοπίζονται. Είναι σημαντική η επεξεργασία των αποβλήτων για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που περιέχουν, πριν τη διάθεσή τους σε οποιοδήποτε υδάτινο αποδέκτη. Πολλές τεχνικές έχουν εφαρμοστεί κατά καιρούς όπως η ιοντοανταλλαγή, η αναγωγή, η χημική κατακρήμνιση, η προσρόφηση, ο διαχωρισμός με μεμβράνες, η βιοαναγωγή, η βιορόφηση και η βιοσυσσώρευση. Παρά την πληθώρα των μεθόδων, η προσρόφηση λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει, αποτελεί μία αρκετά ελκυστική μέθοδο απομάκρυνσης των ρύπων. Πιο συγκεκριμένα χαρακτηρίζεται από χαμηλό λειτουργικό κόστος, ευκολία λειτουργίας και αποδοτικότητα (Bakather et al., 2017). Εξίσου σημαντικό για την διαδικασία της προσρόφησης είναι η χρήση του κατάλληλου προσροφητικού υλικού, με τα νανο-υλικά να παρουσιάζουν μεγάλη αύξηση της αποδοτικότητας της διαδικασίας (Zhang et al., 2016).

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs) αποτελούν μία αλλοτροπική μορφή άνθρακα με κυλινδρική δομή κι μπορεί να είναι είτε μονοφλουικοί (single-walled carbon nanotubes, SWCNTs) είτε πολυφλουικοί (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs). Οι ιδιότητες που έχουν του καθιστούν ένα μελλοντικά πολλά υποσχόμενο προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Σημαντικό είναι επίσης ότι έχουν τη δυνατότητα να αναγεννηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν σε αντίθεση με άλλα νανουλικά και τον συμβατικό οργανικό άνθρακα (Matlochova et al., 2013; Gehrke et al., 2015). Η χρήση τους βρίσκεται ακόμα σε ερευνητικό επίπεδο και αποτελεί αντικείμενο μελέτης και μεγάλου ενδιαφέροντος πολλών επιστημόνων παγκοσμίως.

## **1.2 Αντικείμενο της πτυχιακής εργασίας**

Αντικείμενο μελέτης της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η προσροφητική ικανότητα των CNTs, θέτοντας ως στόχο την εφαρμογή τους για την επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων και

αποβλήτων για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Προσδιορίζοντας το είδος και τις ιδιότητες του προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιείται στην τρέχουσα εργασία, πραγματοποιήθηκαν διαφορετικές σειρές πειραμάτων για την διερεύνηση διαφορετικών περιπτώσεων εφαρμογής τους.

Στην πρώτη ομάδα πειραμάτων που πραγματοποιήθηκε, μελετήθηκε η εφαρμογή των CNTs για την απομάκρυνση Cr(VI) από ρυπασμένα νερά και υγρά απόβλητα. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλείποντος έργου μέσω των οποίων μελετήθηκε η απόδοση των CNTs σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες του pH, της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI), της δόσης προσροφητή και του χρόνου επαφής του προσροφητή με την προσροφημένη ουσία. Το σύνολο των πειραμάτων της πρώτης ομάδας πραγματοποιήθηκε για υδατικά διαλύματα χωρίς και με την προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M.

Στην δεύτερη ομάδα πειραμάτων που πραγματοποιήθηκε μελετήθηκε η εφαρμογή των CNTs για την απομάκρυνση Cd(II), Pb(II), Mn(II) από ρυπασμένα νερά και υγρά απόβλητα. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλείποντος έργου μέσω των οποίων μελετήθηκε η απόδοση των CNTs σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες του pH, της αρχικής συγκέντρωσης του εκάστοτε εξεταζόμενου μετάλλου (Cd(II), Pb(II), Mn(II)) αλλά και της ανταγωνιστικής προσρόφησης μεταξύ των μετάλλων Cr(VI), Cd(II), Pb(II), Mn(II). Όλα τα πειράματα της δεύτερης ομάδας (με εξαίρεση τα πειράματα μελέτης της επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης των κατιόντων μετάλλου σε διαλύματα απουσία ηλεκτρολύτη) πραγματοποιήθηκαν για υδατικά διαλύματα χωρίς και με την προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M.

Τέλος, κατασκευάστηκαν οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης Langmuir και Freundlich για την περιγραφή της διαδικασίας προσρόφησης του Cr(VI) με και χωρίς την προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M. Έπειτα κατασκευάστηκαν καμπύλες προσρόφησης των κατιόντων Pb(II), Cd(II), Mn(II) χωρίς την παρουσία ηλεκτρολύτη.

### **1.3 Διάρθρωση μεταπτυχιακής εργασίας**

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αποτελείται από συνολικά έξι κεφάλαια όπως περιγράφονται παρακάτω:

- Το 1<sup>ο</sup> Κεφάλαιο αποτελεί μία εισαγωγή για την κατανόηση του θέματος που πραγματεύεται η παρούσα εργασία. Αναφέρεται, επίσης, ο σκοπός της εργασίας αυτής.
- Στο 2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο της παρούσας εργασίας με τη χρήση διεθνούς βιβλιογραφίας. Σε πρώτη φάση προσδιορίζεται το πρόβλημα της ρύπανσης του νερού από βαρέα μέταλλα και περιγράφονται οι διαδικασίες της απορρύπανσης ρυπασμένων νερών και υγρών αποβλήτων. Περισσότερη έμφαση δίνεται στην μέθοδο της προσρόφησης για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Έπειτα παρατίθεται κάποιες βασικές πληροφορίες για το προσροφητικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε για το σκοπό αυτό: τους νανοσωλήνες άνθρακα. Περιγράφονται δηλαδή, οι μέθοδοι σύνθεσής τους, οι ιδιότητές τους, η δυνατότητα τροποποίησής τους,

η εφαρμογή τους για προσρόφηση μετάλλων καθώς και οι πιθανές αρνητικές επιπτώσεις από τη χρήση τους λόγω της τοξικότητάς τους. Τέλος αναφέρονται βασικά στοιχεία για τα τέσσερα εξεταζόμενα μέταλλα της εργασίας αυτής το Cr, το Cd, ο Pb και το Mn. Αναλύονται οι πηγές τους στο περιβάλλον, η επίδραση τους στον άνθρωπο και οι νομοθετικές ρυθμίσεις για την προστασία της δημόσιας υγείας, καθώς και η απομάκρυνση τους με τη χρήση νανοσωλήνων άνθρακα όπως έχει μελετηθεί από άλλους ερευνητές.

- Στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο παρουσιάζεται όλη η πειραματική διαδικασία που ακολούθησε για την υλοποίηση της εργασίας αυτής. Αρχικά, περιγράφονται οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των νανοσωλήνων άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητικό υλικό. Έπειτα, περιγράφονται όλα τα πειράματα διαλείποντος έργου που διεξάχθηκαν. Τέλος παρουσιάζονται οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν κατά τις εργαστηριακές αναλύσεις.
- Στο 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο παρουσιάζονται όλα τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα που περιεγράφηκαν στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο. Επίσης, γίνεται σχολιασμός των αποτελεσμάτων με βάση τη σχετική διεθνή βιβλιογραφία.
- Στο 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο παρουσιάζονται τα βασικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα πειράματα που διεξάχθηκαν στα πλαίσια της παρούσας μελέτης.
- Κλείνοντας στο 6<sup>ο</sup> κεφάλαιο παρατίθεται η βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε για την εκπόνηση της μεταπτυχιακής εργασίας.

## 2. Θεωρητικό υπόβαθρο

### 2.1 Ρύπανση νερού από βαρέα μέταλλα

Η ρύπανση του νερού από βαρέα μέταλλα η οποία προέρχεται είτε από φυσικές πηγές του εδάφους είτε από ανθρωπογενείς παράγοντες, είναι ένα σύνηθες φαινόμενο στη σύγχρονη εποχή και απασχολεί σε σημαντικό βαθμό τη δημόσια υγεία. Η απορρύπανση του υπογείου νερού είναι πρώτιστης σημασίας καθώς εκατομμύρια άνθρωποι σε όλο τον πλανήτη επηρεάζονται από ρυπασμένα νερά τα οποία χρησιμοποιούνται είτε για ύδρευση είτε για άρδευση θέτοντας την υγεία τους σε μεγάλους κινδύνους. Για το λόγο αυτό είναι σημαντική η αντιμετώπιση των επιπτώσεων που μπορεί να έχει η μακροχρόνια έκθεση σε ρυπασμένα ύδατα (Hashim et al., 2011).

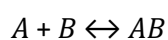
Η ανθρωπογενής ρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος αφορά στην βιομηχανική δραστηριότητα μέσω της απόρριψης αποβλήτων και στην γεωργική δραστηριότητα λόγω της εκτεταμένης χρήσης λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων. Επίσης η ρύπανση των υδάτων από βαρέα μέταλλα μπορεί να είναι αποτέλεσμα των διαρροών από τις χωματερές, είτε από τα υπολείμματα ορυχείου λόγω της καύσης ορυκτών καυσίμων (Evanko et al., 1997).

Οι φυσικές πηγές εισόδου των βαρέων μετάλλων στο νερό είναι η διάβρωση των ακτών από τα ποτάμια και τις θάλασσες, τα ιζήματα που απελευθερώνουν βαρέα μέταλλα με χημικές διεργασίες, η γεωλογική αποσάθρωση καθώς και η σκόνη που μεταφέρεται με τον άνεμο από τις ακτές που περιέχει τα βαρέα μέταλλα σε σωματιδιακή μορφή (Φυτιανός, 1996). Η γεωλογική αποσάθρωση καθορίζει τις συγκεντρώσεις υποβάθρου των μετάλλων, επομένως περιοχές που χαρακτηρίζονται από την παρουσία μεταλλοφόρων σχηματισμών ή ζώνες με ορυκτά οικονομικού ενδιαφέροντος, αυξάνουν το επίπεδο των συγκεντρώσεων υποβάθρου των αντίστοιχων μετάλλων.

Τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες σε πέτρινους σχηματισμούς. Η βιομηχανοποίηση καθώς και η αστικοποίηση εντείνουν την ολοένα αυξανόμενη συνεισφορά του ανθρωπογενούς παράγοντα στην εμφάνιση των βαρέων μετάλλων στη βιόσφαιρα. Βρίσκονται σε μεγαλύτερες ποσότητες στα εδάφη και τα υδάτινα οικοσυστήματα σε σχέση με το ποσοστό αυτών που συναντάται στην ατμόσφαιρα σε ατομική ή μοριακή μορφή (Nagajyoti et al., 2010). Οι συγκεντρώσεις στις οποίες συναντώνται στα υδάτινα οικοσυστήματα είτε λόγω ανθρωπογενούς είτε λόγω φυσικής προέλευσης ενδέχεται να είναι πολύ μεγαλύτερες από εκείνες που προβλέπονται από την τρέχουσα νομοθεσία, καθιστώντας αναγκαία την απορρύπανση του υπογείου νερού καθώς και των επεξεργασμένων αποβλήτων, ούτως ώστε να μην διατρέχουν κίνδυνο όλα τα έμβια όντα που είναι εκτεθειμένα σε αυτά προσβάλλοντας έμμεσα είτε άμεσα τη δημόσια υγεία. Για το λόγο αυτό σημαντικά τεχνολογικά μέσα έχουν αναπτυχθεί για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το νερό, με την νανοτεχνολογία να αποτελεί μία καινοτόμο μέθοδο ενίσχυσης της απορρύπανσης.

### 2.1.1 Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι η διεργασία μεταφοράς και συσσώρευσης μιας ουσίας από ένα ρευστό (υγρό ή αέριο) στην επιφάνεια ενός στερεού. Η ουσία η οποία προσροφάται ονομάζεται προσρόφημα (adsorbate), ενώ η στερεά φάση, στην επιφάνεια της οποίας λαμβάνει χώρα η προσρόφηση, ονομάζεται προσροφητής (adsorbent). Το φαινόμενο της προσρόφησης μπορεί να παρασταθεί με μία χημική αντίδραση της μορφής :



όπου,

A - το προσρόφημα

B - ο προσροφητής

AB - η ένωση προσρόφησης.

Η προσρόφηση ως φαινόμενο μπορεί να διαχωριστεί σε δύο επιμέρους φαινόμενα:

- Το φαινόμενο της προσρόφησης (adsorption) το οποίο αναφέρεται στην συγκράτηση του στερεού ή υγρού στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητή
- Το φαινόμενο της απορρόφησης (absorption) το οποίο συνδέεται με την συγκράτηση του στερεού ή υγρού στην εσωτερική επιφάνεια του προσροφητή

Επειδή τόσο η προσρόφηση όσο και η απορρόφηση είναι δύσκολο να διαχωριστούν σαν διαδικασίες, με δεδομένο το γεγονός ότι χαρακτηρίζονται από τους ίδιους νόμους, συνήθως για την περιγραφή τους χρησιμοποιείται ο γενικότερος όρος ρόφηση. Ο όρος αυτός αναφέρεται όχι μόνο στην συγκράτηση της ουσίας στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητή αλλά και στην συγκράτηση της στην εσωτερική επιφάνεια του (Γιδαράκος, 2006).

Η προσρόφηση είναι μια διεργασία με τα εξής 3 βήματα:

- Κατά το πρώτο βήμα, λαμβάνει χώρα η διάχυση της ουσίας από τη μάζα του ρευστού στη διεπιφάνεια του ρευστού - στερεού. Τόσο οι ιδιότητες της ουσίας όσο και η ρευστοδυναμική κατάσταση του ρευστού (π.χ. η ανάδευση του ρευστού θα επιταχύνει το ρυθμό μεταφοράς μάζας), καθορίζουν το ρυθμό διάχυσης της ουσίας.
- Στο δεύτερο σε σειρά βήμα η ουσία προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού. Ανάλογα με το είδος του μηχανισμού κατακράτησης, η προσρόφηση μπορεί να χαρακτηριστεί ως φυσική προσρόφηση, χημική προσρόφηση ή ηλεκτροστατική (Γιδαράκος, 2006). Όταν ο μηχανισμός δεν είναι γνωστός αναφερόμαστε πολλές φορές στον γενικότερο όρο ρόφηση.
- Στο τρίτο βήμα η ουσία διαχέεται από την επιφάνεια του στερεού στους πόρους του, ενώ σε αυτή τη φάση ο ρυθμός διάχυσης της ουσίας στη εσωτερική πορώδη δομή δεν εξαρτάται από τη ρευστοδυναμική κατάσταση του ρευστού (Διαμαντόπουλος 2007).



Όπως ήδη αναφέρθηκε ανάλογα με το είδος των δεσμών η προσρόφηση μπορεί να διακριθεί στις κατηγορίες που περιγράφονται παρακάτω.

#### **2.1.1.1. Φυσική Ρόφηση**

Ανάμεσα στα σωματίδια του προσροφητή και της προσροφούμενης ουσίας, αναπτύσσονται δυνάμεις Van der Waals ή άλλες παρόμοιες με αυτές, χωρίς να υπάρχει ανταλλαγή ηλεκτρονίων ενώ υφίσταται συγκεκριμένη περιοχή συγκράτησης. Τα χαρακτηριστικά στα οποία βασίζεται η φυσική ρόφηση είναι τα ακόλουθα:

- Δεν υφίσταται ανταλλαγή ηλεκτρονίων ακόμα και στην περίπτωση όπου το μόριο πολωθεί από το στερεό.
- Υπάρχει σημαντικός αριθμός προσροφημένων μορίων, κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Δημιουργούνται μονές στιβάδες από τα προσροφημένα μόρια σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ δημιουργούνται πολλαπλές στιβάδες σε υψηλότερες συγκεντρώσεις.
- Η θερμότητα προσρόφησης του αερίου είναι χαμηλή και μικρότερη από 20kcal.
- Ένα αέριο μπορεί να προσροφηθεί σε διαφορετικά υποστρώματα, καθώς η προσρόφηση δεν είναι ειδική.
- Αποτελεί μία ταχεία και αντιστρεπτή διαδικασία.

#### **2.1.1.2. Χημική Ρόφηση**

Ανάμεσα στα σωματίδια του προσροφητή και την προσροφημένη σε αυτό ουσία δημιουργούνται χημικοί δεσμοί, ούτως ώστε να γίνεται ανταλλαγή των ηλεκτρονίων μεταξύ αυτών σε συγκεκριμένο μέρος της επιφάνειας. Τα χαρακτηριστικά στα οποία βασίζεται η χημική ρόφηση είναι τα ακόλουθα:

- Υφίσταται ανταλλαγή ηλεκτρονίων, δημιουργώντας χημικούς δεσμούς μεταξύ του προσροφητή (στερεού) και της ουσίας που προσροφάται σε αυτό.
- Ο αριθμός των προσροφημένων μορίων είναι ανεξάρτητος των θερμοκρασιών.
- Δημιουργούνται μονές στιβάδες από τα προσροφημένα μόρια.
- Η θερμότητα προσρόφησης του αερίου είναι υψηλή και μεγαλύτερη από 20 kcal.
- Η προσρόφηση είναι ειδική, με αποτέλεσμα η χημική ουσία να προσροφάται σε συγκεκριμένα υποστρώματα.
- Η διαδικασία είναι αργή και μη αντιστρεπτή.

#### **2.1.1.3. Ηλεκτροστατική Ρόφηση**

Λόγω των ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων που αναπτύσσονται ανάμεσα στην χημική ουσία και στις φορτισμένες λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας του προσροφητή (στερεό), προκαλείται συσσώρευση της προσροφούμενης ουσίας.

### 2.1.2 Εφαρμογές προσρόφησης

Πολλές είναι οι εφαρμογές της προσρόφησης με τις κυριότερες από αυτές να αναφέρονται παρακάτω: απομάκρυνση οργανικής ύλης από το πόσιμο νερό, απομάκρυνση τοξικών ουσιών από υγρά βιομηχανικά απόβλητα, απομάκρυνση οσμής και γεύσης από το πόσιμο νερό, απομάκρυνση ατμών οργανικών διαλυτών από απαέρια, αποχρωματισμός νερού ή υγρών τροφίμων, αποχλωρίωση νερού, μάσκες ατομικής προστασίας σε επικίνδυνα βιομηχανικά περιβάλλοντα κ.α.

Η προσρόφηση έχει αναγνωριστεί ως μία αποδοτική και αποτελεσματική μέθοδος για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το νερό. Η διαδικασία της προσρόφησης παρουσιάζει λειτουργικότητα και σε πολλές περιπτώσεις το αποτέλεσμα που θα προκύψει με τη χρήση αυτής, είναι υψηλής ποιότητας. Πολύ μεγάλης σημασίας είναι η δυνατότητα της προσρόφησης να υπόκειται στην αντίστροφη διαδικασία, αναγεννώντας ουσιαστικά το προσροφητικό υλικό μέσω κατάλληλων διαδικασιών εκρόφησης (Fu & Wang, 2011).

Οι συνηθέστεροι προσροφητές είναι διάφορα οξείδια μετάλλων (π.χ. οξείδια αργιλίου και σιδήρου), ρητίνες και ο ενεργός άνθρακας (activated active carbon). Ο ενεργός άνθρακας αποτελεί τον σημαντικότερο προσροφητή με εφαρμογές σε θέματα περιβαλλοντικής μηχανικής καθώς παρουσιάζει συνήθως πόρους όγκου άνω των  $25 \text{ cm}^3/100\text{g}$  και πόρους διαμέτρου μικρότερης από 2 nm ενώ διαθέτει μεγάλη ειδική εσωτερική επιφάνεια ( $500\text{-}1500 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Ο υδροφοβικός χαρακτήρας του ενεργού άνθρακα τον καθιστά ιδιαίτερα κατάλληλο για την προσρόφηση μη πολικών οργανικών ενώσεων (Mohan & Pittman, 2006). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εφαρμογή του στον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και στην επεξεργασία του νερού.

Τα τελευταία χρόνια, έχει στραφεί το ενδιαφέρον των ερευνητών στη χρήση της νανοτεχνολογίας ως προσροφητικό μέσο. Το μικρό τους μέγεθος, η μεγάλη ειδική επιφάνεια, οι μηχανικές ιδιότητες και η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η γρήγορη κινητική, σε συνδυασμό με τη χαμηλή πυκνότητα τους, συνδράμουν στην ανάπτυξη νανο-υλικών (Thostenson et al., 2001). Τα νανο-υλικά στα οποία γίνεται η αναφορά, έχει αποδειχτεί ότι έχουν εξαιρετικές δυνατότητες και προοπτικές στην εξέλιξη της τεχνολογίας και πιο συγκεκριμένα στους τομείς της ενέργειας, της βιοιατρικής, και της διαδικασίας της προσρόφησης ουσιών που εντοπίζονται σε μολυσμένα ύδατα (Liu, 2015). Οι κατηγορίες των νανο-υλικών που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο ως προσροφητές είναι: α) νανο-υλικά των οποίων η σύνθεση βασίζεται στον ενεργό άνθρακα (π.χ. νανοσωλήνες άνθρακα, γραφένια), β) νανο-υλικά με βάση κάποιο οξείδιο μετάλλου ή άλλα μέταλλα (νανοσίδηρος, διοξείδιο τιτανίου), γ) νανο-ζεόλιθοι, δ) νανο-πολυμερή (Gehrke, 2015).

Οι CNTs έχει διαπιστωθεί ότι έχουν ευρεία εφαρμογή και παρουσιάζουν μεγάλη αποτελεσματικότητα στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων όπως το Cd (Li et al., 2003), το Cr (Di et al., 2004), τον Pb (Li et al., 2002) και το Mn (Elsehly et al., 2015). Ο μηχανισμός που χρησιμοποιούν για την λειτουργία τους είναι αρκετά σύνθετος, καθώς βασίζεται κατά κύριο λόγο στη φυσική προσρόφηση (physical adsorption), τη χημική προσρόφηση (chemical

interaction) και την ηλεκτροστατική έλξη (electrostatic attraction) (Gupta et al., 2015 ; Ren et al., 2011).

### 2.1.3 Ισόθερμες Προσρόφησης

Μετά την επίτευξη της ισορροπίας, η προσροφούμενη ουσία κατανέμεται ανάμεσα στην υδατική φάση και την επιφάνεια της στερεής φάσης. Η μαθηματική σχέση κατανομής της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας ανάμεσα στην υδατική και στη στερεά φάση σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και pH ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης (isotherm) (Limousin et al., 2007). Για την περιγραφή των ισόθερμων προσρόφησης πολλά είναι τα μοντέλα τα οποία έχουν προταθεί. Το μοντέλο με την απλούστερη δομή είναι το γραμμικό μοντέλο, όμως υπάρχουν δύο ακόμα μοντέλα και πιο συγκεκριμένα, το μοντέλο Langmuir και το μοντέλο Freundlich που χρησιμοποιούνται ευρέως.

#### Γραμμικό μοντέλο

Η αρχή στην οποία βασίζεται το γραμμικό μοντέλο προσρόφησης είναι ότι οι θέσεις προσρόφησης του στερεού είναι άπειρες, ούτως ώστε μπορεί να προσροφάται οποιοδήποτε πλήθος μορίων της χημικής ουσίας. Στο γραμμικό μοντέλο η προσρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της ουσίας που είναι διαλυμένη στο νερό και έχει αποδειχθεί ότι τις περισσότερες φορές δεν ισχύει καθώς στηρίζεται στην παραδοχή ότι όταν δεν υφίσταται συγκέντρωση, δεν υφίσταται προσρόφηση. Περιγράφεται από την ακόλουθη μαθηματική έκφραση:

$$Q_e = k_d * C_e$$

$Q_e$  (gr/gr) - η συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητή

$k_d$  (mL/gr) - η γραμμική σταθερά προσρόφησης

$C_e$  (gr/mL) - η συγκέντρωση ισορροπίας στην υδατική φάση

#### Μοντέλο Ισόθερμης Καμπύλης Langmuir

Η ισόθερμος Langmuir περιγράφεται από τη σχέση:

$$q_e = \frac{QbC_e}{1 + bC_e}$$

όπου

$q_e$  = Η συγκέντρωση του προσροφήματος στην επιφάνεια του προσροφητή μετά την επίτευξη της ισορροπίας, mg/g

$C_e$  = Η συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας, mg/l

$Q$  = Παράμετρος της ισόθερμης, mg/g. Εκφράζει τη μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση.

$b$  = Παράμετρος της ισόθερμης, l/mg

Η εξίσωση της ισόθερμης Langmuir μπορεί να μετασχηματισθεί ως εξής:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b * Q} + \frac{C_e}{Q}$$

Η γραφική παράσταση της εξίσωσης αυτής είναι ευθεία γραμμή,  $y=ax+\beta$ , όπου  $y=\frac{C_e}{q_e}$ ,  $x = C_e$ .

$$\alpha = \frac{1}{Q} \text{ και } \beta = \frac{1}{b*Q}$$

Η εξίσωση Langmuir προέκυψε μέσω μιας σειράς υποθέσεων:

- Ο προσροφητής διαθέτει έναν σταθερό αριθμό θέσεων προσρόφησης (Foo, 2010).
- Στην κατάσταση ισορροπίας, σχηματίζεται μόνο μια στοιβάδα προσροφήματος (μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας) (Foo, 2010).
- Η θερμότητα προσρόφησης ( $\Delta H$ ) είναι σταθερή για όλα τα σημεία προσρόφησης (ομοιογενής επιφάνεια) (Kundu et al., 2006).
- Δεν υφίσταται αλληλεπίδραση ανάμεσα στα προσροφημένα μόρια (Perez-Marin et al., 2007).
- Οι θέσεις προσρόφησης είναι ομοιόμορφες.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση μπορεί να περιγραφεί με τη θεώρηση ότι η παράμετρος  $b$  μπορεί να περιγραφεί με βάση την εξίσωση van't Hoff της θερμοδυναμικής:

$$\ln \frac{b_1}{b_2} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

όπου:

$T$  = Θερμοκρασία, K

$\Delta H^0$  = Μεταβολή ενθαλπίας κατά την προσρόφηση σε ιδανικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, cal/mol

$R$  = Παγκόσμια σταθερά αερίων

Στις περισσότερες περιβαλλοντικές εφαρμογές  $\Delta H^0 < 0$ , οπότε ελάττωση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση της συγκέντρωσης προσρόφησης,  $q_e$ .

Η εξίσωση Langmuir, όπως περιγράφηκε παραπάνω, ισχύει για την περίπτωση ενός μόνο προσροφήματος. Σε περίπτωση που υπάρχουν περισσότερα του ενός προσροφήματος, τα μόρια του κάθε ενός εξ αυτών ανταγωνίζονται για την κάλυψη των θέσεων προσρόφησης. Η εξίσωση Langmuir στην περίπτωση της ανταγωνιστικής προσρόφησης έχει τη μορφή:

$$q_{e,i} = \frac{Q b_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j C_j}$$

Όπου:

$q_{i,e}$  = Η συγκέντρωση της ουσίας  $i$  στη στερεή φάση σε συνθήκες ανταγωνιστικής προσρόφησης

$Q_i, b_i$  = Οι παράμετροι Langmuir του συστατικού  $i$ , όπως προσδιορίζονται απειράματα προσρόφησης ενός συστατικού

$C_i$  ή  $C_j$  = Η συγκέντρωση του συστατικού  $i$  (ή  $j$  αντίστοιχα) στην υγρή φάση σε

n= συνθήκες ανταγωνιστικής προσρόφησης  
Ο αριθμός των συστατικών (προσοροφημάτων)

### Μοντέλο Ισόθερμης Καμπύλης Freundlich

Οι υποθέσεις, στις οποίες στηρίζεται η εξίσωση Langmuir, δεν ισχύουν πάντα σε προσροφητές με ετερογενή επιφάνεια, όπως είναι ο ενεργός άνθρακας. Έτσι έχει προταθεί η εμπειρική εξίσωση Freundlich, η οποία έχει τη μορφή:

$$q_e = KC_e^{1/n}$$

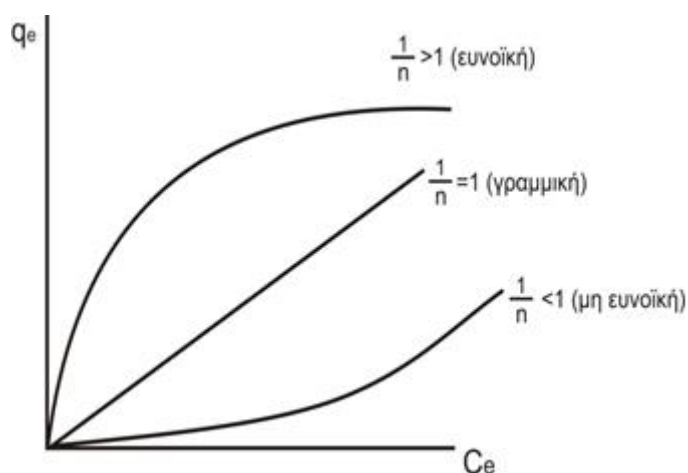
όπου:

$q_e, C_e$ : Οι συγκεντρώσεις του προσροφήματος στη στερεή και την υδατική φάση αντίστοιχα, μετά την επίτευξη της ισορροπίας

$K$ : Παράμετρος που σχετίζεται με τη μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί

$1/n$ : Αδιάστατη παράμετρος που σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης

Η γραφική παράσταση της ισόθερμης Freundlich φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 2.1: Γραφική αναπαράσταση της ισόθερμης Freundlich (Διαμαντόπουλος, 2007)

Οι παράμετροι  $K$  και  $1/n$  προσδιορίζονται από πειραματικά δεδομένα και ύστερα από γραμμικοποίηση της εξίσωσης Freundlich:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

Με βάση το συντελεστή  $n$ , μπορεί να προσδιοριστεί η σχέση μεταξύ του μετάλλου και του προσροφητή, αποτελώντας μέτρο για την ισχύ της προσρόφησης των ιόντων στο στερεό. Όπως μπορεί να γίνει αντιληπτό και στο παραπάνω διάγραμμα, με την αύξηση της τιμής του συντελεστή  $n$ , μειώνεται ο λόγος  $1/n$  και μεγαλώνει η απόκλιση της ισόθερμης από τη γραμμικότητα, καθιστώντας την προσρόφηση ετερογενή. Η σταθερά  $n$  παίρνει τιμές από 0 έως 1 και ανάλογα με την ετερογένεια που παρουσιάζει το προσροφητικό μέσο, η εν λόγω

σταθερά τείνει στο άπειρο. Όταν η σταθερά έχει τιμή ίση με τη μονάδα τότε η σχέση της προσρόφησης χαρακτηρίζεται γραμμική. Με την παράμετρο  $K$  αποδίδεται μια εικόνα ως ένδειξη της ικανότητας του στερεού για τη δέσμευση του μετάλλου (Κάτσου, 2011). Εκτός από τη σύνδεση που παρουσιάζει η σταθερά  $K$  με την ισχύ του δεσμού προσρόφησης, συνδέεται άμεσα και με την χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου, το οποίο σημαίνει ότι αύξηση της σταθεράς  $K$  συνεπάγεται αύξηση της χωρητικότητας του προσροφητικού μέσου.

## 2.2 Νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs)

### 2.2.1 Γενικά

Ο άνθρακας συναντάται στη φύση με δύο αλλοτροπικές κρυσταλλικές μορφές, όπως είναι το διαμάντι και ο γραφίτης. Στο διαμάντι, καθένα από τα άτομα του άνθρακα ενώνεται με τα γειτονικά του με ισοδύναμα άκαμπτους υβριδικούς δεσμούς  $sp^3$ , οι οποίοι είναι πολύ ανθεκτικοί και σχηματίζουν ένα κανονικό τετράεδρο με ίσες μεταξύ τους γωνίες των 109 μοιρών. Τα άτομα ισαπέχουν μεταξύ τους με μήκος 1,54 Å και ενέργεια 711 kJ/mol. Η μέγιστη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να αντέξει είναι 1800°C, καθώς πέρα από αυτή η ενεργειακή σταθερότητα των  $sp^2$  είναι μεγάλη ούτως ώστε μετατρέπεται σε γραφίτη (Πολλάτος 2009). Η πυκνότητα του γραφίτη κυμαίνεται μεταξύ 2,09-2,23 g/cm<sup>3</sup> και είναι μικρότερη από την πυκνότητα του διαμαντιού η οποία είναι ίση με 3,52 g/cm<sup>3</sup>. Η δομή του γραφίτη είναι δισδιάστατη και αποτελείται από παράλληλα επίπεδα ατόμων άνθρακα τοποθετημένα σε εξαγωνικό πλέγμα, συγκρατούμενα από υβριδικούς δεσμούς  $sp^2$  πάνω σε αυτό. Οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο (απόσταση 1,42 Å), είναι άκαμπτοι και ισχυροί δημιουργώντας κατά τον τρόπο αυτό ένα υλικό το οποίο παρουσιάζει μεγάλη ανθεκτικότητα και μπορεί να παραμείνει σε στερεή κατάσταση έως και τους 3300 °C. Όσον αφορά στους δεσμούς που ενώνουν άτομα άνθρακα μεταξύ δύο επιπέδων (απόσταση 3,35 Å) δεν είναι τόσο ισχυροί, καθώς συνδέονται με δυνάμεις τύπου van der Waals, παρουσιάζοντας χαμηλή αντίσταση στη διάτμηση.

Το φουλερένιο (fullerene) αποτελεί μία νέα αλλοτροπική μορφή άνθρακα η οποία ανακαλύφθηκε το 1985, κατά την εκπομπή μίας δέσμης laser πάνω σε γραφίτη, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Τα άτομα άνθρακα, τα οποία ενώνονται μεταξύ τους με υβριδικούς δεσμούς  $sp^2$  με μήκος δεσμού 1,44 Å, δημιουργούν ένα δίκτυο σε πεντάγωνα ή εξάγωνα, σχηματίζοντας ένα σφαιρικό μόριο. Η πυκνότητα του φουλερενίου είναι μικρότερη από το διαμάντι και το γραφίτη καθώς έχει τιμή ίση με 1,72 g/cm<sup>3</sup>. Το πιο κοινό μόριο φουλερενίων είναι αυτό που αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα ( $C_{60}$ ) όμως απαντώνται και άλλες μορφές όπως είναι αυτή των 70,76 και 84 ατόμων άνθρακα.

Κατά τη διάρκεια εξαγωγής ερευνών για τα φουλερένια, ανακαλύφθηκε μία νέα αλλοτροπική μορφή άνθρακα, οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes) (Iijima, 2002). Οι CNTs έχουν μονοδιάστατη νανοδομή, δηλαδή μπορούν να προσομοιωθούν με φύλλα γραφίτη που έχουν περιστραφεί δημιουργώντας κυλίνδρους με διάμετρο 1-3 nm και μήκος 3-50 μm (Dai, 2002). Ο λόγος του μήκους προς τη διάμετρο μπορεί να ξεπερνά το 10000. Τα άκρα των κυλίνδρων κλείνονται από ημισφαιρικά φουλερένια και ανάλογα με τη διάμετρο των νανοσωλήνων καθορίζεται ποιο από τα φουλερένια θα χρησιμοποιηθεί. Τα άτομα άνθρακα συνδέονται

μεταξύ τους με δεσμούς μήκους 1,44 Å, όμοια με αυτό των φουλερενίων και η πυκνότητα ποικίλλει από 0,8-2,2 g/cm<sup>3</sup>.

Δύο είναι οι βασικές κατηγορίες CNTs και πιο συγκεκριμένα είναι οι νανοσωλήνες Μονού Τοιχώματος ή Μονοφλουικοί (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs) και οι νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος ή Πολυφλουικοί (Multi-walled Carbon Nanotubes, MWCNTs). Οι SWCNTs αποτελούνται από ένα φύλλο γραφίτη τυλιγμένο σε καθορισμένη διεύθυνση σε κυλινδρικό σχήμα. Οι SWCNTs μπορεί να είναι κλειστοί στα άκρα τους από «καπάκια» με ημισφαιρική δομή, όπως αυτή των φουλερενίων. Συνεπώς περιέχουν και πεντάγωνα στα άκρα τους εκτός από εξάγωνα. Η διάμετρος τους δεν ξεπερνάει τα 2nm ενώ το μήκος τους πολλές φορές φτάνει τα 5 nm. Οι MWCNTs αποτελούνται από μια σειρά από φύλλα γραφίτη, τα οποία είναι τυλιγμένα ομοκεντρικά το ένα μέσα στο άλλο, όπως φαίνεται στο σχήμα. Η διάμετρος τους κυμαίνεται μεταξύ των 3 και 250 νανομέτρα. Η απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων τους προσεγγίζει την απόσταση μεταξύ δύο φύλλων γραφίτη (0,335nm). Λόγω των εξαιρετικών τους δομικών, ηλεκτρονικών, μηχανικών ιδιοτήτων τους έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον του ερευνητικού κόσμου.

### 2.2.2 Μέθοδοι σύνθεσης CNTs

Υπάρχουν τρεις τεχνικές για το σχηματισμό CNTs. Οι τρεις αυτές διαδικασίες που έχουν ως αρχή λειτουργίας την εξάτμιση μιας πηγής άνθρακα από μία επιφάνεια είναι:

1. Εξάχνωση ηλεκτροδίων άνθρακα με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης (electric-arc discharge technique)
2. Εξάχνωση γραφίτη με τη χρήση laser (laser ablation, laser evaporation technique)
3. Χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapour Deposition, CVD)

Η μέθοδος τόξου εκκένωσης είναι αυτή με την οποία ανακαλύφθηκαν οι CNTs από τον Iijima το 1991 (Iijima, 1991), παρά το ότι αρχικά χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή φουλερενίων C<sub>60</sub>. Επειδή εφαρμόζεται σε χαμηλή πίεση (500-700 mbar) και σε αδρανή ατμόσφαιρα, χρειάζονται αεροστεγείς αντιδραστήρες και εξοπλισμός για την επίτευξη κενού. Κατά τη λειτουργία του, δημιουργείται ηλεκτρικό τόξο εκκένωσης ανάμεσα σε δύο ράβδους – ηλεκτρόδια γραφίτη με ή χωρίς μεταλλικό καταλύτη. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή κατάλληλης πίεσης (30-35 V), ενώ η παραγόμενη υψηλή θερμοκρασία μεταξύ των ηλεκτροδίων (4000 K) εξαχνώνει το γραφίτη της ανόδου, ούτως ώστε στην κάθοδο εναποτίθεται ο παραγόμενος αέριος άνθρακας με τη μορφή νανοσωλήνων άνθρακα. Όταν καταναλωθεί ολόκληρη η ράβδος, γίνεται ψύξη του αντιδραστήρα, ώστε να παραχθούν ποιοτικοί CNTs (Hone, 1999). Τα είδη σύνθεσης που μπορεί να εκτελεστούν στο τόξο είναι: εξάτμιση καθαρού γραφίτη που συνήθως οδηγεί στην παραγωγή MWCNTs ή η συν-εξάτμιση γραφίτη που οδηγεί στην παραγωγή SWCNTs (Reynhout & Reijenga, 2003).

Η μέθοδος εξάχνωσης laser η οποία αναφέρθηκε το 1995 από την ομάδα Smalley για την ανάπτυξη CNTs, χρησιμοποιεί μία διάταξη κατά την οποία το laser μπορεί να είναι συνεχές ή παλμικό και η θερμοκρασία στο φούρνο μεγαλύτερη από 1000 °C. Το παλμικό laser απαιτεί θερμοκρασία (100 kW/cm<sup>2</sup> και 12 kW/cm<sup>2</sup>) αρκετά υψηλότερη από αυτή που απαιτεί το

συνεχές (Hone, 1999). Με την εξάχνωση του γραφίτη, τα άτομα και μόρια άνθρακα που έχουν δημιουργηθεί μεταφέρονται μέσω της ροής αδρανούς αερίου He ή Ar, το οποίο με τη σειρά του ψύχεται και επέρχεται συμπύκνωση, δημιουργώντας μεγάλα συσσωματώματα ακόμα και φουλερίνες. Τα σωματίδια που προσκολλώνται στα συσσωματώματα του άνθρακα έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία MWCNTs κυρίως, καθώς η παραγωγή SWCNTs αφορά κατά κύριο λόγο αυτή τη μέθοδο σύνθεσης (Reynout & Reijenga, 2003).

Η τρίτη μέθοδος που κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα είναι αυτή της Χημικής Απόθεσης Ατμών (Chemical Vapour Deposition, CVD). Πρόκειται για μία μέθοδο η οποία μπορεί να βρει ευρεία εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα και πλεονεκτεί των άλλων μεθόδων χάρη στην δυνατότητα που παρέχει για απευθείας ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα στις επιθυμητές θέσεις του υποστρώματος. Το είδος των παραγόμενων CNTs, αφορούν σε CNTs μεγάλου μήκους, ευθύγραμμους ή όχι, με έλεγχο της διαμέτρου τους. Κατά την μέθοδο αυτή απαιτείται η παρουσία μίας αέριας φάσης η οποία περιέχει άνθρακα αναμεμιγμένη με κάποιο αδρανές αέριο αργό (Ar), άζωτο ( $N_2$ ), ήλιο (He). Ακόμα απαραίτητη κρίνεται η παρουσία του καταλύτη, η προέλευση του οποίου αφορά σε κάποιο μέταλλο (σίδηρος, κοβάλτιο, νικέλιο, χρυσός, ασήμι), συνήθως με την ύπαρξη κάποιου υποστρώματος ή και όχι, καθώς στην περίπτωση απουσίας του υποστρώματος, ο καταλύτης εισάγεται στον αντιδραστήρα σε αέρια μορφή μαζί με την πηγή άνθρακα όπως μεθάνιο ( $CH_4$ ), ακετυλένιο ( $C_2H_2$ ), αιθυλένιο ( $C_2H_4$ ), μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Οι CNTs αναπτύσσονται πάνω στα καταλυτικά μεταλλικά νανοσωματίδια, πάνω στα οποία αποσυντίθεται το αέριο που περιέχει τον άνθρακα. Με την παραπάνω μέθοδο επιτυγχάνεται η παραγωγή CNTs με ελάχιστες προσμίξεις ανεπιθύμητων μορφών άνθρακα, σε σύγκριση με τις υπόλοιπες τεχνικές, ενώ τα εναπομείναντα σωματίδια βρίσκονται στα άκρα των νανοσωλήνων καθιστώντας ευκολότερη την απομάκρυνση τους. Η μέθοδος της Χημικής Απόθεσης Ατμών χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στη βιομηχανική κλίμακα, έχοντας αναπτυχθεί διάφορες διατάξεις στις οποίες διαφοροποιείται η θέση του αντιδραστήρα, ο τύπος της καταλυτικής κλίνης αλλά και το είδος της πρόδρομης πηγής άνθρακα (Ebbessen & Ajayan, 1992; Jorio et al., 2001; Meyyaran, 2005).

### 2.2.3 Ιδιότητες CNTs

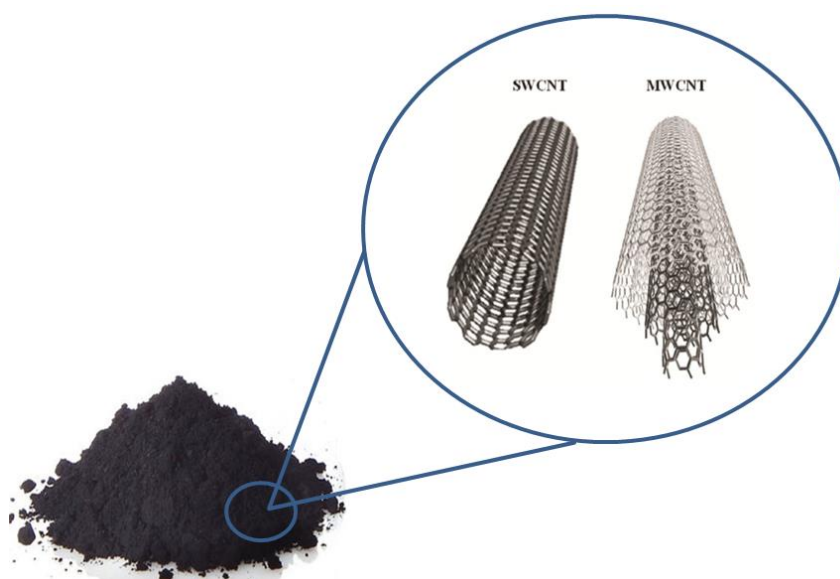
Οι CNTs είναι τα πιο ελαφριά και ανθεκτικά υλικά. Η ειδική τους επιφάνεια αγγίζει τα 1000  $m^2/g$ , η πυκνότητα τους κυμαίνεται στα 1,3  $g/cm^3$  και η αντοχή που επιδεικνύουν σε εφελκυσμό πηγάζει από τους ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα στο πλέγμα τους. Έχει αναφερθεί ότι ένας MWCNT παρουσιάζει αντοχή σε εφελκυσμό ίση με 150 GPa. Αυτό μεταφράζεται στην ικανότητα ενός καλωδίου με διατομή  $1mm^2$  να αντέχει βάρος 15000 kg. Επίσης παρουσιάζουν υψηλή ελαστικότητα Young κατά την αξονική διεύθυνση. Στο σύνολο τους είναι πολύ ευλύγιστοι λόγω του μεγάλου μήκους τους (Reynout & Reijenga, 2003).

Η μεγάλη ειδική επιφάνεια, ευκαμψία και η ευλυγισία που παρουσιάζουν οι CNTs τους καθιστούν ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον μέσο προσρόφησης (Gurta et al., 2015). Η διαδικασία της προσρόφησης μπορεί να υλοποιηθεί σε κάποια από τις πιθανές θέσεις προσρόφησης που υφίσταται σε μία δέσμη CNTs και είναι οι εξής:



- Η εσωτερική τους επιφάνεια (internal face), δηλαδή οι εσωτερικές επιφάνειες του κάθε CNT, των οποίων η πρόσβαση είναι εφικτή μόνο στην περίπτωση που τα άκρα τους είναι ανοικτά (ανοικτού τύπου νανοσωλήνες).
- Τα διάκενα (interstitial channel) που σχηματίζονται στο εσωτερικό μέρος μιας δέσμης νανοσωλήνων μεταξύ άλλων γειτονικών CNTs.
- Οι εξωτερικές αυλακώσεις της περιφέρειας μιας δέσμης CNTs (external groove sites).
- Η εξωτερική καμπύλη επιφάνεια μεμονωμένων CNTs, οι οποίοι βρίσκονται στο εξωτερικό μέρος μιας δέσμης CNTs (external surface).

Η εκάστοτε προσροφούμενη ουσία είναι επιλεκτική ως προς τις θέσεις των CNTs στις οποίες θα προσροφηθεί. Δεδομένου ότι οι CNTs που παράγονται κατά κύριο λόγο είναι με κλειστά άκρα, οι πιο συνηθισμένες θέσεις προσρόφησης των ουσιών είναι στα διάκενα (interstitial channel), στην εξωτερική επιφάνεια (external groove sites) και στις εξωτερικές αυλακώσεις της δέσμης των νανοσωλήνων (external groove sites) (Ren et al., 2011). Λειτουργώντας με ίδιες συνθήκες, ο χρόνος ισορροπίας ενός υλικού είναι πολύ λιγότερος όταν η προσρόφηση λαμβάνει χώρα στις εξωτερικές θέσεις προσρόφησης (εξωτερική επιφάνεια, εξωτερικές αυλακώσεις) από τις εσωτερικές θέσεις (εξωτερική επιφάνεια και διάκενα). Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι οι εξωτερικές θέσεις προσρόφησης είναι πιο εύκολα προσβάσιμες από τις εσωτερικές, καθώς η διάχυση στο εσωτερικό των πόρων είναι δυσκολότερη (Agnihotri et al., 2006).



**Εικόνα 2.2:** Νανοσωλήνες Μονού Τοιχώματος (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs) και Νανοσωλήνες Πολλαπλού Τοιχώματος (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs) ([www.techinstro.com](http://www.techinstro.com)) ([www.quora.com](http://www.quora.com))

### Ηλεκτρικές ιδιότητες

Ο κυριότερος παράγοντας ο οποίος καθορίζει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες ενός CNT είναι ότι τα ηλεκτρόνια του είναι χωρικά περιορισμένα. Μπορούν να κινηθούν μόνο στο χώρο του γραφίτη και όχι κατά την κάθετη στον άξονα του διεύθυνση. Επιπλέον, δεδομένου ότι το

μήκος του είναι πολύ μεγαλύτερο από τη διάμετρο του οι επιτρεπόμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις κατά την αξονική διεύθυνση θα είναι πολύ περισσότερες από αυτές κατά την περιφερειακή. Επειδή ένα μόνο από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους κάθε ατόμου άνθρακα είναι ελεύθερο να κινηθεί και η γεωμετρία του σωλήνα περιορίζει την κίνηση αυτή στην αξονική διεύθυνση, ο CNT λειτουργεί σαν βαλλιστικός αγωγός με κβαντική συμπεριφορά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, κάθε ηλεκτρόνιο που εισέρχεται από το ένα άκρο του να εξέρχεται από το άλλο άκρο του σωλήνα και η ροή των ηλεκτρονίων να γίνεται μόνο κατά αυτή την κατεύθυνση, χωρίς να παρατηρείται σκέδαση τους. Το ρεύμα ανακατανέμεται ανομοιόμορφα προς τους ξεχωριστούς σωλήνες που τους απαρτίζουν, λόγω αντιδράσεων ανάμεσα στα τοιχώματα τους (Sanvito et al., 2000).

### **Μηχανικές ιδιότητες**

Οι CNTs χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή χάρη στους  $sp^2$  δεσμούς C-C που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων. Χαρακτηρίζονται από μεγάλη ελαστικότητα και είναι πολύ εύκαμπτοι, ούτως ώστε μπορούν να επιμηκυνθούν, να διπλώσουν να γίνουν επίπεδοι ή ακόμα και να δημιουργήσουν κύκλους πριν σπάσουν.

### **Θερμικές ιδιότητες**

Όλοι οι CNTs θεωρούνται πολύ καλοί θερμικοί μονωτές κατά μήκος και πλευρικά του άξονα τους. Οι δονήσεις που προκαλούνται από το δεσμό C-C παρέχουν θερμική αγωγιμότητα μεγαλύτερη από αυτήν του διαμαντιού. Θεωρητικά η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας υπολογίζεται περίπου  $2980 \text{ W/K m}$  το οποίο δηλώνει αρκετά υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα από αυτή του διαμαντιού (Yang et al., 2002), ενώ έχει καταγραφεί και μία ασυνήθιστα υψηλή τιμή από την ομάδα Berber περίπου στα  $6600 \text{ W/m K}$  σε θερμοκρασία δωματίου για ένα SWCNT (Berber et al., 2000). Έχει διαπιστωθεί ότι η μέση θερμική αγωγιμότητα στα στρώματα των CNTs με πάχος στρώματος από 10 έως 50  $\mu\text{m}$ , είναι περίπου  $15 \text{ W/ m K}$  σε θερμοκρασία δωματίου και θεωρείται ανεξάρτητη από το μήκος του σωλήνα. Όπως έχει αναφερθεί η θερμική τους αγωγιμότητα εξαρτάται από την θερμοκρασία σε τέτοιο βαθμό ούτως ώστε η σχέση τους είναι σχεδόν γραμμική (Hone et al., 1999). Έτσι επιβεβαιώνεται η παρατήρηση ότι η θερμική αγωγιμότητα είναι ανεξάρτητη του μήκους των νανοσωλήνων άνθρακα (Yang et al., 2002). Έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι η θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα μειώνεται εκθετικά με τη συγκέντρωση των ατομικών κενών στο πλέγμα τους (Che et al., 1999).

### **2.2.4 Τροποποίηση CNTs**

Η χρήση τροποποιημένων CNTs πολλές φορές είναι αρκετά αποδοτική, παρουσιάζοντας μεγάλο ενδιαφέρον. Πολλές λειτουργικές ομάδες όπως φαινόλες, καρβοξυλικές ενώσεις ή καρβοξυλικά οξέα, καθώς και εναπομείναντα από το στάδιο της παρασκευής τους μεταλλικά σωματίδια μπορεί να βρεθούν στα ανοικτά άκρα και τις οπές των νανοσωλήνων. Η επιφάνεια των CNTs είναι από τη φύση της υδρόφοβη, ώστε οι ανεπεξέργαστοι σωλήνες πολλές φορές μπλέκονται και δημιουργούν συσσωματώματα, ώστε μειώνεται η διασπορά τους σε μεγάλο βαθμό. Για το λόγο αυτό πολλές φορές η τροποποίηση των CNTs ευνοεί την προσθήκη και

άλλων λειτουργικών ομάδων αυξάνοντας σημαντικά τον αριθμό των θέσεων προσρόφησης και ενισχύεται η ανάπτυξη διαφόρων μηχανισμών προσρόφησης και κυρίως ηλεκτροστατικών επιδράσεων ενώ η υδρόφοβη συμπεριφορά των CNTs μετατρέπεται σε υδρόφιλη και εμφανίζουν καλύτερη διασπορά σε υγρά μέσα. Κατά τον τρόπο αυτό είναι περισσότερο εφικτή η προσρόφηση μεταλλικών ιόντων (Gurta et al., 2015).

- Με τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών και πρόσδεσης λειτουργικών ομάδων σε αυτούς.
- Μέσω της μη ομοιοπολικής προσκόλλησης σε αυτούς καταλλήλων μορίων.
- Μέσω της εισαγωγής ατόμων ή μορίων στο εσωτερικό τους (Bahr et al., 2001; Tasis et al., 2006; Sadegh et al., 2016).

Οι μέθοδοι για τη επεξεργασία των CNTs μπορεί να αφορούν είτε στην προσθήκη κάποιου οξέος ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), είτε με την προσθήκη αιθυλενοδιαμίνης και  $\text{SOCl}_2$  έπειτα από την προσθήκη κάποιου από τα οξέα που αναφέρθηκαν, επιδιώκοντας την προσθήκη λειτουργικών ομάδων ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) στην επιφάνεια των CNTs (Πολλάτος, 2009). Κατά την επεξεργασία των CNTs με οξύ, ανοίγουν τα άκρα αυτών και απομακρύνονται τυχόν προσμίξεις (Ihsannullah et al., 2016).

Οι CNTs εκ φύσεως έχουν μικρό αριθμό λειτουργικών ομάδων σε αντίθεση με τους τροποποιημένους στους οποίους προστίθενται λειτουργικές ομάδες, αυξάνοντας τις ενεργές θέσεις προσρόφησης και την ενίσχυση διαφόρων μηχανισμών προσρόφησης και ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον υδροφιλικό χαρακτήρα των CNTs εμφανίζοντας καλύτερη διασπορά στα υγρά μέσα, προσροφώντας με μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα τα ιόντα μετάλλων (Gurta et al., 2015).

Σύμφωνα με έρευνες που έχουν γίνει, έχει διαπιστωθεί ότι η τροποποίηση των CNTs μπορεί να λειτουργήσει θετικά ως προς την προσροφητική ικανότητα τους (Li et al., 2002; Di et al., 2004). Παρόλα αυτά έχει υποστηριχθεί από μερικούς ερευνητές ότι η επίδοση των ανεπεξέργαστων CNTs είναι μεγαλύτερη από αυτή των τροποποιημένων λόγω της μεγαλύτερης τιμής του  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  που παρουσίασαν σε σχέση με τους τροποποιημένους, υποδηλώνοντας ότι η επιφάνεια των μη τροποποιημένων CNTs είναι περισσότερο θετικά φορτισμένη, ευνοώντας την προσρόφηση των αρνητικά φορτισμένων ιόντων (Pillay et al., 2009).

### 2.2.5 Τοξικότητα CNTs

Οι CNTs λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους προσελκύουν σε μεγάλο βαθμό το ενδιαφέρον των ερευνητών λόγω των πρακτικών εφαρμογών τους και των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους. Παρόλα αυτά είναι εξίσου σημαντική η διερεύνηση των ενδεχόμενων αρνητικών επιπτώσεων στην υγεία του ανθρώπου αλλά και στο περιβάλλον λόγω της χρήσης τους.

Σύμφωνα με μελέτες που έγιναν από το Πανεπιστήμιο του Cambridge διαπιστώθηκε ότι μπορεί να προκληθεί θάνατος των κυττάρων του ανθρώπου καθώς οι CNTs μπορούν να εισέλθουν στα κύτταρα και να συγκεντρωθούν στο κυτταρόπλασμα. Μπορούν να

προσομοιωθούν και με τις ίνες αμιάντου, όπως διαπιστώθηκε σε έρευνα που έγινε από Πανεπιστήμιο του Εδιμβούργου. Πιο συγκεκριμένα μπορεί να εκδηλωθεί μία θανατηφόρα μορφή καρκίνου (έπειτα από έκθεση 30-40 ετών) που προσβάλλει την εσωτερική μεμβράνη των εσωτερικών οργάνων του σώματος και κυρίως τους πνεύμονες. Λόγω αυτής της συμπεριφοράς των CNTs είναι απαραίτητη προϋπόθεση η λήψη μέτρων προστασίας όσων έρχονται σε άμεση και καθημερινή επαφή με αυτούς (Lam et al., 2006).

Για να αποφεύγεται οποιοδήποτε περιβαλλοντικό πρόβλημα μπορεί να προκληθεί από την πρακτική εφαρμογή των CNTs θα πρέπει να γίνεται σωστή χρήση αυτών. Κατά την διαρροή ποσοτήτων νανοσωλήνων άνθρακα σε Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα, παρατηρήθηκε αναστολή της λειτουργίας τους. Επίσης η διαρροή τους στην εκροή της εγκατάστασης μπορεί να προκαλέσει βλάβες στους υδρόβιους οργανισμούς που βρίσκονται στον τελικό αποδέκτη (Lam et al., 2006; Upadhyayula et al., 2009).

Εκτός από τη δομή, το μέγεθος, την καθαρότητα και την ποσότητα των CNTs, ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην τοξικότητα τους, παίζει το αν δημιουργούν συσσωματώματα ή μπορούν να διασπαρθούν εύκολα σε υδατικά διαλύματα. Δεδομένου ότι οι CNTs είναι εκ φύσεως υδρόφοβοι, η εύκολη διασπορά τους μπορεί να επιτευχθεί μέσω της τροποποίησης τους, η οποία είναι μία διαδικασία που αποτελεί πηγή ρύπανσης λόγω των απαιτούμενων οξέων και νερού (Hu et al., 2009b).

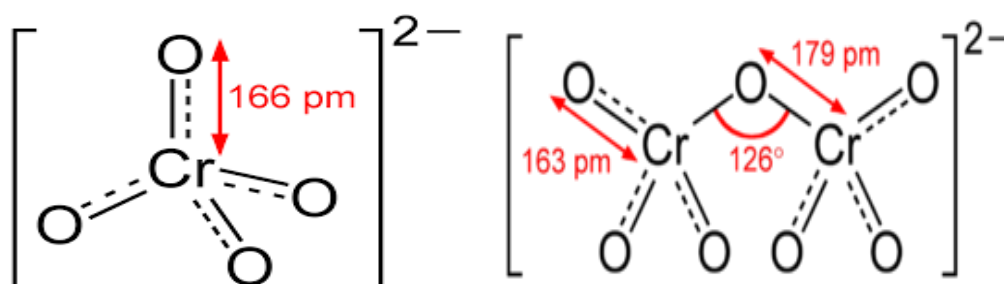
## **2.3 Χρώμιο (Cr)**

### **2.3.1 Γενικά στοιχεία**

Το Cr αποτελεί το 24<sup>ο</sup> χημικό στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα και είναι χημικό στοιχείο μετάπτωσης με ατομικό αριθμό 24. Πρόκειται για ένα πολύ σκληρό και γυαλιστερό αργυρόλευκο μέταλλο, άχρωμο, άγευστο, ελατό και εξαιρετικά ανθεκτικό στη διάβρωση. Το Cr οφείλει το όνομά του στην ελληνική λέξη «χρώμα», επειδή σχηματίζει πολλές πολύχρωμες ενώσεις, οι οποίες καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα: από το ιώδες (άλατα του Cr(III)), έως το βαθύ κόκκινο (ορισμένες ενώσεις του Cr(VI)). Οι ενώσεις αυτές είναι κυρίως με το οξυγόνο και οι περισσότερες περιέχουν το ορυκτό χρωμίτη ( $\text{FeCr}_2\text{O}_3$  ή  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), αλλά και προσμίξεις οξειδίων άλλων στοιχείων, όπως είναι το Mg, το Al και το Si, με συνέπεια τα πλουσιότερα σε Cr απ' αυτά να είναι περιεκτικότητας 42-56% σε  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Το Cr είναι το 21<sup>ο</sup> στοιχείο σε αφθονία στο φλοιό της γης με μέσο όρο συγκέντρωσης τα 100 ppm. Το εύρος των τιμών του στο έδαφος είναι 1 – 3000 mg/kg, στο θαλασσινό νερό 5 – 800 μg/L και στα ποτάμια και τις λίμνες 26 μg/L – 5.2 mg/L, κυρίως με τη μορφή ιζημάτων (Kotas & Stasicka, 2000).

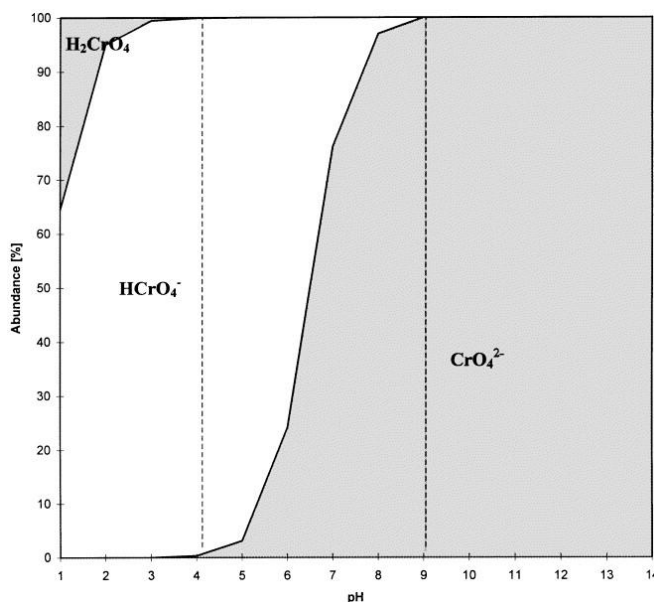
Οι οξειδωτικές καταστάσεις στις οποίες συναντάται είναι από -2 έως +6, όμως στο γεωπεριβάλλον εντοπίζεται κυρίως ως Cr(III) και Cr(VI). Το  $\text{Cr}^{+3}$  ή Cr(III) είναι η πλέον σταθερή ένωση με βάση την οξειδωτική βαθμίδα, καθώς η μετατροπή του σε χαμηλότερες ή υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας. Το Cr(VI) δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση, αλλά σε κάποια σπάνια ορυκτά, όπως ο κροκοίτης ( $\text{PbCrO}_4$ ) και ο λοπεζίτης ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) (International Agency for Research on Cancer (IARC), 1990). Για το λόγο

αυτό όπου αλλού το συναντάμε, θεωρείται αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων, όπως οι βιομηχανικές διεργασίες. Είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, όμως ανάγεται ταχύτατα σε τρισθενές όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη, στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς. Η συγκέντρωση και οι μορφές εξαρτώνται από διάφορες χημικές και φυσικές διεργασίες. Οι σύμπλοκες ενώσεις των ιόντων του Cr(VI) είναι υδατοδιαλυτές και μπορεί να παραμένουν διαλυτές στο νερό για παρατεταμένα χρονικά διαστήματα. Τα ιόντα αυτά είναι αρκετά διαλυτές, καθώς και αρκετά κινητικές μορφές Cr στα περιβαλλοντικά συστήματα (εδαφικά, υδάτινα, ατμοσφαιρικά). Εντός της φυσιολογικής διακύμανσης pH στα φυσικά ύδατα, οι αναμενόμενες μορφές Cr(VI) είναι: κίτρινα χρωμικά  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  και πορτοκαλόχρωμα διχρωμικά  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .



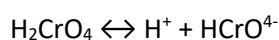
**Εικόνα 2.3:** Χρωμικό ανιόν (αριστερά) και διχρωμικό ανιόν (δεξιά) (Πηγή: [www.chem.uoa.gr](http://www.chem.uoa.gr))

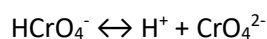
Οι διάφορες χημικές μορφές του Cr(VI) και η σχετική αναλογία τους εξαρτώνται από το pH και τη συνολική συγκέντρωση του Cr(VI), όπως φαίνεται στο ακόλουθο διάγραμμα (Εικόνα 2.4).



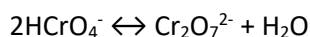
**Εικόνα 2.4:** Περιεκτικότητα των μορφών Cr(VI) σε υδάτινα διαλύματα, με ολική συγκέντρωση Cr(VI)  $1 \cdot 10^{-6}$  M και σε εύρος pH 1 έως 14 (Πηγή: Kotas&Stasicka, 2000)

Σε  $\text{pH} > 1$ , επικρατούν οι αποπρωτονιωμένες μορφές του  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , το οποίο ανήκει στα ισχυρά οξέα:





Σε  $\text{pH} > 7$ , επικρατούν εξ' ολοκλήρου, σε όλο το διάλυμα τα χρωμικά ιόντα  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Σε  $\text{pH}$  μεταξύ 1 έως 6, η επικρατέστερη μορφή είναι το  $\text{HCrO}_4^-$  (για συγκέντρωση  $\text{Cr(VI)}$  έως  $10^{-2}$  M), όπου σε αυτή τη συγκέντρωση αρχίζει να συμπυκνώνεται σχηματίζοντας διχρωμικά ιόντα (Greenwood & Earnshaw, 1997).



Ωστόσο, τα ανιόντα του εξασθενούς χρωμίου ανάγονται σε τρισθενείς μορφές πολύ γρήγορα παρουσία δοτών ηλεκτρονίων, όπως η οργανική ουσία, η οποία υπάρχει στο περιβάλλον (έδαφος, νερό) (Stollenwerk & Grove, 1985).

### 2.3.2 Πηγές Cr στο περιβάλλον

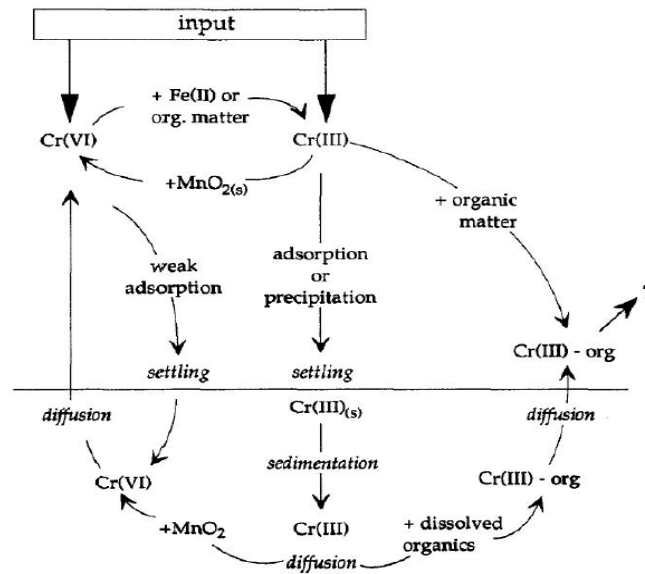
Το Cr στη φύση βρίσκεται σε πετρώματα, σε ζώντες οργανισμούς, σε φυτά, στο έδαφος, σε σκόνη που προέρχεται από ηφαίστεια αλλά και στον αέρα. Σαφέστατα η περιεκτικότητα του Cr διαφέρει ανάλογα με το είδος, αλλά και την κατάσταση στην οποία εμφανίζεται.

Το μεγαλύτερο ποσοστό του Cr φυσικής προέλευσης απαντάται στην τρισθενή μορφή του σε υπερμαφικά πετρώματα και σερπεντινωμένα εδάφη. Τα υψηλά επίπεδα  $\text{Cr(VI)}$  στο περιβάλλον κυρίως οφείλονται σε διάφορους ανθρωπογενείς παράγοντες, καθώς η ευρεία χρήση του χρωμίου στη χημική βιομηχανία και οι ανεπαρκείς πρακτικές ορθής διαχείρισης αποβλήτων από τις δραστηριότητες αυτές, έχουν οδηγήσει σε σοβαρά περιστατικά ρύπανσης τόσο του εδάφους όσο και του υπόγειου υδροφορέα (Dermatas et al., 2012). Σπάνια θα συναντηθεί  $\text{Cr(VI)}$  το οποίο προέρχεται από φυσική πηγή. Ωστόσο, πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι η παρουσία του  $\text{Cr(VI)}$  στα υπόγεια νερά μπορεί να έχει και φυσική προέλευση (Mouras et al., 2017) και, συνήθως, οφείλεται στην οξειδωση του  $\text{Cr(III)}$ .

Η ανθρωπογενής προέλευση Cr στα υδάτινα συστήματα προκαλείται από τη ρίψη υγρών αποβλήτων από μεταλλουργικές βιομηχανίες ( $\text{Cr(VI)}$ ), τις διεργασίες ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, τις επιχρωμίσεις, τη βυρσοδεψία, τα στραγγίσματα χώρων υγειονομικής ταφής, τους πύργους ψύξης νερού και άλλες χημικές βιομηχανίες. Ο αριθμός και ο τύπος των ειδών Cr που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα εξαρτάται από το χαρακτήρα των βιομηχανικών διεργασιών (Kotás & Stasicka, 2000).

Το  $\text{Cr(VI)}$  μπορεί να διυλιστεί από το έδαφος και, έτσι, θα καταλήξει σε υπόγεια ύδατα και από εκεί να μεταναστεύσει σε επιφανειακά ύδατα (Stanin & Pirnie, 2004). Συνεπώς, προκύπτει το συμπέρασμα ότι, τόσο οι φυσικές, όσο και οι ανθρωπογενείς πηγές οδηγούν σε αυξημένες συγκεντρώσεις του  $\text{Cr(VI)}$  στο περιβάλλον. Περίπου 600 δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν από τους (Kargara et al., 2015) για την παρουσία του  $\text{Cr(VI)}$  στο πόσιμο νερό στην Ελλάδα. Τα αποτελέσματα στα οποία κατέληξαν, υπέδειξαν ότι μεγάλο ποσοστό του Ελλαδικού χώρου χαρακτηρίζεται από έντονη παρουσία του  $\text{Cr(VI)}$  στο πόσιμο νερό. Στις περισσότερες περιπτώσεις δε βρέθηκαν ανθρωπογενείς πηγές Cr, επιβεβαιώνοντας τη φυσική προέλευση του Cr στα υπόγεια νερά. Το 95% της συνολικής συγκέντρωσης του Cr στα

δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν, αποτελούνταν από Cr(VI), καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η κύρια μορφή του Cr στα υπόγεια νερά είναι αυτή του Cr(VI).



Εικόνα 2.5: Ο κύκλος του χρωμίου στο υδατικό περιβάλλον (Πηγή: Richard & Bourg, 1991)

### 2.3.3 Cr και ανθρώπινη υγεία

Τρεις είναι οι τρόποι κατά τους οποίους το Cr μπορεί να εισέλθει στην υγεία, κατάποση, δερματική απορρόφηση και εισπνοή (Bonì and Sbaffoni, 2009). Σε χαμηλές συγκεντρώσεις το Cr(III) είναι απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό, διαδραματίζοντας σημαντικό ρόλο στην ενεργοποίηση της ινσουλίνης και στο μεταβολισμό των υδατανθράκων, λιπιδίων και πρωτεϊνών. Έχει παρατηρηθεί πως η έλλειψη του Cr(III) προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα, καρδιαγγειακών ασθενειών και διαταραχών του νευρικού συστήματος (Gheju, 2011).

Μέχρι σήμερα δεν έχει διαπιστωθεί η τοξικότητα του Cr(III) στον ανθρώπινο οργανισμό. Σε αντίθεση με το Cr(III), το Cr(VI) είναι τοξικός, μεταλλαξιογόνος και καρκινογόνος παράγοντας. Ο συντελεστής βιοσυσσώρευσης που εμφανίζει είναι πολύ μεγάλος καθώς δε διασπάται, με αποτέλεσμα να προκαλεί σοβαρά προβλήματα τόσο στο περιβάλλον όσο και στην ανθρώπινη υγεία όπως δερματικούς ερεθισμούς ακόμα και καρκίνο του πνεύμονα (Khezami and Capart, 2005).

Σύμφωνα με μελέτες το Cr έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί μέσω του δέρματος και να κατανεμηθεί σε όλο το σώμα διαπερνώντας το δέρμα 10000 φορές γρηγορότερα από ότι το Cr(III), γιατί οι ενώσεις του Cr(VI) είναι γενικά πολύ πιο διαλυτές στο νερό σε σχέση με τις ενώσεις του Cr(III) (ATSDR, 2000). Όπως έχει διαπιστωθεί το Cr(VI) είναι πολύ πιο τοξικό από το τρισθενές κατά την πρόληψη του μέσω της στοματικής κοιλότητας σύμφωνα με μελέτες που έχουν προκύψει (U.S.EPA, 1998). Σύμφωνα με την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (U.S. EPA), το Διεθνές Κέντρο Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) και ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) το Cr(VI) κατατάσσεται ως καρκινογόνο για τον ανθρώπινο οργανισμό (U.S. EPA, 1998; ATSDR, 2000; WHO, 2004). Έπειτα αναφέρεται ότι το 53% έως 85% του Cr(VI), που εισπνέεται, απομακρύνεται από τους πνεύμονες, ενώ το 15%

έως 47% παραμένει στον πνεύμονα (ATSDR, 2000) το οποίο μπορεί να είναι η κύρια αιτία της τοξικότητας του καθώς και της εμφάνισης του καρκίνου του πνεύμονα (Guertin, 2005).

### 2.3.4 Νομοθετικό πλαίσιο

Στην πολιτεία της Καλιφόρνια των Ηνωμένων Πολιτειών το 1977 το Τμήμα Δημόσιας Υγείας (California Department of Public Health) θέσπισε ως όριο για το ολικό Cr στο πόσιμο νερό τα 50 µg/L. Το όριο αυτό υιοθετήθηκε από τη U.S. EPA μέχρι το 1991, όπου και αναθεώρησε το ανώτατο επιτρεπτό όριο του ολικού χρωμίου στο πόσιμο και υπόγειο νερό στα 100 µg/L, θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου. Στις 1 Ιουλίου 2014 μετά από δημόσια διαβούλευση το τμήμα δημόσιας υγείας της Καλιφόρνια θέσπισε ανώτατο επιτρεπτό όριο για το Cr(VI) στα 10 µg/L, ενώ διατήρησε στην ίδια τιμή το όριο για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό.

Σύμφωνα με την Οδηγία 98/83/EC το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό είναι 50 µg/L. Η θεσμοθέτηση αυτή βασίζεται στη αρχή ότι το ολικό χρώμιο αποτελείται εξολοκλήρου από Cr(VI). Δεδομένου ότι το Cr ανάλογα με την κατάσταση της οξειδωσης του αποτελεί διαφορετικού βαθμού κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, σημαντικό είναι να θεσμοθετηθεί διαφορετικό όριο για το ολικό και το Cr(VI) στο πόσιμο νερό.

Συγκεκριμένα στην ελληνική νομοθεσία, θεσπίστηκε η Κ.Υ.Α. 50388/2704/Ε103 με βάση την Οδηγία 98/83/EC, ορίζοντας ανώτατο όριο για το ολικό χρώμιο τόσο στο πόσιμο νερό όσο και στα επιφανειακά ύδατα 50 µg/L. Τα όρια του ολικού Cr στα απόβλητα βιομηχανιών που διατίθενται σε υδάτινους αποδέκτες ρυθμίζονται στην ΚΥΑ 4859/7267, των οποίων οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται μεταξύ 0,6 και 3 mg/L, ανάλογα με τον αποδέκτη (λίμνη, ποτάμι, παράκτια ύδατα). Έπειτα στην Κ.Υ.Α. 145116/02-02-2011 αναθεωρείται η ποσότητα για το ολικό χρώμιο από βιομηχανικά απόβλητα στα 0,1 mg/L.

<i>EU Directive or National [Ministerial] Regulations</i>		<i>Units of Analysis</i>	<i>G Value</i>	<i>I/ PV Value</i>	<i>Note(s)</i>
Surface Water Regulations [1989]	A1 waters	mg/l Cr	n/a	0.05	[1]
	A2 waters	mg/l Cr	n/a	0.05	[1]
	A3 waters	mg/l Cr	n/a	0.05	[1]
Bathing Water Regulations [1989-1998]		mg/l Cr <sup>VI</sup>	-	-	[2]
Dangerous Substances Directive [76/464/EEC]			List II substance		
Shellfish Directive [79/923/EEC]			[3]	[4]	
Ground Water Directive [80/68/EEC]			List II substance		
Drinking Water Directive [98/83/EC]		µg/l Cr	n/a	50	

Εικόνα 2.6: Νομοθετικά όρια της συγκέντρωσης του Cr στο νερό (EPA, 2001)

### 2.3.5 Απομάκρυνση Cr με χρήση CNTs

Η προσρόφηση Cr(VI) σε CNTs έχει μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές, έχουν χρησιμοποιηθεί είτε ανεπεξέργαστοι (Pillay et al., 2009; Hu et al., 2009b; Atieh et al., 2010; Gu et al., 2013; Jung et al., 2013; Li et al., 2014; Dehghani et al., 2015; Ihsanullah et al., 2015; Ahmed et al.,



2017; Qureshi et al., 2017) είτε τροποποιημένοι (Di et al., 2004; Di et al., 2006; Hu et al., 2009a; Hossini et al., 2014; Huang et al., 2015; Kumar et al., 2015; Moosa et al., 2015) CNTs.

Το είδος των CNTs που χρησιμοποιούνται ως προσροφητικό υλικό (τροποποιημένοι ή μη) επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό το είδος του μηχανισμού προσρόφησης του Cr(VI) από αυτούς. Σε μελέτες που έγιναν από τους Pillay et al. (2009) για την απομάκρυνση Cr(VI) σε ανεπεξέργαστους CNTs, θεωρήθηκε ότι οι κυριότεροι μηχανισμοί απομάκρυνσης είναι η ιοντοανταλλαγή (ion exchange), οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (electrostatic interactions), οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (redox mechanism), καθώς και η διάχυση (intraparticle diffusion). Σε άλλη έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Di et al. (2004; 2006), ο οποίος ασχολήθηκαν με τη χρήση τροποποιημένων CNTs, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ιοντοανταλλαγή αποτελεί το σημαντικότερο μηχανισμό απομάκρυνσης Cr(VI).

### 2.3.5.1 Επίδραση pH

Η πιο κρίσιμη παράμετρος για τη διαδικασία της προσρόφησης θεωρείται ότι είναι η τιμή του pH, καθώς εξετάζεται και σχολιάζεται σε πληθώρα μελετών. Σύμφωνα με την έρευνα που υλοποιήθηκε από τους Dehghani et al. (2015), παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων μειωνόταν όσο το pH του διαλύματος αυξανόταν από το 2,5 στο 9 τόσο για του SWCNTs όσο και για τους MWCNTs. Η μέγιστη τιμή προσρόφησης παρατηρήθηκε στην χαμηλότερη τιμή που εξετάστηκε δηλαδή στην τιμή pH=2,5.

Η επίδραση του pH σε τροποποιημένους και μη τροποποιημένους CNTs εξετάστηκε και από τους Qureshi et al. (2017), η έρευνα των οποίων αναφερόταν σε ένα εύρος pH μεταξύ 3 και 8, διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 1 mg/L, χρόνο επαφής 2 hr, μάζα προσροφητή 200 mg και ταχύτητα ανάδευσης 200 rpm. Όπως μπορεί να διαπιστωθεί και από τους Qureshi et al. (2017), η πτωτική τάση που παρατηρείται για κάθε τύπο προσροφητή είναι παρόμοια όσο αυξάνεται το pH. Η μέγιστη τιμή απομάκρυνσης Cr, παρατηρείται για pH=3 σε όλες τις περιπτώσεις.

Η έννοια του σημείου μηδενικού φορτίου ( $pH_{PZC}$ ) είναι απαραίτητη ούτως ώστε να γίνει περισσότερο κατανοητή η συμπεριφορά των χρωμικών ανιόντων σε σχέση με την τιμή του pH. Πιο συγκεκριμένα, το σημείο μηδενικού φορτίου, αποτελεί το σημείο στο οποίο το ηλεκτρικό φορτίο της επιφάνειας του προσροφητή είναι μηδενικό. Η επιφάνεια των CNTs είναι θετικά φορτισμένη σε χαμηλές τιμές του pH και αρνητικά φορτισμένη σε υψηλές τιμές του pH, αφού η επιφάνεια του προσροφητή πρωτονιώνεται σε χαμηλές τιμές του pH, λόγω της αυξημένης παρουσίας ιόντων  $H^+$ , ενώ αποπρωτονιώνεται σε υψηλές τιμές του pH λόγω της έντονης παρουσίας ανιόντων  $OH^-$ .

Το Cr(VI) εμφανίζεται στα υδατικά διαλύματα με τη μορφή όξινων χρωμικών ιόντων ( $HCrO_4^-$ ) και διχρωμικών ιόντων ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) σε όξινες συνθήκες, ενώ σε αλκαλικές συνθήκες υπάρχει κυρίως ως χρωμικά ιόντα ( $CrO_4^{2-}$ ). Αυτό σημαίνει ότι σε χαμηλές τιμές pH, όπου η επιφάνεια των CNTs είναι θετικά φορτισμένη, έλκονται τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα χρωμίου, ενώ σε υψηλότερες τιμές pH, δημιουργούνται απωστικές δυνάμεις μεταξύ των ανιόντων Cr και την

επιφάνειας των CNTs. Σε τιμές μεγαλύτερες από το σημείο μηδενικής φόρτισης, οι απωστικές δυνάμεις αυξάνονται, ώστε ισχύει ότι για  $pH > pH_{pzc}$  η προσρόφηση του Cr μειώνεται σημαντικά (Hu et al., 2009b; Jung et al., 2013).

### 2.3.5.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Cr

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου στο υδατικό διάλυμα αποτελεί μία παράμετρο που επηρεάζει την προσρόφηση του καθώς δρα ως κινητήρια δύναμη για την υπερνίκηση της αντίστασης στη διάχυση του μεταλλικού ιόντος διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του προσροφητή (Arief et al., 2008).

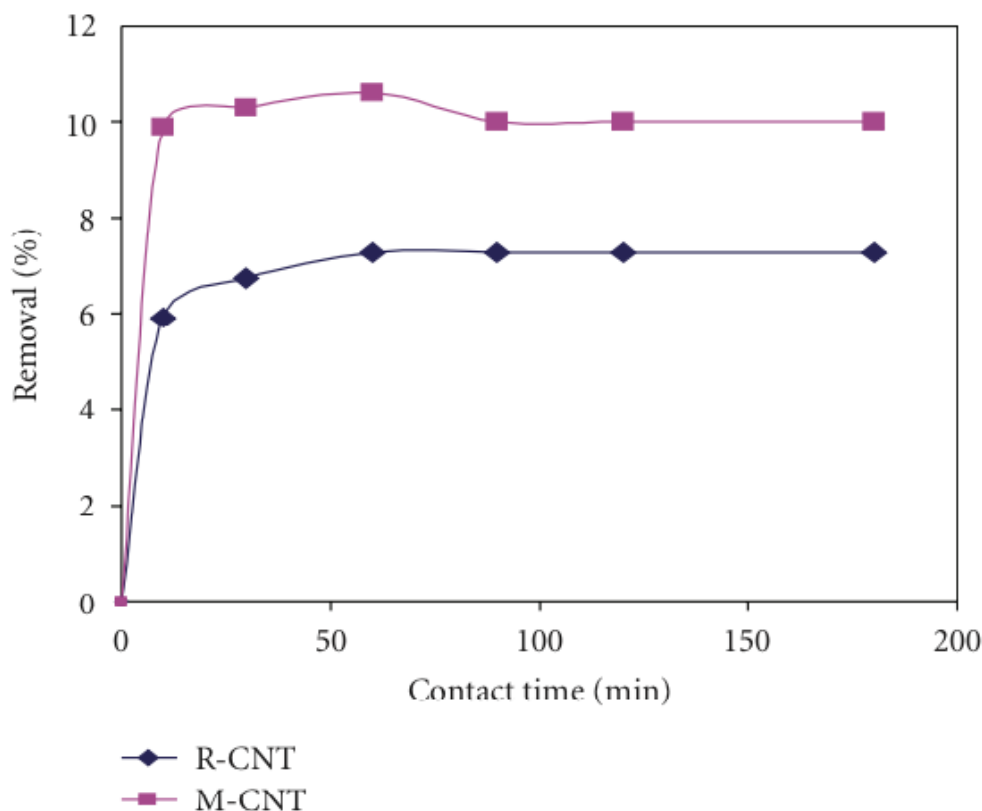
Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) μελετήθηκε από τους Gholipour & Hashemipour (2012) σε εύρος 20-80 mg/L, διατηρώντας σταθερό το pH, τη μάζα του προσροφητή, τη θερμοκρασία και το χρόνο επαφής, με τις αντίστοιχες τιμές, 2, 100 mg, 27°C, 96 hr. Με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης από 20 mg/L σε 80 mg/L παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του μετάλλου μειώθηκε από 95% σε 40%. Η μείωση αυτή προέκυψε από την μείωση των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια των CNTs. Ωστόσο με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης, παρατηρήθηκε αύξηση της ποσότητας που προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας στερεού, λόγω της αύξησης της διαθεσιμότητας των ανιόντων Cr.

Ομοίως με τους Gholipour & Hashemipour (2012), οι Huang et al. (2015) εξέτασαν την αρχική συγκέντρωση του Cr σε τιμές που κυμαίνονταν από 0,78-25 mg/L, διαπιστώνοντας ότι η αύξηση τους ήταν σχεδόν γραμμική (μάζα προσροφημένου Cr ανά μονάδα μάζας προσροφητή). Σύμφωνα με την ερμηνεία των Huang et al. (2015) ο αριθμός των θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του προσροφητή είναι συγκεκριμένος όταν η ποσότητα του στο διάλυμα είναι σταθερή. Όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του Cr, αυξάνεται και η ποσότητα των χρωμικών ιόντων που καταλαμβάνουν τις θέσεις προσρόφησης. Αυτό σημαίνει ότι η μάζα Cr που προσροφάται ανά μονάδα μάζας του προσροφητή αυξάνεται.

### 2.3.5.3 Επίδραση χρόνου επαφής

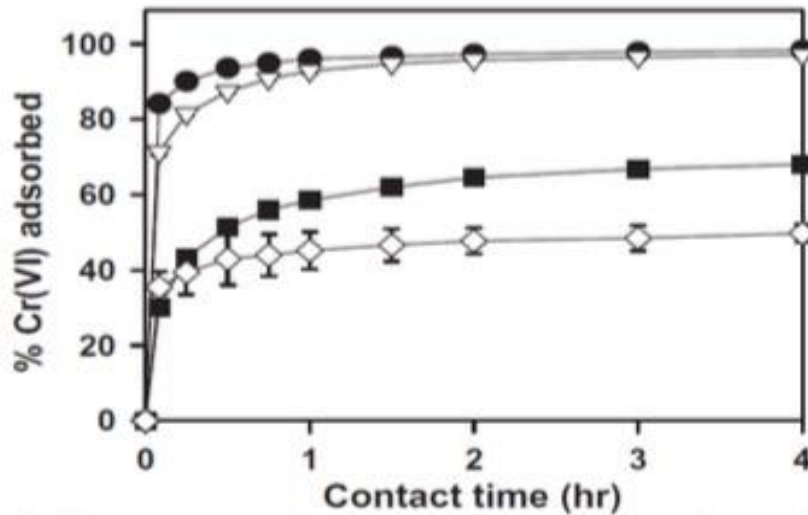
Ιδιαίτερα σημαντική παράμετρος στη διαδικασία της προσρόφησης αποτελεί ο χρόνος επαφής για την επίτευξη της ισορροπίας του συστήματος, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο προσροφητικά υλικά που παρουσιάζουν γρήγορη κινητική.

Πειράματα διαλείποντος έργου με ανεπεξέργαστους (R-CNTs) και επεξεργασμένους (M-CNTs) νανοσωλήνες άνθρακα πραγματοποιήθηκαν από τους Atieh et al. (2010) μελετώντας το χρόνο επαφής μεταξύ 10 και 240 min. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν οι υπόλοιπες παράμετροι παρέμεναν σταθεροί, με το pH να έχει τιμή περίπου 7, η αρχική συγκέντρωση του χρωμίου ήταν 1 mg/L ενώ η συγκέντρωση του προσροφητή ήταν 10 mg/L. Όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα των πειραμάτων που έγιναν, διαπιστώθηκε ότι η ισορροπία του συστήματος επιτεύχθηκε στα πρώτα 60 min, ενώ μετά το πέρας των 60 min καμία αλλαγή δεν παρουσιάστηκε στην ποσότητα προσρόφησης του μετάλλου από τον προσροφητή.



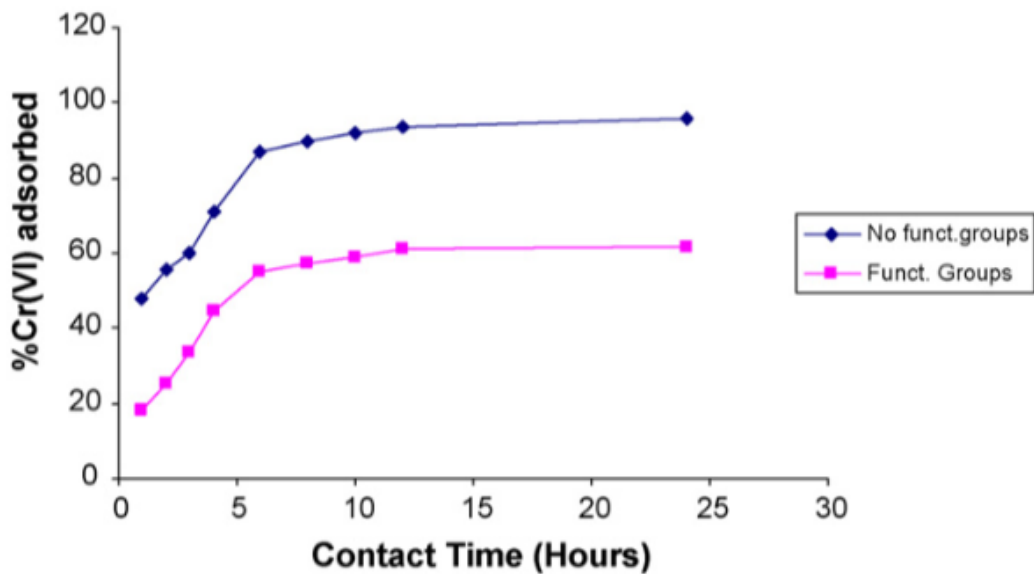
**Εικόνα 2.7:** Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση Cr(VI) ( $\text{pH}=7$ ,  $[\text{Cr(VI)}]_0=1\text{mg/L}$ ,  $C_{\text{CNTs}}=10\text{mg/L}$ ) (Atieh et al., 2010)

Σύμφωνα με τους Jung et al. (2013) από τους οποίους μελετήθηκε η κινητική τεσσάρων διαφορετικών προσροφητικών μέσων συμπεριλαμβανομένων των μονοφλοιικών (SWCNT) και πολυφλοιικών (MWCNT) ανεπεξέργαστων νανοσωλήνων άνθρακα, τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν παρόμοια με αυτά των Atieh et al. (2010). Τα πειράματα που έγιναν είχαν μέγιστη τιμή χρόνου επαφής 4 hr, το pH ήταν ίσο με 4, η αρχική συγκέντρωση του χρωμίου 500  $\mu\text{g/L}$  και η συγκέντρωση του προσροφητή ίση με 100  $\text{mg/L}$ . Παρά το ότι μεταξύ των παραμέτρων των πειραμάτων των Jung et al. (2013) και Atieh et al. (2010) οι διαφορές ήταν αρκετές για να υπάρξει ορθή σύγκριση, η εικόνα που δόθηκε και από τις δύο έρευνες δεν παρουσίαζε μεγάλες αποκλίσεις. Οι Jung et al. (2013) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι μετά από 1hr χρόνου επαφής της προσροφούμενης ουσίας με τον προσροφητή, επήλθε ισορροπία στο σύστημα. Η ποσότητα προσρόφησης αυξανόταν με την αύξηση του χρόνου επαφής μέχρι το σημείο ισορροπίας.



**Εικόνα 2.8:** Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Cr(VI) (pH=4, [Cr(VI)]<sub>0</sub>=500 µg/L, C<sub>CNTs</sub>=100mg/L) (Jung et al., 2013)

Ο μέσος απαιτούμενος χρόνος επαφής που έχει υπολογιστεί από τους ερευνητές για την προσροφητική ικανότητα των CNTs είναι από λίγα λεπτά έως λίγες ώρες. Με εξαίρεση τους Pillay et al. (2009) οι οποίοι υπολόγισαν ότι χρειάζεται περίπου 12 hr για να ισορροπήσει το σύστημα.

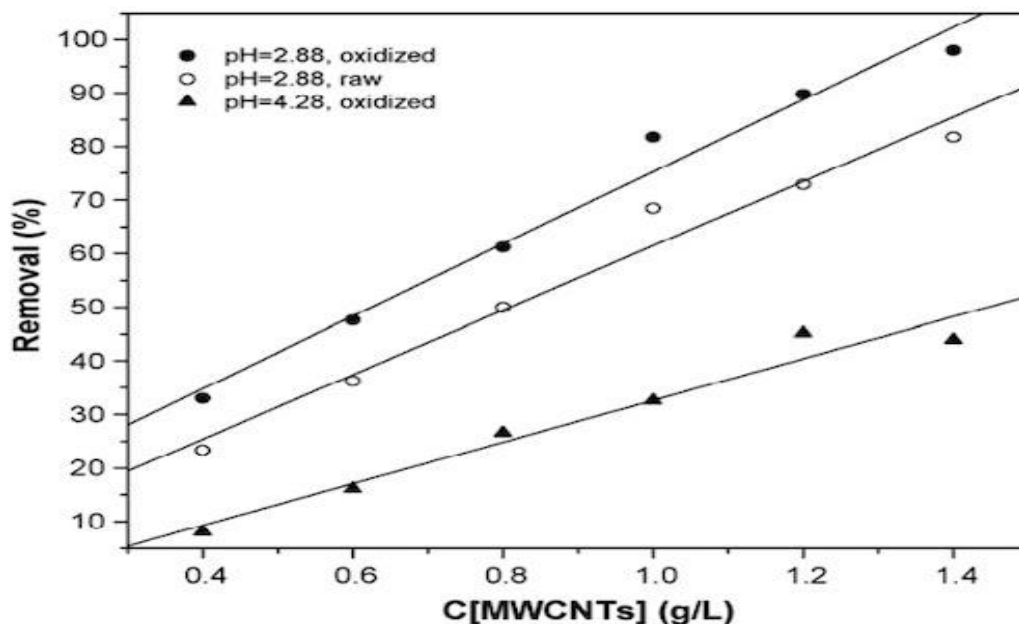


**Εικόνα 2.9:** Επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση Cr(VI) (pH=4, [Cr(VI)]<sub>0</sub>=100 µg/L, M<sub>CNTs</sub>=100mg) (Pillay et al., 2009)

#### 2.3.5.4 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης CNTs

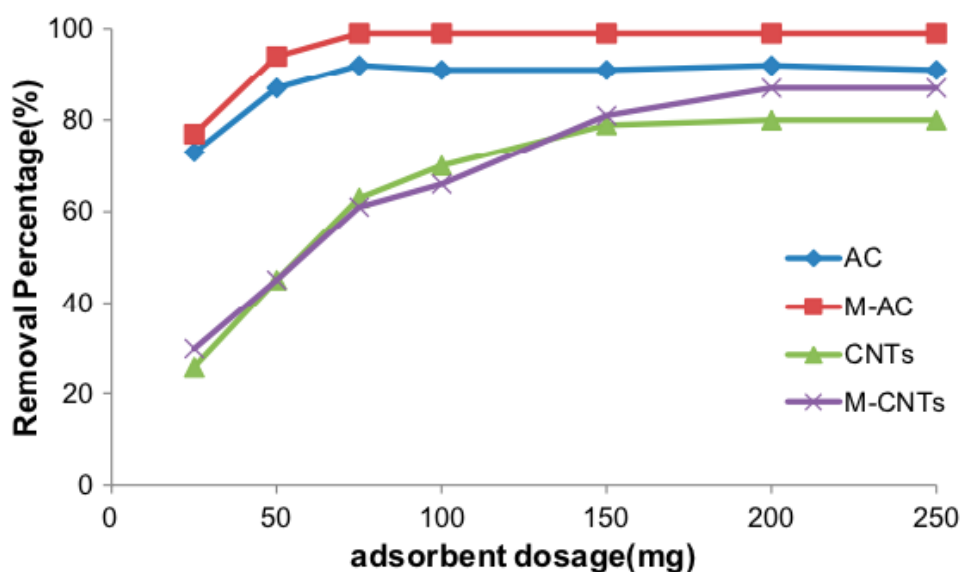
Η συγκέντρωση του προσροφητή αποτελεί κρίσιμη παράμετρο που επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης, καθώς καθορίζει το πλήθος των ενεργών θέσεων

προσρόφησης. Η παράμετρος αυτή πρέπει να προσδιορισθεί με ακρίβεια ώστε να είναι αποδοτική η προσρόφηση και να έχει το χαμηλότερο δυνατό κόστος (Hu et al., 2009a). Η επίδραση της συγκέντρωσης των CNTs σε ανεπεξέργαστους και τροποποιημένους CNTs μελετήθηκε από τους Hu et al. (2009a) σε εύρος 0,4 – 1,4 g/L. Σε κάθε περίπτωση που εξετάστηκε, η αύξηση της συγκέντρωσης των CNTs επέφερε σχεδόν γραμμική αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης.



**Εικόνα 2.10:** Επίδραση της συγκέντρωσης των CNTs στην προσρόφηση Cr(VI) ( $Cr(VI)_0=3$  mg/L,  $t=165$  hr,  $I=0,01M$  NaClO<sub>4</sub>,  $T=20^\circ C$ ) (Hu et al., 2009a)

Άλλη μία ομάδα ερευνητών μελέτησε την επίδραση της ποσότητας του προσροφητή σε όρους μάζας (Insannullah et al., 2015). Σε εύρος μάζας CNTs=25-250 mg. Όπως μπορεί να διαπιστωθεί από τα αποτελέσματα (Εικόνα 2.11) η αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης αυξάνεται αρχικά με έντονο ρυθμό μέχρι μία τιμή στην οποία σταθεροποιείται. Γενικότερα παρατηρείται αύξηση της ποσότητας απομάκρυνσης του ρύπου, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση των ενεργών θέσεων προσρόφησης του προσροφητή.



**Εικόνα 2.11:** Επίδραση της συγκέντρωσης των CNTs στην προσρόφηση Cr(VI) ( $Cr(VI)_0=1$  mg/L, pH=3, t=4hr) (Insannullah et al., 2015)

#### 2.3.5.4 Επίδραση ιοντικής ισχύος

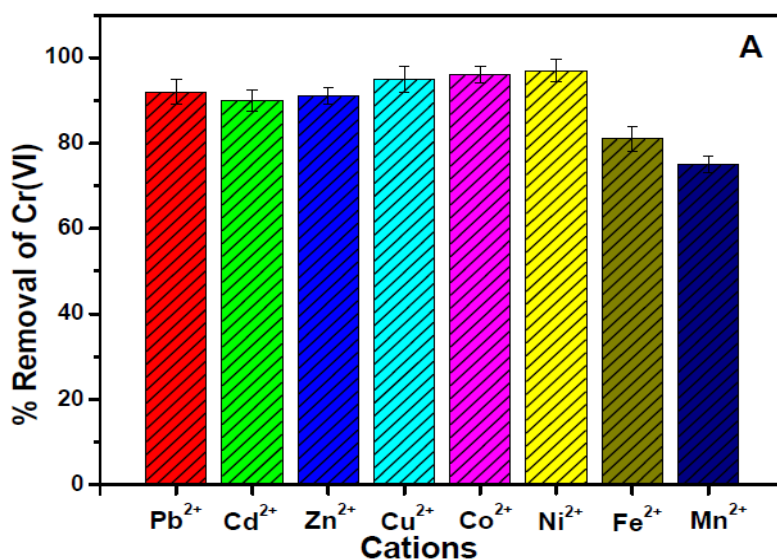
Οι Richard & Bourg (1991) διαπίστωσαν ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ιοντική ισχύς του διαλύματος όπου βρίσκεται το Cr(VI), τόσο μειώνεται η προσρόφηση του. Αυτό οφείλεται στη μείωση των ελκτικών δυνάμεων που δεσμεύουν τα ανιόντα του Cr στην επιφάνεια των στερεών, λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων. Οι Mesuere & Fish (1992) ερεύνησαν την επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση των χρωμικών ιόντων και διαπίστωσαν πως η ιοντική ισχύς επηρεάζει την προσρόφηση των χρωμικών ιόντων. Πιο συγκεκριμένα, με την αύξηση της ιοντικής ισχύος, μειώνεται η προσρόφηση των ανιόντων λόγω της μείωσης του θετικού δυναμικού της επιφάνειας προσροφησης σε pH μικρότερο από το  $pH_{pzc}$ . Το δυναμικό αυτό επηρεάζει το βαθμό της ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ της επιφάνειας και του προσροφήματος. Η επίδραση αυτή ωστόσο, μειώνεται όσο αυξάνεται ο βαθμός συγγένειας μεταξύ επιφάνειας στερεού και προσροφούμενης ουσίας.

#### 2.3.5.5 Ανταγωνιστική προσρόφηση

Μία ακόμα παράμετρος που έχει ερευνηθεί από αρκετούς μελετητές είναι η παρουσία άλλων ιόντων εκτός από τα χρωμικά στα υδατικά διαλύματα (Di Natale et al., 2007). Σύμφωνα με τους Pillay et al. (2009) η προσθήκη χλωρικών και θειικών ιόντων στο υδατικό διάλυμα, μείωσε σε μεγάλο βαθμό την απόδοση της προσρόφησης. Η ερμηνεία που δόθηκε από τους ερευνητές ήταν ότι ανάμεσα στα αρνητικά φορτισμένα χλωρικά και θειικά ιόντα δημιουργούνται απωστικές δυνάμεις.

Οι Kumar et al. (2015) έκαναν έρευνα εξετάζοντας την προσρόφηση Cr(VI) σε τροποποιημένους CNTs παρουσία είτε κατιόντων είτε ανιόντων στο υδατικό διάλυμα. Κατιόντα όπως ο μόλυβδος Pb(II), το κάδμιο Cd(II), ο ψευδάργυρος Zn(II), ο χαλκός Cu(II), το

κοβάλτιο Co(II), το νικέλιο Ni(II), ο σίδηρος Fe(II), και το μαγγάνιο Mn(II) επιλέχθηκαν με συγκέντρωση 100 mg/L στο υδατικό διάλυμα. Το Cr(VI) βρισκόταν στο υδατικό διάλυμα σε συγκέντρωση 10 mg/L. Η (Εικόνα 2.12) δείχνει τη μεταβολή που παρουσιάζει το κάθε μέταλλο ξεχωριστά μέσα στο υδατικό διάλυμα, καθώς το καθένα από αυτά εξετάστηκε μεμονωμένα με το εξασθενές χρώμιο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η συνύπαρξη δισθενών μετάλλων όπως Pb(II), Zn(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές στην ποσότητα προσρόφησης. Όμως η παρουσία ιόντων Fe(II), Mn(II) είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της προσρόφησης καθώς το Cr(VI) ανήχθη σε Cr(III).



Εικόνα 2.12: Επίδραση κατιόντων στην προσρόφηση Cr(VI) (Kumar et al., 2015)

## 2.4 Μόλυβδος (Pb)

### 2.4.1 Γενικά

Ο Pb ανήκει στη 14<sup>η</sup> ομάδα του περιοδικού πίνακα, στην οποία περιλαμβάνονται μέταλλα όπως C, Si, Ge, Sn. Ο Pb έχει τα περισσότερα μεταλλικά χαρακτηριστικά σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα της ομάδας του. Το στοιχείο του Pb έχει ατομικό αριθμό 82, και ατομικό βάρος 207,2 g mol<sup>-1</sup>, ενώ οι οξειδωτικές καταστάσεις στις οποίες συναντάται είναι δύο (+2 και +4). Τα ισότοπα που λαμβάνουν χώρα στη φύση είναι τέσσερα και πιο συγκεκριμένα, <sup>204</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb με το τελευταίο να βρίσκεται σε αφθονία, σε ποσοστό 52%. Είναι μαλακό, ελατό, όλκιμο, βαρύ και πυκνό μέταλλο και σχετικά φτωχός αγωγός της ηλεκτρικής ενέργειας. Είναι το βαρύτερο και μαλακότερο από τα κοινά μέταλλα, ενώ η μαλακότητά του τον καθιστά εύκολο στην διαμόρφωσή του, ώστε να λάβει διαφορετικές μορφές. Ο Pb χρησιμοποιείται στην παραγωγή μπαταριών, συγκολλήσεων, κραμάτων μετάλλων, πυρομαχικών, χρωστικών ουσιών, επιβραδυντών σκουριάς κ.α. Ο τετρααιθυλιούχος και ο τετραμεθυλιούχος Pb είναι σημαντικοί εξαιτίας της εκτεταμένης χρήσης τους ως πρόσθετα συστατικά στο πετρέλαιο, όμως η χρήση τους σε περιοχές της Βόρειας Αμερικής και της Δυτικής Ευρώπης έχει απαγορευτεί σε αντίθεση με την Ανατολική Ευρώπη και άλλες αναπτυσσόμενες χώρες.

## 2.4.2 Πηγές Pb στο Περιβάλλον

Η αρχική φυσική πηγή του Pb είναι το ορυκτό γαλένα (σουλφίδιο Pb). Στη φύση όπου συναντάται, συνδέεται πολλές φορές με άλλα μέταλλα όπως το θείο, τον ψευδάργυρο, το ασήμι, τον χαλκό και μερικές φορές τον χρυσό δημιουργώντας κράματα ή άλλες ουσίες και ενώσεις. Με διαφορετικούς συνδυασμούς των παραπάνω μετάλλων επιτυγχάνεται ο σχηματισμός μεταλλευμάτων όπως, πυρίτης, χαλαζίας και βαρυτίνη, η διαλυτότητα των οποίων είναι χαμηλή. Συναντάται επίσης ως ανθρακικό ή χρωμικό άλας αποτελώντας χρωστικές ουσίες στα χρώματα, ενώ το μονοξείδιο του Pb είναι μέρος χρήσιμων ενώσεων ή πετρωμάτων, με τη χρήση των οποίων κατασκευάζονται διάφορα σκεύη και γυαλιά που χρησιμοποιούνται στην καθημερινότητα.

Ο Pb αποτελεί ένα μέταλλο το οποίο βρίσκεται σε μεγάλη ποσότητα στο νερό της βρύσης λόγω της απομάκρυνσης και του διαχωρισμού του από τις φυσικές πηγές από τις οποίες προέρχεται, αλλά κυρίως λόγω των υδρευτικών και αρδευτικών συστημάτων των οποίων οι σωληνώσεις περιέχουν ποσότητες Pb που χρησιμοποιούνται σε οικιακό επίπεδο. Σωληνώσεις κατασκευασμένες από PVC (Polyvinylchloride) περιέχουν στοιχεία Pb τα οποία μπορεί να εμφανιστούν συσσωρευμένα σε μεγάλες ποσότητες στο πόσιμο νερό. Η ποσότητα του μετάλλου που είναι διαλυμένη στο νερό που προέρχεται από το δίκτυο ύδρευσης ή άρδευσης εξαρτάται από παράγοντες όπως είναι η παρουσία χλωριδίων και διαλυμένου οξυγόνου, της θερμοκρασίας και του pH, καθώς και της σκληρότητας και οξύτητας του νερού (Schock, 1989 ; Schock 1990).

Το 1988 υπολογίστηκε ότι συγκέντρωση του Pb μεγαλύτερη από 5  $\mu\text{g/L}$  βρέθηκε σε μόλις 1,1% των δειγμάτων του δημοσίου δικτύου νερού στις Ηνωμένες Πολιτείες (US EPA, 1988). Η μέση συγκέντρωση Pb σε δείγματα πόσιμου νερού που συλλέχθηκαν από πέντε πόλεις του Καναδά ήταν περίπου 2  $\mu\text{g/L}$  (Dabeka et al., 1987). Μία πρόσφατη έρευνα στο Οντάριο (Καναδάς), έδειξε ότι με τη λήψη δειγμάτων νερού για μία εβδομάδα οι συγκεντρώσεις κυμαίνοντας μεταξύ 1,1  $\mu\text{g/L}$  και 30,7  $\mu\text{g/L}$  με μέση τιμή 4,8  $\mu\text{g/L}$  (Department of National Health and Welfare, 1992).

Οι παράκτιες περιοχές της Κασπίας Θάλασσας και του κόλπου Γκόργκαν είναι σημαντικά οικοσυστήματα τα οποία δέχονται απόβλητα από παραποτάμους που εκβάλλουν σε αυτά. Σε μία μελέτη που έγινε με τη χρήση 8 διαφορετικών δειγμάτων νερού, για τον προσδιορισμό συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε διαφορετικά σημεία, διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση του Pb κυμαινόταν μεταξύ 80-123 $\mu\text{g/L}$ , ενώ η συγκέντρωση του μετάλλου του Pb σε δείγματα που αφορούσαν σε ιζήματα ήταν μεταξύ 479-1072 ppb. Συγκρίνοντας τα με τις συγκεντρώσεις άλλων βαρέων μετάλλων στα ίδια δείγματα έγινε αντιληπτό ότι ο Pb παρουσιάζει αρκετά μεγαλύτερη συγκέντρωση σε δείγματα τόσο νερού όσο και ιζημάτων σε σχέση με άλλα βαρέα μέταλλα όπως το Cd και το Cr (Saghali et al., 2013).

Τα επίπεδα του Pb σε νερά από ποτάμια σημειώνονται μεταξύ 0,005-6,37  $\mu\text{g/L}$ , με μέση συγκέντρωση 0,093  $\mu\text{g/L}$ . Χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε νερά ποταμών (<0,029  $\mu\text{g/L}$ ) βρέθηκαν σε περιοχές νοτιοδυτικά της Ισπανίας, και της Ιταλίας, στο μεγαλύτερο μέρος της Αυστρίας, σε περιοχές της Γερμανίας και στο μεγαλύτερο μέρος των ποταμών της Ελλάδας.



Μερικές από αυτές τις περιοχές έχουν νερά υψηλής αλκαλικότητας. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (>0,35 µg/L) εντοπίζονται ποσότητες Pb σε νερά ποταμών κυρίως περιοχές της Λιθουανίας, Λετονίας, Κεντρικής Βρετανίας, Βόρειας Ιρλανδίας κ.α.

Σύμφωνα με μελέτη που έγινε σε περιοχή με βιομηχανική ανάπτυξη για τον προσδιορισμό της ρύπανσης των ελεύθερων (αβαθών) υδροφορέων από μέταλλα όπως το Pb διαπιστώθηκε ότι συγκεντρώσεις Pb στα δείγματα υπογείου νερού κυμαίνονταν από 0,04 µg/L<sup>-1</sup> σε 1570 µg/L<sup>-1</sup>, με μέση συγκέντρωση 88,2 µg/L<sup>-1</sup>. Στην περιοχή μελέτης της προαναφερθείσας έρευνας, μέρος επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων χρησιμοποιούνταν για την άρδευση μερικών κατοικημένων περιοχών και η συγκέντρωση Pb που προσμετρήθηκε σε αυτού του τύπου το νερό ήταν μεταξύ 0,1 – 0,3 mg/L (Sadiq & Alam, 1996).

Σε νερά αποβλήτων ο Pb έχει βρεθεί σε πολύ υψηλές ποσότητες λόγω της απόρριψης σε αυτά μπαταριών, μελανιών που χρησιμοποιούνται για τις εκτυπώσεις και χρωστικών ουσιών που παράγονται από τις βιομηχανίες.

Όσον αφορά στην ποσότητα Pb που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα, η ύπαρξη του σε υψηλές συγκεντρώσεις αποδίδεται κυρίως σε πηγές πετρελαίου και σε άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες. Η συγκέντρωση του μετάλλου ποικίλλει από περιοχή σε περιοχή ανάλογα με τις δραστηριότητες και την πυκνότητα των εκάστοτε πληθυσμών, καθώς σύμφωνα με έρευνες η μέση συγκέντρωση που έχει προσμετρηθεί σε περιοχές με χαμηλή πυκνότητα πληθυσμού είναι 0,02 µg/m<sup>3</sup> ενώ σε πυκνοκατοικημένες περιοχές της Ευρωπαϊκής Ένωσης έχουν μετρηθεί συγκεντρώσεις Pb μεταξύ 8 - 10 µg/m<sup>3</sup>. Σύμφωνα με την Lawther Report έχει υπολογιστεί ότι περίπου το 90% της ποσότητας Pb που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα προέρχεται από το πετρέλαιο (Gloag, 1981).

### **2.4.3 Pb και ανθρώπινη υγεία**

Ο Pb μπορεί να θέσει την ανθρώπινη υγεία σε υψηλούς κινδύνους όταν βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις, δηλαδή συσσωρεύεται στον ανθρώπινο οργανισμό με την πάροδο των χρόνων. Τα μόρια του Pb περνούν μέσω της αναπνευστικής οδού και καταλήγουν στους πνεύμονες από τους οποίους απορροφάται, ενώ στη συνέχεια διανέμονται σε όλο το ανθρώπινο σώμα μέσω της κυκλοφορίας του αίματος. Κατά τον τρόπο αυτό απειλούνται ζωτικής σημασίας κύτταρα (μυελού των οστών, νεφρών, εγκεφάλου) παρεμποδίζοντας τα ένζυμα που είναι υπεύθυνα για την καλή λειτουργία των οργάνων.

Όταν ο Pb συσσωρευτεί στον ανθρώπινο οργανισμό σε μεγάλη ποσότητα προκαλεί χρόνια και οξεία δηλητηρίαση και επιβαρύνει κατά κύριο λόγο τόσο το κεντρικό όσο και το περιφερειακό νευρικό σύστημα ενώ ταυτόχρονα μπορεί να προκαλέσει βλάβη στη λειτουργία των νεφρών καθώς και στα κύτταρα του αίματος. Η υπέρταση και η αναπαραγωγική τοξικότητα, ο μεταβολισμός της βιταμίνης D και του ασβεστίου επηρεάζονται άμεσα από την εμφάνιση υψηλών συγκεντρώσεων Pb στον ανθρώπινο οργανισμό.

Η εμφάνιση του Pb στο σώμα δεν εξυπηρετεί κάποιον σκοπό και η αρνητική επίδραση που έχει στον άνθρωπο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση του και τα επίπεδα

έκθεσης. Ο οργανικός Pb μπορεί να προκαλέσει νέκρωση των νευρώνων ενώ ο ανόργανος τον εκφυλισμό. Και τα δύο είδη είναι υπεύθυνα για εγκεφαλικά οιδήματα και συμφορήσεις που μπορεί να προκληθούν, όμως ο οργανικός αποτελεί μεγαλύτερη απειλή για τον άνθρωπο δεδομένου ότι απορροφάται καλύτερα και γρηγορότερα, καθώς επίσης είναι καρκινογόνος (Cooper et al., 1985 ; Kang et al., 1980). Ένας μεγάλος αριθμός στοιχείων υποστηρίζει ότι η μείωση του δείκτη νοημοσύνης και άλλων νευρολογικών παθήσεων είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με την έκθεση του ανθρώπου σε μόλυβδο.

Πολλά συμπτώματα δηλητηρίασης από Pb, όπως η έλλειψη ενδιαφέροντος, δυσφορία, έλλειψη προσοχής, πονοκέφαλοι, απώλεια μνήμης, εγκεφαλοπάθειες, παρατηρούνται σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 1 – 1,2 mg/L για τους ενήλικες και 0,8 – 1 mg/L για τα παιδιά. Παρόλα αυτά ενδείξεις χρόνιας δηλητηρίασης από Pb και πιο συγκεκριμένα, κόπωση, αϋπνία, πονοκέφαλος, γαστρεντερικά προβλήματα ενδέχεται να παρατηρηθούν και σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις όπως 0,5 - 0,8 mg/L (World Health Organization, WHO, 2011).

#### **2.4.4 Νομοθετικό πλαίσιο**

Σύμφωνα με τα νομοθετικά όρια που έχουν τεθεί για τη συγκέντρωση του Pb στο πόσιμο νερό από τον WHO (World Health Organization) το 2011, η μέγιστη συγκέντρωση του μετάλλου που μπορεί να βρεθεί σε νερό που προορίζεται για πόση ή χρήση από τον ανθρώπινο οργανισμό είναι 10 µg/L. Συνήθως οι συγκεντρώσεις του μετάλλου που συναντώνται στο πόσιμο νερό είναι κάτω από 5 µg/L, αν και πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις (περίπου 100 µg/L) έχουν καταγραφεί σε ύδατα στα οποία η παρουσία αγωγών δικτύου ύδρευσης και άρδευσης είναι κατασκευασμένοι από Pb, είτε άλλων υλικών που περιέχουν ιόντα του μετάλλου του μολύβδου.

Το κατώτατο όριο ανίχνευσης του μετάλλου έχει οριστεί από τον FAO/WHO στην τιμή των 1 µg/L. Ο Pb είναι σημαντικός ρυπαντής των υδάτων και η αντιμετώπιση του, τόσο για την επεξεργασία και απομάκρυνση του από αυτά όσο και για την αντιμετώπιση των επιπτώσεων του στην περίπτωση που ο άνθρωπος είναι εκτεθειμένος σε μεγάλες συγκεντρώσεις του, καθίσταται αρκετά δύσκολη. Ιδιαίτερα τα βρέφη και τα παιδιά, αποτελούν ομάδες υψηλού κινδύνου, παρουσιάζοντας μεγάλη ευαισθησία σε περιπτώσεις έκθεσης τους σε σχετικά μεγάλες ποσότητες του μετάλλου.

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση σύμφωνα με την Οδηγία 98/83/EK το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο συγκέντρωσης Pb στο πόσιμο νερό είναι 10 µg/L. Η ίδια τιμή έχει οριστεί ως ανώτατο όριο τόσο για το πόσιμο νερό όσο και για τα επιφανειακά ύδατα από τον EPA (Environmental Protection Agency). Για να μπορεί να τηρηθεί το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο της συγκέντρωσης του Pb, είναι απαραίτητη η επανεξέταση των δικτύων μέσω των οποίων γίνεται η μεταφορά του νερού, παρά το κόστος αντικατάστασης που ενδέχεται να χρειαστεί και εκτιμάται ότι είναι αρκετά μεγάλο.

### Lead : Recommended or Mandatory Limit Values

<i>EU Directive or National [Ministerial] Regulations</i>	<i>Units of Analysis</i>	<i>G Value</i>	<i>I/ PV Value</i>	<i>Note(s)</i>
Bathing Water Regulations [1989-1998]	mg/l Pb	-	-	[1]
Dangerous Substances Directive [76/464/EEC]		List II substance		
Shellfish Directive [79/923/EEC]	mg/l Pb	[2]	[3]	
Ground Water Directive [80/68/EEC]		List II substance		
Drinking Water Directive [98/83/EC]	µg/l Pb	n/a	10	[4,5]

**Εικόνα 2.13:** Νομοθετικά όρια της συγκέντρωσης Pb στο νερό (EPA, 2001)

#### 2.4.5. Απομάκρυνση Pb με τη χρήση CNTs

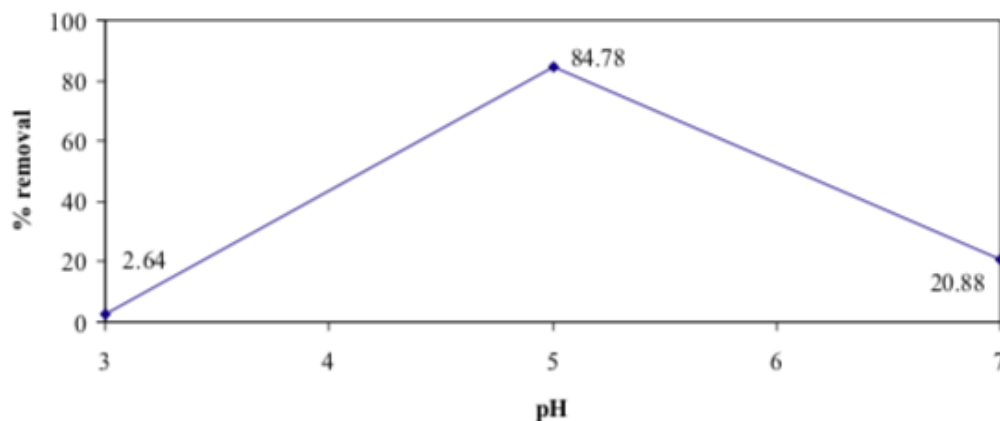
Αρκετές έρευνες έχουν γίνει για τον προσδιορισμό της ικανότητας των CNTs να προσροφούν μέταλλα όπως το μόλυβδο Pb(II). Οι CNTs παρά το ότι είναι ένα νέο μέλος της οικογένειας του άνθρακα, παρουσιάζουν αυξημένη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση ανιοντικής και κατιοντικής μορφής ρύπων που παρουσιάζονται στα ρυπασμένα νερά και υγρά απόβλητα. Χάρη στην μεγάλη ειδική επιφάνεια που διαθέτουν καθώς και την αυξημένη κινητική που παρουσιάζουν, μπορούν να προσροφούν ρύπους με μεγάλη αποτελεσματικότητα (Kabbashi et al., 2008). Σε έρευνα που διεξήχθη από τους Kabbashi et al. (2008) μέσω πειραμάτων διαλείποντος έργου που πραγματοποιήθηκαν, διαπιστώθηκε ότι η μέθοδος της προσρόφησης Pb(II) στην επιφάνεια των CNTs ήταν πολύ αποτελεσματική κινώντας το ενδιαφέρον για μελλοντική έρευνα. Έπειτα όπως διατυπώθηκε από τους Li et al. (2002) οι CNTs αποτελούν ένα πολλά υποσχόμενο μέσο απομάκρυνσης Pb(II) από ρυπασμένα νερά και υγρά απόβλητα. Αυτό αποδόθηκε στις μοναδικές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες αλλά και στην μεγάλη ειδική επιφάνεια που διαθέτουν οι CNTs. Η εκάστοτε τιμή του pH καθώς και η κατάσταση της επιφάνειας των CNTs είναι παράμετροι που επηρεάζουν το βαθμό αποτελεσματικότητας της προσρόφησης του ρύπου (Li et al., 2002).

##### 2.4.5.1 Επίδραση pH

Το pH ενός υδατινού διαλύματος έχει πολύ σημαντικό ρόλο ως προς την ικανότητα προσρόφησης των ιόντων Pb από τους CNTs. Σύμφωνα με μετρήσεις που έγιναν διαπιστώθηκε ότι με την αύξηση της τιμής της εξεταζόμενης παραμέτρου, η ποσότητα της προσρόφησης αυξήθηκε σημαντικά, το οποίο αποδίδεται στην ολοένα και περισσότερο αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των CNTs όσο αυξάνεται το pH. Η επιφάνεια των CNTs με την αύξηση του pH απελευθερώνει μόρια H<sup>+</sup> αντικαθιστώντας τα με ανιόντα OH<sup>-</sup>, ώστε η επιφάνεια τους φορτίζεται αρνητικά. Συνεπώς τα θετικά φορτισμένα ιόντα Pb έλκονται από την αρνητικά φορτισμένη προσροφητική επιφάνεια σε υψηλές τιμές pH.

Σύμφωνα με έρευνες που έχουν γίνει σε εύρος τιμών pH 3-7, έχει διαπιστωθεί ότι το ποσοστό προσρόφησης του μετάλλου από τους CNTs αυξάνεται όσο μεγαλώνει το pH. Το μέγιστο ποσοστό προσρόφησης του μετάλλου επιτεύχθηκε σε pH 5, ενώ μετά από αυτή την τιμή του pH παρατηρήθηκε πτωτική τάση στην προσρόφηση ιόντων Pb (Muataz et al., 2009 ; Kabbashi

et al., 2009). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην μείωση του ποσοστού αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας των CNTs από το pH 5 και έπειτα, καθώς μετά την επίτευξη ισορροπίας του μετάλλου μεταξύ στερεής και υδατικής φάσης, η επιφάνεια του προσροφητή φορτίζεται θετικά και αναπτύσσονται απωστικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων Pb και της επιφάνειας του.



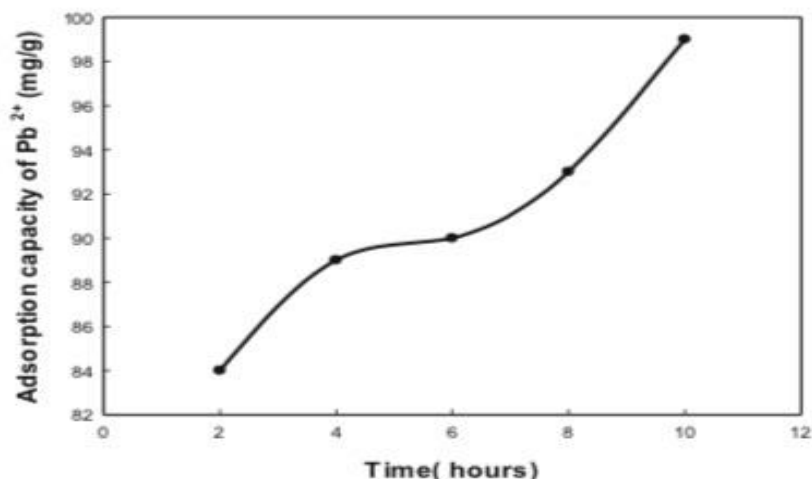
Note: Conditions: contact time (20 min), adsorbent (20 mg/L), pH (3, 5 and 7)

**Εικόνα 2.14:** Επίδραση pH στην προσρόφηση Pb(II) (Χρόνος επαφής=20 min,  $C_{cnts}$ =20 mg/L, pH=3,5,7) (Muataz et al., 2009; Kabbashi et al., 2009)

Σε συνθήκες αρχικής συγκέντρωσης CNTs 20 mg/L, χρόνο επαφής προσροφητή και προσροφούμενης ουσίας 20 min και εύρος τιμών pH 3-7, παρατηρήθηκε αυξητική τάση του ποσοστού προσρόφησης μέχρι την τιμή 5 του pH, ενώ έπειτα η τάση είναι πτωτική (Muataz et al., 2009 ; Kabbashi et al., 2009).

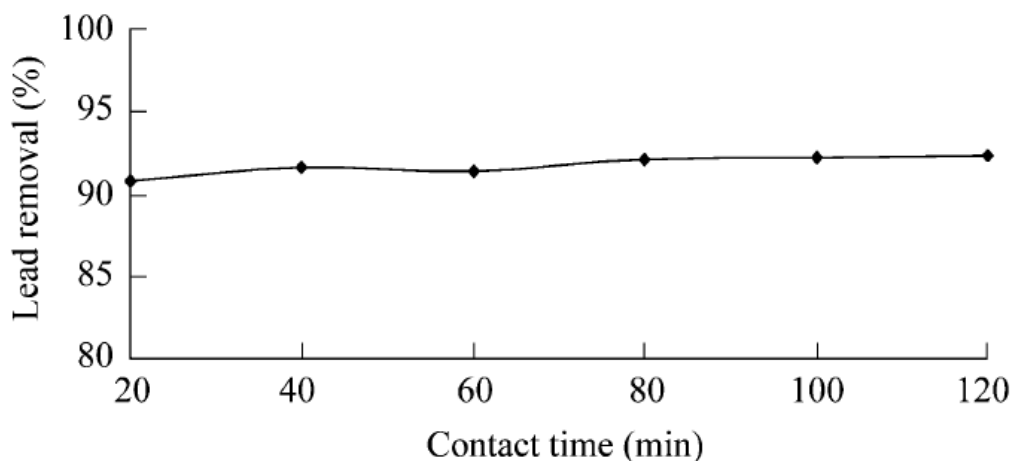
#### 2.4.5.2 Επίδραση χρόνου επαφής

Οι Li et al. (2003) μέσα από τα πειράματά τους, οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι η ικανότητα προσρόφησης του Pb από τους CNTs, αυξήθηκε με γρήγορους ρυθμούς αυξάνοντας το χρόνο επαφής. Η ισορροπία μεταξύ υδατινής και στερεής φάσης του διαλύματος προσδιορίστηκε μόλις στα 20, 50 κι 60 min με αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα 10, 20 και 30 mg/L αντίστοιχα. Στο παρακάτω διάγραμμα γίνεται αντιληπτή η σχέση που έχει η ποσότητα Pb που προσροφάται από του CNTs σε σχέση με το χρόνο επαφής.



**Εικόνα 2.15:** Ποσότητα μολύβδου που προσροφάται από τους CNTs σε σχέση με το χρόνο επαφής (Farghali et al., 2017)

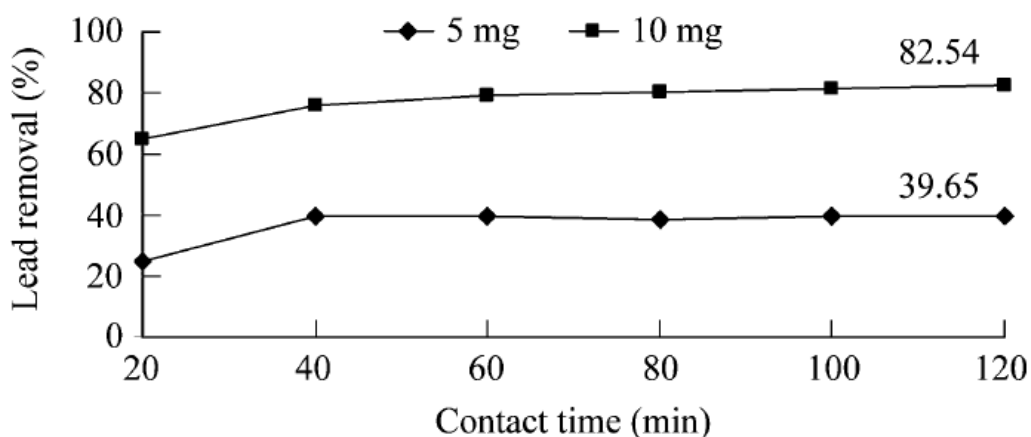
Σύμφωνα με έρευνα των Li et al. (2005) διαπιστώθηκε ότι η ικανότητα προσρόφησης των CNTs αυξήθηκε με την αύξηση του χρόνου επαφής και έφτασαν στο σημείο ισορροπίας στα 20, 50 και 60 min με αρχική συγκέντρωση του μετάλλου ίση με 10, 20 και 30 mg/L αντίστοιχα. Είναι προφανές ότι η ισορροπία μεταξύ υδατικής και στερεής φάσης μπορεί να επιτευχθεί γρηγορότερα σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις επειδή τα ιόντα του μετάλλου προσροφούνταν γρηγορότερα στις ενεργές θέσεις προσρόφησης, όταν η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου ήταν μικρότερη (Ho et al., 1998). Στο επόμενο διάγραμμα (εικόνα 2.16) απεικονίζεται η επί τοις εκατό προσροφούμενη ποσότητα σε σχέση με το χρόνο επαφής.



**Εικόνα 2.16:** Επίδραση του χρόνου επαφής (Co=40 mg/L, χρόνος επαφής= 20-120 min, pH=5) (Kabbashi et al., 2009)

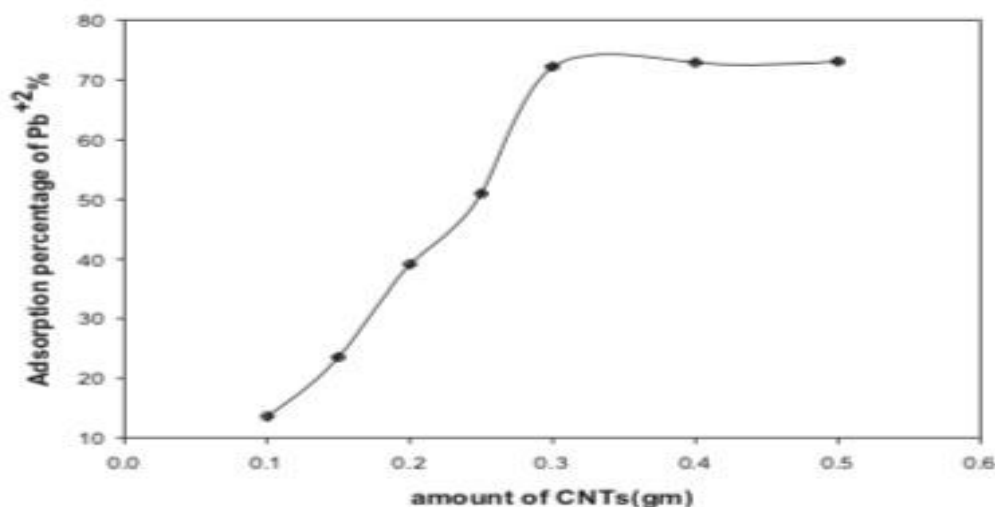
#### 2.4.5.3 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης CNTs

Σύμφωνα με την έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Kabbashi et al. (2009) το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης Pb από τους CNTs (82.54%) παρατηρήθηκε σε μεγάλες δόσεις του προσροφητή (10 mg) (Εικόνα 2.17). Η αύξηση της δόσης του προσροφητή δημιουργεί μεγαλύτερο αριθμό ενεργών θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του, επιτυγχάνοντας μεγαλύτερη απομάκρυνση του μετάλλου (Kabbashi et al., 2009).



**Εικόνα 2.17:** Επίδραση της δόσης των CNTs ( $C_0=20$  και  $C_0=40$  mg/L, χρόνος επαφής= 20-120 min) (Kabbashi et al., 2009)

Άλλη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε από τους Farghali et al. (2017) σχετικά με την σημασία που έχει η δόση του προσροφητή στην ποσότητα Pb που μπορεί να προσροφηθεί. Διαπιστώθηκε ότι με την αύξηση της δόσης των CNTs αυξήθηκε η προσροφούμενη ποσότητα μέχρι μία τιμή της μάζας του προσροφητή ενώ στη συνέχεια η ποσότητα που προσροφούνταν ήταν σταθερή (Farghali et al., 2017).



**Εικόνα 2.18:** Ποσότητα Pb που προσροφάται σε σχέση με τη δόση των CNTs (Farghali et al., 2017)

#### 2.4.5.4 Επίδραση ιοντικής ισχύος

Η ιοντική ισχύς επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης των ιόντων Pb από τους τροποποιημένους CNTs. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι MWCNTs/PAAM (polyacrylamide) που αποτελούν ένα είδος τροποποιημένων CNTs παρουσιάζουν μείωση στην προσροφητική τους ικανότητα όταν αυξάνεται η ιοντική ισχύς, γεγονός το οποίο μπορεί να τεκμηριωθεί με τρεις διαφορετικές ερμηνείες. Κατά την πρώτη ερμηνεία υποστηρίζεται ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ των λειτουργικών ομάδων των ιόντων μολύβδου Pb(II) και οι MWCNTs/PAAM είναι κατά κύριο λόγο ιοντική, ευνοώντας κατά τον τρόπο αυτό την διαδικασία της ιοντανταλλαγής. Η δεύτερη ερμηνεία βασίζεται στην άποψη ότι η ιοντική ισχύς περιορίζει τη δυνατότητα των

Pb(II) να προσκολληθούν στην επιφάνεια των MWCNTs/PAAM, μειώνοντας σημαντικά το ποσοστό των ιόντων μετάλλου που προσροφάται στην επιφάνεια του προσροφητή (Reddad et al., 2002). Μία άλλη ερμηνεία υποστηρίζει ότι η αύξηση της ιοντικής ισχύος, έχει αρνητική επίδραση στις ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ του προσροφητή και της προσροφημένης ουσίας, οδηγώντας στην ελάττωση της προσροφητικής ικανότητας του (Yang et al., 2011). Γενικότερα όπως έχει διαπιστωθεί, το εξωτερικό επιφανειακό στρώμα των MWCNTs είναι αυτό το οποίο δέχεται τη μεγαλύτερη επιρροή, ούτως ώστε να αποτελέσει ανασταλτικό παράγοντα για την ποσότητα της ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί σε αυτό (Yang et al., 2011).

Αντίθετα με την προηγούμενη άποψη για άλλο είδος τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα (oxidized- MWCNTs), έχει υποστηριχθεί ότι η εσωτερική διεπιφάνεια είναι αυτή η οποία παίζει καταλυτικό ρόλο στην ικανότητα του προσροφητή να απομακρύνει Pb(II). Πιο συγκεκριμένα υποστηρίζεται ότι η ιοντική ισχύς είναι ανεξάρτητη της προσροφητικής ικανότητας των oxidized-MWCNTs, ούτως ώστε δεν επηρεάζεται η προσροφητική ικανότητα του προσροφητή λόγω της προσθήκης διαλύματος NaClO<sub>4</sub> (Xu et al., 2008).

Σύμφωνα με τον Li, η αύξηση της ιοντικής ισχύος είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του ποσοστού Pb(II), που προσροφήθηκε από τους CNTs, επισημαίνοντας ότι κατά τον τρόπο αυτό περιορίζεται η δυνατότητα μεταφοράς των Pb(II) στην επιφάνεια του προσροφητή (Li et al., 2003 ; Rao et al., 2007).

#### **2.4.5.5 Επίδραση ανταγωνιστικής προσρόφησης**

Η ανταγωνιστική προσρόφηση αποκτά ιδιαίτερη σημασία στην εφαρμογή των CNTs στο νερό και στα απόβλητα λόγω της συνύπαρξης ιόντων διαφορετικών μετάλλων. Οι Li et al. (2003) μελέτησαν την ικανότητα της προσρόφησης των ιόντων Pb στην επιφάνεια των CNTs δρώντας ανταγωνιστικά με ιόντα μετάλλων Cu και Cd που υπήρχαν μέσα στα υπό εξέταση διαλύματα. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα η προσροφητική ικανότητα του Pb ήταν μεγαλύτερη. Παρόλα αυτά διαπιστώθηκε ότι όταν η προσρόφηση δεν ήταν ανταγωνιστική το ποσοστό Pb που προσροφήθηκε ήταν αρκετά μεγαλύτερο σε σχέση με την ποσότητα που προσροφήθηκε σε ανταγωνιστικό με άλλα μέταλλα περιβάλλον (Rao et al., 2007).

### **2.5 Κάδμιο (Cd)**

#### **2.5.1 Γενικά**

Το Cd έχει ατομικό αριθμό 48 και ατομικό βάρος 112.40. Ανήκει στην 5<sup>η</sup> Περίοδο και βρίσκεται στην Ομάδα 12 του Περιοδικού Πίνακα μαζί με τον ψευδάργυρο (Zn) και τον υδράργυρο (Hg). Το Cd έχει εξωτερική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> ενώ η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση είναι η +2. Το Cd είναι μαλακό, ελατό, όλκιμο, μπλε-λευκό δισθενές μέταλλο και σχηματίζει σύμπλοκες ενώσεις. Το Cd χρησιμοποιείται κυρίως σε μία διαδικασία που έχει στόχο την προστασία των μετάλλων από τη διάβρωση (αλκαλική,

θαλασσινού νερού), γνωστή και ως επιμετάλλωση. Η επιμετάλλωση είναι η επίστρωση της επιφάνειας των μετάλλων με ένα λεπτό στρώμα Cd. Η επίστρωση των μετάλλων με Cd (επικαδμίωση) είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην αναστολή της διάβρωσης των μετάλλων, ακόμη και σε υγρό περιβάλλον. Εκτός από αυτή τη χρήση του, το Cd χρησιμοποιείται και για την παραγωγή μερικών ορυκτών με συγκεκριμένες ιδιότητες, όπως το ορυκτό wood, το οποίο τήκεται στους 70° C και χρησιμοποιείται σε ασφάλειες και τηλεφωνικές εγκαταστάσεις, συστήματα αντιπυρικής προστασίας, ασφάλειες και μπαταρίες (Ni-Cd) που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικά οχήματα.

### 2.5.2 Πηγές Cd στο περιβάλλον

Το Cd στη φύση δεν εμφανίζεται σε μεγάλες ποσότητες, καθώς έχει μέση συγκέντρωση στο φλοιό της γης 0.1 - 0.5 ppm. Αν και το Cd εμπεριέχεται σε λίγα ορυκτά όπως το σουλφίδιο CdS (greenockite), είναι διαδεδομένο σε μεταλλεύματα Zn σε χαμηλές συγκεντρώσεις (0.2-0.4%) και μπορεί να απομακρυνθεί από αυτά κατά την επεξεργασία αυτών των μεταλλευμάτων, κατά τη διάρκεια της παραγωγής Zn.

Σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις βρίσκεται το Cd σε νερά ωκεανών, κατά μέσο όρο 40 ng/L σε μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα. Παρομοίως σύμφωνα με μελέτη που εκπονήθηκε από τους Ray et al. (1984), η τιμή της συγκέντρωσης του Cd στα επιφανειακά νερά του Βόρειου Ατλαντικού προσδιορίστηκε μεταξύ 40-60 ng/L. Το νερό στον Ειρηνικό Ωκεανό περιέχει περίπου 36 ng/L. Αυξημένες συγκεντρώσεις έχουν παρατηρηθεί στη Μεσόγειο, τη Βαλτική και την Βόρεια Θάλασσα όπου η ανανέωση του νερού είναι περιορισμένη. Τα επίπεδα Cd σε παράκτιες και περιοχές καθώς και κοντά σε εκβολές είναι υψηλότερα, λόγω του ανθρωπογενούς παράγοντα (Ray, 1984).

Οι συγκεντρώσεις του μετάλλου σε μη ρυπασμένα νερά συνήθως είναι χαμηλότερες από 1 µg/L (Nordberg, 2014). Απροσδόκητα, αύξηση της συγκέντρωσης του Cd σε πόσιμο νερό μπορεί να συμβεί λόγω των ρυπασμένων ενίοτε γαλβανισμένων σωλήνων με τις οποίες μεταφέρεται (Fulkerson et al., 1973; Ruhling et al., 1973).

Στο θαλασσινό νερό οι συγκεντρώσεις είναι σχετικά χαμηλές για παράδειγμα έχει διατυπωθεί ότι οι τιμές που μετρώνται συνήθως είναι 0,11 ppb (North et al., 1970), 0,02 ppb (Brooks et al., 1967), 0,1 ppb (Taylor et al., 1982). Η συγκέντρωση Cd στο «γλυκό νερό» παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις, όμως οι υψηλότερες τιμές αφορούν σε περιοχές με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα.

### 2.5.3 Cd και ανθρώπινη υγεία

Το Cd το οποίο συναντάται σε αρκετά μεγάλες ποσότητες στη βιομηχανία και στα απόβλητα ορυχείων λόγω των εξορύξεων και άλλων βιομηχανικών δραστηριοτήτων θέτουν σε υψηλό κίνδυνο το εργατικό δυναμικό. Εργαζόμενοι σε μονάδες επεξεργασίας Cd μπορεί να εκτίθενται σε άμεση δηλητηρίαση, αν και το μεγαλύτερο μέρος του πληθυσμού κινδυνεύει από τροφική δηλητηρίαση.



Σε σχέση με τον Pb, το Cd είναι πολύ περισσότερο τοξικό, καθώς κατάποση ποσότητας του μετάλλου από τροφές μολυσμένες με αυτό, μπορεί να προκαλέσει πολλές ασθένειες. Η χρόνια απορρόφηση Cd μπορεί να θεωρηθεί υπεύθυνη για ευθραυστότητα των οστών και μυοσκελετική παραμόρφωση. Για άγνωστους μέχρι στιγμής λόγους η απορρόφηση του Cd μέσω του αναπνευστικού συστήματος είναι πολύ αποτελεσματική μέσω του καπνού και για το λόγο αυτό η περιεκτικότητα στο αίμα των μη καπνιστών είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση με τα άτομα που είναι χρόνια καπνιστές. Η ποσότητα του Cd που απορροφάται από το γαστρεντερικό σύστημα είναι σχετικά μικρή ενώ όσον αφορά στα ανθρώπινα όργανα το Cd, τείνει να συσσωρεύεται στο συκώτι και τα νεφρά.

Το Cd και οποιαδήποτε ένωση προέρχεται από αυτό, παρουσιάζουν μεγάλη τοξικότητα όταν απορροφώνται από τη στοματική κοιλότητα. Τα συμπτώματα τα οποία προκαλεί στον ανθρώπινο οργανισμό είναι έντονη τάση προς εμετό και τόσο βίαιη ερεθιστική δράση που μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό μπορεί να απορροφηθεί, ενώ η θανατηφόρος δηλητηρίαση είναι σχεδόν ασυνήθιστη. Σε υψηλές συγκεντρώσεις οι ενώσεις του Cd μπορεί να αποβούν καρκινογόνες, όπως έχει αποδειχθεί από πειραματόζωα, ενώ δεν είναι λίγες οι ενώσεις καδμίου που ενδέχεται να προκαλέσουν καρκινογένεση ή ακόμα και τερατογένεση, σε συνδυαστικούς ιστούς όπως, το συκώτι και οι πνεύμονες.

#### 2.5.4 Νομοθετικό πλαίσιο

Οι μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις Cd στο φρέσκο νερό είναι σχετικά χαμηλές. Σύμφωνα με το US Department of Health Education καθιερώθηκε ότι η ποσότητα Cd στο πόσιμο νερό δεν πρέπει να ξεπερνά την τιμή των 10 ppb (Klass et al., 1974). Το 1973 προτάθηκε η συγκέντρωση του καδμίου που περιέχεται στα απόβλητα που απορρίπτονται στα επιφανειακά νερά δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 0,1 mg Cd/L (Gatta et al., 1977).

Στο πόσιμο νερό έχει προταθεί από (FAO/WHO) ότι οι συγκεντρώσεις Cd δεν πρέπει να ξεπερνούν την τιμή των 5 µg/kg. Η τιμή αυτή έχει εφαρμοστεί τόσο στην Αμερική όσο και στη Σουηδία, με εξαίρεση την τιμή των 16 µg/kg που μετρήθηκε στη Σουηδία σε νερό που διανέμονταν σε αυτόματους πωλητές. Όσον αφορά στο θαλασσινό νερό η τιμή της συγκέντρωσης κυμαίνεται μεταξύ 0,04-0,3 µg/kg (Ruhling et al., 1972).

<i>EU Directive or National [Ministerial] Regulations</i>		<i>Units of Analysis</i>	<i>G Value</i>	<i>I/PV Value</i>	<i>Note(s)</i>
Surface Water Regulations [1989]	A1 waters	mg/l Cd	n/a	0.005	
	A2 waters	mg/l Cd	n/a	0.005	
	A3 waters	mg/l Cd	n/a	0.005	
Bathing Water Regulations [1989-1998]		mg/l Cd	-	-	[1]
Dangerous Substances Directive [76/464/EEC]			List I substance		[2]
Shellfish Directive [79/923/EEC]		mg/l Cd	[3]	[4]	
Ground Water Directive [80/68/EEC]			List I substance		
Drinking Water Directive [98/83/EC]		µg/l Cd	n/a	5.0	[2]

**Εικόνα 2.19:** Νομοθετικά όρια της συγκέντρωσης του Cd στο νερό (EPA, 2001)

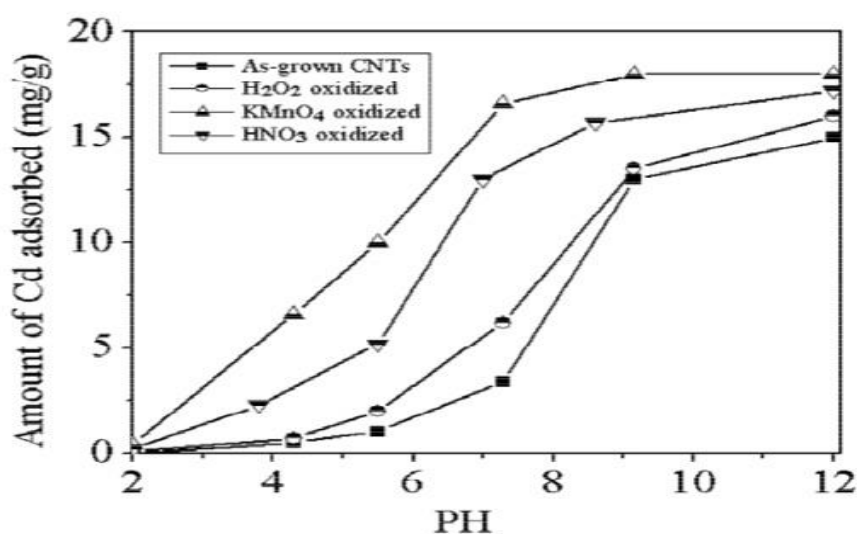
## 2.5.5 Απομάκρυνση Cd με τη χρήση CNTs

Οι CNTs έχουν κινήσει το ενδιαφέρον για την απομάκρυνση Cd από τα νερά, ώστε αρκετές πρόσφατες μελέτες έχουν γίνει προσδιορίζοντας την αποτελεσματικότητα τους καθώς και παράγοντες τους οποίους επηρεάζουν. Η ικανότητα προσρόφησης Cd με τη χρήση μη τροποποιημένων CNTs είναι πολύ χαμηλή σε σχέση με την αυξημένη προσροφητική ικανότητα που παρουσιάζουν μετά την οξείδωσή τους με τη χρήση  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{KMnO}_4$ . Τροποποιημένοι CNTs χρησιμοποιήθηκαν για την απομάκρυνση Cd με τη χρήση  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  διαπιστώνοντας ότι οι τροποποιημένοι νανοσωλήνες CNTs ( $\text{KMnO}_4$ ) είναι περισσότερο αποτελεσματικοί όσον αφορά στην προσροφητική ικανότητα τους, ενώ ακολουθούν τροποποιημένοι CNTs με νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ) και υπεροξείδιο ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (Li et al., 2003).

### 2.5.5.1 Επίδραση του pH

Σύμφωνα με πειράματα που έγιναν από τους Kuo et al. (2009) η ικανότητα προσρόφησης Cd στην επιφάνεια των CNTs αυξήθηκε με την αύξηση της τιμής του pH. Η παράμετρος του pH είναι ιδιαίτερα καθοριστική για την ικανότητα της προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια των CNTs. Σε όξινες συνθήκες η επιφάνεια των CNTs είναι θετικά φορτισμένη, προσροφώντας μικρές ποσότητες των ιόντων του μετάλλου. Σε τιμές πάνω από το σημείο μηδενικής φόρτισης, με τιμές του pH αρκετά υψηλότερες, όπου το περιβάλλον ήταν αρνητικής φόρτισης, διαπιστώθηκε μεγαλύτερη ικανότητα των CNTs να προσροφούν το ρύπο. Αυτό συνέβη λόγω των ηλεκτροστατικών ελκτικών δυνάμεων που αναπτύχθηκαν με τα ιόντα του μετάλλου του Cd (Kuo et al., 2009).

Σύμφωνα με την έρευνα των Li et al. (2003) διαπιστώθηκε ότι σε τροποποιημένους και μη-τροποποιημένους CNTs, η αύξηση της αλκαλικότητας είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας Cd(II) που προσροφήθηκε. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσροφούμενης ποσότητας Cd(II) στην επιφάνεια των CNTs.

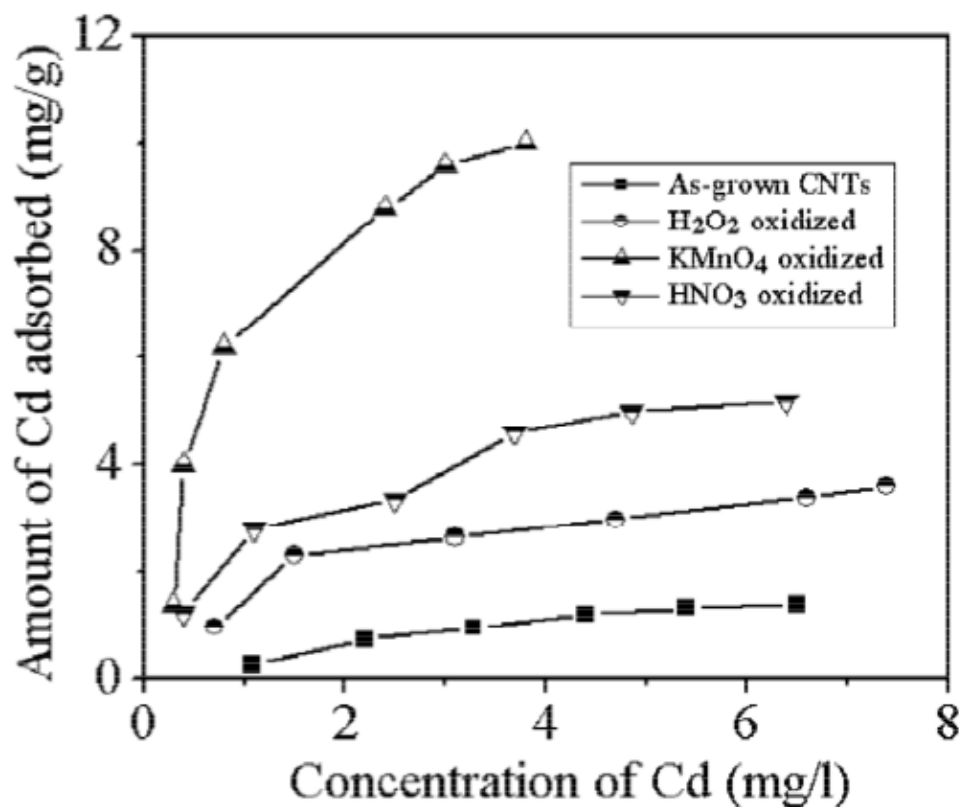


**Εικόνα 2.20:** Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Cd(II) από CNTs ( $C_{\text{CNTs}}=0,05\text{g}/100\text{mL}$ ) (Li et al., 2003)

Παρόλα αυτά, οι Kabbashi et al. (2011) διαπίστωσαν ότι το Cd παρουσιάζει μεγαλύτερα ποσοστά προσρόφησης στην επιφάνεια των CNTs όταν το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται είναι πιο όξινο. Μέσω της έρευνας που έγινε σε περιβάλλον με pH εύρους 7-9, τα ποσοστά προσρόφησης αποδείχθηκαν μεγαλύτερα στην τιμή του pH κοντά στο 7, σε σχέση με μεγαλύτερες από αυτό τιμές.

### 2.5.5.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Cd

Έχει αποδειχτεί ότι η ολοένα αυξανόμενη αρχική συγκέντρωση του Cd έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας που προσροφάται στην επιφάνεια των CNTs. Οι Li et al. (2003) μελέτησαν την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου διαπιστώνοντας ότι σε εύρος τιμών 1-6 mg/L, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι σε οποιοδήποτε είδος CNTs τροποποιημένων και μη, η προσροφημένη του μετάλλου ποσότητα στην επιφάνεια των CNTs, αυξήθηκε. Στο επόμενο διάγραμμα που παρατίθεται, γίνεται αντιληπτή η θετική επίδραση στην προσροφούμενη από τους CNTs ποσότητα του Cd.



Εικόνα 2.21: Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Cd(II) στην ποσότητα προσρόφησης από τους CNTs (CNT<sub>50</sub>=0,05/100 mL, pH=5,5) (Li et al., 2003)

### 2.5.5.3 Επίδραση χρόνου επαφής

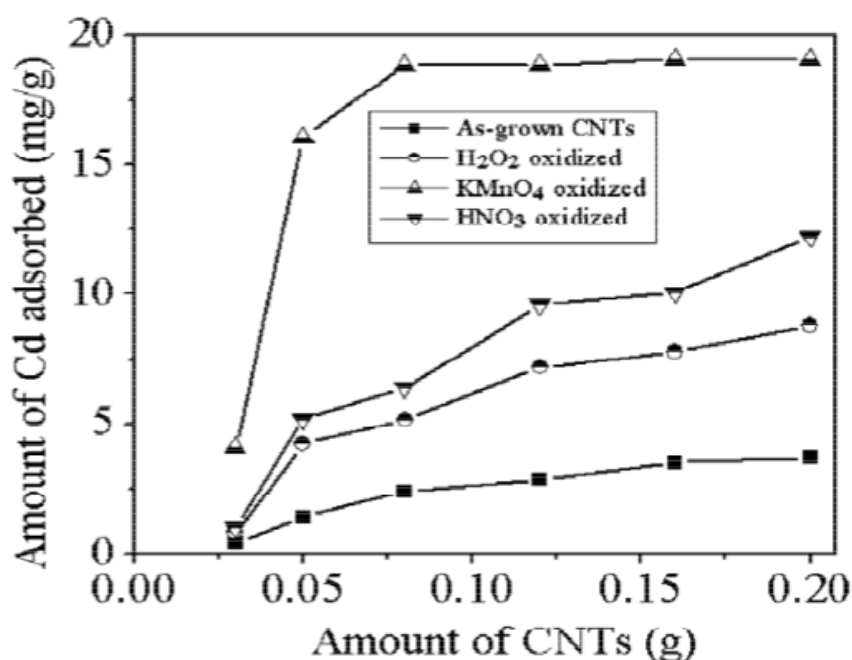
Η προσρόφηση του Cd τόσο από μη τροποποιημένους CNTs όσο και από τα άλλα είδη e-MWCNTs (entylenediamine)-functionalized MWCNTs), o-MWCNTs (oxidized MWCNTs) συνέβη άμεσα και χρειάστηκαν μόλις 30 λεπτά για την επίτευξη ισορροπίας μεταξύ στερεάς και υγρής

φάσης. Στους μη τροποποιημένους σωλήνες η ισορροπία επετεύχθη σε μικρότερο χρονικό διάστημα από e-MWCNTs, o-MWCNTs, όπου σημαίνει ότι διαδικασίες με μεγαλύτερο ενεργειακό φορτίο (χημική προσρόφηση κ.α) είναι καταλληλότερες για τέτοιου είδους νανοσωλήνες (Xu et al., 2006).

#### 2.5.5.4 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης CNTs

Η ποσότητα των CNTs που χρησιμοποιούνται αποτελεί μία ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο σχετικά με την ποσότητα του Cd που προσροφάται στην επιφάνεια των CNTs. Οι Li et al. (2003) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η προσροφητική ικανότητα του μετάλλου στην επιφάνεια του προσροφητή, αυξάνεται με την αύξηση της δόσης των CNTs. Ερευνώντας διαφορετικές δόσεις CNTs σε εύρος 0,02-0,2 g/100 ml τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν αυξητική τάση της προσροφημένης ποσότητας του μετάλλου στην επιφάνεια των CNTs.

Η επίδραση της μάζας των CNTs στην ικανότητα τους να προσροφούν Cd μελετήθηκε και από Rao et al. (2007), των οποίων το συμπέρασμα ήταν ότι η ποσότητα προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια των CNTs, αυξήθηκε με την αύξηση της μάζας του προσροφητή. Το αποτέλεσμα των πειραμάτων, αποδόθηκε στην αύξηση των ενεργών θέσεων προσρόφησης με την αύξηση της μάζας του προσροφητή. Η αύξηση στην οποία αναφέρθηκαν σημειώθηκε μέχρι μία τιμή της ποσότητας του προσροφητή στο διάλυμα, καθώς από εκεί και έπειτα το ποσοστό προσροφημένης ποσότητας εμφάνισε πτωτική τάση (Lu et al., 2006; Li et al., 2003). Στο παρακάτω διάγραμμα αναπαρίσταται η ποσότητα Cd που προσροφάται στην επιφάνεια των CNTs σε σχέση με την δόση CNTs που χρησιμοποιείται κάθε φορά.



Εικόνα 2.22: Επίδραση της δόσης CNTs στην προσρόφηση Cd(II) ( $Cd(II)_0=9,5$  mg/L, pH=5,5) (Li et al., 2003)

### 2.5.5.5 Επίδραση ιοντικής ισχύος

Η ιοντική ισχύς η οποία αποτελεί μία παράμετρο που έχει σημαντική επίδραση στην σχέση που αναπτύσσεται μεταξύ της στερεής και υγρής φάσης, έχει αρνητική επίπτωση στην ικανότητα προσρόφησης των ιόντων Cd στην επιφάνεια των CNTs (Rao et al., 2007). Οι Li et al. (2003) οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι η ικανότητα προσρόφησης των ιόντων Cd μειώθηκε κατά την αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος. Η μείωση αυτή αποδόθηκε στην αύξηση της κινητικότητας των ιόντων Cd, επιβραδύνοντας την μεταφορά τους στην επιφάνεια των CNTs.

### 2.5.5.6 Επίδραση ανταγωνιστικής προσρόφησης

Η ανταγωνιστική προσρόφηση έχει ιδιαίτερη σημασία κυρίως όσον αφορά στην απομάκρυνση Cd από νερά και απόβλητα, καθώς τα περισσότερα ιόντα μετάλλου, που πρόκειται να προσροφηθούν, συνυπάρχουν με άλλα ιόντα που τείνουν να προσροφηθούν. Μέσω μελέτης που εκπονήθηκε για την ατομική και ανταγωνιστική προσρόφηση Pb(II) Cu(II) Cd(II), με τη χρήση CNTs (HNO<sub>3</sub>), συμπεράστηκε ότι η ικανότητα προσρόφησης των μετάλλων έχει την ακόλουθη σειρά Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) (Li et al., 2003). Γενικότερα η μη ανταγωνιστική προσρόφηση είναι περισσότερο αποτελεσματική από την ανταγωνιστική στην οποία η επιφάνεια των νανοσωλήνων απαρτίζεται από ανταγωνιστικά ιόντα (Li et al., 2003).

## 2.6 Μαγγάνιο (Mn)

### 2.6.1 Γενικά

Είναι ένα σκληρό και εύθραυστο μέταλλο, αργυρού χρώματος. Η θέση του στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων βρίσκεται στην 4<sup>η</sup> περίοδο και στην 7<sup>η</sup> δευτερεύουσα ομάδα. Ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης και έχει ατομικό αριθμό 25. Το Mn είναι ένα μέταλλο το οποίο βρίσκεται σε αφθονία στο στερεό φλοιό της γης. Η συμμετοχή του σε πολλούς τομείς, ο σημαντικός βιολογικός του ρόλος καθώς και η συμμετοχή του σε τομείς της βιομηχανίας, το καθιστούν ως ένα από τα πιο σημαντικά μέταλλα και άξια διερεύνησης. Λόγω της ολοένα αυξανόμενης παραγωγής χάλυβα, το Mn πλέον έχει μεγάλη ζήτηση σε παγκόσμιο επίπεδο. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του μετάλλου παραπέμπουν συχνά σε αυτές του Fe, ενώ στη μορφή Mn(VII) έχει όμοια συμπεριφορά με το υπερχλωρικό ιόν. Σε φυσιολογικές θερμοκρασίες παρουσιάζει χαμηλή κινητική αντίδραση με το νερό, ενώ παρουσιάζεται αύξηση της κινητικότητας του, με την αύξηση της θερμοκρασίας (Yadav et al., 2017).

Οι οξειδωτικές βαθμίδες τις οποίες παρουσιάζει το μαγγάνιο κυμαίνονται από -3 έως +7 ενώ από αυτές σημαντικότερες είναι οι βαθμίδες +2, +4, +7 (USEPA, 1994). Το Mn έχει αρνητικό αριθμό οξείδωσης όταν συμμετέχει σε πολυατομικά ιόντα. Λόγω του μεγάλου εύρους οξειδωτικών βαθμίδων που παρουσιάζει, αποκτούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στις οποίες συμμετέχει (Pauling et al., 1976). Το Mn εμφανίζεται κατά κύριο λόγο στη δισθενή μορφή του, η οποία σε υδατικό περιβάλλον είναι η πλέον σταθερή.

Το Mn αποτελεί ένα από τα πολυτιμότερα ιχνοστοιχεία που συμβάλλουν σε όλες τις μορφές ζωής. Εκτός από τη σημασία του για την εύρυθμη λειτουργία του ανθρώπινου οργανισμού έχει αποδειχτεί ότι παίζει καταλυτικό ρόλο και στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης (Weiss et al., 1978; Crossgrove et al., 2004). Το Mn συμμετέχει ως κύριο συστατικό στην παραγωγή συσκευασιών τροφίμων και αναψυκτικών. Χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στο χάλυβα για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του και την ενίσχυση της αντοχής το, εξασφαλίζοντας κατά τον τρόπο αυτό την καλύτερη κατεργασία του. Στον τομέα της βιομηχανίας χρησιμοποιείται για την παραγωγή και επεξεργασία μπαταριών.

## 2.6.2 Πηγές Mn στο περιβάλλον

Στα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα ακόμα και σε εδάφη που διεισδύουν μέσα σε υδάτινους αποδέκτες, έχει καταγραφεί πολλές φορές η εμφάνιση ιόντων Mn λόγω φυσικής προέλευσης. Παρόλα αυτά, ο ανθρώπινος παράγοντας έχει επηρεάσει με τις εκάστοτε δραστηριότητες σε σημαντικό βαθμό στην εμφάνιση του μετάλλου στο νερό.

Η ποσότητα του Mn που βρίσκεται στο περιβάλλον, συναντάται σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0,4-10 μg/L (ATDSR, 2000), και με μέση τιμή περίπου 2 μg/L (Barceloux, 1999). Τα επίπεδα του μετάλλου του Mn στο γλυκό νερό είναι μεταξύ 1 και 200 μg/L (Barceloux, 1999). Η ATDSR, δημοσίευσε ότι σε μία έρευνα των Ηνωμένων Πολιτειών για τα νερά των ποταμών, διαπιστώθηκε ότι διαλυτά στοιχεία Mn βρέθηκαν σε αυτά σε συγκεντρώσεις από 11-51 μg/L (ATDSR, 2000). Σε μία έρευνα που έγινε από την NAWQA (United States Geological Survey's National Ambient Water Quality Assessment) έχουν συλλεχθεί στοιχεία για λεκάνες απορροής γύρω από την περιοχή των Ηνωμένων Πολιτειών το 1991, με την έρευνα αυτή να δείχνει ότι η τιμή της συγκέντρωσης Mn των 16 μg/L είναι αντιπροσωπευτική για τα επιφανειακά νερά εκ των οποίων το 99% των δειγμάτων αφορούσε σε συγκεντρώσεις 400-800 μg/L (Leahy and Thompson, 1994; USGS, 2001). Οι υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης Mn σε νερά πολλές φορές σχετίζονται με τη βιομηχανική δραστηριότητα που μπορεί να υφίσταται στις εκάστοτε περιοχές.

Η συχνότητα εμφάνισης του συγκεκριμένου μετάλλου στα υπόγεια νερά των Ηνωμένων Πολιτειών είναι αρκετά υψηλή (περίπου 70% των περιοχών που έχουν μελετηθεί διαθέτουν υψηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου) λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των πετρωμάτων και του εδάφους σε Mn, όμως τα επίπεδα συγκέντρωσης του μετάλλου που βρέθηκαν στο υπόγειο νερό είναι σχετικά χαμηλότερα από τα όρια που έχουν θεσπιστεί για την παγκόσμια υγεία (U.S. EPA 2003a). Παρομοίως, στο 97% των επιφανειακών νερών έχει διαπιστωθεί ότι βρίσκονται σε επίπεδα χαμηλότερα από αυτά που αναμένονται να προκαλέσουν παγκόσμια ανησυχία όσον αφορά στην ανθρώπινη υγεία (U.S. EPA 2003a).

Την περίοδο μεταξύ 1984 και 1986 η NIRS (National Inorganic and Radionuclide Survey) συλλέγοντας δεδομένα από το δημόσιο δίκτυο νερού (PWSs) το οποίο διανέμεται από τα υπόγεια νερά σε 49 διαφορετικούς σταθμούς και διαπιστώθηκε ότι 68% των συστημάτων υπογείων νερών (PWSs) αναφερόντουσαν σε συγκεντρώσεις της τάξης 10 μg/L. Παρόμοια έρευνα που διεξήχθη στα επιφανειακά νερά έδειξε ότι η ίδια περίπου εικόνα παρουσιάζεται σε αυτά με αυτή των υπογείων υδάτων.

Μία άλλη έρευνα που έγινε στα νερά του Ειρηνικού Ωκεανού, έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις στις οποίες βρίσκεται το Mn, διαφέρουν από βάθος σε βάθος με ένα μοναδικό τρόπο. Υπάρχει συνήθως μια μέγιστη συγκέντρωση του μετάλλου στην επιφάνεια και μία ελάχιστη στην κορυφή του θερμικού στρώματος (το στρώμα στο οποίο η θερμοκρασία αλλάζει σε μεγαλύτερους ρυθμούς σε σχέση με το βάθος, αντίθετα με τα άλλα στρώματα όπου αυτό το φαινόμενο δεν συμβαίνει τόσο έντονα. Σε σημεία από τα οποία λήφθηκαν δείγματα με ελάχιστες συγκεντρώσεις O<sub>2</sub>, οι συγκεντρώσεις του μετάλλου του Mn που παρατηρήθηκαν ήταν οι μέγιστες. Πιο συγκεκριμένα σε περιοχές όπου η μέγιστη τιμή του O<sub>2</sub> ήταν κάτω από 100 μmol/kg, παρατηρούνταν μέγιστες συγκεντρώσεις του μετάλλου. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι σε περιοχές/δείγματα νερού όπου η ελάχιστη τιμή οξυγόνου είναι τόσο ευάλωτη όπου συνεπάγεται μείωση των νιτρικών, εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις Mn παρατηρούνται σε ζώνες με μειωμένη εμφάνιση νιτρικών.

Μία έρευνα η οποία διεξήχθη για τις συγκεντρώσεις του Mn σε αστικές περιοχές λαμβάνοντας υπόψη δείγματα νερού από 5 διαφορετικές πόλεις από καθεμία από τις περιοχές των Jinhui και την Chuzhou καθώς και 4 πόλεις από την περιοχή των Χυγι στην Κίνα, έγινε σύγκριση των συγκεντρώσεων του μετάλλου στο πόσιμο νερό και βρέθηκε ότι η ελάχιστη συγκέντρωση ήταν 0,02 μg/L, η μέγιστη ήταν 4364 μg/L και η μέση 452,32 μg/L. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η μέγιστη με την ελάχιστη συγκέντρωση διέφεραν σημαντικά από περίοδο μεγάλης ροής νερού σε περίοδο όπου η ροή του νερού ήταν μικρότερη, με εύρος συγκέντρωσης 265,47 μg/L ± 388,83 μg/L και 664 μg/L ± 544,82 μg/L αντίστοιχα. Ακόμα σημαντική ήταν η διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων Mn ανάμεσα στον βαθύ υδροφορέα, ελεύθερο(αβαθή) υδροφορέα και επιφανειακής απορροής με συγκεντρώσεις 287,83 μg/L ± 370,25 μg/L, 573,63 μg/L ± 672,47 μg/L, 506,33 μg/L ± 362,47 μg/L, αντίστοιχα με εντονότερες διαφορές μεταξύ των συγκεντρώσεων του ρηχού και βαθύ υδροφορέα (Zhang et al., 2014).

Οι συγκεντρώσεις του Mn στο γλυκό νερό ποικίλλουν από λιγότερο από 1000 μg/L έως και περισσότερες χιλιάδες, παρά το γεγονός ότι στο πόσιμο νερό βρίσκεται σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 100 μg/L (World Health Organization, 1996). Σε 100 από τις μεγαλύτερες πόλεις των Ηνωμένων Πολιτειών το 97% των πηγών νερού που τίθενται στους κατοίκους των εκάστοτε περιοχών είχε συγκεντρώσεις μικρότερες από 100 μg/L (Cincinnati, 1984). Σε νερά των χειμάρρων έχει παρατηρηθεί μέση συγκέντρωση Mn 15,9 μg/L. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις που έχουν βρεθεί είναι μικρότερες από 1,7 μg/L και βρίσκονται στην κεντρική και τη βόρεια Σουηδία καθώς και την κεντρική και νότια Νορβηγία, την ανατολική Σκωτία και Αγγλία. Υψηλές συγκεντρώσεις του μετάλλου αυτού (μεγαλύτερες από 92 μg/L) έχουν βρεθεί γύρω από τη Βαλτική, τη νότια Σουηδία, την κεντρική και ανατολική αλλά και νότια Φινλανδία.

Τέλος, το Mn μπορεί να βρεθεί στη ατμόσφαιρα σε μορφή αιωρούμενων σωματιδίων και σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις λόγω των αέριων βιομηχανικών εκπομπών, της εδαφικής διάβρωσης είτε των εκπομπών που προκύπτουν από ηφαιστειακές εκρήξεις (IPCS, 1999).

### 2.6.3 Mn και ανθρώπινη υγεία

Παρά την ιδιαίτερη σημασία του Mn τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τα ζώα, πολλές έρευνες έχουν δείξει ότι η συχνή και μακροχρόνια έκθεση του ανθρώπου σε ύδατα ρυπασμένα από αυτό, μπορεί να επιφέρει νευρολογικά προβλήματα. Είναι ανέφικτο να αποφευχθεί η έκθεση του ανθρώπου σε Mn μιας και είναι ένα από τα πολυσύχναστα μέταλλα σε τροφές που χρησιμοποιούνται σε καθημερινή βάση (USEPA, 1984 ; Hurley & Keen, 1987).

Οι επιδράσεις στο νευρολογικό σύστημα ανθρώπων που είναι χρόνια εκτεθειμένοι σε πηγές Mn, έχουν μελετηθεί κατά καιρούς από διάφορους ερευνητές (Canavan et al., 1934; Cook et al., 1974; Roels et al., 1999; ATDSR, 2000). Νευρολογικά προβλήματα με συμπτώματα όπως τρέμουλο και άλλες διαταραχές που ενίοτε προκαλούνται εν κινήσει (κατά τη διάρκεια βαδίσματος) είναι μερικά από τα συνηθέστερα. Αρκετές φορές πριν από την κύρια ένδειξη των συμπτωμάτων στον άνθρωπο προηγούνται κάποια πιο ήπιας φύσεως συμπτώματα, όπως συναισθηματική αστάθεια και νευρική αβουλία (WHO et al., 2011). Ένα σύνδρομο γνωστό και ως «μαγγανισμός» το οποίο προκαλείται από τη συχνή έκθεση του ανθρώπου σε ποσότητες Mn χαρακτηρίζεται από συμπτώματα ανάλογα με αυτά του συνδρόμου Parkinson, συμπεριλαμβάνοντας ανορεξική διάθεση, συναισθηματική ανεπάρκεια, μονοτονία, μυοσκελετικούς πόνους, έλλειψη εκφραστικότητας και απουσία ομιλητικότητας. Μερικές ενδείξεις παρουσιάζονται ακόμα και σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από τις επιτρεπόμενες για τον άνθρωπο (0,1 mg/m<sup>3</sup>) όμως όχι σε ίδια συχνότητα και με την ίδια ένταση που παρουσιάζονται σε άτομα εκτεθειμένα για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (Roels et al., 1992; Mergler et al., 1994).

Σε μία έρευνα σχετικά με τις επιδημίες που πραγματοποιήθηκε στην Ιαπωνία περιεγράφηκαν οι επιδράσεις που προκαλούνται στον άνθρωπο έπειτα από την έκθεση του σε μολυσμένο από Mn πόσιμο νερό σε συγκέντρωση περίπου ίση με 28 mg/L (Kawamura et al., 1941). Τα κρούσματα τα οποία καταγράφηκαν ήταν περίπου 15 εκ των οποίων όπως διαπιστώθηκε, πολύ σοβαρά προβλήματα προκλήθηκαν σε άτομα μεγαλύτερης ηλικίας σε σχέση με τα νεότερα άτομα αλλά και τα παιδιά ηλικίας 1-6 που δεν παρουσίασαν σχεδόν καθόλου συμπτώματα ή διαταραχές.

Παρόλα αυτά δυσμενείς νευρολογικές επιπτώσεις παρατηρήθηκαν σε παιδιά ηλικίας 11-13 ετών, όπου ήταν εκτεθειμένα σε υπερβολικές συγκεντρώσεις μαγγανίου μέσω της καθημερινής τους επαφής με μολυσμένο νερό και με σιτηρά ρυπασμένα από λιπάσματα που προέρχονταν από λύματα (He et al., 1994; Zhang et al., 1995). Οι ομάδες που αποτέλεσαν πεδίο μελέτης αφορούσαν σε άτομα που προέρχονταν από αγροτικές περιοχές, εκτεθειμένα σε ποσότητες Mn με συγκεντρώσεις της τάξεως 0,241 mg/L σε σχέση με το 0,04 mg/L που έχει οριστεί ως την τιμή στην οποία είναι ελεγχόμενη η έκθεση του ανθρώπινου παράγοντα στο Mn (WHO et al., 2011).



## 2.6.4 Νομοθετικό πλαίσιο

Όταν οι τιμές του Mn σε υδάτινους αποδέκτες είναι μεγαλύτερες από 0,1 mg/L δεν είναι αποδεκτές για την χρήση του νερού που καταλήγει στους καταναλωτές καθώς σημαντικές σωματικές βλάβες είναι πιθανό να προκληθούν. Στο νερό που βρίσκεται μέσα σε δίκτυα άρδευσης ή ύδρευσης πολλές φορές ανιχνεύονται συγκεντρώσεις Mn μεγαλύτερες από 0,2 mg/L, δηλαδή ποσότητα μεγαλύτερη από την επιτρεπόμενη για τους καταναλωτές (WHO et al., 2011). Το ανώτατο όριο που έχει υπολογιστεί σύμφωνα με έρευνες που έχουν γίνει βασισμένες στην ανθρώπινη υγεία και τις ποσότητες τις οποίες μπορεί να αποδεχτεί ο ανθρώπινος οργανισμός για την συγκέντρωση Mn ανέρχονται στην τιμή των 0,4 mg/L, δηλαδή συγκέντρωση πολύ μεγαλύτερη από την επιτρεπόμενη σύμφωνα με τους κανονισμούς (WHO et al., 2011).

Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζονται τα όρια που έχουν θεσπιστεί σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία για τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις σε διαφορετικούς τύπους υδάτων, είτε αυτό αφορά σε επιφανειακά ύδατα είτε στο πόσιμο νερό (EPA, 2001).

<i>EU Directive or National [Ministerial] Regulations</i>		<i>Units of Analysis</i>	<i>G Value</i>	<i>I/ PV Value</i>	<i>Note(s)</i>
Surface Water Regulations [1989]	A1 waters	mg/l Mn	n/a	0.05	[1]
	A2 waters	mg/l Mn	n/a	0.3	[1]
	A3 waters	mg/l Mn	n/a	1.0	[1]
Drinking Water Directive [98/83/EC]		µg/l Mn	n/a	50	

**Εικόνα 2.23:** Νομοθετικά όρια της συγκέντρωσης Mn στα νερά (EPA, 2001)

## 2.6.5 Προσρόφηση Mn με τη χρήση CNTs

Το Mn αποτελεί ένα είδος μετάλλου το οποίο είναι απαραίτητο για τον άνθρωπο, καθώς πολλά ένζυμα ενεργοποιούνται από αυτό, όμως από την άλλη πλευρά είναι τοξικό κυρίως όταν βρίσκεται στο ανθρώπινο σώμα σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις. Η εμφάνιση της νανοτεχνολογίας στην απορρύπανση του νερού από βαρέα μέταλλα, έχει καταλυτικό ρόλο, αφού όπως έχει αποδειχθεί η χρήση CNTs είναι άμεσα αποτελεσματική. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι οι CNTs, έχουν μοναδικές ιδιότητες που αφορούν στην αύξηση της επιφάνειας του προσροφητή καθώς και στην υψηλή μηχανική και θερμική ισορροπία η οποία επιτυγχάνεται με τη χρήση αυτών (Smart et al., 2006; Corry et al., 2008).

Σε σύγκριση με κλασσικούς τύπους προσροφητών, οι CNTs προσφέρουν τη δυνατότητα μεγαλύτερης επιφάνειας σε σχέση με τον όγκο που καταλαμβάνουν. Για το λόγο αυτό ικανοποιητικά αποτελέσματα μπορούν να επιτευχθούν με τη χρήση μικρότερων ποσοτήτων CNTs. Επιπλέον η ανεπαρκής ποσότητα του προσροφητή θα προκαλέσει δυσκολία στην πειραματική διαδικασία ενώ πολύ μεγάλες ποσότητες έχουν μεγαλύτερο κόστος και απαιτούν χρόνο για την οποιαδήποτε διαδικασία προσρόφησης ακολουθείται (Tarigh et al., 2013).

### 2.6.5.1 Επίδραση του pH

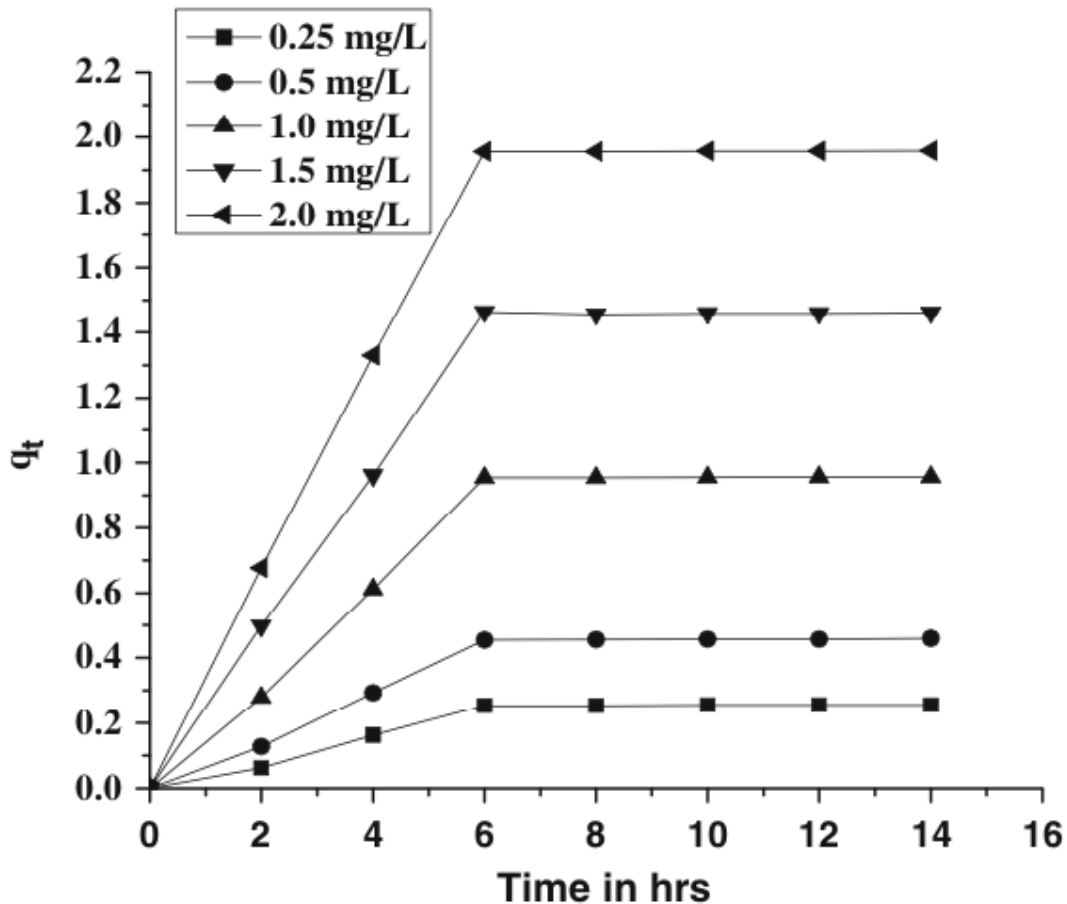
Η τιμή του pH έχει πολύ σημαντικό ρόλο στην ικανότητα προσρόφησης ιόντων Mn στην επιφάνεια των CNTs. Όταν το pH είναι μεγαλύτερο από σημείο μηδενικής φόρτισης  $pH_{PZC}$  η αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των CNTs συνδράμει στην ανάπτυξη ηλεκτροστατικών δυνάμεων με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται η προσρόφηση κατιόντων σε αυτή. Η μείωση του pH οδηγεί στην δημιουργία επιφάνειας η οποία είναι ουδέτερα φορτισμένη, ώστε μειώνεται η ποσότητα των ιόντων μετάλλου που προσροφάται (Ganesan et al., 2013).

Για την κατανόηση της σημασίας που έχει η συγκεκριμένη παράμετρος στην προσροφητική ικανότητα των CNTs σε κατιόντα Mn πραγματοποιήθηκαν πειράματα αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου 2mg/L σε εύρος pH 2-12 (Ganesan et al., 2013). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν ότι με την αύξηση της τιμής του pH, παρατηρήθηκε αύξηση της ποσότητας Mn που προσροφήθηκε. Η μικρής ποσότητας προσρόφηση που σημειώθηκε σε όξινο περιβάλλον αποδόθηκε στον ανταγωνισμό που δημιουργήθηκε μεταξύ των  $H^+$  και των ιόντων μαγγανίου στις ενεργές θέσεις προσρόφησης. Επίσης, με την αύξηση της τιμής του pH η επιφάνεια φορτίζεται αρνητικά δημιουργώντας ηλεκτροστατικές και ελκτικές δυνάμεις με τα κατιόντα Mn επιτυγχάνοντας μεγαλύτερη ποσότητα προσρόφησης (Ganesan et al., 2013).

Σε άλλη έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Tarigh et al. (2013) MWCNTs χρησιμοποιήθηκαν για την προσρόφηση Mn(II). Η προσρόφηση των ιόντων του μετάλλου του Mn αυξήθηκε σημαντικά με την αύξηση του pH. Η χαμηλή προσρόφηση η οποία παρατηρήθηκε σε πολύ όξινο περιβάλλον μπορεί να αποδοθεί εν μέρει στον ανταγωνισμό μεταξύ των ιόντων μετάλλου και το υπάρχον υδρογόνο. Με την αύξηση της τιμής του pH, η φόρτιση της επιφάνειας των CNTs, γίνεται ολοένα και περισσότερο αρνητική με αποτέλεσμα να προκαλείται ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μέσω της οποίας επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απορρόφηση των ιόντων. Η τιμή του pH που κρίθηκε κατάλληλη για την προσρόφηση του ρύπου όσο το δυνατόν σε μεγαλύτερο βαθμό ήταν περίπου 9 (Tarigh et al., 2013).

### 2.6.5.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Mn

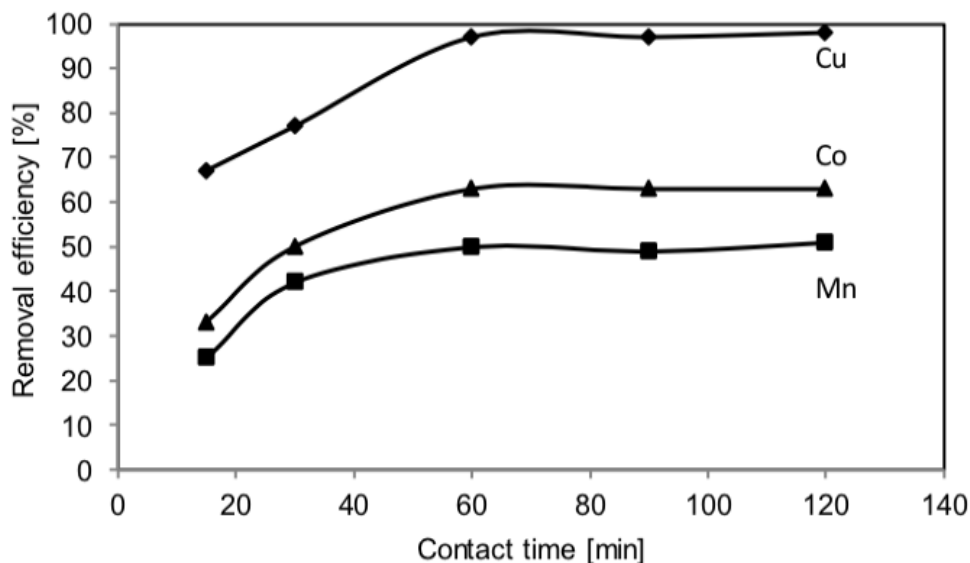
Με σκοπό την κατανόηση και την αξιολόγηση της επίδρασης που έχει η αρχική συγκέντρωση του Mn έγινε μία σειρά πειραμάτων από τους σε ένα εύρος τιμών αρχικής συγκέντρωσης μεταξύ 0,25 - 2 mg/L. Στο παρακάτω διάγραμμα γίνεται αντιληπτό ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου, αυξάνεται η προσροφητική ικανότητα μέχρι το σημείο που επιτυγχάνεται ισορροπία μεταξύ στερεής και υδατικής φάσης, ενώ από εκεί και έπειτα σημειώνεται μείωση της προσροφημένης ποσότητας (Ganesan et al., 2013).



**Εικόνα 2.24:** Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Mn(II) στην προσροφητική ικανότητα των CNTs (Ganesan et al., 2013)

### 2.6.5.3 Επίδραση χρόνου επαφής

Ο χρόνος κατά τον οποίο έρχεται σε επαφή ο προσροφητής με τα κατιόντα Mn παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο και απαιτείται να προσδιοριστεί ούτως ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη κατά το δυνατόν προσρόφηση από τους CNTs. Με μία σειρά πειραμάτων διαλείποντος έργου που υλοποιήθηκαν από τους Namin et al. (2016) αυξανόμενου του χρόνου επαφής κατά 15 min, προσδιορίστηκε η επί τοις εκατό ποσότητα Mn που προσροφάται από τους CNTs σε σχέση με το χρόνο επαφής. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ποσότητα που προσροφούνταν από τους CNTs αυξήθηκε με την αύξηση του χρόνου επαφής μέχρι τα 60 min, ενώ στη συνέχεια δεν παρατηρήθηκε ανοδική τάση, καθώς η ποσότητα που προσροφούνταν από τους CNTs παρέμεινε σταθερή. Στο διάγραμμα που παρατίθεται (Εικόνα 2.25), παρουσιάζεται η πορεία της ποσότητας Mn που προσροφήθηκε από τους CNTs σε σχέση με τον εκάστοτε χρόνο επαφής μεταξύ προσροφητή και προσροφούμενης ουσίας (Namin et al., 2016).



**Εικόνα 2.25:** Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Mn(II) στην επιφάνεια των CNTs (Namin et al., 2016)

#### 2.6.5.4 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης CNTs

Με την αύξηση της δόσης του προσροφητή σημειώνεται αύξηση της προσροφημένης από αυτόν ποσότητας Mn. Σε αντίθεση με κοινούς προσροφητές οι CNTs προσφέρουν την δυνατότητα μεγαλύτερης ενεργής επιφάνειας ώστε να επιτυγχάνεται προσρόφηση του μετάλλου σε μεγαλύτερες ποσότητες. Παρόλα αυτά ικανοποιητική ποσότητα προσρόφησης μπορεί να επιτευχθεί με σχετικά μικρές ποσότητες του προσροφητή. Πολύ μικρές ποσότητες μπορεί να αναιρέσουν το παραπάνω συμπέρασμα, ενώ πολύ μεγάλες ποσότητες CNTs αυξάνουν σημαντικά το κόστος και το χρόνο της διαδικασίας της προσρόφησης (Tarigh et al., 2013).

Με σκοπό τη διερεύνηση της δυνατότητας προσρόφησης μετάλλων όπως το Mn από τους CNTs έγιναν πειράματα με δόση προσροφητή που κυμαινόταν μεταξύ 4 και 15 mg σε όγκο δείγματος 50 mL. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν ότι αυξάνοντας τη δόση των CNTs από 4 σε 15 mg σημειώθηκε αύξηση της προσροφημένης σε αυτούς ποσότητας, λόγω της αύξησης των ενεργών θέσεων προσρόφησης, ενώ από ένα σημείο και έπειτα η ποσότητα προσροφούμενης ουσίας παρουσίασε πτωτική τάση. Για το λόγο αυτό θεωρήθηκε ότι η τιμή των 10 mg ήταν η πλέον καταλληλότερη για την επίτευξη της μέγιστης δυνατής προσρόφησης (Tarigh et al., 2013).

#### 2.6.5.5 Επίδραση ιοντικής ισχύος

Η ιοντική ισχύς του διαλύματος είναι μία εξίσου σημαντική παράμετρος, η οποία μπορεί να επηρεάσει σε σημαντικό βαθμό την ικανότητα των CNTs να προσροφούν κατιόντα Mn. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με δόση των CNTs ίση με 0,25 g/L και αρχική συγκέντρωση Mn(II) ίση με 0,01 g/L. Με διαφορετικές κάθε φορά συγκεντρώσεις της ουσίας που χρησιμοποιούνταν για την επίτευξη ιοντισμένου διαλύματος ώστε να εξεταστεί η επίδραση

της ιοντικής ισχύος, διαπιστώθηκε η σημασία που έχει για την ποσότητα Mn(II) που είναι ικανή να προσροφηθεί στην επιφάνεια των CNTs (Alguacil et al., 2018). Η επίδραση της ιοντικής ισχύος έγινε ακόμα περισσότερο κατανοητή, όταν διαλύματα μηδενικής ιοντικής ισχύος συγκρίθηκαν με διαλύματα με μεσαίες ή υψηλές συγκεντρώσεις, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι στα μη ιοντισμένα διαλύματα η προσρόφηση πολλές φορές έφτανε στη μέγιστη κατά το δυνατόν τιμή της (Alguacil et al., 2018).

Στον πίνακα που ακολουθεί έχουν καταγραφεί μερικές ποσότητες προσρόφησης που επιτεύχθηκαν από τους CNTs σε σχέση με την εκάστοτε ιοντική ισχύ του διαλύματος (Alguacil et al., 2018)

<b>Ionic strength, M</b>	<b>manganese uptake, mg·g<sup>-1</sup> *</b>
1	1.5
0.5	1.9
0.25	6.0
0.13	12.0
7.2x10 <sup>-4</sup>	34.0

\*Time: 5 h

**Εικόνα 2.26:** Ποσότητες προσρόφησης Mn(II) από τους CNTs σε σχέση με την ιοντική ισχύ του διαλύματος (Alguacil et al., 2018)

### 3. Πειραματικό μέρος

#### 3.1 Χαρακτηρισμός CNTs

Στην παρούσα μελέτη οι CNTs που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πολυφλουικοί (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) της εταιρείας Glonatech SA. Οι CNTs δεν είχαν υποστεί καμία χημική τροποποίηση και είχαν καθαρότητα μεγαλύτερη του 94% ([www.glonatech.com](http://www.glonatech.com)). Με δεδομένο πως για τη διεργασία της προσρόφησης είναι πολύ σημαντική η εύρεση του σημείου μηδενικού φορτίου (point of zero charge,  $pH_{pzc}$ ) των CNTs, πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός του εργαστηριακά. Όπως προαναφέρθηκε στο σημείο μηδενικού φορτίου το καθαρό επιφανειακό φορτίο είναι μηδενικό και επιτυγχάνεται ηλεκτρική ουδετερότητα, δηλαδή ο προσροφητής εξισορροπεί ανάμεσα στην ανιοντική και την κατιοντική του μορφή. Επομένως όταν το pH του διαλύματος είναι μικρότερο από το  $pH_{pzc}$  σημειώνεται πρωτονίωση των λειτουργικών ομάδων του στερεού και η επιφάνεια είναι θετικά φορτισμένη. Σε αυτές τις συνθήκες έλκονται τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα. Στην αντίθετη περίπτωση όπου το pH του διαλύματος είναι μεγαλύτερο από το  $pH_{pzc}$  σημειώνεται αποπρωτονίωση των λειτουργικών ομάδων του προσροφητή και παρατηρείται έλξη των θετικά φορτισμένων ιόντων (Κάτσου, 2011).

Ο προσδιορισμός του σημείου μηδενικού φορτίου πραγματοποιήθηκε τοποθετώντας διάφορες ποσότητες νανοσωλήνων άνθρακα (0,01, 0,1, 1, 5, 10, 20 % wt) σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου (NaCl) 0,1 M. Τα δείγματα τοποθετούνταν σε επιτραπέζιο αναδευτήρα σε 100 rpm σε θερμοκρασία δωματίου (23 °C). Έπειτα, μετρήθηκε το pH κάθε διαλύματος ύστερα από χρόνο επαφής 24 hr, σύμφωνα με τους Reymond & Kolenda (1999).

#### 3.2 Περιγραφή πειραμάτων

##### 3.2.1 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας των νανοσωλήνων άνθρακα σε Cr(VI), Cd(II), Mn(II), Pb(II). Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν σειρές πειραμάτων διαλείποντος έργου (batch tests) μελετώντας την επίδραση:

- α) της αρχικής συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας
- β) της αρχικής συγκέντρωσης των CNTs
- γ) της ιοντικής ισχύος του διαλύματος
- δ) του χρόνου επαφής στερεάς και υγρής φάσης
- ε) την πιθανή ανταγωνιστική δράση των ιόντων κατά την προσρόφησή τους.

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά οι εργαστηριακές διατάξεις, η πειραματική διαδικασία και οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν.

### 3.2.2 Εφαρμογή CNTs για την απομάκρυνση Cr(VI) από ρυπασμένα ύδατα

#### 3.2.2.1 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI)

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) κατά την προσρόφηση του σε υδατικό διάλυμα (απιονισμένο νερό) από τους CNTs μελετήθηκε πραγματοποιώντας μία σειρά πειραμάτων για τιμές pH 6 και 7, όπου η αρχική συγκέντρωση του προσροφητή παρέμεινε σταθερή και ίση με 2 g/L. Η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) στα εξεταζόμενα διαλύματα κυμάνθηκε από 560-7000 ppb για pH=6 και 630-6300 ppb για pH=7.

Για τις ίδιες τιμές pH και ίδια αρχική συγκέντρωση προσροφητή μελετήθηκε η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου προσθέτοντας διάλυμα ηλεκτρολύτη NaCl συγκέντρωσης 0,1M. Η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) ήταν 560-6300 ppb για pH=6 και 280-6300 ppb για pH=7. Ο χρόνος επαφής σε αυτές τις σειρές πειραμάτων ήταν 24 hrs.

Έπειτα, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων διαλείποντος έργου σε υδατικό διάλυμα με pH ίσο με 8 και αρχική συγκέντρωση CNTs=2 g/L. Η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) ήταν μεταξύ των τιμών 140 και 1400 ppb. Για την ίδια τιμή του pH και αρχική συγκέντρωση των CNTs μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου προσθέτοντας διάλυμα ηλεκτρολύτη NaCl=0,1M. Ο χρόνος επαφής σε αυτήν την πειραματική σειρά ήταν 24 hrs.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων για τη διερεύνηση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα και σε pH ίσο με 8. Η συγκέντρωση του προσροφητή ήταν σε εύρος τιμών 5 – 10 g/L, ενώ η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου ήταν μεταξύ των τιμών 350 και 1400 ppb. Με αντίστοιχες συνθήκες πραγματοποιήθηκε η ίδια σειρά πειραμάτων με την παραπάνω προσθέτοντας διάλυμα ηλεκτρολύτη NaCl συγκέντρωσης 0,1M. Και στις δύο σειρές ο χρόνος επαφής ήταν 5 hrs.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων των σειρών πειραμάτων διαλείποντος έργου που πραγματοποιήθηκαν για την εξέταση της σημασίας της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην διαδικασία της προσρόφησης.

**Πίνακας 3.1:** Συγκεντρωτική παρουσίαση πειραμάτων διαλείποντος έργου για την μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI)

Εξεταζόμενο μέταλλο	Αρχική συγκέντρωση (ppb)	pH	CNTs (g/L)	Χρόνος (ώρες)	Ιοντική ισχύς (M)	Εξεταζόμενη παράμετρος
Cr(VI)	560 - 7000	6	2	24	0	Αρχική συγκέντρωση Cr(VI)
Cr(VI)	560 - 6300	6	2	24	0.1	
Cr(VI)	630 - 6300	7	2	24	0	
Cr(VI)	280 - 1400	7	2	24	0.1	
Cr(VI)	140 - 1400	8	2	24	0	
Cr(VI)	140 - 1400	8	2	24	0.1	

Cr(VI)	350 - 1400	8	5 - 10	5	0	
Cr(VI)	350 - 1400	8	5 - 10	5	0.1	

### 3.2.2.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης CNTs

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των CNTs μελετήθηκε σε μία σειρά πειραμάτων υδατικού διαλύματος με χρόνο επαφής 5 hrs και για τιμές pH 7 & 8. Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) ήταν ίση με 100 ppb και το εύρος τιμών της αρχικής συγκέντρωσης των CNTs από 2 έως 10 g/L.

Για τις ίδιες τιμές pH, ίδια αρχική συγκέντρωση του μετάλλου και ίδιο χρόνο επαφής, πραγματοποιήθηκε αντίστοιχη σειρά πειραμάτων προσθέτοντας διάλυμα χλωριούχου νατρίου (NaCl) συγκέντρωσης 0,1M.

Άλλη μία σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε για την κατανόηση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης των CNTs σε υδατικό διάλυμα με χρόνο επαφής 24 hrs και εύρος τιμών pH 7-8. Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) ήταν ίση με 100 ppb και το εύρος τιμών της αρχικής συγκέντρωσης των CNTs από 2 g/L έως 10 g/L. Με αντίστοιχες συνθήκες πραγματοποιήθηκε η ίδια σειρά πειραμάτων με την παραπάνω προσθέτοντας διάλυμα ηλεκτρολύτη NaCl συγκέντρωσης 0,1 M.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων των σειρών πειραμάτων διαλείποντος έργου που πραγματοποιήθηκαν για την εξέταση της σημασίας της αρχικής συγκέντρωσης των CNTs στην διαδικασία της προσρόφησης του Cr(VI) σε ρυπασμένα ύδατα.

**Πίνακας 3.2:** Συγκεντρωτική παρουσίαση πειραμάτων διαλείποντος έργου για την μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης CNTs

Εξεταζόμενο μέταλλο	CNTs (g/L)	pH	Αρχική συγκέντρωση Cr(VI) (ppb)	Χρόνος (ώρες)	Ιοντική ισχύς (M)	Εξεταζόμενη παράμετρος
Cr(VI)	2 - 10	7 & 8	100	5	0	Αρχική συγκέντρωση CNTs
Cr(VI)	2 - 10	7 & 8	100	5	0.1	
Cr(VI)	2 - 10	7 & 8	100	24	0	
Cr(VI)	2 - 10	7 & 8	100	24	0.1	

### 3.2.2.3 Επίδραση χρόνου επαφής

Για την επίδραση του χρόνου επαφής στην προσροφητική ικανότητα του Cr(VI) στην επιφάνεια των CNTs, έγινε μία σειρά πειραμάτων σε υδατικό διάλυμα με αρχική συγκέντρωση προσροφητή σταθερή και ίση με 2 g/L. Το εύρος του pH ήταν μεταξύ 5 και 8 ενώ η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα ήταν 100 ppb. Εξετάστηκαν τιμές χρόνου



επαφής του διαλύματος του μετάλλου με τον προσροφητή ίσες με 5 & 24 hrs. Με αντίστοιχες συνθήκες πραγματοποιήθηκε η ίδια σειρά πειραμάτων με την παραπάνω προσθέτοντας διάλυμα ηλεκτρολύτη NaCl συγκέντρωσης 0,1M.

Άλλη μία σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε για την κατανόηση του χρόνου επαφής μεταξύ του Cr(VI) με τους CNTs, σε υδατικό διάλυμα ιοντικής ισχύος ίσης με 0,1M παρουσία χλωριούχου νατρίου, με αρχική συγκέντρωση προσροφητή σταθερή και ίση με 2 g/L . Το εύρος του pH ήταν μεταξύ 5 και 8 ενώ η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα ήταν 100 ppb. Το εύρος του χρόνου επαφής του μετάλλου με τον προσροφητή ήταν από 5 έως 24 hrs.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων των σειρών πειραμάτων διαλείποντος έργου που πραγματοποιήθηκαν για την εξέταση της σημασίας του χρόνου επαφής στην διαδικασία της προσρόφησης του Cr(VI) σε ρυπασμένα ύδατα.

**Πίνακας 3.3:** Συγκεντρωτική παρουσίαση πειραμάτων διαλείποντος έργου για την μελέτη επίδρασης του χρόνου επαφής

Εξεταζόμενο μέταλλο	Αρχική συγκέντρωση (ppb)	pH	CNTs (g/L)	Χρόνος (ώρες)	Ιοντική ισχύς (M)	Εξεταζόμενη παράμετρος
Cr(VI)	100	5 - 8	2	5 & 24	0	Χρόνος επαφής
Cr(VI)	100	5 - 8	2	5 & 24	0.1	

### 3.2.3 Εφαρμογή CNTs για την απομάκρυνση Cd(II), Pb(II) και Mn(II) από ρυπασμένα ύδατα

#### 3.2.3.1 Επίδραση του pH

Η επίδραση του pH στην προσρόφηση των κατιόντων Cd(II), Pb(II), Mn(II) μελετήθηκε πραγματοποιώντας σειρά πειραμάτων σε υδατικό διάλυμα στο εύρος pH από 5 έως 8. Η αρχική συγκέντρωση των CNTs ήταν σταθερή και ίση με 2 g/L, ενώ η αρχική συγκέντρωση του εκάστοτε εξεταζόμενου μετάλλου ήταν 100 ppb σε διάλυμα όγκου 50 mL.

Άλλη μία σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε για την κατανόηση της σημασίας του pH στην ικανότητα των CNTs να προσροφούν Cd(II), Pb(II), Mn(II) προσθέτοντας διάλυμα ηλεκτρολύτη NaCl αρχικής συγκέντρωσης 0,1 M. Στην σειρά αυτή το εύρος του pH που κυμαίνονταν από 5 έως 8. Η αρχική συγκέντρωση των CNTs μέσα στο διάλυμα ήταν ίση με 2 g/L και η αρχική συγκέντρωση του εκάστοτε εξεταζόμενου μετάλλου ήταν 100 ppb σε 50 mL όγκο διαλύματος. Ο χρόνος επαφής και στις δύο σειρές πειραμάτων ήταν 5 hr. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων των σειρών πειραμάτων διαλείποντος έργου που πραγματοποιήθηκαν για την εξέταση της σημασίας της pH στην προσρόφηση των εξεταζόμενων μετάλλων σε ρυπασμένα ύδατα.

**Πίνακας 3.4:** Συγκεντρωτική παρουσίαση πειραμάτων διαλείποντος έργου για την μελέτη επίδρασης του pH

Εξεταζόμενο μέταλλο	Αρχική συγκέντρωση (ppb)	pH	CNTs (g/l)	Χρόνος (ώρες)	Ιοντική ισχύς (M)	Εξεταζόμενη παράμετρος
Cd(II), Pb(II), Mn(II)	100	5 - 8	2	5	0	pH
Cd(II), Pb(II), Mn(II)	100	5 - 8	2	5	0.1	

### 3.2.3.2 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των κατιόντων Cd(II), Pb(II), Mn(II) κατά την προσρόφηση του σε υδατικό διάλυμα από τους CNTs μελετήθηκε πραγματοποιώντας μία σειρά πειραμάτων για κάθε μέταλλο. Η τιμή pH στα εξεταζόμενα διαλύματα ήταν ίση με 8 ενώ η αρχική συγκέντρωση του προσροφητή παρέμεινε σταθερή και ίση με 2 g/L σε διάλυμα όγκου 50 mL. Το εύρος της αρχικής συγκέντρωσης του εκάστοτε εξεταζόμενου μετάλλου στο διάλυμα ήταν 250 – 1000 ppb και ο χρόνος επαφής του μετάλλου με τον προσροφητή 5 ώρες. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων των σειρών πειραμάτων διαλείποντος έργου που πραγματοποιήθηκαν για την εξέταση της σημασίας της αρχικής συγκέντρωσης των κατιόντων Cd(II), Pb(II), Mn(II) σε ρυπασμένα ύδατα.

**Πίνακας 3.5:** Συγκεντρωτική παρουσίαση πειραμάτων διαλείποντος έργου για την μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης Cd(II), Pb(II), Mn(II)

Εξεταζόμενο μέταλλο	Αρχική συγκέντρωση (ppb)	pH	CNTs (g/L)	Χρόνος (ώρες)	Ιοντική ισχύς (M)	Εξεταζόμενη παράμετρος
Cd(II), Pb(II), Mn(II)	250 - 1000	8	2	5	0	Αρχική συγκέντρωση

### 3.2.3.3 Ανταγωνιστική προσρόφηση Cr(VI), Pb(II), Mn(II), Cd(II)

Για τη διερεύνηση της πιθανής ανταγωνιστικής προσρόφησης παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα που περιείχαν και τα τέσσερα εξεταζόμενα μέταλλα (Cr(VI), Pb(II), Mn(II), Cd(II)) σε συγκέντρωση 100 ppb. Το εύρος του pH ήταν από 5 έως 8, ο χρόνος επαφής επιλέχθηκε ίσος με 5 hr και η συγκέντρωση του προσροφητή ίση με 2 g/L.

Άλλη μία σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε για την μελέτη της ανταγωνιστικής προσρόφησης αναλύοντας δείγματα στα οποία είχε προστεθεί διάλυμα ηλεκτρολύτη NaCl αρχικής συγκέντρωσης 0,1 M. Τα διαλύματα περιείχαν και τα τέσσερα εξεταζόμενα μέταλλα (Cr(VI), Pb, Mn, Cd) σε συγκέντρωση 100 ppb. Το εύρος του pH ήταν από 5 έως 8, ο χρόνος επαφής επιλέχθηκε ίσος με 5 hr και η συγκέντρωση του προσροφητή ήταν 2 g/L.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων των σειρών πειραμάτων διαλείποντος έργου που πραγματοποιήθηκαν για την εξέταση της σημασίας της ανταγωνιστικής προσρόφησης σε ρυπασμένα και από τα τέσσερα μέταλλα ύδατα.

**Πίνακας 3.6:** Συγκεντρωτική παρουσίαση πειραμάτων διαλείποντος έργου για την μελέτη της ανταγωνιστικής προσρόφησης

Εξεταζόμενο μέταλλο	Αρχική συγκέντρωση (ppb)	pH	CNTs (g/L)	Χρόνος (ώρες)	Ιοντική ισχύ (M)	Εξεταζόμενη παράμετρος
Cr(VI), Pb(II), Cd(II), Mn(II)	100	5 - 8	2	5	0	Ανταγωνιστική προσρόφηση
Cr(VI), Pb(II), Cd(II), Mn(II)	100	5 - 8	2	5	0.1	

Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου (23 °C), ενώ η ρύθμιση του pH γινόταν με χρήση διαλύματος NaOH 0,01 M ή διαλύματος HCl 0,01 M. Τα δείγματα μετά την προετοιμασία τους τοποθετούνταν σε επιτραπέζιο αναδευτήρα σε 150 rpm για τον κατάλληλο χρόνο επαφής. Έπειτα, ακολούθησε μέτρηση του pH των δειγμάτων με βαθμονομημένο pH-μετρο, διήθηση μέσα από μεμβράνη με διάμετρο πόρων 0,45 μm και εφαρμογή της μεθόδου 7196-A (diphenylcarbazide) EPA για τον προσδιορισμό του Cr(VI) στην υδατική φάση. Σε όλα τα πειράματα έγιναν δύο επαναλήψεις και αναφέρεται η μέση τιμή αυτών. Το ποσοστό προσρόφησης του ρύπου υπολογίστηκε με βάση την εξής σχέση:

$$A(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100$$

όπου,

$C_0$  (μg/L): η αρχική συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα

$C_f$  (μg/L): η τελική συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα

Τέλος, η ποσότητα του ρύπου  $q$  που προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας του προσροφητή υπολογίστηκε βάσει τη εξίσωσης που ακολουθεί:

$$q \left( \frac{mg}{kg} \right) = \frac{(C_0 - C_f) * V}{m}$$

όπου:

$V$  (L): όγκος του υγρού διαλύματος

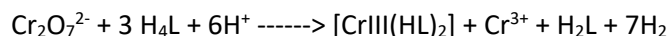
$m$  (g): η μάζα του προσροφητή στο διάλυμα

### 3.3 Αναλυτικές μέθοδοι

#### 3.3.1 Προσδιορισμός Cr(VI)

Οι αναλύσεις των δειγμάτων για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Cr(VI) πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο 7196-A της US Environmental Protection Agency (EPA) 1992. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αντίδραση της ουσίας 1,5-diphenylcarbazide ( $C_{12}H_{15}N_3O_2$ ) με τα ιόντα Cr(VI) σε όξινο περιβάλλον, ώστε προκύπτει ένα βιολετί χρώμα έως κόκκινο στο διάλυμα, ανάλογα με το ποσό υψηλή είναι η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου που έχει παραμείνει μέσα σε αυτό χωρίς να έχει προσροφηθεί. Το Cr(VI) οξειδώνει την ουσία 1,5-diphenylcarbazide σε 1,5-

diphenylcarbazone σε pH<2, σχηματίζοντας σύμπλοκο του τρισθενούς χρωμίου Cr (III) με το 1,5-diphenylcarbazone όπως φαίνεται και στη ακόλουθη αντίδραση:



όπου,

(H<sub>4</sub>L) - 1,5 diphenylcarbazide

(H<sub>2</sub>L) - 1,5 diphenylcarbazone

### **Εργαστηριακός Εξοπλισμός**

- Μεμβράνες διήθησης Whatman με πόρους διαμέτρου 0.45 μm
- Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού
- Σφαιρικές ογκομετρικές φιάλες όγκου 10mL
- Θεϊκό οξύ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> συγκέντρωσης 1M
- NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> συγκέντρωσης 4M
- Διάλυμα 1,5-diphenylcarbazide (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHNHCONHNHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)
- Γυάλινες κυψελίδες όγκου 1mL
- Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH LANGE DR/2800

### **Πειραματική Διαδικασία**

- Διήθηση του δείγματος με τη βοήθεια μονής συσκευής διήθησης με χρήση αντλίας κενού, μέσα από μεμβράνη διήθησης GF/C (με διάμετρο πόρων 0.45 μm)
- Τοποθέτηση σε ογκομετρική φιάλη των 10 mL, 7.5 mL διηθημένου δείγματος, 1 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, 1 mL NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1M, 200 μL διαλύματος 1,5-diphenylcarbazide και συμπλήρωση με 0.3 mL απεσταγμένου νερού. Παράλληλα με τα δείγματα, ετοιμάζεται και ένα τυφλό (blank) με χρήση απεσταγμένου νερού.
- Ανακίνηση και παραμονή του δείγματος ακίνητου για 20 min προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση και να ολοκληρωθεί ο χρωματισμός του δείγματος.
- Τοποθέτηση της κυψελίδας στο φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός, αφού προηγηθεί ο μηδενισμός της δέσμης με το blank δείγμα.
- Ανάγνωση της μέτρησης της απορροφητικότητας του δείγματος σε μήκος κύματος ίσο με λ=543 nm.
- Υπολογισμός της συγκέντρωσης Cr(VI) με τη βοήθεια της καμπύλης βαθμονόμησης του οργάνου Cr(VI) ( $\mu\text{g/L} = \frac{1}{a} * \text{Abs}$ ).
- Εάν έχει προηγηθεί αραίωση, πολλαπλασιασμός της μετρούμενης τιμής με το συντελεστή αραίωσης, ώστε να προκύψει η συγκέντρωση του αρχικού δείγματος.

Το 1,5-diphenylcarbazide είναι ένα διάλυμα, το οποίο φυλάσσεται στο ψυγείο, ενώ δεν πρέπει να βρίσκεται σε επαφή με το φως. Παρασκευάζεται ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία:

- Ζύγιση 0.125 gr από το 1,5-diphenylcarbazide (σε μορφή σκόνης που φυλάσσεται στο ψυγείο χωρίς επαφή με φως).
- Τοποθέτηση των 0.125 gr της σκόνης Carbazide σε ογκομετρική φιάλη όγκου 25 mL.

- Συμπλήρωση της φιάλης με ακετόνη στη φιάλη μέχρι τα 25 mL.
- Ανάδευση μέχρι να διαλυθεί πλήρως η σκόνη (2 - 3 min).
- Διατήρηση στο ψυγείο για διάστημα έως 5 ημερών.

Η καμπύλη βαθμονόμησης, της μορφής  $\text{Cr(VI)}$  ( $\mu\text{g/L}$ ) =  $\frac{1}{a} * \text{Abs}$ , κατασκευάστηκε με χρήση προτύπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης. Για τον προσδιορισμό της γραμμικής συσχέτισης μεταξύ συγκέντρωσης  $\text{Cr(VI)}$  και απορροφητικότητας συσχέτιστηκε για κάθε standard η συγκέντρωση  $\text{Cr(VI)}$  με τη μέτρηση  $\text{Abs}_{\text{δείγματος}}$ . Η καμπύλη βαθμονόμησης που προέκυψε είναι η εξής:

$$\text{Cr(VI)} \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{L}}\right) = \left(\frac{1}{0.0025} * \text{Abs}_{\text{δείγματος}}\right)$$

Ως έγκυρη γραμμική περιοχή για την εφαρμογή της μεθόδου λαμβάνεται το διάστημα συγκεντρώσεων από 0 έως 500  $\mu\text{g/L}$  (δηλαδή ppb), το οποίο σε όρους απορρόφησης αντιστοιχεί σε 0 έως 1.75.

### 3.3.2 Προσδιορισμός κατιόντων $\text{Cd(II)}$ , $\text{Pb(II)}$ , $\text{Mn(II)}$

Οι αναλύσεις για το  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$  αλλά και για τα δείγματα που περιείχαν και τα τέσσερα εξεταζόμενα μέταλλα της παρούσας μελέτης  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$  πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με φασματοφωτομετρία μάζας (ICP-MS) (Thermo X SERIER II). Η ανάλυση με φασματοφωτομετρία ατομικών μαζών περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

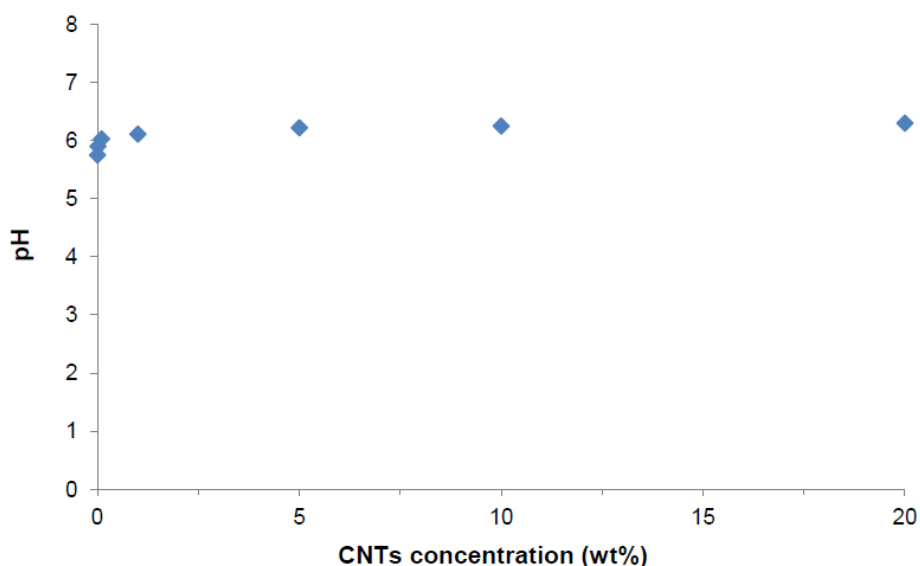
1. Ατομοποίηση
2. Ιοντισμός, παράγοντας δέσμη μονοφορτισμένων θετικών ιόντων
3. Διαχωρισμός ιόντων με βάση το λόγο m/z
4. Απαρίθμηση ιόντων ή μέτρηση του ρεύματος κατάλληλου μεταλλάκτ

Τα στάδια 1 και 2 πραγματοποιούνται στο ICP ενώ τα στάδια 3 και 4 πραγματοποιούνται στο MS.

## 4. Αποτελέσματα

### 4.1 Σημείο μηδενικού φορτίου (PZC)

Στο διάγραμμα 4.1 αναπαρίσταται η μεταβολή του pH των εξεταζόμενων CNTs συναρτήσει της συγκέντρωσης τους σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου (NaCl) συγκέντρωσης 0.1M. Η τιμή pH των εξεταζόμενων CNTs η οποία αντιστοιχεί στο PZC είναι ίση με 6,32. Όπως προέκυψε και από άλλους μελετητές οι οποίοι προσδιόρισαν την τιμή του PZC και πιο συγκεκριμένα οι Ai et al. (2011) και οι Pillay et al. (2009), για μη τροποποιημένους CNTs οι τιμές  $pH_{PZC}$  ήταν ίσες με 6,5 και 7, αντίστοιχα. Η τιμή 6,32 που προσδιορίστηκε από τους Villardi et al. (2018) είναι πολύ κοντά στο γενικό εύρος τιμών  $pH_{PZC} = 4 - 6$  που έχει οριστεί από τους Insanullah et al. (2016) για τους ανεπεξέργαστους CNTs. Παρόλα αυτά οι Deghani et al. (2015) εκτίμησαν την τιμή του PZC σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα και ίση με 2,5.

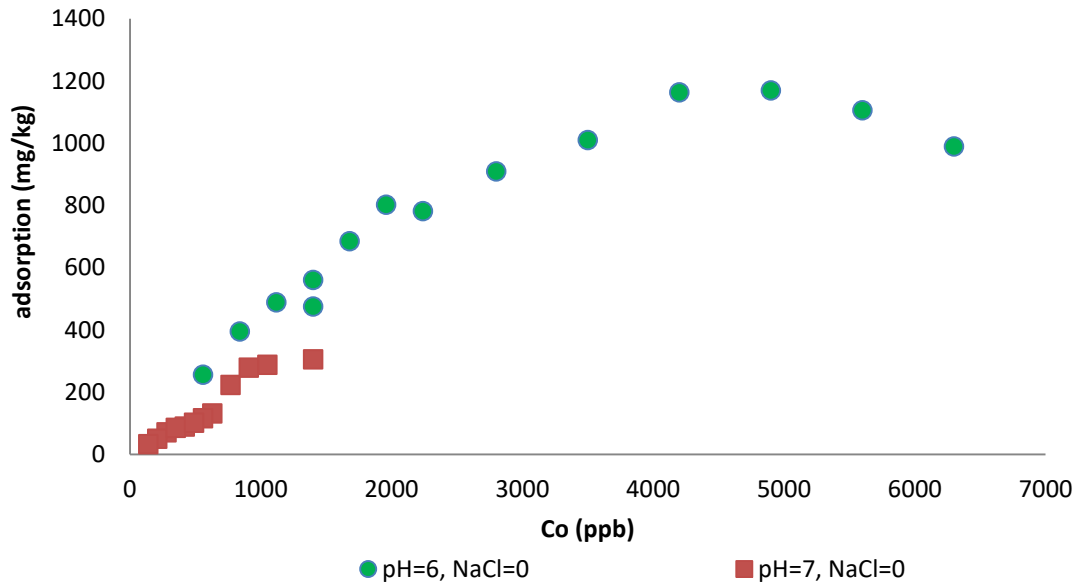


**Διάγραμμα 4.1:** Εκτίμηση του σημείου μηδενικού φορτίου  $pH_{PZC}$  των εξεταζόμενων CNTs (Villardi et al., 2018)

### 4.2 Εφαρμογή CNTs για την απομάκρυνση Cr(VI) από ρυπασμένα ύδατα

#### 4.2.1 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI)

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) στην προσρόφηση του από τους CNTs μελετήθηκε πραγματοποιώντας μία σειρά πειραμάτων υδατικού διαλύματος χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη για τιμές pH 6 & 7, για αρχική συγκέντρωση του προσροφητή ίση με 2 g/L. Η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) στα εξεταζόμενα διαλύματα κυμάνθηκε από 560-7000 ppb για pH=6 και 630-6300 ppb για pH=7 αντίστοιχα (Διάγραμμα 4.2).

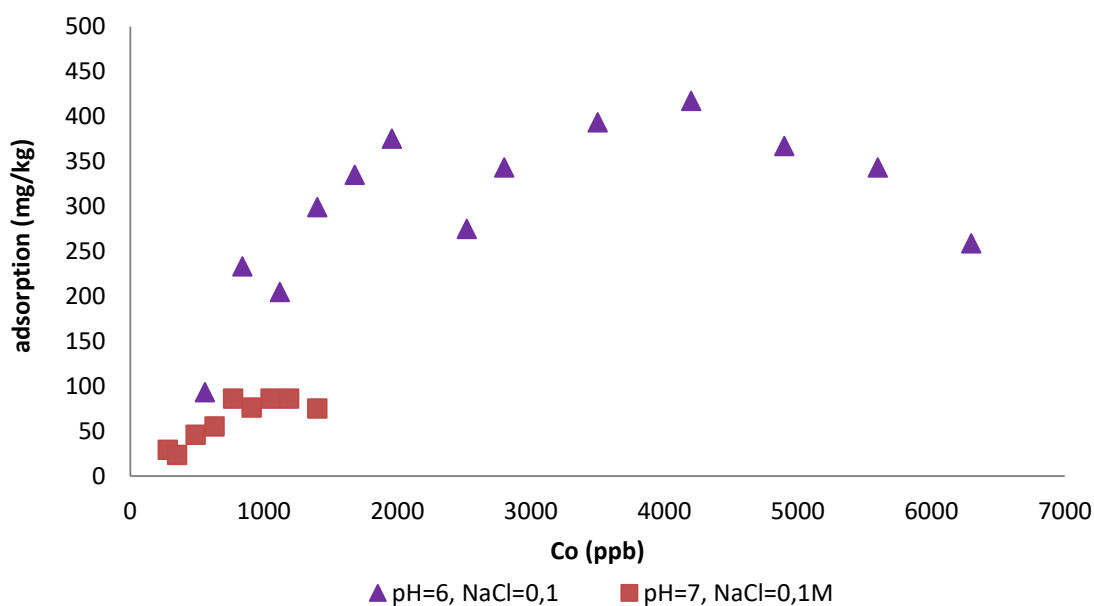


**Διάγραμμα 4.2:** Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα απουσία ηλεκτρολύτη (pH=6 – 7, CNTs=2 g/L, 24 hr)

Στο διάγραμμα 4.2 φαίνεται ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας που προσροφάται στην επιφάνεια των CNTs. Η αύξηση αυτή και στις δύο τιμές pH παρουσιάζει μία σχετική γραμμικότητα αρχικά, ενώ προς τις μεγαλύτερες τιμές αρχικής συγκέντρωσης φαίνεται ότι η κλίση των διαγραμμάτων μειώνεται, υποδηλώνοντας το μετέπειτα κορεσμό του προσροφητικού υλικού σε μεγαλύτερες τιμές της συγκέντρωσης. Η αύξηση της προσροφημένης ποσότητας είναι αποτέλεσμα της αύξησης των διαθέσιμων ανιόντων χρωμίου όσο μεγαλώνει η συγκέντρωση του ρύπου όπως είχε διαπιστωθεί και από τους Gholipour & Hashemipour (2012).

Για pH ίσο με 6, η ποσότητα που προσροφάται είναι μεγαλύτερη από την ποσότητα που προσροφάται για pH ίσο με 7. Το Cr βρίσκεται στα υδατικά διαλύματα σε μορφή ανιόντων, οπότε και προσροφάται πιο εύκολα όταν η επιφάνεια των CNTs είναι θετικά φορτισμένη λόγω ηλεκτροστατικών έλξεων. Αυτό συμβαίνει όταν το pH του διαλύματος είναι μικρότερο από το pH του σημείου μηδενικής φόρτισης των CNTs ( $pH_{pzc} = 6,32$  σε αυτή την περίπτωση). Για το λόγο αυτό εμφανίζει μεγαλύτερη προσρόφηση στο pH=6 που είναι μικρότερο από το  $pH_{pzc}$  με αποτέλεσμα η προσρόφηση να μειώνεται όσο το pH αυξάνεται (pH=7). Είναι εξίσου σημαντικό το γεγονός ότι σε υψηλότερα pH αυξάνεται η συγκέντρωση των υδροξυλίων ( $OH^-$ ) στο υδατικό διάλυμα, με αποτέλεσμα τα ανιόντα Cr(VI) να ανταγωνίζονται τα υδροξύλια ( $OH^-$ ) για τις θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια των CNTs, με αποτέλεσμα να μειώνεται η προσρόφηση.

Για τις ίδιες τιμές pH και ίδια αρχική συγκέντρωση προσροφητή μελετήθηκε η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου προσθέτοντας διάλυμα ηλεκτρολύτη NaCl συγκέντρωσης 0,1 M (Διάγραμμα 4.3). Η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) κυμάνθηκε από 560 ως 6300 ppb για pH=6 και 280 ως 1400 ppb για pH=7. Ο χρόνος επαφής στο σύνολο των πειραμάτων αυτών ήταν 24 hr. Στο διάγραμμα 4.3 φαίνονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν για την προσρόφηση του Cr(VI) σε διάλυμα με προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M.

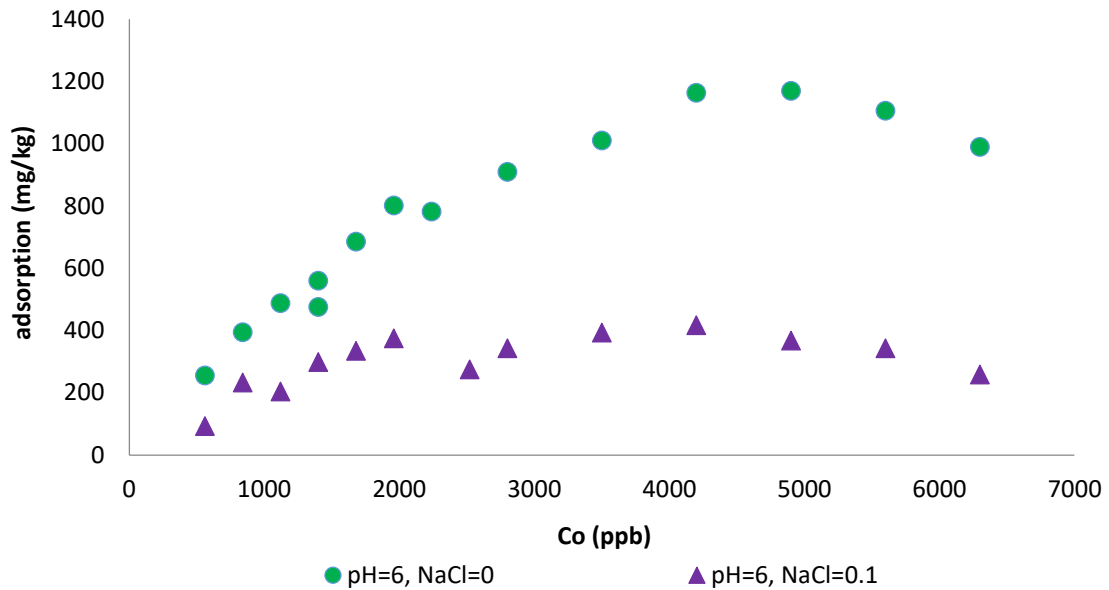


**Διάγραμμα 4.3:** Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI) σε διάλυμα με προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M (pH=6 – 7, CNTs=2 g/L, 24 hr)

Στο διάγραμμα 4.3. φαίνεται ότι σε διάλυμα ιοντικής ισχύος NaCl=0.1 M και σε τιμή του pH ίση με 6 η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται στην επιφάνεια των CNTs είναι μεγαλύτερη από την ποσότητα που προσροφάται σε pH ίσο με 7. Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα ανιόντα Cr(VI) προσροφώνται ευκολότερα σε pH χαμηλότερο (pH=6) από το σημείο μηδενικής φόρτισης ( $pH_{pzc}=6,32$ ). Αντίθετα σε τιμές μεγαλύτερες από αυτό (pH=7) μειώνεται η ποσότητα που προσροφάται λόγω της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας των CNTs και των απωστικών δυνάμεων που δημιουργούνται με τα ανιόντα Cr(VI). Με την προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M μειώνεται η ποσότητα του ρύπου που προσροφάται από τους CNTs και για τις δύο τιμές pH. Πιο συγκεκριμένα σε διαλύματα με παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl συγκέντρωσης 0.1 M υπάρχει αυξημένη παρουσία ανιόντων Cl<sup>-</sup>. Αυτό σημαίνει ότι αυξάνεται ο ανταγωνισμός μεταξύ των χρωμικών ανιόντων και των Cl<sup>-</sup> ως προς την κάλυψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης, ώστε μειώνεται η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται.

Έπειτα όπως διερευνήθηκε από τους Mesuere & Fish (1992) η ιοντική ισχύς επηρεάζει την προσρόφηση των χρωμικών ιόντων. Με την αύξηση της ιοντικής ισχύος μειώνεται η προσρόφηση των ανιόντων λόγω της μείωσης του θετικού δυναμικού της επιφάνειας προσρόφησης σε pH μικρότερο από το  $pH_{pzc}$ . Το δυναμικό αυτό επηρεάζει το βαθμό της ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ της επιφάνειας και του προσροφήματος, οδηγώντας σε σημαντική μείωση της ποσότητας που προσροφάται για pH=6 σε σχέση με τα αντίστοιχα υδατικά διαλύματα. Για να γίνει αντιληπτή η σημασία που έχει η παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M στο υδατικό διάλυμα, έγινε γραφική αναπαράσταση (Διάγραμμα 4.4) των αποτελεσμάτων που προέκυψαν για σταθερές τιμές pH.

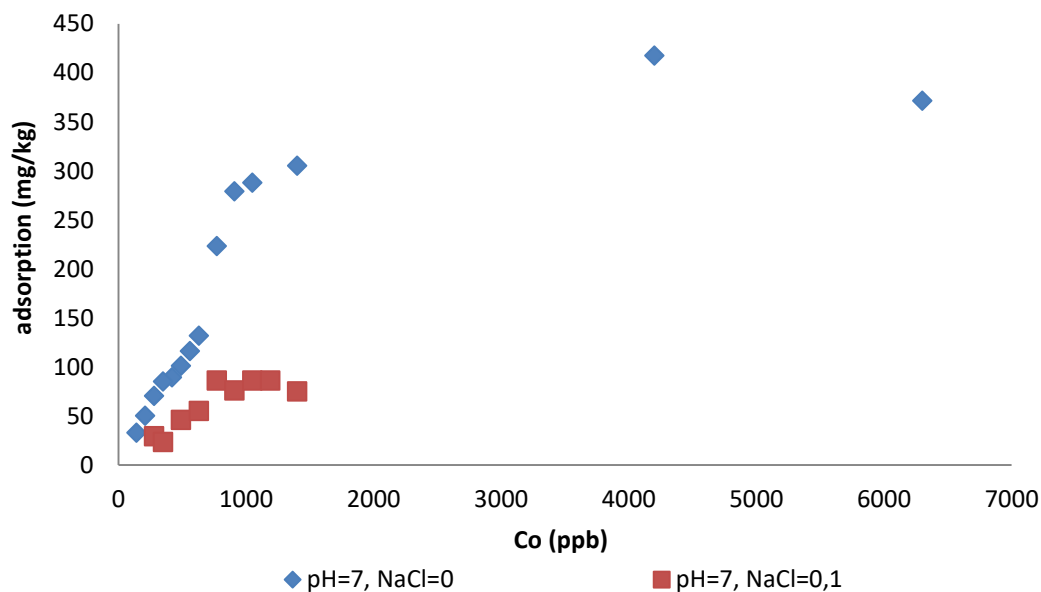




**Διάγραμμα 4.4:** Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα απουσία και παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M (pH=6, CNTs=2 g/L, 24 hr)

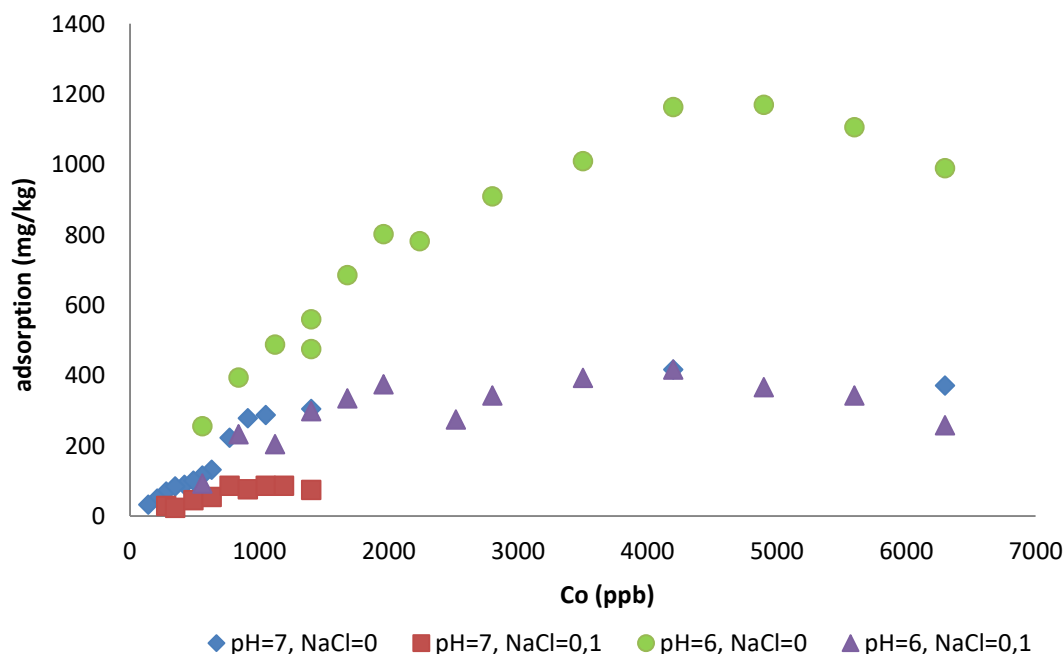
Όπως μπορεί να διαπιστωθεί από το διάγραμμα 4.4 αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI), αυξάνεται η ποσότητα που προσροφάται από τους CNTs (και για τα χωρίς και για τα με προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M διαλύματα, με pH=6), καθώς είναι περισσότερα ανιόντα Cr(VI) διαθέσιμα για την κάλυψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Παρόλα αυτά, από ένα σημείο και μετά επέρχεται κορεσμός, ούτως ώστε παρατηρείται πτωτική τάση στο διάγραμμα λόγω μείωσης της ποσότητας Cr(VI) που προσροφάται στην επιφάνεια των CNTs. Η ποσότητα Cr(VI) που προσροφάται είναι μικρότερη όταν προστίθεται ηλεκτρολύτης NaCl=0.1M στο διάλυμα. Αυτό συμβαίνει γιατί η παρουσία Cl<sup>-</sup> δημιουργεί ανταγωνισμό με τα ανιόντα χρωμίου που υπάρχουν στο διάλυμα για την κάλυψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια των CNTs.

Το ίδιο παρατηρήθηκε στα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα διαλείποντος έργου στο διάγραμμα 4.5 με και χωρίς ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M για σταθερή τιμή pH=7. Πιο συγκεκριμένα με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης σημειώθηκε αύξηση της προσροφημένης ποσότητας και έπειτα κορεσμός (και για τα παρουσία και για τα απουσία ηλεκτρολύτη διαλύματα). Αυτό αποδίδεται στην αυξημένη παρουσία ανιόντων Cr(VI) για την κάλυψη ενεργών θέσεων προσρόφησης. Με την προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M μειώθηκε η ποσότητα Cr(VI) που προσροφήθηκε από τους CNTs λόγω του ανταγωνισμού που δημιουργείται μεταξύ των ανιόντων Cr(VI) και των Cl<sup>-</sup> που υπάρχουν στο διάλυμα για την κάλυψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης.



**Διάγραμμα 4.5:** Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M (pH=7, CNTs=2 g/L, 24 hr)

Στο Διάγραμμα 4.6 αναπαρίσταται καθεμία από τις παραπάνω περιπτώσεις για τις οποίες διεξήχθησαν πειράματα διαλείποντος έργου για τη διερεύνηση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M για τιμές pH 6 & 7.



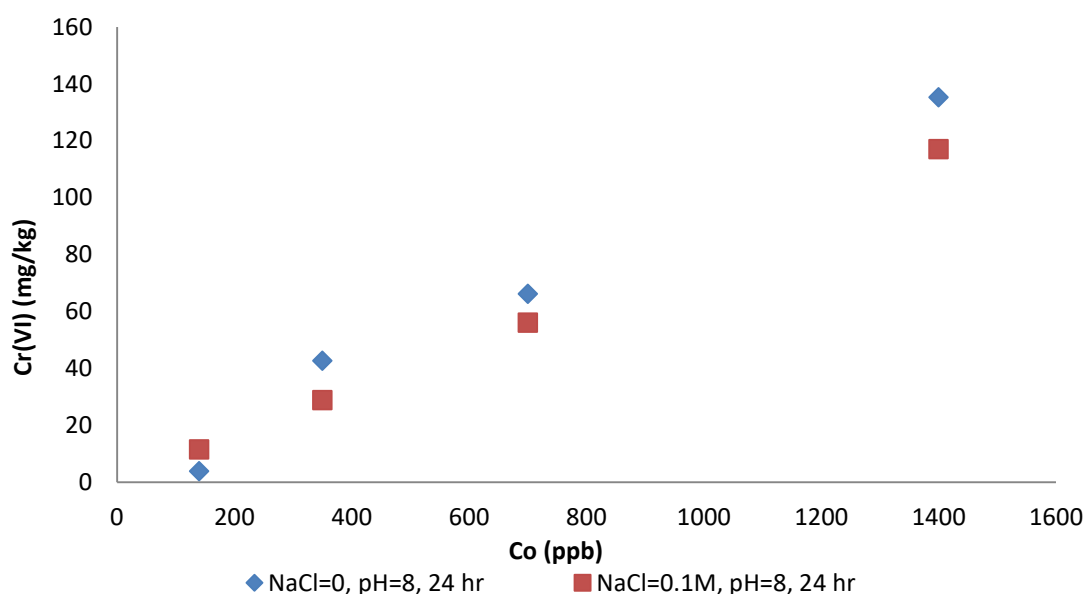
**Διάγραμμα 4.6:** Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M (pH=6 - 7, CNTs=2 g/L, 24 hr).

Όπως μπορεί να διαπιστωθεί από το παραπάνω διάγραμμα με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) παρατηρείται αύξηση της ποσότητας που προσροφάται στην επιφάνεια των CNTs σε κάθε τιμή pH, παρουσία ή όχι ηλεκτρολύτη. Αυτό συμβαίνει γιατί

είναι περισσότερα ανιόντα Cr(VI) διαθέσιμα για την κάλυψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Παρόλα αυτά, από ένα σημείο και μετά επέρχεται κορεσμός, ούτως ώστε παρατηρείται πτωτική τάση στο διάγραμμα λόγω μείωσης της ποσότητας Cr(VI) που προσροφάται στην επιφάνεια των CNTs. Όπως μπορεί να διαπιστωθεί η ποσότητα που προσροφάται σε pH=6 ( $pH_{pzc}=6,32$ ) είναι μεγαλύτερη από την ποσότητα Cr(VI) που προσροφάται σε pH=7 ( $pH_{pzc}=6,32$ ). Πιο συγκεκριμένα σε pH <  $pH_{pzc}$  η επιφάνεια των CNTs φορτίζεται θετικά (πρωτονίωση των λειτουργικών ομάδων) με αποτέλεσμα να έλκει τα ανιόντα Cr(VI) που υπάρχουν στο διάλυμα. Αντίθετα, σε μεγαλύτερα pH (pH=7 στην προκειμένη περίπτωση) η επιφάνεια των CNTs φορτίζεται αρνητικά ώστε δεν έλκει τα ανιόντα Cr(VI). Έπειτα σε υψηλά pH (pH=7), αυξάνεται η συγκέντρωση (OH<sup>-</sup>) στο διάλυμα, τα οποία ανταγωνίζονται τα ανιόντα Cr(VI) για τις ενεργές θέσεις προσρόφησης.

Τέλος, η ποσότητα Cr(VI) που προσροφάται είναι μικρότερη όταν προστίθεται ηλεκτρολύτης NaCl=0.1 M στο διάλυμα (και για τις δύο τιμές pH). Αυτό συμβαίνει γιατί η παρουσία Cl<sup>-</sup> δημιουργεί ανταγωνισμό με τα ανιόντα Cr(VI) που υπάρχουν στο διάλυμα για την κάλυψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια των CNTs. Επίσης, με την παρουσία ηλεκτρολύτη μειώνεται το θετικό δυναμικό της επιφάνειας της προσρόφησης σε pH=6 <  $pH_{pzc}=6,32$ , με αποτέλεσμα να μειώνεται η ποσότητα του ρύπου που προσροφάται.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων σε υδατικό διάλυμα με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M για pH ίσο με 8, αρχική συγκέντρωση CNTs=2 g/L και χρόνο επαφής 24 hr. Η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 140 και 1400 ppb.



**Διάγραμμα 4.7:** Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M (pH=8, CNTs=2 g/L, 24 hr).

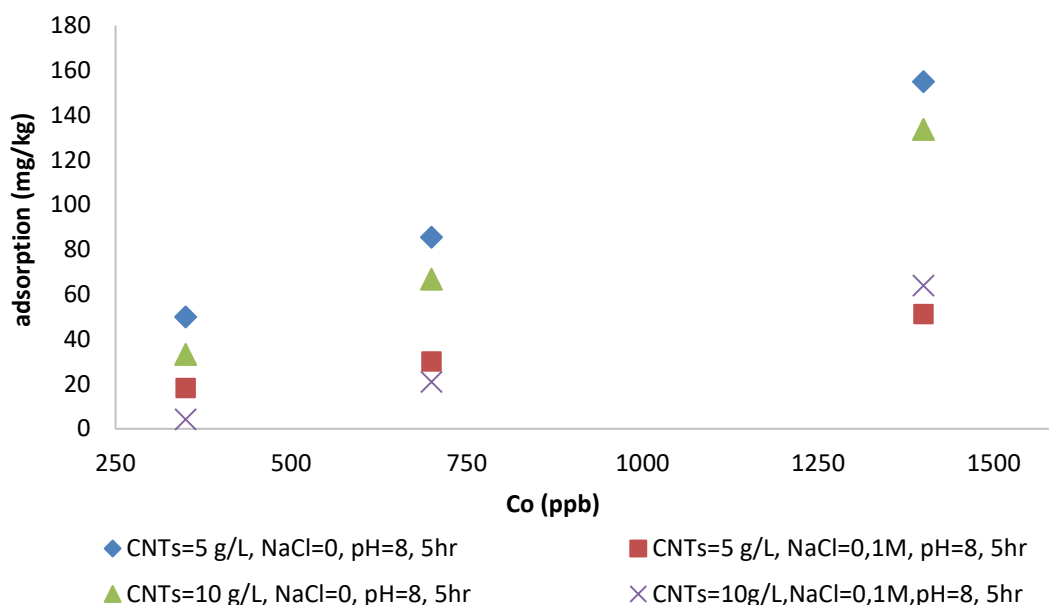
Από το διάγραμμα 4.7 γίνεται κατανοητό ότι με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στα υδατικά διαλύματα απουσία ηλεκτρολύτη με pH=8, αυξάνεται η ποσότητα που προσροφάται στην επιφάνεια των CNTs. Το ίδιο συμβαίνει και στη σειρά πειραμάτων που

προστέθηκε διάλυμα ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M. Όπως έχει ήδη αναφερθεί η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας που προσροφάται λόγω της μεγαλύτερης διαθεσιμότητας ανιόντων Cr(VI) που προσροφώνται στην επιφάνεια των CNTs.

Όπως μπορεί να διαπιστωθεί η ποσότητα που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητή στα διαλύματα απουσία ηλεκτρολύτη είναι μεγαλύτερη από την ποσότητα των αντίστοιχων διαλυμάτων με την προσθήκη NaCl=0.1M. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων Cl<sup>-</sup> οδηγεί σε ανταγωνισμό με τα ανιόντα Cr(VI) για την κάλυψη ενεργών θέσεων προσρόφησης, μειώνοντας την ποσότητα του ρύπου που προσροφάται.

#### 4.2.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης CNTs

Στη συνέχεια όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα 4.8 πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων για τη διερεύνηση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα παρουσία και απουσία ηλεκτρολύτη για pH ίσο με 8, συγκέντρωση του προσροφητή σε εύρος τιμών 5 – 10 g/L και εύρος αρχικών συγκεντρώσεων Cr(VI) από 350 ως 1400 ppb.



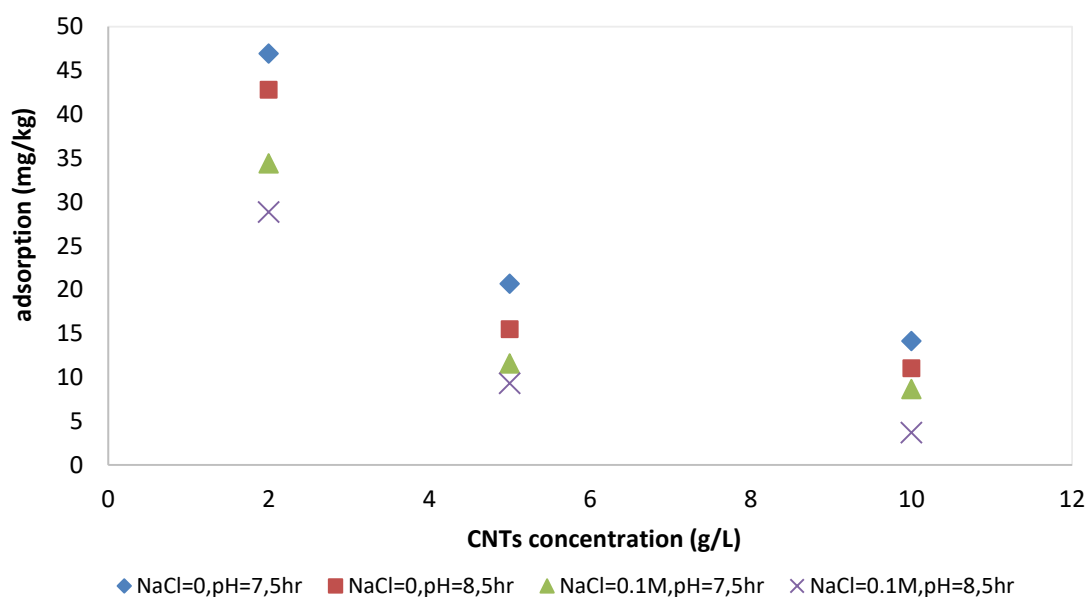
**Διάγραμμα 4.8:** Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) κατά την προσρόφηση του σε υδατικό διάλυμα με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M (pH=8, CNTs=5 - 10 g/L, 5 hr)

Γενικότερα, η συγκέντρωση του προσροφητή αποτελεί μία κρίσιμη παράμετρο η οποία επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της διεργασίας καθώς από αυτήν καθορίζεται η διαθεσιμότητα των θέσεων προσρόφησης. Πιο συγκεκριμένα, μικρότερες συγκεντρώσεις προσροφητή οδηγούν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλου που προσροφώνται ανά μονάδα μάζας στερεού και σε χαμηλότερες ποσοστιαίες απομακρύνσεις μετάλλου (Vijayaraghavan et al., 2006; Bueno et al., 2008; Arias & Shen, 2009). Αυξάνοντας την συγκέντρωση του στερεού επέρχεται αύξηση των ενεργών θέσεων προσρόφησης για τον ίδιο όγκο διαλύματος, ώστε αυξάνεται η συνολική ποσότητα του μετάλλου που απομακρύνεται.

Όπως μπορεί να διαπιστωθεί από το διάγραμμα 4.8 η απόδοση της προσρόφησης αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφητή, καθώς σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις προσροφητή επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απομάκρυνση μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας στερεού σε ίδιο όγκο διαλύματος (μικρότερη ποσοστιαία απομάκρυνση).

Η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται αυξάνεται από 49,9 σε 85,4 mg/kg για pH=8 και CNTs=5 g/L και με ταυτόχρονη αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) από 350 σε 700 ppb. Αυξάνοντας την ποσότητα των CNTs σε 10 g/L σε υδατικό διάλυμα χωρίς παρουσία ηλεκτρολύτη σε pH=8 και μεταβάλλοντας την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) από 350 σε 700 ppb παρατηρείται μικρότερη ποσότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας στερεού για τον ίδιο όγκο διαλύματος. Παρόλα αυτά σε αντίστοιχες με τις παραπάνω σειρές πειραμάτων σε διαλύματα με παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M, διαπιστώθηκε ότι η προσροφημένη στην επιφάνεια των CNTs ποσότητα ήταν πολύ μικρότερη. Επομένως διαπιστώνεται ότι η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην ποσότητα Cr(VI) που μπορεί να προσροφηθεί στην επιφάνεια των CNTs είναι μεγαλύτερη από την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του προσροφητή.

Για τη διερεύνηση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης των CNTs κρίθηκε απαραίτητη η διεξαγωγή πειραμάτων σε υδατικό διάλυμα με και χωρίς ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M, χρόνο επαφής 5 hrs και εύρος τιμών pH 7-8. Στο διάγραμμα 4.9 φαίνεται ότι και για τις δύο τιμές pH η αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφητή επιφέρει μείωση στην ποσότητα της προσρόφησης ανά μονάδα μάζας του προσροφητή.



**Διάγραμμα 4.9:** Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης CNTs στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M (Co=100 ppb, pH=7 – 8, CNTs=2 - 10 g/L, 5 hr)

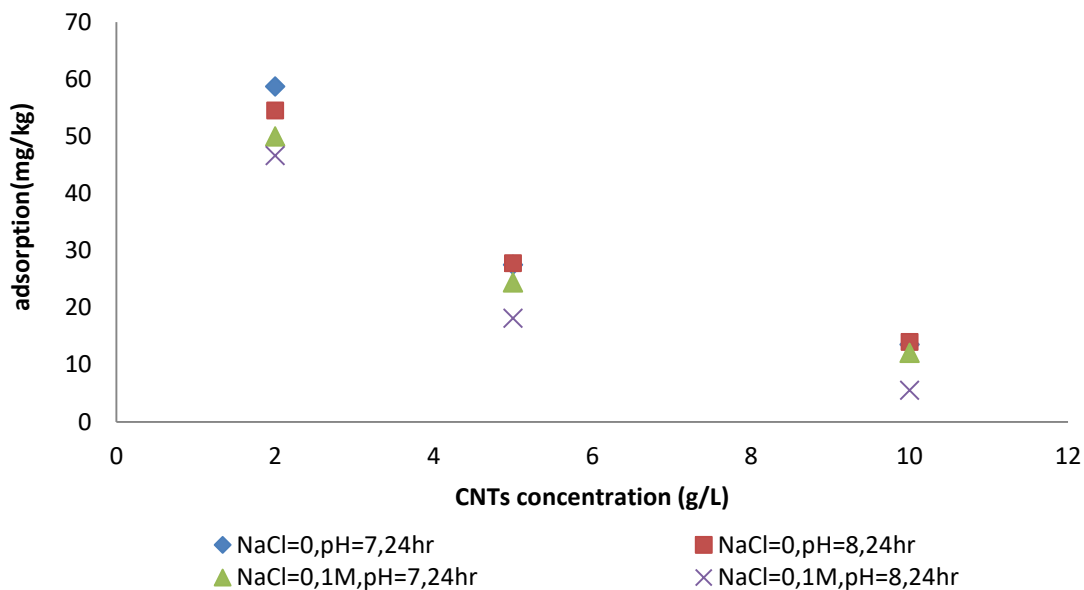
Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα 4.9, αυξάνοντας την ποσότητα του προσροφητή από 2 σε 10 g/L σε υδατικό διάλυμα απουσία ηλεκτρολύτη, με pH=7 και χρόνο επαφής 5 ώρες, μειώνεται η ποσότητα που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητή. Όπως έχει ήδη αναφερθεί μικρότερες συγκεντρώσεις προσροφητή οδηγούν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις

μετάλλου που προσροφώνται ανά μονάδα μάζας στερεού και σε χαμηλότερες ποσοστιαίες απομακρύνσεις μετάλλου (αυξάνοντας την ποσότητα στον ίδιο όγκο διαλύματος). Για αντίστοιχες με τις παραπάνω συνθήκες σε υδατικό διάλυμα απουσία ηλεκτρολύτη με pH=8 παρατηρείται μικρότερη ποσότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητή. Αυτό αποδίδεται στην παρουσία μεγαλύτερης ποσότητας OH<sup>-</sup> όσο αυξάνεται το pH από 7 σε 8, δημιουργώντας μεγαλύτερο ανταγωνισμό με τα ανιόντα Cr(VI) για την προσρόφηση τους στις ενεργές θέσεις προσρόφησης των CNTs.

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 4.9, σε διαλύματα με ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M, pH=7 και χρόνο επαφής 5 ώρες, αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση των CNTs από 2 σε 10 g/L παρατηρήθηκε μείωση της ποσότητας που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητή σε ίδιο όγκο διαλύματος (αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του μετάλλου). Ομοίως για pH=8 και χρόνο επαφής 5 ώρες σε διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.1 M, αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση των CNTs από 2 σε 10 g/L παρατηρήθηκε μείωση της ποσότητας που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητή σε ίδιο όγκο διαλύματος (αύξηση ποσοστιαίας απομάκρυνσης). Όμως η ποσότητα των μετάλλων που προσροφάται στην επιφάνεια των CNTs είναι αρκετά μικρότερη από αυτή που επιτυγχάνεται στις αντίστοιχες συνθήκες σε υδατικά διαλύματα και για τις δύο τιμές pH. Η παρουσία Cl<sup>-</sup> στο διάλυμα, τα οποία δρουν ανταγωνιστικά με τα ανιόντα Cr(VI) για την κάλυψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας που προσροφάται.

Τέλος, αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση των CNTs για τιμές pH 7 & 8 σε ίδιο όγκο διαλύματος (50 mL), μειώνεται η ποσότητα του ρύπου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητή (αύξηση ποσοστιαίας απομάκρυνσης). Πιο συγκεκριμένα σε χαμηλότερες τιμές pH (pH=7) η ποσότητα που προσροφάται είναι μεγαλύτερη από (pH=8) (και στα χωρίς και στα με προσθήκη ηλεκτρολύτη διαλύματα). Ομοίως στις σειρές πειραμάτων (pH 7 & 8) παρουσία ηλεκτρολύτη η ποσότητα του ρύπου που προσροφάται είναι αρκετά χαμηλότερη από τα υδατικά διαλύματα στα οποία απουσιάζει ο ηλεκτρολύτης, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η επίδραση της ιοντικής ισχύος είναι μεγαλύτερη από το pH του διαλύματος.

Έπειτα πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε υδατικό διάλυμα απουσία και παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M με χρόνο επαφής 24 hr και εύρος τιμών pH 7-8 αλλά με σταθερή αρχική συγκέντρωση (Διάγραμμα 4.10).



**Διάγραμμα 4.10:** Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης CNTs στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M (Co=100 ppb, pH=7 – 8, CNTs=2 - 10 g/L, 24 hr)

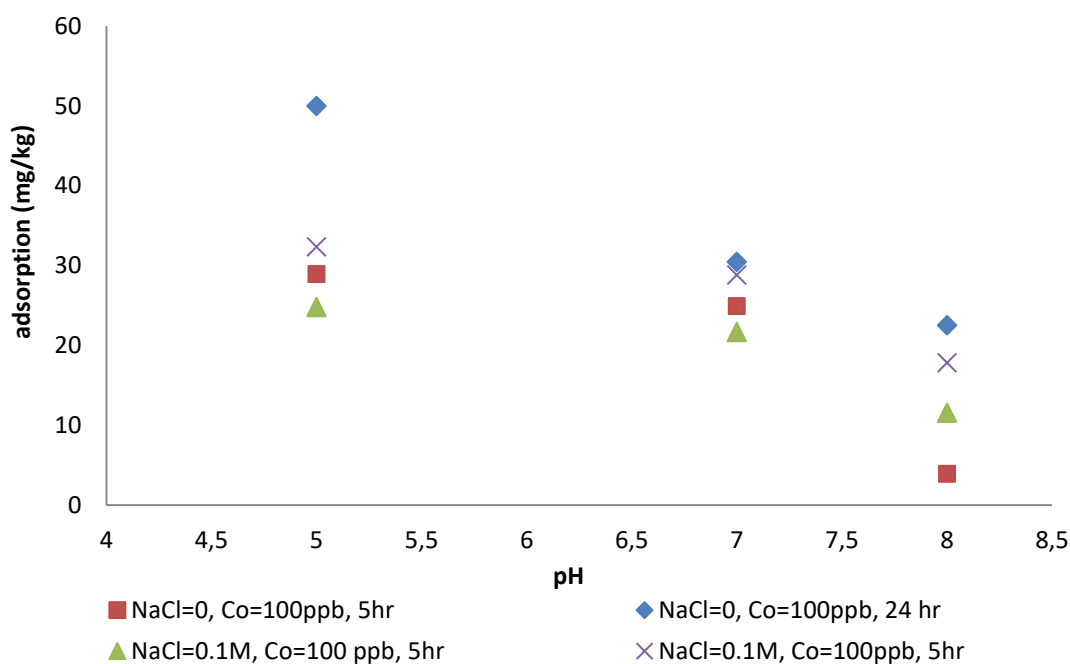
Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από το διάγραμμα 4.10 αυξάνοντας την ποσότητα του προσροφητή από 2 σε 10 g/L σε υδατικό διάλυμα με pH=7 και χρόνο επαφής 24 ώρες, μειώνεται η ποσότητα που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητή. Για αντίστοιχες με τις παραπάνω συνθήκες σε υδατικό διάλυμα με pH=8 παρατηρείται μικρότερη ποσότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας προσροφητή σε ίδιο όγκο διαλύματος.

Έπειτα πραγματοποιήθηκαν σειρές πειραμάτων με την προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M, pH=7 και χρόνο επαφής 24 ώρες. Αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση των CNTs από 2 σε 10 g/L παρατηρήθηκε μείωση της ποσότητας που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητή σε ίδιο όγκο διαλύματος (αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του μετάλλου). Ομοίως για pH=8 και χρόνο επαφής 24 ώρες σε διάλυμα ιοντικής ισχύος 0.1 M, αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση των CNTs από 2 σε 10 g/L παρατηρήθηκε μείωση της ποσότητας που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητή. Αυτό συνεπάγεται ότι η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των CNTs έχει παρόμοια συμπεριφορά σε όλες τις σειρές πειραμάτων, δηλαδή αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφητή επιφέρει αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του ρύπου.

Παρόλα αυτά, η ποσότητα του μετάλλου που απομακρύνεται σε υδατικά διαλύματα είναι εμφανώς μεγαλύτερη από την ποσότητα που απομακρύνεται για τα αντίστοιχα με παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl=0,1 M διαλύματα. Όμως η μεταβολή ταυτοχρόνως του pH και της ιοντικής ισχύος στο διάλυμα υποδεικνύουν ότι η παράμετρος της ιοντικής ισχύος επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό από το pH, καθώς επιτυγχάνονται μικρότερες απομακρύνσεις.

### 4.2.3 Επίδραση χρόνου επαφής

Για τη διερεύνηση της επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσροφητική ικανότητα του Cr(VI) στην επιφάνεια των CNTs, έγινε μία σειρά πειραμάτων σε υδατικό διάλυμα απουσία ηλεκτρολύτη, με αρχική συγκέντρωση προσροφητή σταθερή και ίση με 2 g/L, pH=5 – 8 και χρόνο επαφής 5 έως 24 ώρες. Για τις ίδιες συνθήκες πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων προσθέτοντας ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M.



**Διάγραμμα 4.11:** Επίδραση του χρόνου επαφής στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M (Co=100 ppb, CNTs=2 g/L, 5 - 24 hr)

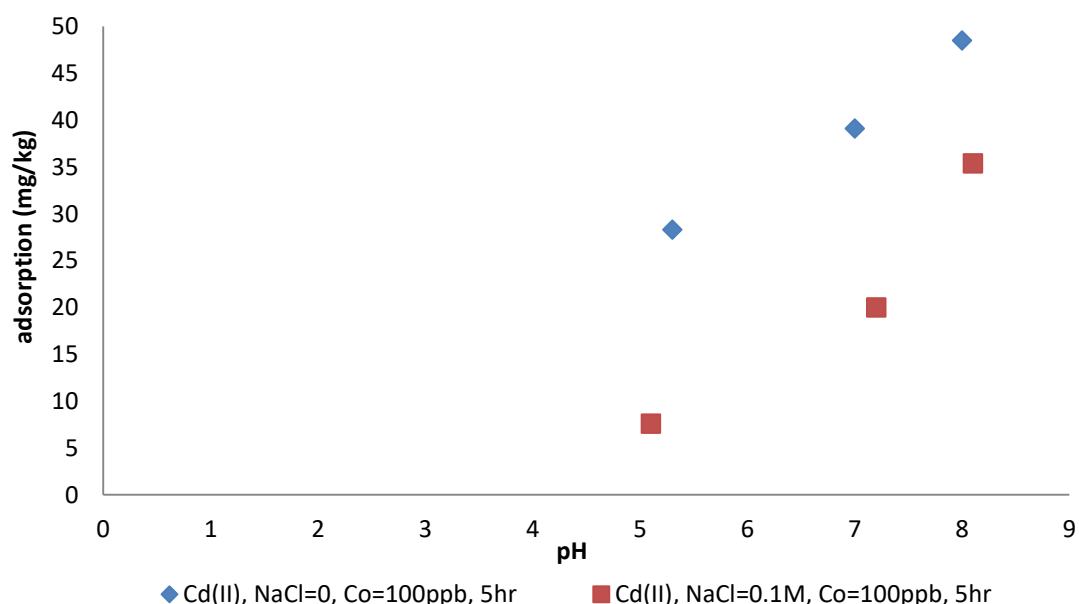
Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 4.11, για σταθερές συνθήκες pH και αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου σε υδατικό διάλυμα απουσία ηλεκτρολύτη, η αύξηση του χρόνου επαφής από 5 σε 24 ώρες επιφέρει αύξηση της ποσότητας του ρύπου που προσροφάται. Όπως ήταν αναμενόμενο για λόγους που έχουν αναφερθεί και σε προηγούμενες σειρές πειραμάτων, η ποσότητα προσρόφησης στις αντίστοιχες σειρές πειραμάτων όπου προστέθηκε διάλυμα ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M ήταν μειωμένη σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα στα οποία δεν είχε προστεθεί το NaCl. Παρά τη μικρότερη ποσότητα προσρόφησης που παρατηρήθηκε, η γενικότερη εικόνα σε σχέση με το χρόνο επαφής ήταν παρόμοια με τις σειρές πειραμάτων σε υδατικά διαλύματα. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι και στις δύο περιπτώσεις δηλαδή με την παρουσία ή όχι ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M, οι CNTs επιτυγχάνουν μεγάλο ποσοστό προσρόφησης ακόμα και στο χρονικό διάστημα των 5 ωρών, ενώ οποιοσδήποτε επιπλέον χρόνος επαφής επιφέρει σχεδόν ίδια ή έστω σχετικά μικρή αύξηση της προσροφημένης ποσότητας για τιμές pH μικρότερες του 7.



### 4.3 Εφαρμογή CNTs για την απομάκρυνση Cd(II), Pb(II) και Mn(II) από ρυπασμένα ύδατα

#### 4.3.1 Επίδραση του pH

Μελετώντας την επίδραση του pH στην προσρόφηση των κατιόντων Cd(II), Pb(II), Mn(II) πραγματοποιήθηκαν σειρές πειραμάτων σε υδατικό διάλυμα απουσία ηλεκτρολύτη σε εύρος pH από 5 έως 8. Η αρχική συγκέντρωση των CNTs ήταν σταθερή και ίση με 2 g/L, ενώ η αρχική συγκέντρωση του εκάστοτε εξεταζόμενου μετάλλου ήταν 100 ppb σε διάλυμα όγκου 50 mL. Έπειτα πραγματοποιήθηκαν σειρές πειραμάτων με αντίστοιχες με τις παραπάνω συνθήκες για την κατανόηση της σημασίας του pH στην ικανότητα των CNTs να προσροφούν Cd(II), Pb(II), Mn(II), προσθέτοντας διάλυμα ηλεκτρολύτη NaCl αρχικής συγκέντρωσης 0.1M. Στη συνέχεια απεικονίζεται το διάγραμμα 4.12 των πειραμάτων που έγιναν για τη μελέτη της επίδρασης του pH για το Cd(II) σε υδατικά διαλύματα χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη καθώς και σε διαλύματα στα οποία προστέθηκε διάλυμα ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M.

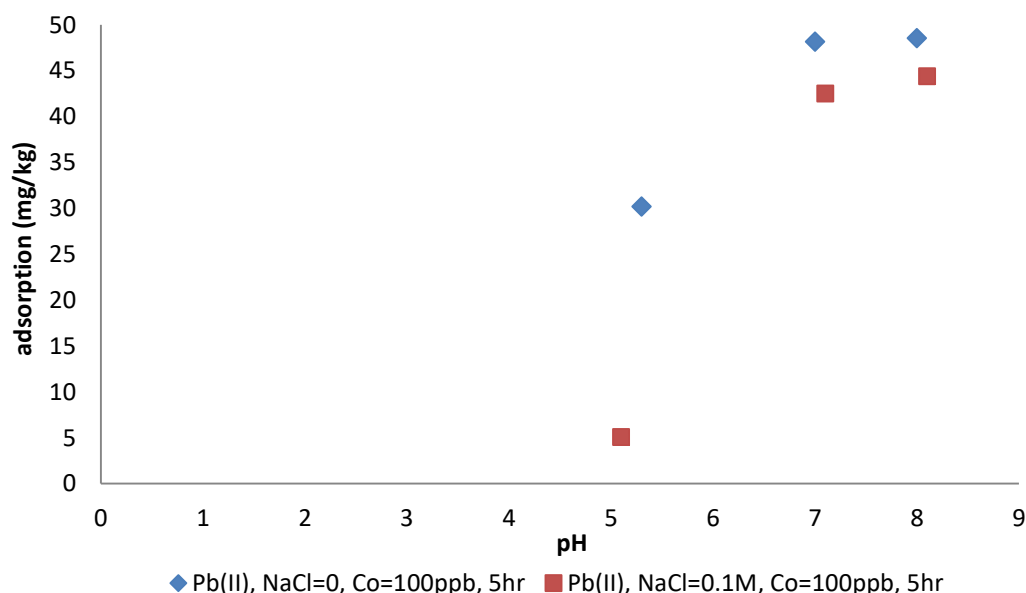


**Διάγραμμα 4.12:** Επίδραση του pH στην ποσότητα προσρόφησης Cd(II) σε υδατικό διάλυμα με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M (Co=100 ppb, CNTs=2 g/L, 5 hr)

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα με την αύξηση του pH σε υδατικό διάλυμα απουσία NaCl, παρατηρήθηκε αύξηση της ποσότητας προσρόφησης του Cd(II). Πιο συγκεκριμένα από 28,3 mg/kg για pH περίπου ίσο με 5 αυξήθηκε σε 48,5 mg/kg για pH ίσο με 8. Αυτό συνέβη γιατί σε αντίθεση με το Cr, το Cd βρίσκεται στα υδατικά διαλύματα ως κατιόν συνεπώς η αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των CNTs σε μεγαλύτερα pH έλκει περισσότερο τα θετικά φορτισμένα ιόντα καδμίου. Αντίθετα η επιφάνεια του προσροφητή είναι θετικά φορτισμένη σε  $pH < pH_{PZC}$ , οπότε αναπτύσσονται ηλεκτροστατικές δυνάμεις άπωσης μεταξύ των ιόντων Cd και της επιφάνειας των CNTs. Η θετική φόρτιση της επιφάνειας οφείλεται στην παρουσία κατιόντων υδρογόνου σε χαμηλότερα pH συμβάλλοντας στον ανταγωνισμό μεταξύ αυτών και των κατιόντων Cd για τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Για τους λόγους αυτούς η προσρόφηση δεν ήταν αρκετά αποδοτική σε όξινες τιμές.

Στη σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκε για τη διερεύνηση του pH σε διαλύματα με την παρουσία διαλύματος ηλεκτρολύτη  $\text{NaCl}=0.1 \text{ M}$ , παρατηρήθηκε αύξηση της ποσότητας του μετάλλου που προσροφήθηκε με την αύξηση του pH. Πιο συγκεκριμένα από  $7,6 \text{ mg/kg}$  για pH περίπου ίσο με 5 αυξήθηκε σε  $35,4 \text{ mg/kg}$  για pH ίσο με 8. Ωστόσο, η ποσότητα που προσροφήθηκε στην επιφάνεια των CNTs σε σχέση με αυτή που προσροφήθηκε στα υδατικά διαλύματα ήταν εμφανώς μικρότερη. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σύμφωνα με τους Li et al. (2003) στην αύξηση της δραστηριότητας των ιόντων Cd λόγω απωστικών δυνάμεων στην υδατική φάση, επιβραδύνοντας τη μεταφορά τους στην επιφάνεια των CNTs.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.13 τα αποτελέσματα των σειρών πειραμάτων που έγιναν για τη μελέτη της επίδρασης του pH στην προσρόφηση του Pb(II) σε υδατικά διαλύματα κατά την απουσία και παρουσία ηλεκτρολύτη  $\text{NaCl}=0.1 \text{ M}$ .

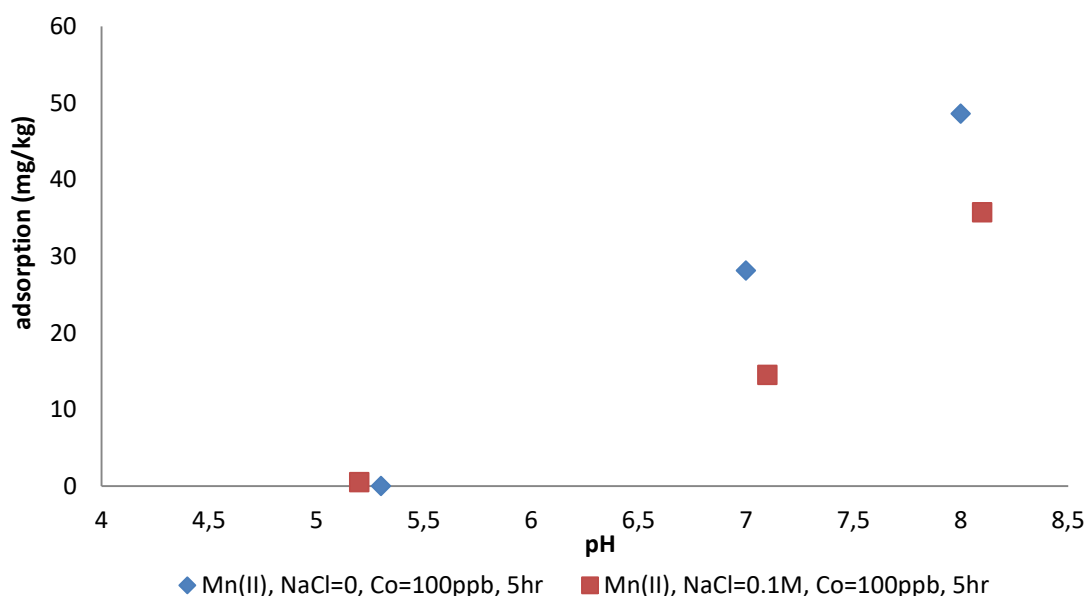


**Διάγραμμα 4.13:** Επίδραση του pH στην ποσότητα προσρόφησης Pb(II) σε υδατικό διάλυμα με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη  $\text{NaCl}=0.1\text{M}$  ( $\text{Co}=100 \text{ ppb}$ ,  $\text{CNTs}=2 \text{ g/L}$ ,  $5 \text{ hr}$ ).

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα 4.13 με την αύξηση του pH του υδατικού διαλύματος απουσία ηλεκτρολύτη, παρατηρήθηκε αύξηση της ποσότητας προσρόφησης του Pb(II) από τους CNTs. Πιο συγκεκριμένα από  $30,2 \text{ mg/kg}$  για pH περίπου ίσο με 5 αυξήθηκε σε  $48,5 \text{ mg/kg}$  για pH ίσο με 8. Αυτό συνέβη γιατί σε αντίθεση με το Cr(VI), ο Pb(II) βρίσκεται στα υδατικά διαλύματα ως κατιόν συνεπώς η αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των CNTs σε μεγαλύτερα pH ( $\text{pH}=7 > \text{pH}_{\text{PZC}}=6,32$ ) και  $\text{pH}=8 (> \text{pH}_{\text{PZC}}=6,32)$  έλκει περισσότερο τα θετικά φορτισμένα ιόντα Pb. Αντίθετα η επιφάνεια του προσροφητή είναι θετικά φορτισμένη σε  $\text{pH}=5 (< \text{pH}_{\text{PZC}}=6,32)$ , οπότε αναπτύσσονται απωστικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων Pb και της επιφάνειας των CNTs. Έπειτα η παρουσία κατιόντων υδρογόνου σε χαμηλότερα pH συμβάλλει στον ανταγωνισμό μεταξύ αυτών και των κατιόντων Pb για τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Για τους λόγους αυτούς η προσρόφηση δεν ήταν αρκετά αποδοτική σε όξινες τιμές.

Στη σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκε για τη διερεύνηση του pH σε διαλύματα με την παρουσία διαλύματος ηλεκτρολύτη  $\text{NaCl}=0.1 \text{ M}$ , παρατηρήθηκε αύξηση της ποσότητας του μετάλλου που προσροφήθηκε με την αύξηση του pH. Πιο συγκεκριμένα από  $5,1 \text{ mg/kg}$  για pH περίπου ίσο με 5 αυξήθηκε σε  $44,4 \text{ mg/kg}$  για pH περίπου ίσο με 8. Παρόλα αυτά η ποσότητα που προσροφήθηκε στην επιφάνεια των CNTs σε σχέση με αυτή που προσροφήθηκε στα υδατικά διαλύματα ήταν σχετικά μικρότερη. Η επίδραση στην ποσότητα του μετάλλου που μπορεί να προσροφηθεί από τους CNTs μπορεί να αποδοθεί στη δυσκολία μεταφοράς των κατιόντων στην επιφάνειά τους (Li et al., 2003). Σε μελέτες που έχουν γίνει για διάφορα είδη CNTs έχει διατυπωθεί ότι η ιοντική ισχύς δεν επηρεάζει την ποσότητα που μπορούν να προσροφήσουν οι CNTs. Πιο συγκεκριμένα σε μελέτη που έγινε για oxidized-MWCNTs υποστηρίζεται ότι η προσροφητική ικανότητα των CNTs είναι ανεξάρτητη της ιοντικής ισχύος, και συνεπώς δεν επηρεάζεται η προσροφητική ικανότητα του προσροφητή λόγω της προσθήκης διαλύματος  $\text{NaClO}_4$  (Xu et al., 2008).

Παρακάτω απεικονίζονται (Διάγραμμα 4.14) τα αποτελέσματα των σειρών πειραμάτων που έγιναν για τη μελέτη της επίδρασης του pH για το  $\text{Mn(II)}$  σε υδατικά διαλύματα με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη  $\text{NaCl}=0.1\text{M}$ .



**Διάγραμμα 4.14:** Επίδραση του pH στην ποσότητα προσρόφησης  $\text{Mn(II)}$  σε υδατικό διάλυμα με και χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη  $\text{NaCl}=0.1\text{M}$  ( $\text{Co}=100 \text{ ppb}$ ,  $\text{CNTs}=2 \text{ g/L}$ ,  $5 \text{ hr}$ )

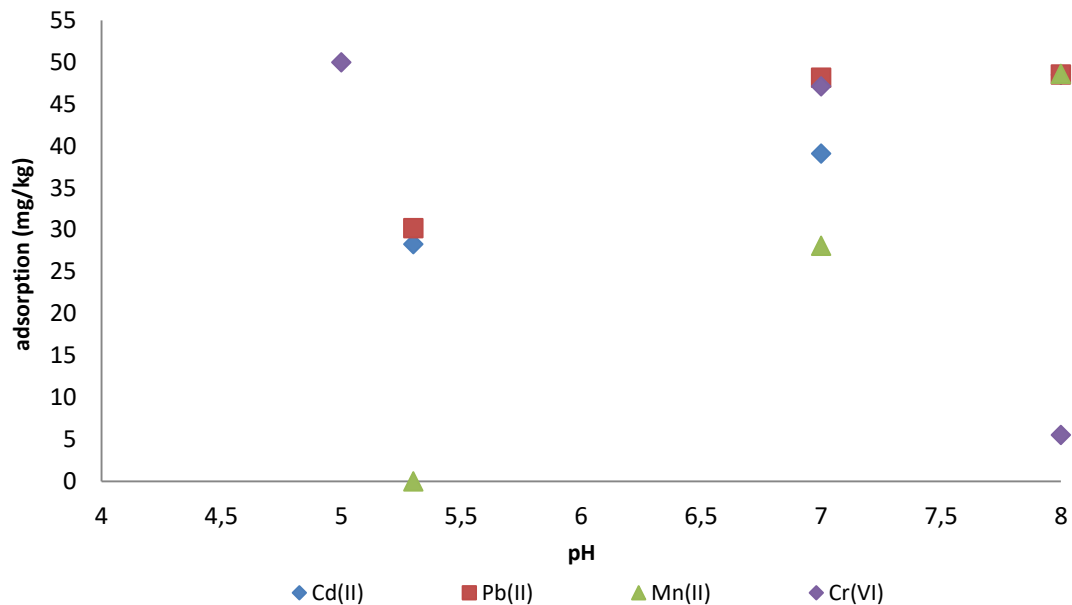
Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα με την αύξηση του pH σε υδατικό διάλυμα απουσία ηλεκτρολύτη, παρατηρήθηκε αύξηση της ποσότητας προσρόφησης του  $\text{Mn(II)}$  από τους CNTs. Πιο συγκεκριμένα από  $0,5 \text{ mg/kg}$  για pH περίπου ίσο με 5 αυξήθηκε σε  $48,6 \text{ mg/kg}$  για pH ίσο με 8. Αυτό συνέβη γιατί σε αντίθεση με το  $\text{Cr(VI)}$ , το  $\text{Mn(II)}$  βρίσκεται στα υδατικά διαλύματα ως κατιόν. Η αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των CNTs σε μεγαλύτερα pH ( $\text{pH}=7$  &  $8$ ) έλκει περισσότερο τα θετικά φορτισμένα ιόντα Mn. Αντίθετα η επιφάνεια του προσροφητή είναι θετικά φορτισμένη σε  $\text{pH}=5 < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , οπότε αναπτύσσονται ηλεκτροστατικές δυνάμεις άπωσης μεταξύ των ιόντων Mn και της επιφάνειας των CNTs. Επίσης, η παρουσία κατιόντων υδρογόνου σε χαμηλότερα pH ( $\text{pH}=5$ ) συνέβαλε στον ανταγωνισμό μεταξύ αυτών και των κατιόντων Mn για τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Για τους παραπάνω λόγους η

προσρόφηση δεν ήταν αρκετά αποδοτική σε όξινες τιμές. Παρόλα αυτά η ποσότητα που προσροφήθηκε στην επιφάνεια των CNTs σε διαλύματα παρουσία  $\text{NaCl}=0.1 \text{ M}$ , σε σχέση με αυτή που προσροφήθηκε στα υδατικά διαλύματα απουσία  $\text{NaCl}$ , ήταν σχετικά μικρότερη. Πιο συγκεκριμένα από  $0,5 \text{ mg/kg}$  για  $\text{pH}$  περίπου ίσο με 5 αυξήθηκε σε  $35,7 \text{ mg/kg}$  για  $\text{pH}$  ίσο με 8. Όπως έχει διατυπωθεί και από τους Alguacil et al. (2018) η ιοντική ισχύς του διαλύματος επιδρά στην μείωση της ποσότητας  $\text{Mn(II)}$  που προσροφάται από τους CNTs λόγω της δυσκολίας μεταφοράς των κατιόντων στην επιφάνειά τους.

Στη συνέχεια παρατίθεται το διάγραμμα 4.15 για την πλήρη σύγκριση της ποσότητας που προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας των CNTs σε υδατικά διαλύματα χωρίς ηλεκτρολύτη, για όλα τα εξεταζόμενα μέταλλα ( $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ). Το εύρος  $\text{pH}$  ήταν μεταξύ 5 και 8, η συγκέντρωση των CNTs  $2 \text{ g/L}$  και ο χρόνος επαφής 5 ώρες. Όπως μπορεί να διαπιστωθεί από το παρακάτω διάγραμμα τα μέταλλα όπως το  $\text{Cd}$ , το  $\text{Mn}$  και ο  $\text{Pb}$  που βρίσκονται στα υδατικά διαλύματα ως κατιόντα, παρουσιάζουν αύξηση της ποσότητας που προσροφάται από τους CNTs με την αύξηση της τιμής του  $\text{pH}$ , σε σχέση με το  $\text{Cr(VI)}$  που έχει τη μορφή ανιόντων. Πιο συγκεκριμένα η αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των CNTs έλκει τα θετικά φορτισμένα ιόντα ( $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ) σε μεγαλύτερα  $\text{pH}$ , ενώ σε μικρότερες τιμές έλκει τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα ( $\text{Cr(VI)}$ ). Έπειτα δεδομένου ότι σε  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$  η επιφάνεια του προσροφητή είναι θετικά φορτισμένη, έλκει τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα  $\text{Cr}$  και απωθεί τα θετικά φορτισμένα ιόντα  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$  και  $\text{Mn}$ .

Τα ανιόντα  $\text{Cr(VI)}$  προσροφώνται σε  $\text{pH}$  ίσο με 5 ( $50 \text{ mg/kg}$ ) όμως σε μεγαλύτερα  $\text{pH}$  μειώνεται η ικανότητα του προσροφητή να τα απομακρύνει. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 4.15 για  $\text{pH}$  ίσο με 8 προσροφώνται μόλις  $5,53 \text{ mg/kg}$  για τους λόγους που αναλύθηκαν παραπάνω.

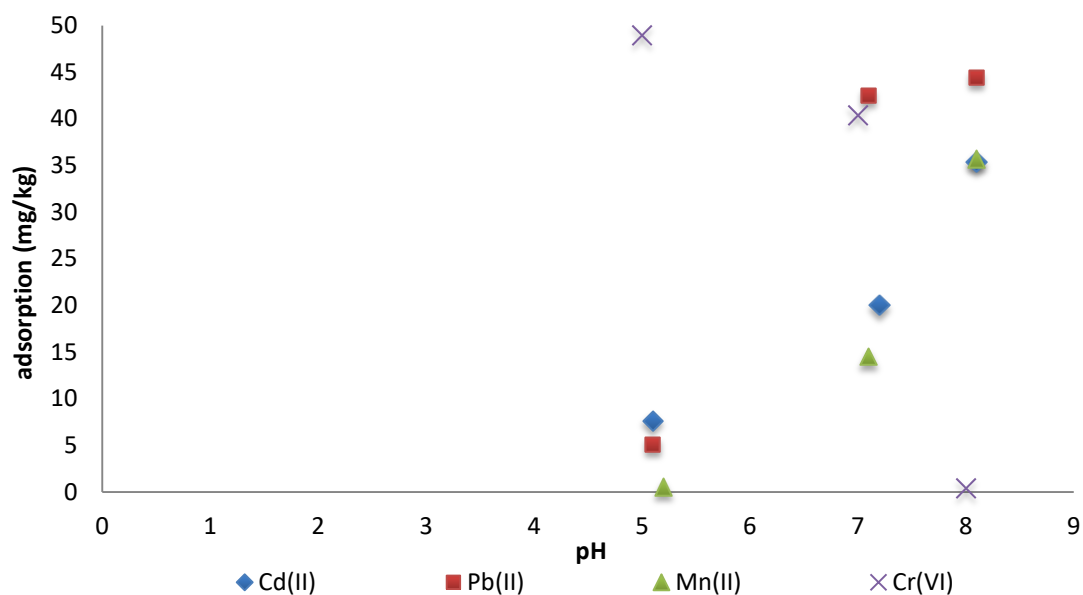
Η σειρά με την οποία προσροφώνται τα κατιόντα από τους CNTs είναι  $\text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Mn(II)}$  με τον  $\text{Pb(II)}$  να παρουσιάζει μεγαλύτερη ποσότητα προσρόφησης ( $30,2 \text{ mg/kg}$ ), το  $\text{Cd(II)}$  ( $28,3 \text{ mg/kg}$ ) και το  $\text{Mn(II)}$  ( $0 \text{ mg/kg}$ ) σε  $\text{pH}$  ίσο με 5. Παρόλα αυτά σε  $\text{pH}$  ίσο με 8 και τα τρία κατιόντα μετάλλων επιτυγχάνουν την ίδια ακριβώς ποσότητα απομάκρυνσης ( $48,6 \text{ mg/kg}$ ). Η παρουσία κατιόντων υδρογόνου σε χαμηλά  $\text{pH}$  δεν ευνοεί την προσρόφηση των μετάλλων  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$  που βρίσκονται σε μορφή κατιόντων καθώς δημιουργεί ανταγωνιστικότητα μεταξύ τους ως προς τις ενεργές θέσεις προσρόφησης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα μέταλλα  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$  να μην μπορούν να προσροφηθούν το ίδιο αποτελεσματικά από τους CNTs σε όξινο περιβάλλον σε αντίθεση με το  $\text{Cr(VI)}$ .



**Διάγραμμα 4.15:** Επίδραση του pH στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI), Pb(II), Cd(II), Mn(II) (NaCl=0, Co=100 ppb, CNTs=2 g/L, 5 hr)

Έπειτα παρουσιάζεται το διάγραμμα 4.16 για την πλήρη σύγκριση της ποσότητας που προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας των CNTs σε διαλύματα με παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M, για όλα τα εξεταζόμενα μέταλλα (Cr(VI), Cd(II), Pb(II), Mn(II)). Το εύρος pH ήταν μεταξύ 5 και 8, η συγκέντρωση των CNTs 2 g/L και ο χρόνος επαφής 5 ώρες. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν τα κατιόντα μετάλλου (Pb(II), Mn(II), Cd(II)) που υπήρχαν στα εξεταζόμενα διαλύματα παρουσίασαν αύξηση της ποσότητας που προσροφήθηκε από τους CNTs με την αύξηση της τιμής του pH. Αντίθετα το Cr(VI) παρουσίασε αύξηση της προσροφημένης από τους CNTs ποσότητας σε χαμηλά pH (pH=5) και μείωση της ποσότητας σε pH=7 και 8. Οι λόγοι για τους οποίους συνέβη αυτό είναι οι ίδιοι με αυτούς που εξηγήθηκαν στο διάγραμμα 4.15. Παρόλα αυτά η παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M επηρέασε μειώνοντας την ποσότητα Cr(VI), Pb(II), Cd(II), Mn(II) που προσροφήθηκε από τους CNTs σε σχέση με τις προσροφημένες ποσότητες των μετάλλων στα αντίστοιχα υδατικά διαλύματα (διάγραμμα 4.15). Χαρακτηριστικά για pH ίσο με 7, το Cr(VI) μειώθηκε από 47 mg/kg σε 40 mg/kg, το Pb(II) μειώθηκε από 48 mg/kg σε 42 mg/kg, το Mn(II) μειώθηκε από 28 mg/kg σε 14,5 mg/kg, και το Cd(II) μειώθηκε από 39 mg/kg σε 20 mg/kg.

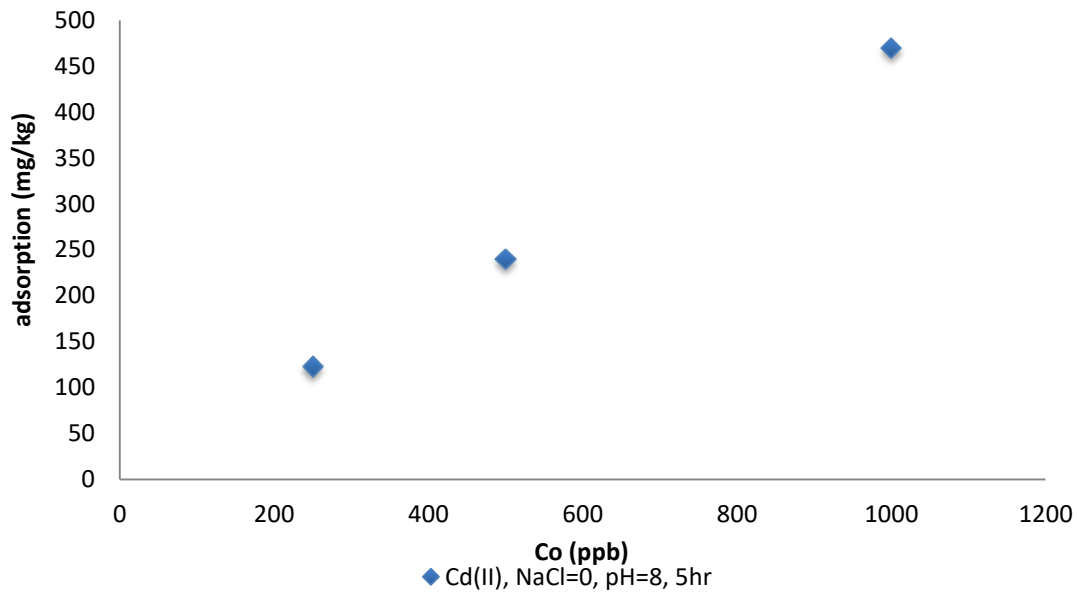
Η μείωση αυτή σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων (Cl<sup>-</sup>) για την κάλυψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια των CNTs για τα ανιόντα χρωμίου. Για τα κατιόντα Pb(II), Cd(II) και Mn(II) μπορεί να ερμηνευθεί ότι παρουσία NaCl=0.1M, επιβραδύνεται η δυνατότητα των κατιόντων να μεταφερθούν στην επιφάνεια των CNTs. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι η ιοντική ισχύς επηρέασε σε μικρότερο βαθμό την προσρόφηση Pb(II) σε σχέση με τα κατιόντα Mn(II) και Cd(II).



**Διάγραμμα 4.16:** Επίδραση του pH στην ποσότητα προσρόφησης Cr(VI), Pb(II), Cd(II) και Mn(II) (NaCl=0.1M, Co=100 ppb, CNTs=2 g/L, 5 hr)

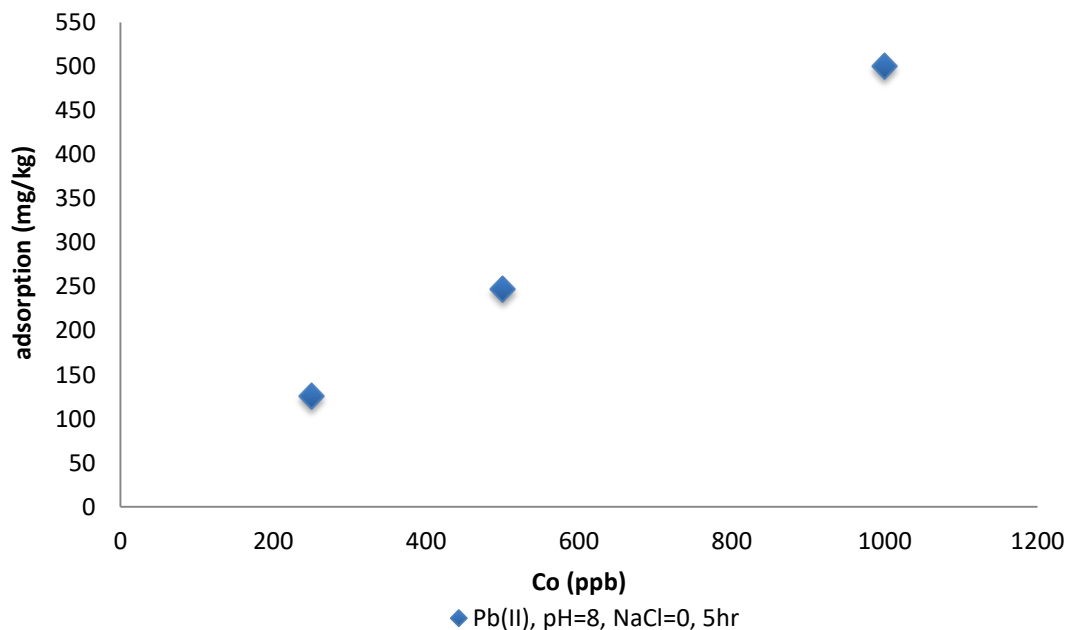
#### 4.3.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου

Για την μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης των κατιόντων (Cd(II), Pb(II), Mn(II)) πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων σε υδατικά διαλύματα χωρίς την προσθήκη ηλεκτρολύτη με pH=8. Η αρχική συγκέντρωση των CNTs ήταν σταθερή και ίση με 2 g/L σε διάλυμα όγκου 50 mL, ενώ η αρχική συγκέντρωση του εκάστοτε εξεταζόμενου μετάλλου κυμάνθηκε σε εύρος 250 - 1000 ppb. Ο χρόνος επαφής σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν ήταν 5 ώρες. Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα 4.17 για την κατανόηση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του Cd(II) από τους CNTs σε υδατικό διάλυμα απουσία ηλεκτρολύτη. Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα 4.17 αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση του Cd(II) στο διάλυμα, αυξάνεται η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται από τους CNTs. Πιο συγκεκριμένα με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cd(II) από 250 ppb σε 500 ppb, σημειώνεται αύξηση της προσροφημένης ποσότητας από 123 mg/kg σε 470 mg/kg. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Cd(II) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας που προσροφώνται λόγω της μεγαλύτερης διαθεσιμότητας κατιόντων Cd(II) που προσροφώνται στην επιφάνεια των CNTs.



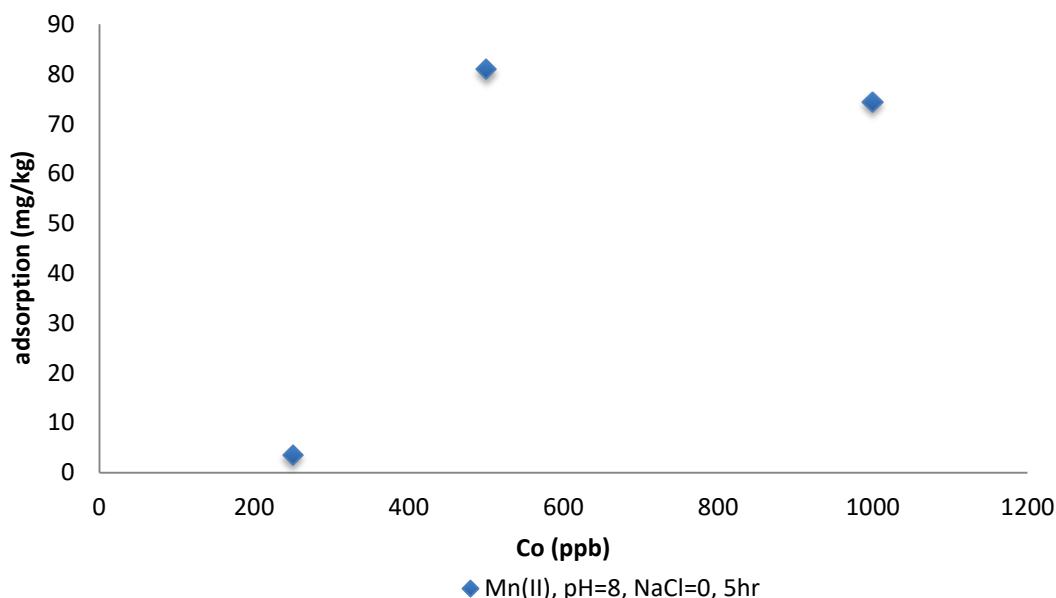
**Διάγραμμα 4.17:** Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cd(II) στην ικανότητα προσρόφησης Cd(II) από CNTs, σε υδατικό διάλυμα χωρίς ηλεκτρολύτη (NaCl=0, pH=8, CNTs=2 g/L, 5 hr)

Στη συνέχεια παρατίθεται το διάγραμμα 4.18 στο οποίο παρουσιάζεται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Pb(II) κατά την προσρόφησης του από τους CNTs. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.18 αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση του Pb(II) στο διάλυμα, αυξάνεται η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται από τους CNTs. Πιο συγκεκριμένα με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Pb(II) από 250 ppb σε 500 ppb, σημειώνεται αύξηση της προσροφημένης ποσότητας από 126 mg/kg σε 500 mg/kg. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Pb(II) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας που προσροφάται λόγω της μεγαλύτερης διαθεσιμότητας κατιόντων Pb(II) που προσροφώνται στην επιφάνεια των CNTs.



**Διάγραμμα 4.18:** Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Pb(II) στην ικανότητα προσρόφησης Pb(II) από CNTs, σε υδατικό διάλυμα απουσία ηλεκτρολύτη (NaCl=0, pH=8, CNTs=2 g/L, 5 hr)

Στη συνέχεια παρατίθεται το διάγραμμα 4.19 για την κατανόηση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης Mn(II) στην ικανότητα προσρόφησης του από τους CNTs σε υδατικά διαλύματα χωρίς την παρουσία ηλεκτρολύτη.



**Διάγραμμα 4.19:** Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Mn(II) στην ικανότητα προσρόφησης Mn(II) από CNTs, σε υδατικό διάλυμα απουσία ηλεκτρολύτη (NaCl=0, pH=8, CNTs=2 g/L, 5 hr)

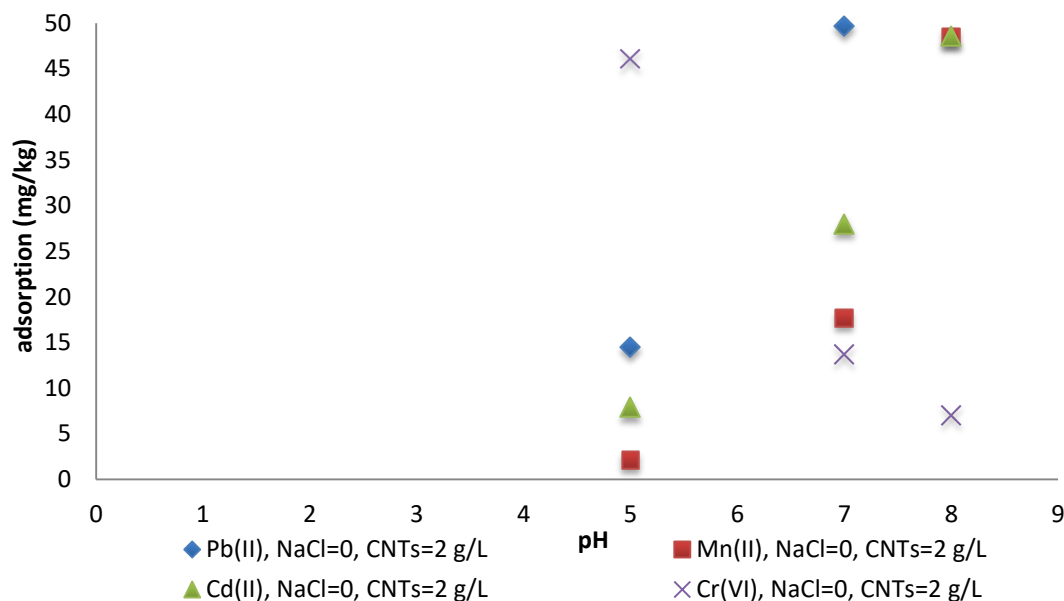
Στο διάγραμμα 4.19 διαπιστώνεται ότι αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση του Mn(II) στο διάλυμα, αυξάνεται η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται από τους CNTs. Πιο συγκεκριμένα με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Mn(II) από 250 ppb σε 500 ppb, σημειώνεται αύξηση της προσροφημένης ποσότητας από 3,5 mg/kg σε 74,4 mg/kg λόγω της μεγαλύτερης διαθεσιμότητας κατιόντων Mn(II) που προσροφώνται στην επιφάνεια των CNTs. Σε αντίθεση με το Cd(II) (διάγραμμα 4.17) και το Pb(II) (διάγραμμα 4.18), το Mn(II) δεν παρουσιάζει την ίδια τάση, καθώς από 250 ppb σε 500 ppb η τάση είναι ανοδική ενώ στο εξής επέρχεται κορεσμός (διάγραμμα 4.19). Συγκρίνοντας τις ποσότητες προσρόφησης των Pb(II), Cd(II), Mn(II) διαπιστώνεται ότι χαμηλότερες ποσότητες Mn(II) προσροφώνται από τους CNTs. Σε pH=8 και αρχική συγκέντρωση Mn(II) στο διάλυμα 250 ppb, μόλις 3,5 mg/kg Mn(II) προσροφήθηκαν. Όμως για αντίστοιχες συνθήκες pH και αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου, προσροφήθηκαν 123 mg/kg Cd(II) και 125 mg/kg Pb(II) από τους CNTs.

#### 4.3.3 Επίδραση ανταγωνιστικής προσρόφησης Cr(VI), Pb(II), Mn(II), Cd(II)

Για τη διερεύνηση της πιθανής ανταγωνιστικής προσρόφησης αναλύθηκαν υδατικά διαλύματα χωρίς την παρουσία ηλεκτρολύτη, που περιείχαν και τα τέσσερα εξεταζόμενα μέταλλα (Cr(VI), Pb(II), Mn(II), Cd(II)) σε συγκέντρωση 100 ppb. Το εύρος του pH ήταν από 5 έως 8, ο χρόνος επαφής επιλέχθηκε ίσος με 5 hr και η συγκέντρωση του προσροφητή ίση με 2 g/L. Άλλη μία σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη διαλύματος ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M σε διαλύματα με αντίστοιχες συνθήκες pH, αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων, αρχικής συγκέντρωσης CNTs και χρόνου επαφής. Στη συνέχεια παρατίθεται το



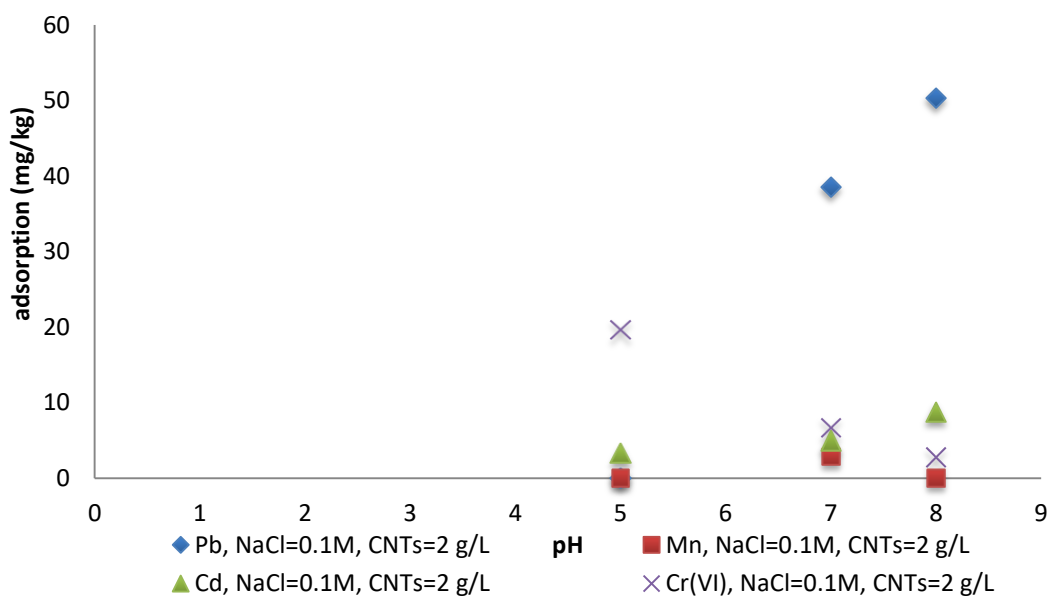
διάγραμμα 4.20 για την μελέτη της επίδρασης της ανταγωνιστικής προσρόφησης για τα τέσσερα μέταλλα Cr(VI), Pb(II), Mn(II), Cd(II) σε υδατικό διάλυμα απουσία ηλεκτρολύτη.



**Διάγραμμα 4.20:** Επίδραση της ανταγωνιστικής προσρόφησης Cr(VI), Cd(II), Pb(II), Mn(II) σε υδατικά διαλύματα χωρίς την παρουσία ηλεκτρολύτη (NaCl=0, Co=100 ppb, CNTs=2 g/L, 5 hr)

Στο διάγραμμα 4.20 φαίνεται ότι σε όξινο περιβάλλον ( $pH=5 < p_{H_{PZC}}$ ) τα κατιόντα Pb(II), Mn(II) και Cd(II) παρουσιάζουν χαμηλή προσρόφηση λόγω της θετικά φορτισμένης επιφάνειας των CNTs καθώς και της αυξημένης παρουσίας κατιόντων υδρογόνου. Αντίθετα τα ανιόντα Cr(VI) σε όξινο περιβάλλον εμφανίζουν μεγαλύτερη προσρόφηση από τους CNTs. Με την αύξηση της τιμής του pH μειώνεται η ποσότητα Cr(VI) που προσροφάται από 46,1 mg/kg ( $pH=5$ ) σε 7,1 ( $pH=8$ ). Τα κατιόντα Mn(II) παρουσιάζουν αύξηση από 14,5 mg/kg ( $pH=5$ ) σε 48,6 mg/kg ( $pH=8$ ). Τα κατιόντα Cd(II) από 7,9 mg/kg ( $pH=5$ ) παρουσιάζουν αύξηση της ποσότητας προσρόφησης σε 48,6 mg/kg ( $pH=8$ ). Τέλος, τα κατιόντα Pb(II) παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αύξηση της ποσότητας που προσροφάται από τους CNTs αφού από 14,5 mg/kg σε  $pH=5$  σημειώθηκε 49,7 mg/kg σε  $pH=8$ . Η ικανότητα προσρόφησης των κατιόντων σε ανταγωνιστικό περιβάλλον είχε την ακόλουθη σειρά  $Pb(II) > Cd(II) > Mn(II)$ . Η ικανότητα προσρόφησης των κατιόντων μειώθηκε σε σχέση με την ικανότητα τους σε διαλύματα μη ανταγωνιστικής προσρόφησης. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν δείχνουν ότι η προσροφητική ικανότητα των κατιόντων Pb(II) επηρεάζεται λιγότερο από τα άλλα μέταλλα, το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τις έρευνες μελετητών όπως οι Li et al. (2003). Η ανταγωνιστική προσρόφηση σε υδατικά διαλύματα απουσία ηλεκτρολύτη, έδειξε ότι η ικανότητα των μετάλλων να προσροφώνται στην επιφάνεια των CNTs μειώθηκε σε σχέση με τα διαλύματα μη ανταγωνιστικής προσρόφησης που έχουν πραγματοποιηθεί σε προηγούμενες σειρές πειραμάτων (διάγραμμα 4.15).

Έπειτα παρατίθεται το διάγραμμα 4.21 για την κατανόηση της επίδρασης της ανταγωνιστικής προσρόφησης Cr(VI), Pb(II), Mn(II), Cd(II) παρουσία διαλύματος ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M.



**Διάγραμμα 4.21:** Επίδραση της ανταγωνιστικής προσρόφησης Cr(VI), Cd(II), Pb(II), Mn(II) σε διαλύματα με προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M (NaCl=0, Co=100 ppb, CNTs=2 g/L, 5 hr)

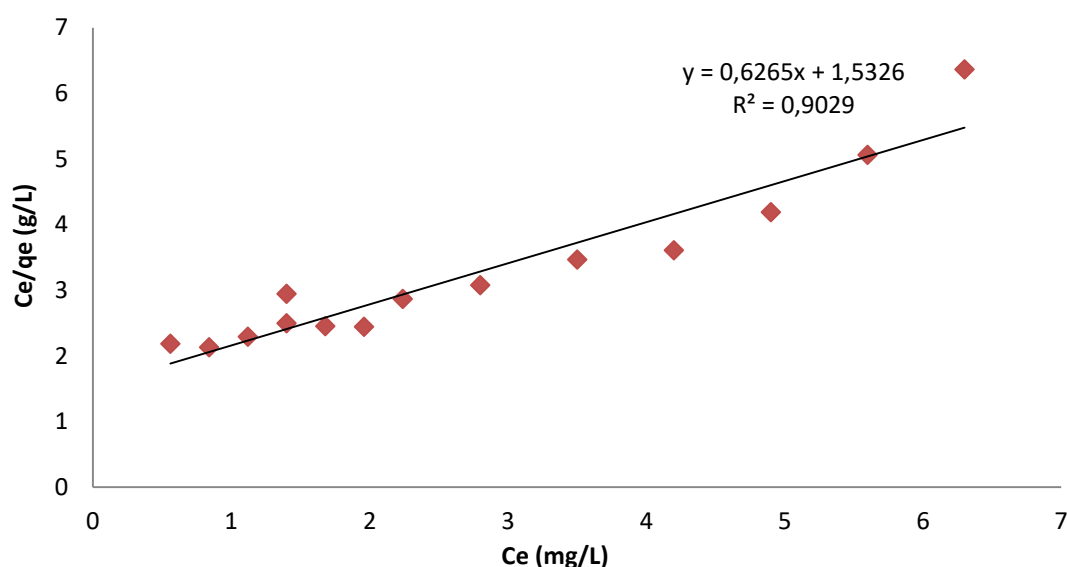
Στο διάγραμμα 4.21 φαίνεται ότι σε όξινο περιβάλλον ( $pH=5 < p_{H_{PZC}}$ ) τα κατιόντα Pb(II), Mn(II) και Cd(II) παρουσιάζουν σχεδόν μηδενική προσρόφηση λόγω της θετικά φορτισμένης επιφάνειας των CNTs καθώς και της αυξημένης παρουσίας κατιόντων υδρογόνου. Αντίθετα τα ανιόντα Cr(VI) σε όξινο περιβάλλον εμφανίζουν μεγαλύτερη ποσότητα προσρόφησης του ρύπου από τους CNTs. Με την αύξηση της τιμής του pH μειώνεται η ποσότητα Cr(VI) που προσροφάται από 19,7 mg/kg ( $pH=5$ ) σε 2,8 ( $pH=8$ ).

Τα κατιόντα Mn(II) παρουσιάζουν μικρή αύξηση από 0 mg/kg ( $pH=5$ ) σε 5 mg/kg ( $pH=7$ ) ενώ στη συνέχεια η προσρόφηση είναι ξανά μηδενική ( $pH=8$ ). Τα κατιόντα Cd(II) από 3,3 mg/kg ( $pH=5$ ) παρουσιάζουν μικρή αύξηση της ποσότητας προσρόφησης σε 8,8 mg/kg ( $pH=8$ ). Τέλος τα κατιόντα Pb(II) παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αύξηση της ποσότητας που προσροφάται από τους CNTs αφού από μηδενική προσρόφηση σε  $pH=5$  σημειώθηκε 50 mg/kg σε  $pH=8$ . Η παρουσία NaCl=0.1M επηρέασε αρνητικά την ανταγωνιστική προσρόφηση των κατιόντων σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα χωρίς ηλεκτρολύτη. Ο λόγος για τον οποίο συμβαίνει αυτό είναι η μειωμένη ικανότητα των κατιόντων μετάλλου να προσδεθούν στις θέσεις προσρόφησης των CNTs. Η ικανότητα προσρόφησης των κατιόντων σε ανταγωνιστικό περιβάλλον είχε την ακόλουθη σειρά Pb(II)>Cd(II)>Mn(II), η οποία είναι σύμφωνη με την σειρά προσρόφησης των κατιόντων σε ανταγωνιστικό περιβάλλον χωρίς την παρουσία NaCl=0.1M. Η παρουσία NaCl=0.1 M επηρέασε αρνητικά την ικανότητα προσρόφησης των ανιόντων Cr(VI) σε σχέση με την ικανότητα τους σε υδατικό διάλυμα πιθανώς λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων Cl<sup>-</sup> για την κάλυψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν δείχνουν ότι η προσροφητική ικανότητα των κατιόντων Pb(II) επηρεάζεται πολύ λιγότερο από τα άλλα μέταλλα, το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τις έρευνες μελετητών όπως οι Li et al. (2003) και οι Rao et al (2007).

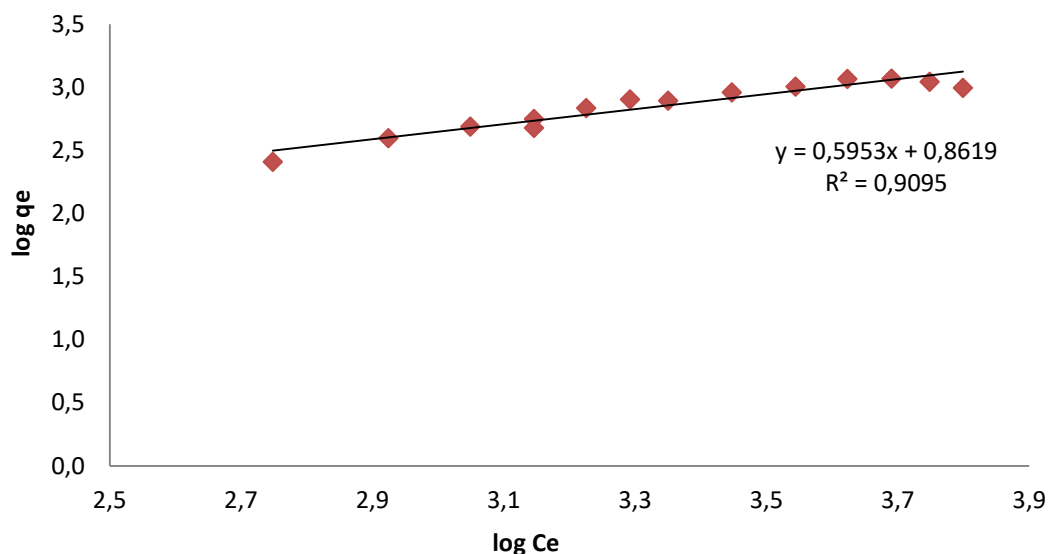
## 4.4 Ισόθερμες Προσρόφησης

### 4.4.1 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης Cr(VI)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενα κεφάλαια, η προσροφημένη ουσία κατανέμεται ανάμεσα στην υδατική και τη στερεή φάση. Η ισόθερμη προσρόφησης αποτελεί τη μαθηματική σχέση κατανομής μεταξύ των δύο φάσεων σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και pH. Τα μοντέλα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή των ισόθερμων προσρόφησης κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας ήταν το μοντέλο ισόθερμης καμπύλης Langmuir και το μοντέλο της ισόθερμης καμπύλης Freundlich. Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα με τις ισόθερμες καμπύλες που προέκυψαν για το Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα απουσία ηλεκτρολύτη με pH ίσο με 6, CNTs=2 g/L, Co= 0,56 – 6,3 mg/L και χρόνο επαφής 24 ώρες. Πιο συγκεκριμένα στο διάγραμμα 4.22, στο οποίο απεικονίζεται η ισόθερμη Langmuir για pH ίσο με 6, η παράμετρος Q εκφράζει τη μέγιστη χωρητικότητα του προσροφητή, δηλαδή την ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας προς τη μονάδα βάρους του προσροφητικού μέσου, ενώ b είναι η σταθερά προσρόφησης της ισόθερμης Langmuir όπως έχει ήδη αναφερθεί η οποία αναφέρεται στο βαθμό προσρόφησης σε σχέση με την προσροφούμενη ουσία και συνδέεται άμεσα με το φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής (κυρίως σε υψηλές τιμές b). Οι τιμές των σταθερών αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.



**Διάγραμμα 4.22:** Ισόθερμη καμπύλη Langmuir για το Cr(VI) (NaCl=0, pH=6, Co=0,56 – 6,3 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr)



**Διάγραμμα 4.23:** Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cr(VI) (NaCl=0, pH=6, Co=0,56 – 6,3 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr)

Σχετικά με τη χρήση του μαθηματικού μοντέλου ισόθερμης προσρόφησης Freundlich η καμπύλη της αναπαρίσταται γραφικά στο διάγραμμα 4.23. Στην ισόθερμη Freundlich οι συντελεστές K και n είναι εμπειρικοί και αποτελούν χαρακτηριστικές παραμέτρους του συστήματος για τον προσδιορισμό της ικανότητας προσρόφησης. Με την παράμετρο K αποδίδεται μια εικόνα ως ένδειξη της ικανότητας του στερεού για τη δέσμευση του μετάλλου (Κάτσου, 2011). Εκτός από τη σύνδεση που παρουσιάζει η σταθερά K με την ισχύ του δεσμού προσρόφησης, συνδέεται άμεσα και με την χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου, το οποίο σημαίνει ότι αύξηση της σταθεράς K συνεπάγεται αύξηση της χωρητικότητας του προσροφητικού μέσου. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του συντελεστή n τόσο μεγαλύτερη ετερογένεια υπάρχει στην προσροφητική επιφάνεια. Επιπλέον όσο μικρότερη της μονάδας προκύπτει η τιμή του συντελεστή n τόσο πιο ευνοϊκή κρίνεται η προσρόφηση (μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα προσροφητή). Όπως έχει διατυπωθεί το μαθηματικό μοντέλο προσρόφησης Freundlich κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται για να περιγράψει ενώσεις σε ετερογενείς θέσεις προσρόφησης. Οι τιμές των σταθερών αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

Η σύγκριση των συντελεστών  $R^2$  όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1, δείχνει ότι η ισόθερμη Freundlich καθίσταται πιο αξιόπιστο μοντέλο για την περιγραφή της προσρόφησης του Cr(VI) από τους CNTs.

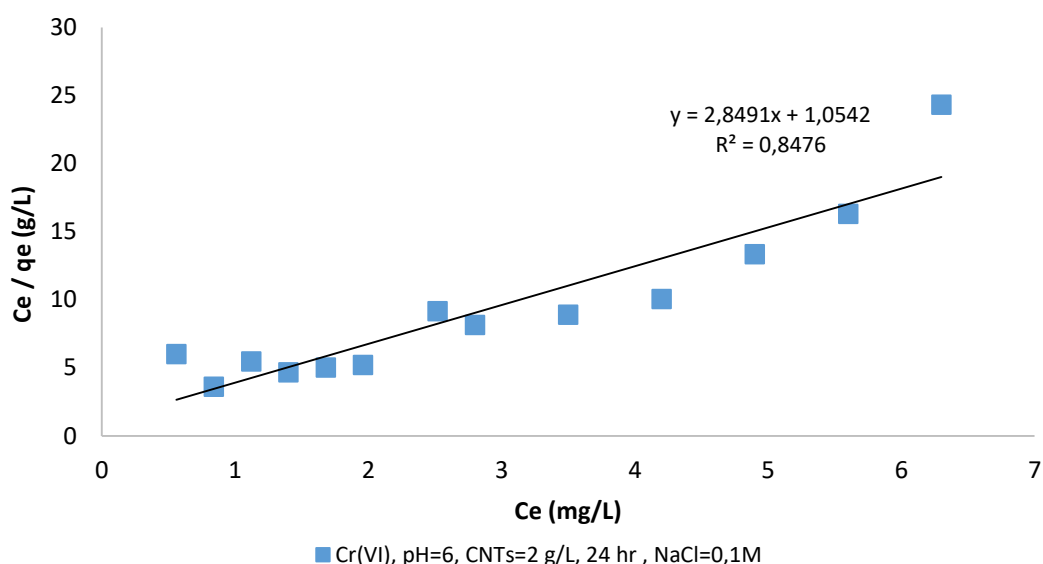
**Πίνακας 4.1:** Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cr(VI) στους CNTs.

Langmuir	Q (mg/g)	b (L/mg)	$R^2$
	1,60	0,41	0,90
Freundlich	K (mg/kg)	n (L/mg)	$R^2$
	7,28	1,68	0,91

Ο συντελεστής  $n=1,68$  προκύπτει μεγαλύτερος της μονάδας το οποίο σημαίνει ότι η προσρόφηση είναι μη ευνοϊκή. Πιο συγκεκριμένα, η ικανότητα προσρόφησης των CNTs είναι

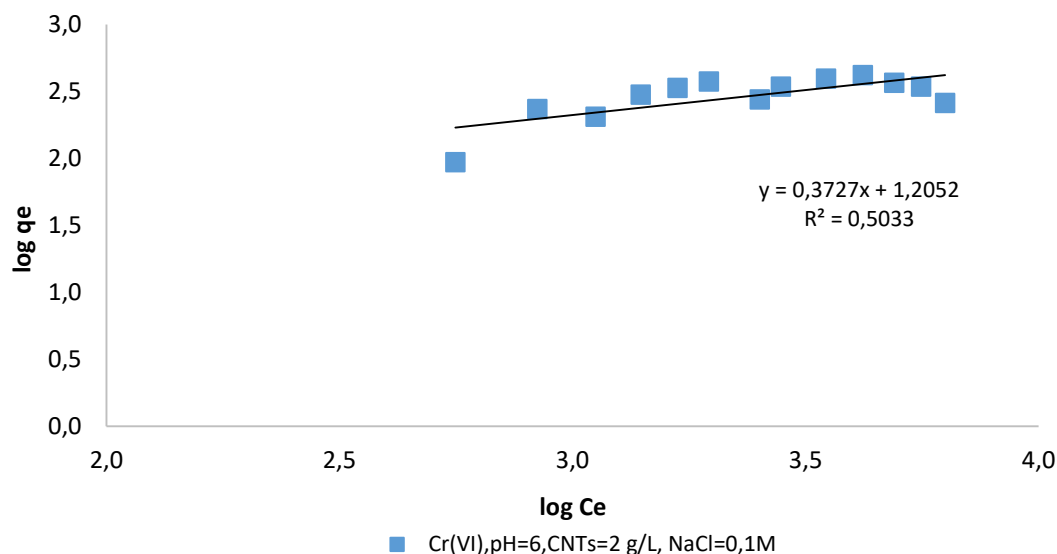
μειωμένη και οι ενεργές θέσεις προσρόφησης του μετάλλου εμφανίζουν μεγαλύτερη ετερογένεια. Από την ένδειξη της σταθεράς  $K=7,28 \text{ mg/kg}$  μπορεί να προσδιοριστεί η ισχύς του δεσμού προσρόφησης καθώς και η χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου. Η προσρόφηση περιγράφεται λιγότερο ικανοποιητικά από το μοντέλο της ισόθερμης καμπύλης Langmuir το οποίο πιθανότατα μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό πολλών στοιβάδων προσροφήματος σε κατάσταση ισορροπίας. Αυτό σημαίνει ότι, ενδεχομένως να μην υπάρχει ομοιομορφία μεταξύ των θέσεων προσρόφησης λόγω μεταβολών της θερμότητας που μπορεί να σημειώνονται στα σημεία προσρόφησης.

Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα με τις ισόθερμες καμπύλες που προέκυψαν για το Cr(VI) σε διάλυμα με προσθήκη ηλεκτρολύτη  $\text{NaCl}=0.1 \text{ M}$  και με  $\text{pH}$  ίσο με 6,  $\text{CNTs}=2 \text{ g/L}$ ,  $\text{Co}= 0,56 - 6,3 \text{ mg/L}$  και χρόνο επαφής 24 ώρες. Στο διάγραμμα 4.24 παρουσιάζεται η καμπύλη για την περίπτωση της ισόθερμης Langmuir. Τα πειραματικά αποτελέσματα ανταποκρίνονται με καλή ακρίβεια στην γραμμική καμπύλη ( $R^2 = 0.85$ ).



**Διάγραμμα 4.24:** Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) ( $\text{NaCl}=0.1\text{M}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $\text{Co}=0,56 - 6,3 \text{ mg/L}$ ,  $\text{CNTs}=2 \text{ g/L}$ , 24 hr)

Στο διάγραμμα 4.25 παρουσιάζεται η ισόθερμη της καμπύλης Freundlich για την περιγραφή της προσρόφησης του Cr(VI) από τους CNTs σε διαλύματα με παρουσία ηλεκτρολύτη  $\text{NaCl}=0.1\text{M}$ .



**Διάγραμμα 4.25:** Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cr(VI) (NaCl=0.1M, pH=6, Co=0,56 – 6,3 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr)

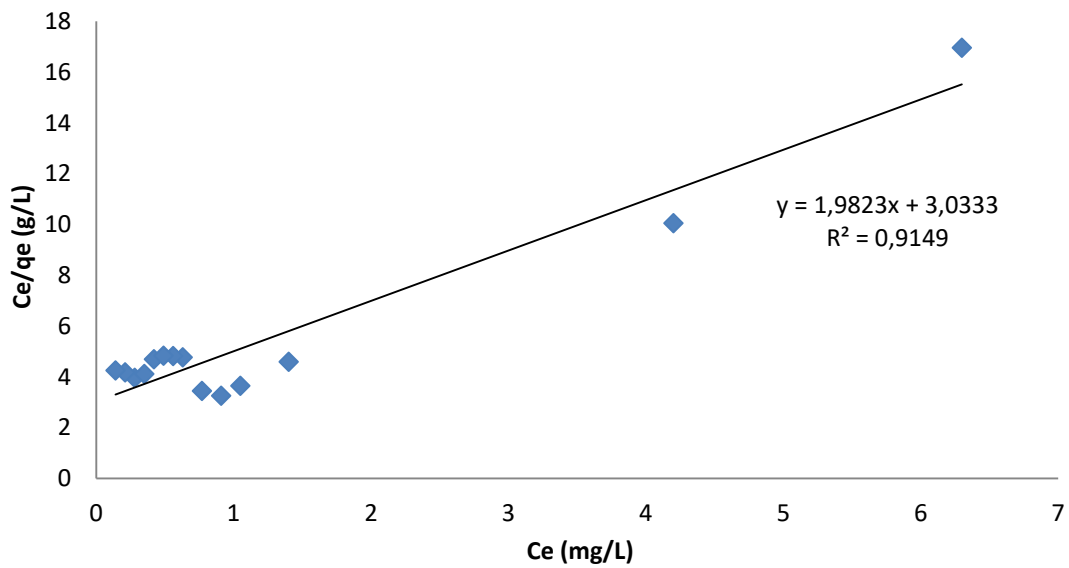
Η σύγκριση των συντελεστών  $R^2$  όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 4.2, δείχνει ότι η ισόθερμη Langmuir περιγράφει με μεγαλύτερη ακρίβεια την προσρόφηση του Cr(VI) με τη χρήση MWCNTs.

**Πίνακας 4.2:** Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cr(VI) στους CNTs.

<b>Langmuir</b>	<b>Q (mg/g)</b>	<b>b (L/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	0,35	2,70	0,85
<b>Freundlich</b>	<b>K (mg/kg)</b>	<b>n (L/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	16	2,68	0,50

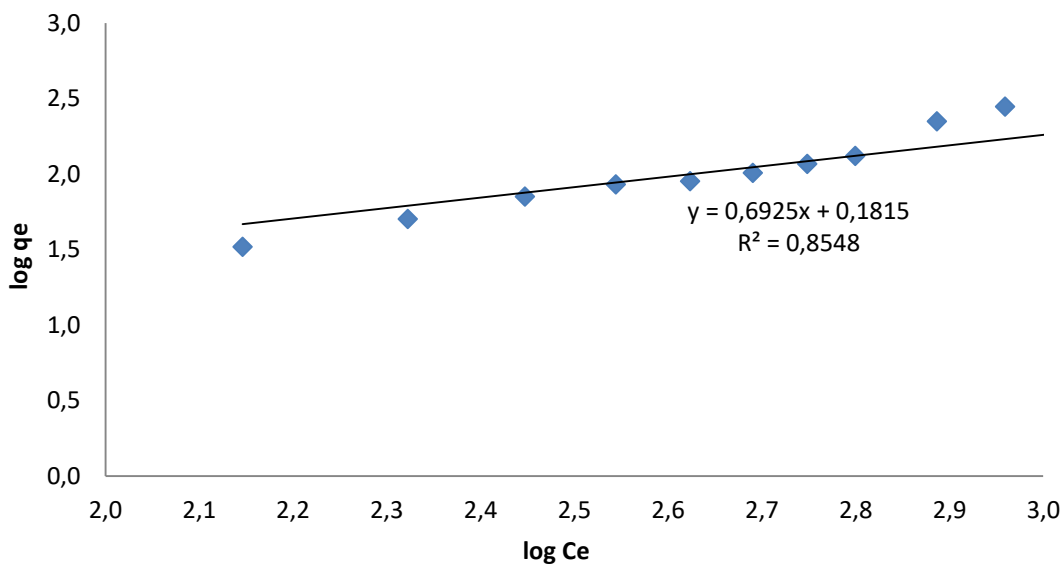
Σύμφωνα με την τιμή της παραμέτρου  $Q=0,35$  mg/g, μπορεί να γίνει αντιληπτό ότι η χωρητικότητα του προσροφητή δηλαδή η μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας του προσροφητή είναι μικρή. Η σταθερά  $b=2,7$  (L/mg) λαμβάνει τιμές αρκετά μεγάλες διαπιστώνοντας ότι η προσρόφηση συνδέεται και επηρεάζεται άμεσα από το φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής. Ακόμα προκύπτει ότι ο βαθμός προσρόφησης δεν είναι τόσο μεγάλος όσο στα υδατικά διαλύματα απουσία ηλεκτρολύτη που εξετάστηκαν για τις αντίστοιχες συνθήκες. Η περιγραφή τη διαδικασίας με το μοντέλο της ισόθερμης καμπύλης Langmuir μπορεί να αποδοθεί στην ομοιογένεια των θέσεων προσρόφησης. Πιο συγκεκριμένα ενδέχεται να σχηματίζεται μία μόνο στιβάδα προσροφήματος και η θερμότητα για όλα τα σημεία προσρόφησης να είναι σταθερή. Επίσης, ο προσροφητής διαθέτει σταθερό αριθμό προσρόφησης καθώς δεν υπόκεινται σε κάποια τροποποίηση ούτε αυξάνεται η συγκέντρωση του στον ίδιο όγκο διαλύματος.

Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα με τις ισόθερμες καμπύλες που προέκυψαν για το Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα απουσία NaCl=0.1 M με pH ίσο με 7, CNTs=2 g/L, Co= 0,63 – 6,3 mg/L και χρόνο επαφής 24 ώρες. Στο διάγραμμα 4.26 παρουσιάζεται η ισόθερμη της καμπύλης Langmuir για την περιγραφή της προσρόφησης Cr(VI) από τους CNTs σε υδατικά διαλύματα απουσία ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M.



**Διάγραμμα 4.26:** Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) (NaCl=0, pH=7, Co=0,63 – 6,3 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr)

Στο διάγραμμα 4.27 παρουσιάζεται η ισόθερμη της καμπύλης Freundlich για την περιγραφή της προσρόφησης Cr(VI) από τους CNTs σε υδατικά διαλύματα απουσία ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M.



**Διάγραμμα 4.27:** Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cr(VI) (NaCl=0, pH=7, Co=0,63 – 6,3 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr).

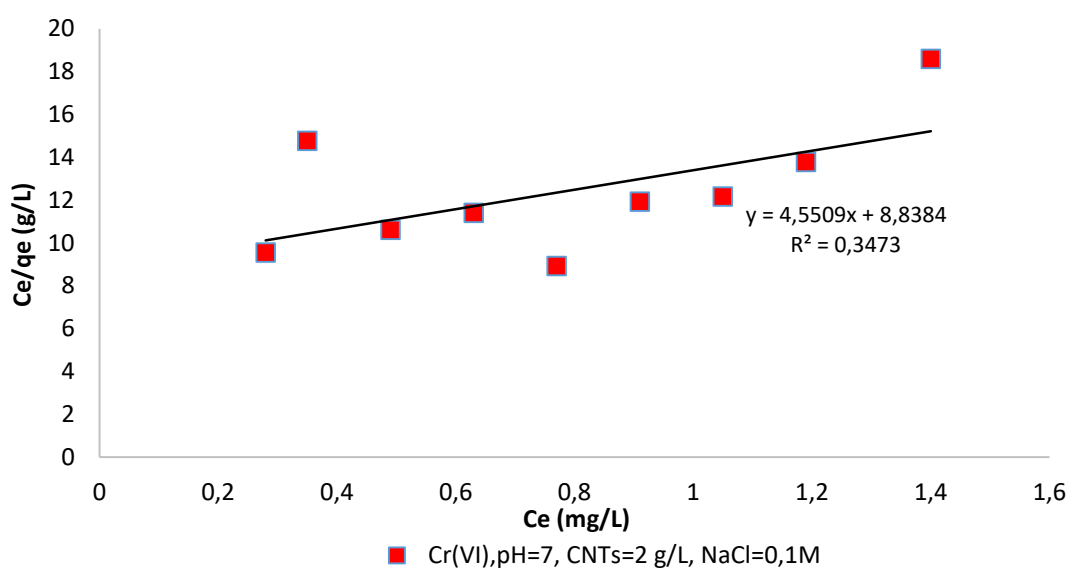
**Πίνακας 4.3:** Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cr(VI) στους CNTs

Langmuir	Q (mg/g)	b (L/mg)	R <sup>2</sup>
	0,50	0,65	0,91
Freundlich	K (mg/kg)	n (L/mg)	R <sup>2</sup>
	1,52	1,44	0,85

Η σύγκριση των συντελεστών  $R^2$  όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 4.3, δείχνει ότι η ισόθερμη Langmuir περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση του Cr(VI) με τη χρήση πολυφλουικών νανοσωληνών άνθρακα.

Από την τιμή της παραμέτρου  $Q=0,5$  mg/g μπορεί να προσδιοριστεί η μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας του προσροφητή. Από την τιμή που προκύπτει από τη σταθερά  $b=0,65$  (L/mg) προσδιορίζεται ο βαθμός προσρόφησης σε σχέση με την προσροφούμενη ουσία. Η ακριβέστερη περιγραφή τη διαδικασίας με το μοντέλο της ισόθερμης καμπύλης Langmuir (διάγραμμα 4.26) μπορεί να αποδοθεί στην ομοιογένεια των θέσεων προσρόφησης και πιο συγκεκριμένα στην θερμότητα προσρόφησης που ενδεχομένως να είναι σταθερή για όλα τα σημεία. Επίσης, ο προσροφητής διαθέτει σταθερό αριθμό προσρόφησης καθώς δεν υπόκεινται σε κάποια τροποποίηση ούτε αυξάνεται η συγκέντρωση του στον ίδιο όγκο διαλύματος. Τέλος δεν υφίσταται καμία αλληλεπίδραση των ανιόντων Cr(VI) με άλλα ανιόντα σε υδατικό διάλυμα, που θα μπορούσε να αυξήσει τον ανταγωνισμό για την πλήρωση των ενεργών θέσεων προσρόφησης των CNTs.

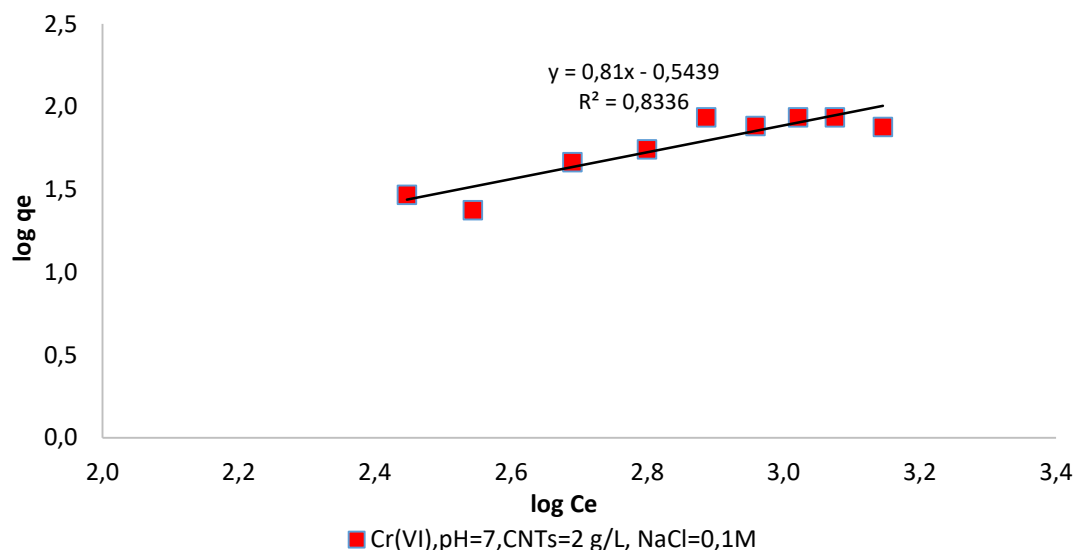
Έπειτα παρουσιάζονται τα διαγράμματα με τις ισόθερμες καμπύλες που προέκυψαν για το Cr(VI) σε διάλυμα με προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M και με pH ίσο με 7, CNTs=2 g/L,  $C_0=0,28 - 1,4$  mg/L και χρόνο επαφής 24 ώρες. Στο διάγραμμα 4.28 παρουσιάζεται η ισόθερμη της καμπύλης Langmuir για την περιγραφή της προσρόφησης Cr(VI) από τους CNTs σε υδατικό διάλυμα με την προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M.



Διάγραμμα 4.28: Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) (NaCl=0.1M, pH=7,  $C_0=0,28 - 1,4$  mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr)

Στο διάγραμμα 4.29 παρουσιάζεται η ισόθερμη της καμπύλης Freundlich για την περιγραφή της προσρόφησης Cr(VI) από τους CNTs σε διαλύματα με προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M.





Διάγραμμα 4.29: Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cr(VI) (NaCl=0.1M, pH=7, Co=0,28 – 1,4 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr)

Συγκρίνοντας τους συντελεστές  $R^2$  όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 4.4, φαίνεται ότι η ισόθερμη Freundlich αποτελεί πιο ιδανικό μοντέλο ισόθερμης καμπύλης για την περιγραφή της προσρόφησης του Cr(VI) με τη χρήση MWCNTs. Αυτό που διαπιστώνεται για τα χαρακτηριστικά της προσρόφησης είναι ότι είναι μη ευνοϊκή καθώς ο συντελεστής ( $n=1,23$ ) προκύπτει μεγαλύτερος της μονάδας. Επομένως η ικανότητα του προσροφητή να προσροφά το Cr(VI) είναι μειωμένη και οι θέσεις προσρόφησης δεν παρουσιάζουν ομοιογένεια μεταξύ τους.

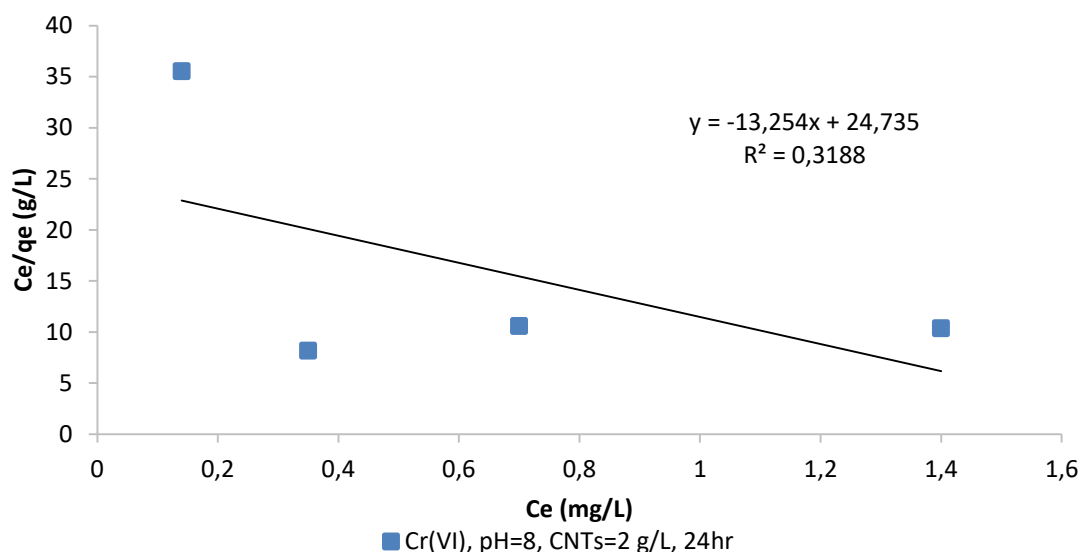
Από την τιμή της σταθεράς  $K=0,29$  mg/Kg μπορεί να προσδιοριστεί η ισχύς του δεσμού προσρόφησης καθώς και η χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου. Δεδομένου ότι η τιμή  $K$  έχει χαμηλή τιμή και ίση με 0,29 mg/kg μπορεί να γίνει κατανοητό ότι υπό αυτές τις συνθήκες το στερεό δεν έχει την ικανότητα να δεσμεύσει το ρύπο, καθώς παρατηρείται χαμηλή χωρητικότητα των CNTs. Η διαδικασία της προσρόφησης δε μπορεί να εκφραστεί με την καμπύλη της ισόθερμης Langmuir, πράγμα το οποίο μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό πολλών στοιβάδων προσροφήματος σε κατάσταση ισορροπίας. Αυτό σημαίνει ότι, ενδεχομένως να μην υπάρχει ομοιομορφία μεταξύ των θέσεων προσρόφησης λόγω μεταβολών της θερμότητας που μπορεί να υφίστανται. Επίσης η προσθήκη NaCl=0.1 M επηρεάζει ούτως ώστε να υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των ανιόντων Cr(VI) και των Cl<sup>-</sup>, τα οποία δρουν ανταγωνιστικά για την κάλυψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης των CNTs.

**Πίνακας 4.4:** Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cr(VI) στους CNTs

Langmuir	Q (mg/g)	b (L/mg)	R <sup>2</sup>
	0,22	0,51	0,35
Freundlich	K (mg/kg)	n (L/mg)	R <sup>2</sup>
	0,29	1,23	0,83

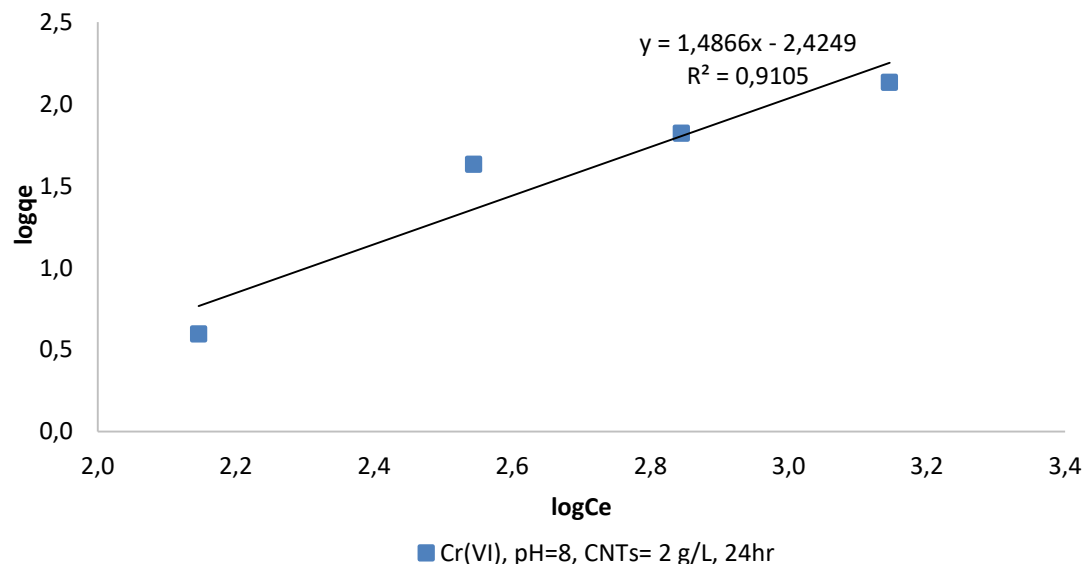
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα με τις ισόθερμες καμπύλες που προέκυψαν για το Cr(VI) σε διάλυμα χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη και με pH ίσο με 8, CNTs=2 g/L, Co= 0,14 –

1,4 mg/L και χρόνο επαφής 24 ώρες. Στο διάγραμμα 4.30 απεικονίζεται η ισόθερμη της καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα χωρίς παρουσία ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M.



**Διάγραμμα 4.30:** Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) (NaCl=0, pH=8, Co=0,14 – 1,4 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr)

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα 4.31 στο οποίο απεικονίζεται η ισόθερμη της καμπύλης Freundlich για την περιγραφή της προσρόφησης του Cr(VI) από τους CNTs σε διαλύματα με απουσία ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M.



**Διάγραμμα 4.31:** Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cr(VI) (NaCl=0, pH=8, Co=0,14 – 1,4 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr)

Όπως μπορεί να διαπιστωθεί στον πίνακα 4.5, συγκρίνοντας τους συντελεστές R<sup>2</sup> που προκύπτουν, το μοντέλο της ισόθερμης καμπύλης που μπορεί να εκφράσει την προσρόφηση

του Cr(VI) στις συνθήκες που περιγράφηκαν, είναι το μοντέλο της ισόθερμης καμπύλης Freundlich (διάγραμμα 4.29).

**Πίνακας 4.5:** Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cr(VI) στους CNTs

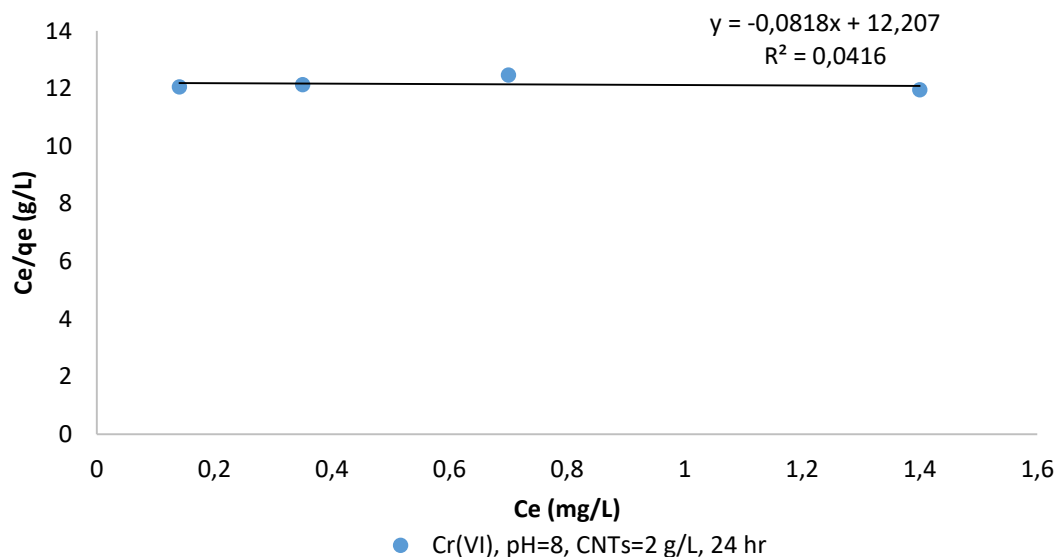
<b>Langmuir</b>	<b>Q(mg/g)</b>	<b>b(L/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	-0,1	-0,54	0,32
<b>Freundlich</b>	<b>K(mg/kg)</b>	<b>n (L/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	0,0038	0,67	0,91

Αυτό που μπορεί να γίνει αντιληπτό για τα χαρακτηριστικά της προσρόφησης είναι ότι είναι ευνοϊκή καθώς ο συντελεστής  $n=0,67$  προκύπτει μικρότερος της μονάδας. Αυτό σημαίνει ότι η προσροφητική ικανότητα των CNTs είναι μεγαλύτερη και οι ενεργές θέσεις στις οποίες προσροφάται το μέταλλο παρουσιάζουν μεγαλύτερη ομοιογένεια μεταξύ τους. Από την ένδειξη της σταθεράς  $K=0,0038$  mg/kg μπορεί να προσδιοριστεί η ισχύς του δεσμού προσρόφησης καθώς και η χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου. Δεδομένου ότι η τιμή  $K$  έχει χαμηλή τιμή και ίση με  $0,0038$  mg/kg, μπορεί να γίνει κατανοητό ότι υπό αυτές τις συνθήκες το στερεό δεν έχει την ικανότητα να δεσμεύσει το ρύπο, καθώς παρατηρείται χαμηλή χωρητικότητα των CNTs.

Η διαδικασία της προσρόφησης δε μπορεί να εκφραστεί με την καμπύλη της ισόθερμης Langmuir (διάγραμμα 4.28). Οι συντελεστές  $Q$  και  $b$  λαμβάνουν αρνητικές τιμές που σημαίνει ότι η προσρόφηση δεν πληροί τα κριτήρια της μονοστρωματικής και η απουσία ομοιογένειας μεταξύ των θέσεων προσρόφησης καθιστά το μοντέλο αναξιόπιστο. Μελετητές έχουν δείξει ότι η ισόθερμη Langmuir λόγω της γραμμικότητας της πολλές φορές δε μπορεί να εκφράσει ικανοποιητικά τη διαδικασία της προσρόφησης (οι συντελεστές της λαμβάνουν αρνητικές τιμές) (Hamdaoui et al., 2007). Αυτό έχει παρατηρηθεί κυρίως όταν δεν είναι μονοστρωματική, όταν υπάρχει ανομοιογένεια μεταξύ των θέσεων αλλά και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις του προσροφητή (Alsenani et al., 2013; Konduru et al., 1996).

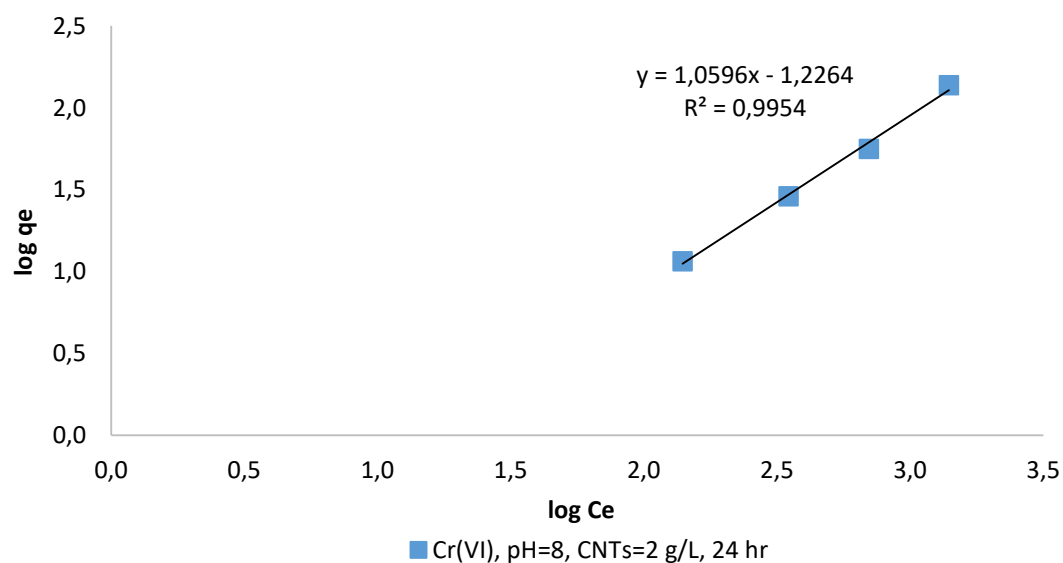
Η αδυναμία χρήσης του μοντέλου μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό πολλών στοιβάδων προσροφήματος σε κατάσταση ισορροπίας. Αυτό σημαίνει ότι, ενδεχομένως να μην υπάρχει ομοιομορφία μεταξύ των θέσεων προσρόφησης λόγω μεταβολών της θερμότητας που μπορεί να σημειώνονται στα σημεία προσρόφησης.

Έπειτα παρατίθενται τα διαγράμματα με τις ισόθερμες καμπύλες που προέκυψαν για το Cr(VI) σε διάλυμα με προσθήκη ηλεκτρολύτη  $\text{NaCl}=0.1$  M και με  $\text{pH}$  ίσο με 8,  $\text{CNTs}=2$  g/L,  $\text{Co}=0,14-1,4$  mg/L και χρόνο επαφής 24 ώρες. Στο διάγραμμα 4.32 παρουσιάζεται η ισόθερμη της καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) σε διαλύματα με προσθήκη ηλεκτρολύτη  $\text{NaCl}=0.1$  M.



**Διάγραμμα 4.32:** Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) (NaCl=0.1M, pH=8, Co=0,14 – 1,4 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr)

Στο διάγραμμα 4.33 παρουσιάζεται η ισόθερμη της καμπύλης Freundlich για το Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα με την προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M.



**Διάγραμμα 4.33:** Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cr(VI) (NaCl=0.1M, pH=8, Co=0,14 – 1,4 mg/L, CNTs=2 g/L, 24 hr)

Συγκρίνοντας τους συντελεστές  $R^2$  που προκύπτουν, το μοντέλο της ισόθερμης καμπύλης που μπορεί να εκφράσει την προσρόφηση του Cr(VI) στις συνθήκες που αναφέρθηκαν, είναι το μοντέλο της ισόθερμης καμπύλης Freundlich (διάγραμμα 4.33), όπως μπορεί να διαπιστωθεί και από τον πίνακα 4.6.

**Πίνακας 4.6:** Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cr(VI) στους CNTs

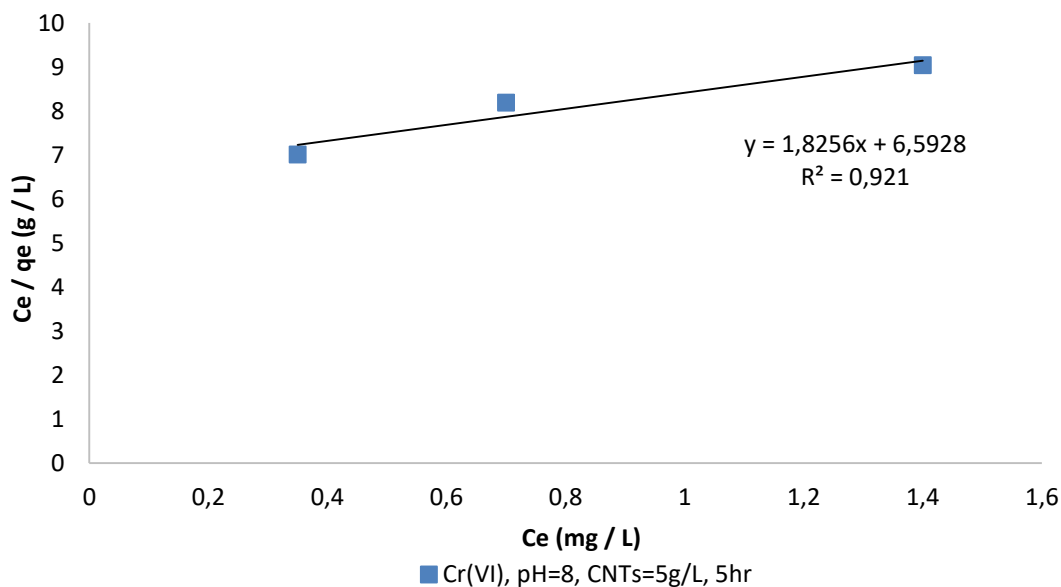
<b>Langmuir</b>	<b>Q (mg/g)</b>	<b>b (L/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	-1,22	-0,07	0,04
<b>Freundlich</b>	<b>K (mg/kg)</b>	<b>n (L/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	0,059	0,94	0,995

Δεδομένου ότι ο συντελεστής  $n=0,94$  L/mg, προκύπτει μικρότερος από τη μονάδα διαπιστώνεται ότι η προσρόφηση είναι «ευνοϊκή» δηλαδή ο προσροφητής έχει αυξημένη προσροφητική ικανότητα και οι θέσεις στις οποίες γίνεται η προσρόφηση δεν εμφανίζουν τόσο μεγάλη ετερογένεια. Με την τιμή που λαμβάνει η σταθερά K η οποία τείνει στο μηδέν αποδίδεται μία εικόνα ως ένδειξη της ικανότητας του στερεού να δεσμεύει το μέταλλο. Η σταθερά K δεν συνδέεται μόνο με την ισχύ του δεσμού προσρόφησης, αλλά και με την χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου. Αυτό συνεπάγεται ότι με την αύξηση της τιμής της σταθεράς K επέρχεται αύξηση της χωρητικότητας του προσροφητικού μέσου. Στην σειρά πειραμάτων στην οποία γίνεται αναφορά, η τιμή του K είναι σχεδόν μηδενική δηλώνοντας την μειωμένη χωρητικότητα των CNTs.

Οι συντελεστές Q και b λαμβάνουν αρνητικές τιμές που σημαίνει ότι η προσρόφηση δεν πληροί τα κριτήρια της μονοστρωματικής και η απουσία ομοιογένειας μεταξύ των θέσεων προσρόφησης καθιστά το μοντέλο Langmuir αναξιόπιστο. Μελετητές έχουν δείξει ότι η ισόθερμη Langmuir λόγω της γραμμικότητας της πολλές φορές δε μπορεί να εκφράσει ικανοποιητικά τη διαδικασία της προσρόφησης (οι συντελεστές της λαμβάνουν αρνητικές τιμές) (Hamdaoui et al., 2007). Οι Harmita et al. (2009) διατύπωσαν ότι η ανομοιογένεια των θέσεων προσρόφησης και η πληθώρα ηλεκτροστατικών έλξεων που δημιουργούνται μπορεί να καταστήσει το μοντέλο αδύνατο να περιγράψει τη διαδικασία προσρόφησης.

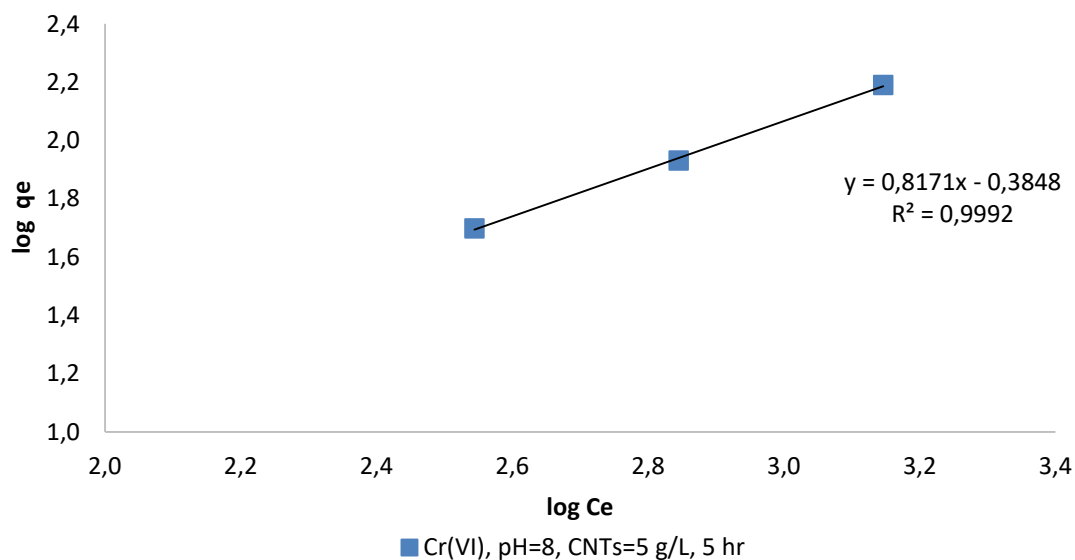
Η ισόθερμη Langmuir (διάγραμμα 4.32) δε μπορεί να περιγράψει την διαδικασία της προσρόφησης το οποίο μπορεί να αποδοθεί και στην αλληλεπίδραση που μπορεί να υπάρχει μεταξύ των ανιόντων Cr και των Cl<sup>-</sup>. Πιο συγκεκριμένα, λόγω της προσθήκης διαλύματος ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M αυξάνεται ο ανταγωνισμός μεταξύ των ανιόντων για την προσρόφηση τους στις ενεργές θέσεις προσρόφησης των CNT.

Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα με τις ισόθερμες καμπύλες που προέκυψαν για το Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα για διαφορετικές τιμές αρχικής συγκέντρωσης CNTs, και πιο συγκεκριμένα για pH ίσο με 8, CNTs=5 g/L, Co= 0,35- 1,4 mg/L και χρόνο επαφής 5 ώρες. Στο διάγραμμα 4.34 απεικονίζεται η ισόθερμη της καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) σε διαλύματα απουσία ηλεκτρολύτη.



**Διάγραμμα 4.34:** Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) (NaCl=0, pH=8, Co=0,35 – 1,4 mg/L, CNTs=5 g/L, 5 hr)

Στο διάγραμμα 4.35 παρουσιάζεται η ισόθερμη της καμπύλης Freundlich για την περιγραφή της προσρόφησης Cr(VI) από τους CNTs σε υδατικά διαλύματα απουσία ηλεκτρολύτη.



**Διάγραμμα 4.35:** Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cr(VI) (NaCl=0, pH=8, Co=0,35 – 1,4 mg/L, CNTs=5 g/L, 5 hr)

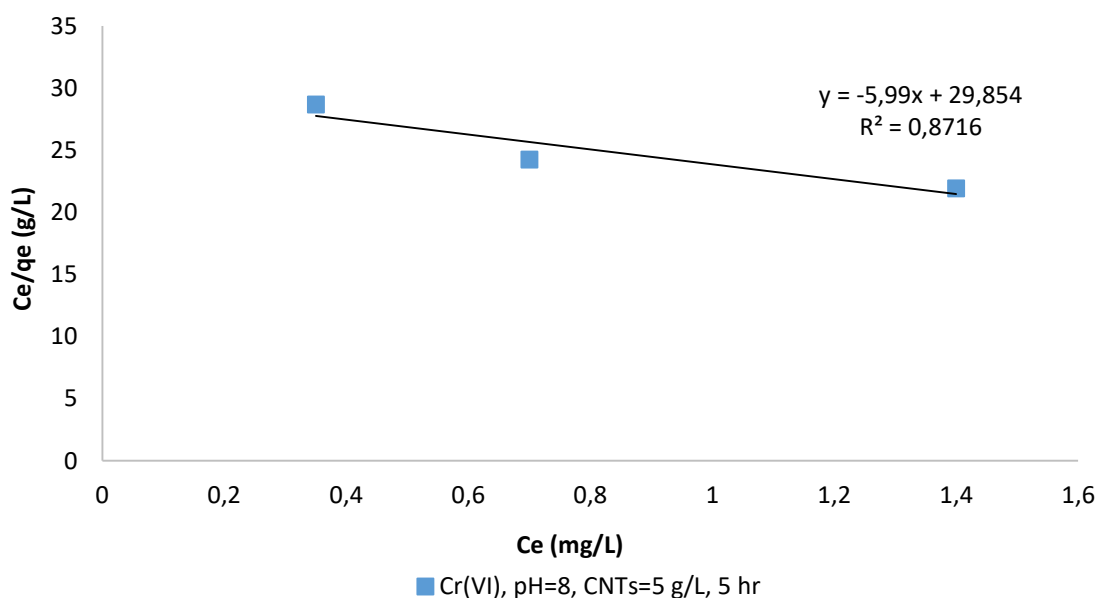
Έπειτα από τη σύγκριση των συντελεστών  $R^2$  που προκύπτουν, το μοντέλο της ισόθερμης καμπύλης που μπορεί να περιγράψει πιο ιδανικά την προσρόφηση του Cr(VI) στις συνθήκες που αναφέρθηκαν, είναι αυτό της καμπύλης Freundlich (διάγραμμα 4.35), όπως μπορεί να διαπιστωθεί και από τον πίνακα 4.7.

**Πίνακας 4.7:** Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cr(VI) στους CNTs

Langmuir	<b>Q (mg/g)</b>	<b>b (L/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	0,5	0,28	0,92
Freundlich	<b>K (mg/kg)</b>	<b>n (L/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	0,41	1,22	0,99

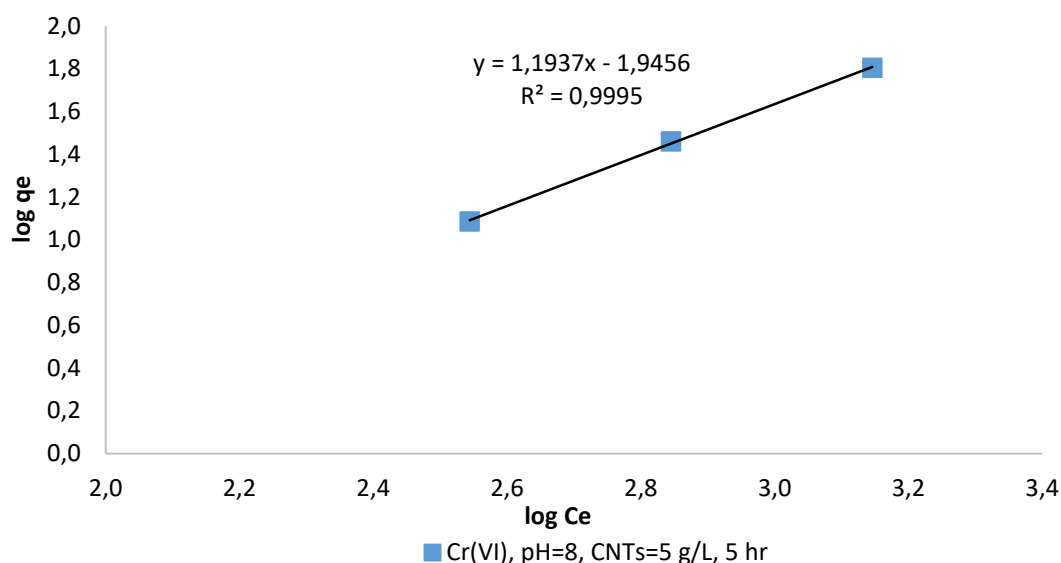
Όπως έχει ήδη διατυπωθεί ο συντελεστής  $n$  δίνει μια ένδειξη για το πόσο «ισχυρή» είναι η προσρόφηση των ιόντων στο στερεό και αποτελεί μέτρο συγγένειας μεταξύ του μετάλλου και του προσροφητή. Ο συντελεστής  $n$ , ο οποίος έχει τιμή ίση με 1,22 L/mg, αποδεικνύει ότι η ισόθερμη αποκλίνει από τη γραμμικότητα και αυξάνει ο βαθμός ετερογένειας του συστήματος. Η προσρόφηση είναι «μη ευνοϊκή», δηλαδή ικανότητα του προσροφητή να προσροφήσει τα ιόντα μετάλλου είναι μειωμένη. Η τιμή του  $K$  στην παρούσα σειρά πειραμάτων είναι ίση με 0,41 mg/L. Πιθανώς η διαδικασία της προσρόφησης δε μπορεί να περιγραφεί με την ίδια ακρίβεια με την καμπύλη της ισόθερμης Langmuir (διάγραμμα 4.34), λόγω του σχηματισμού πολλών στοιβάδων προσροφήματος που ενδεχομένως να σχηματίζονται σε κατάσταση ισορροπίας. Αυτό σημαίνει ότι μπορεί να μην υπάρχει ομοιομορφία μεταξύ των θέσεων προσρόφησης λόγω μεταβολών της θερμότητας που μπορεί να σημειώνονται στα σημεία προσρόφησης.

Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα με τις ισόθερμες καμπύλες που προέκυψαν για το Cr(VI) σε διάλυμα με προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1M και με pH ίσο με 8, CNTs=5 g/L,  $C_0=0,35 - 1,4$  mg/L και χρόνο επαφής 5 ώρες. Στο διάγραμμα 4.36 απεικονίζεται η ισόθερμη της καμπύλης Langmuir για την περιγραφή της διαδικασίας προσρόφησης Cr(VI) από τους CNTs σε υδατικά διαλύματα παρουσία ηλεκτρολύτη.



**Διάγραμμα 4.36:** Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) (NaCl=0.1M, pH=8,  $C_0=0,35 - 1,4$  mg/L, CNTs=5 g/L, 5 hr)

Στο διάγραμμα 4.37 παρουσιάζεται η ισόθερμη της καμπύλης Freundlich για την περιγραφή της διαδικασίας της προσρόφησης Cr(VI) από τους CNTs σε υδατικά διαλύματα παρουσία ηλεκτρολύτη.



**Διάγραμμα 4.37:** Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cr(VI) (NaCl=0.1M, pH=8, Co=0,35 – 1,4 mg/L, CNTs=5 g/L, 5 hr)

Όπως φαίνεται από τις τιμές του συντελεστή  $R^2$  (Πίνακας 4.8), το μοντέλο που μπορεί να περιγράψει ακριβέστερα τη διαδικασία της προσρόφησης του Cr(VI) στην επιφάνεια των CNTs, είναι το μοντέλο της ισόθερμης Freundlich (διάγραμμα 4.37).

**Πίνακας 4.8:** Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cr(VI) στους CNTs

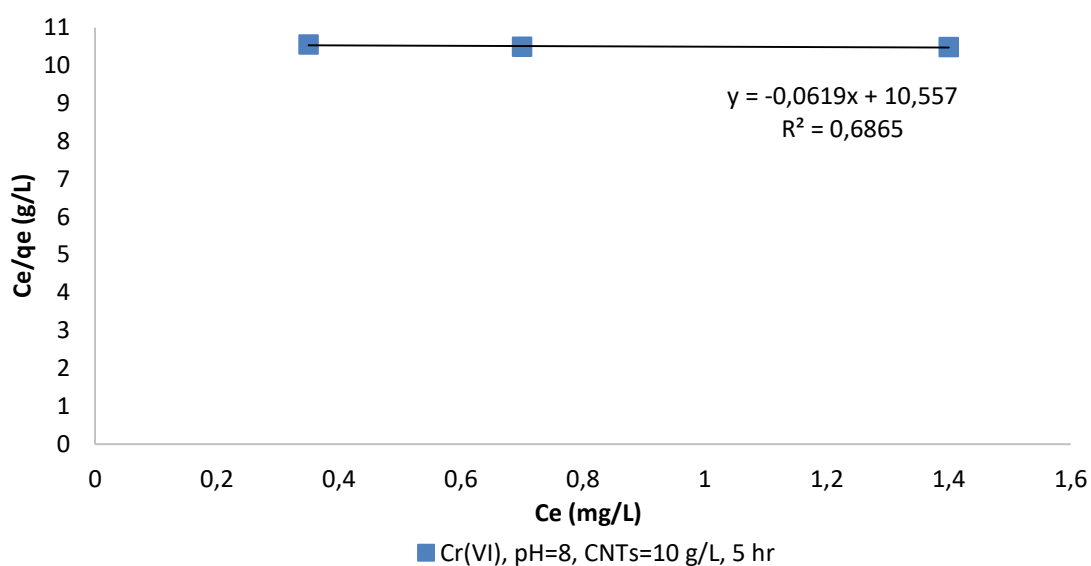
Langmuir	Q (mg/g)	b (L/mg)	R <sup>2</sup>
	-0,17	-0,20	0,87
Freundlich	K (mg/kg)	n (L/mg)	R <sup>2</sup>
	0,01	0,84	0,99

Το πόσο «ισχυρή» είναι η προσρόφηση των ιόντων στο στερεό μπορεί να περιγραφεί από το συντελεστή  $n$ , ο οποίος αποτελεί μέτρο συγγένειας μεταξύ του μετάλλου και του προσροφητή. Ο συντελεστής  $n$ , ο οποίος έχει τιμή ίση με 0,84 L/mg, αποδεικνύει ότι η ισόθερμη αποκλίνει από τη γραμμικότητα και μειώνεται ο βαθμός ετερογένειας του συστήματος. Δεδομένου ότι ο συντελεστής  $n$  προκύπτει μικρότερος της μονάδας, η προσρόφηση χαρακτηρίζεται «ευνοϊκή», δηλαδή η ικανότητα του προσροφητή να προσροφήσει τα ιόντα μετάλλου είναι αυξημένη. Στην παρούσα σειρά πειραμάτων η τιμή του  $K$  προκύπτει ίση με 0,01 mg/L. Οι συντελεστές  $Q$  και  $b$  που αφορούν την ισόθερμη Langmuir λαμβάνουν αρνητικές τιμές που σημαίνει ότι η προσρόφηση δεν πληροί τα κριτήρια της μονοστρωματικής προσρόφησης και η απουσία ομοιογένειας μεταξύ των θέσεων προσρόφησης καθιστά το μοντέλο αναξιόπιστο. Σύμφωνα με τους Harmita et al. (2009) η ανομοιογένεια των θέσεων προσρόφησης και η πληθώρα ηλεκτροστατικών έλξεων που δημιουργούνται μπορεί να οδηγήσει σε αδυναμία του μοντέλου να περιγράψει τη διαδικασία



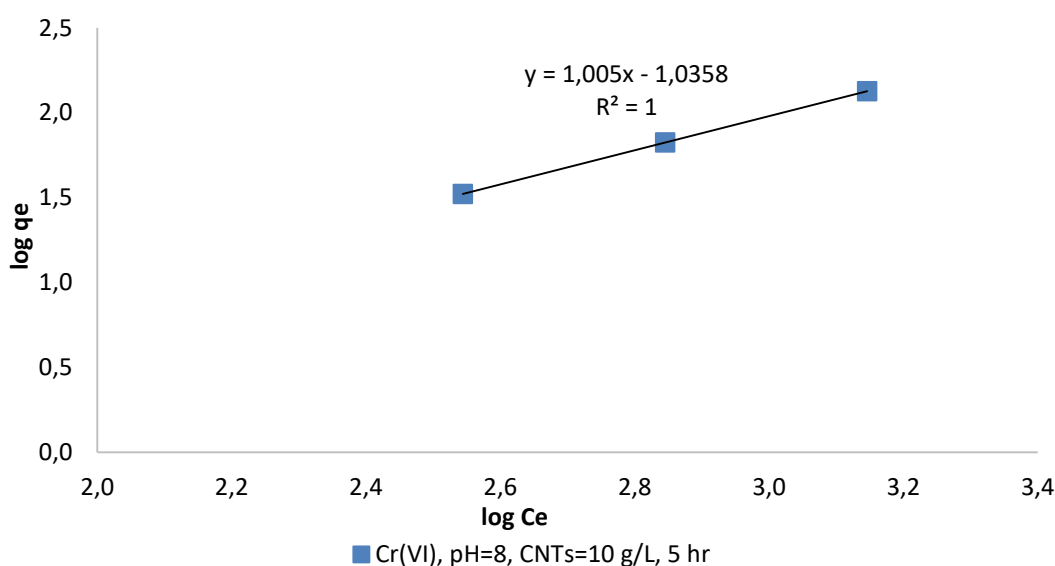
προσρόφησης. Η καμπύλη της ισόθερμης Langmuir δε μπορεί να περιγράψει με την ίδια ακρίβεια τη διαδικασία της προσρόφησης, το οποίο μπορεί να αποδοθεί και στην αλληλεπίδραση μεταξύ των ανιόντων Cr(VI) και Cl<sup>-</sup>, αυξάνοντας τον ανταγωνισμό για την κάλυψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια των CNTs.

Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα με τις ισόθερμες καμπύλες που προέκυψαν για το Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα με pH ίσο με 8, συγκέντρωση CNTs=10 g/L, Co= 0,35 – 1,4 mg/L και χρόνο επαφής 5 ώρες. Στο διάγραμμα 4.38 παρουσιάζεται η ισόθερμη της καμπύλης Langmuir για την περιγραφή της προσρόφησης Cr(VI) από τους CNTs σε διαλύματα απουσία ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M.



**Διάγραμμα 4.38:** Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) (NaCl=0, pH=8, Co=0,35 – 1,4 mg/L, CNTs=10 g/L, 5hr).

Έπειτα παρατίθεται το διάγραμμα 4.39 για την απεικόνιση της ισόθερμης Langmuir του Cr(VI) σε διαλύματα απουσία ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M.



**Διάγραμμα 4.39:** Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cr(VI) (NaCl=0, pH=8, Co=0,35 – 1,4 mg/L, CNTs=10 g/L, 5 hr)

Έπειτα από τη σύγκριση των συντελεστών  $R^2$  που προκύπτουν (πίνακας 4.9), το μοντέλο της ισόθερμης καμπύλης που μπορεί να εκφράσει την προσρόφηση του Cr(VI) στις συνθήκες που αναφέρθηκαν, είναι το μοντέλο της ισόθερμης καμπύλης Freundlich (διάγραμμα 4.39), όπως μπορεί να διαπιστωθεί και από τους παρακάτω πίνακες ( $R^2=1$ ).

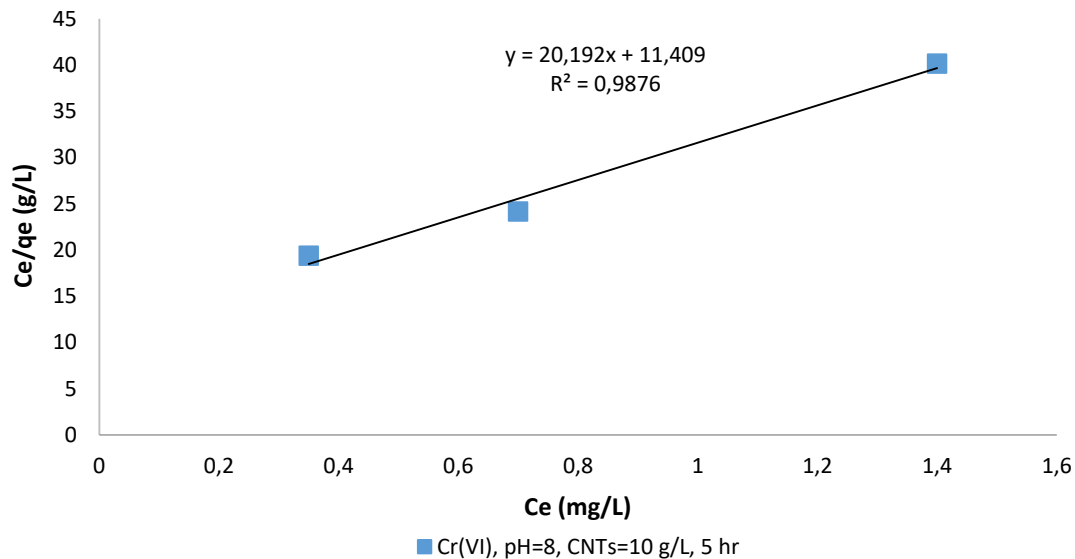
**Πίνακας 4.9:** Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cr(VI) στους CNTs

<b>Langmuir</b>	<b>Q(mg/g)</b>	<b>b(L/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	-16,2	-0,01	0,68
<b>Freundlich</b>	<b>K(mg/kg)</b>	<b>n (L/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	0,09	1,00	1,00

Ο συντελεστής  $n$ , ο οποίος έχει τιμή ίση με 1 L/mg, αποδεικνύει ότι η προσρόφηση είναι «γραμμική», δηλαδή η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της ουσίας που είναι διαλυμένη στο νερό. Αυτό συνεπάγεται ότι με την αύξηση της τιμής της σταθεράς  $K$  επέρχεται αύξηση της χωρητικότητας του προσροφητικού μέσου. Στην σειρά πειραμάτων στην οποία αναφερόμαστε, η τιμή του  $K$  προκύπτει ίση με 0,09 mg/L.

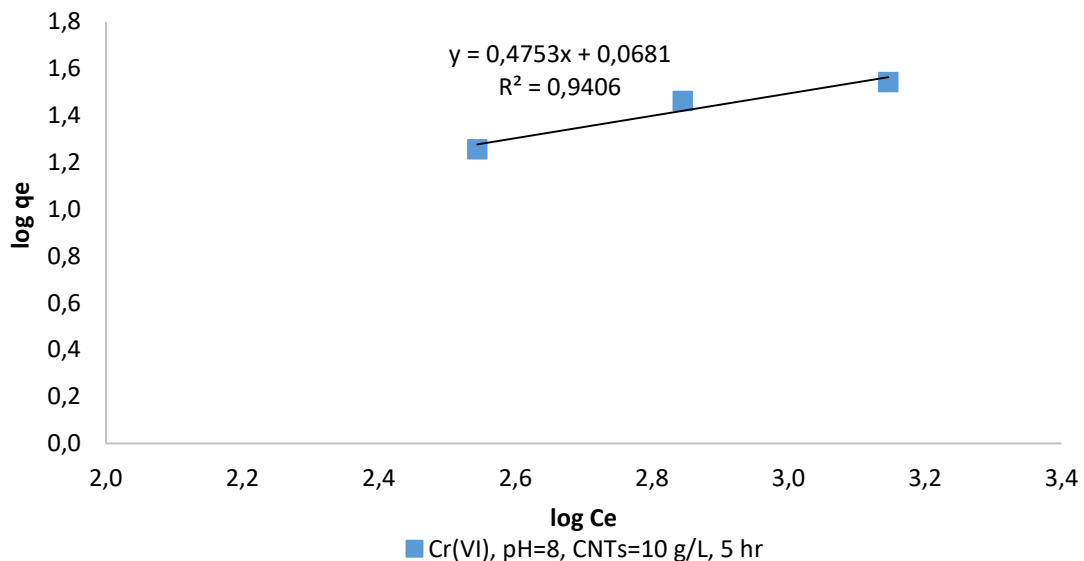
Η διαδικασία της προσρόφησης δε μπορεί να εκφραστεί με την καμπύλη της ισόθερμης Langmuir (διάγραμμα 4.38). Οι συντελεστές  $Q$  και  $b$  οι οποίοι προκύπτουν έχουν αρνητικές τιμές υποδεικνύοντας ότι η προσρόφηση δεν πληροί τα κριτήρια της μονοστρωματικής ρόφησης και επικρατεί ανομοιογένεια μεταξύ των θέσεων προσρόφησης. Η ισόθερμη Langmuir λόγω της γραμμικότητας της πολλές φορές δε μπορεί να εκφράσει ικανοποιητικά τη διαδικασία της προσρόφησης και αυτό προκύπτει μέσω των αρνητικών τιμών των συντελεστών (Hamdaoui et al., 2007). Το φαινόμενο των αρνητικών τιμών των συντελεστών έχει παρατηρηθεί κυρίως όταν δεν είναι μονοστρωματική, όταν υπάρχει ανομοιογένεια μεταξύ των θέσεων αλλά και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις του προσροφητή (Alsenani et al., 2013; Konduru et al., 1996). Η αδυναμία χρήσης του μοντέλου μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό πολλών στοιβάδων προσροφήματος σε κατάσταση ισορροπίας. Ενδεχομένως να μην υπάρχει ομοιομορφία μεταξύ των θέσεων προσρόφησης λόγω μεταβολών της θερμότητας που μπορεί να σημειώνονται στα σημεία προσρόφησης.

Έπειτα παρουσιάζονται τα διαγράμματα με τις ισόθερμες καμπύλες που προέκυψαν για το Cr(VI) σε διάλυμα με προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M και με pH ίσο με 8, CNTs=10 g/L, Co= 0,35- 1,4 mg/L και χρόνο επαφής 5 ώρες. Στο διάγραμμα 4.40 παρουσιάζεται η ισόθερμη καμπύλη Langmuir για την περιγραφή της διαδικασίας της προσρόφησης Cr(VI) από τους CNTs σε υδατικά διαλύματα με προσθήκη NaCl=0.1 M.



**Διάγραμμα 4.40:** Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Cr(VI) (NaCl=0.1M, pH=8, Co=0,35 – 1,4 mg/L, CNTs=10 g/L, 5hr)

Στο διάγραμμα 4.41 που παρατίθεται στη συνέχεια παρουσιάζεται η ισόθερμη της καμπύλης Freundlich για την περιγραφή της προσρόφησης του Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα με προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M.



**Διάγραμμα 4.41:** Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cr(VI) (NaCl=0.1M, pH=8, Co=0,35 – 1,4 mg/L, CNTs=10 g/L, 5 hr)

Συγκρίνοντας τους συντελεστές  $R^2$  που αποτυπώνονται στον πίνακα 4.10, διαπιστώνεται ότι η ισόθερμη καμπύλη Langmuir (διάγραμμα 4.41) μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά την διαδικασία της προσρόφησης, καθώς ο συντελεστής  $R^2$  είναι ίσος με 0,98 λίγο μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο που προκύπτει για την ισόθερμη καμπύλη Freundlich (διάγραμμα 4.40).

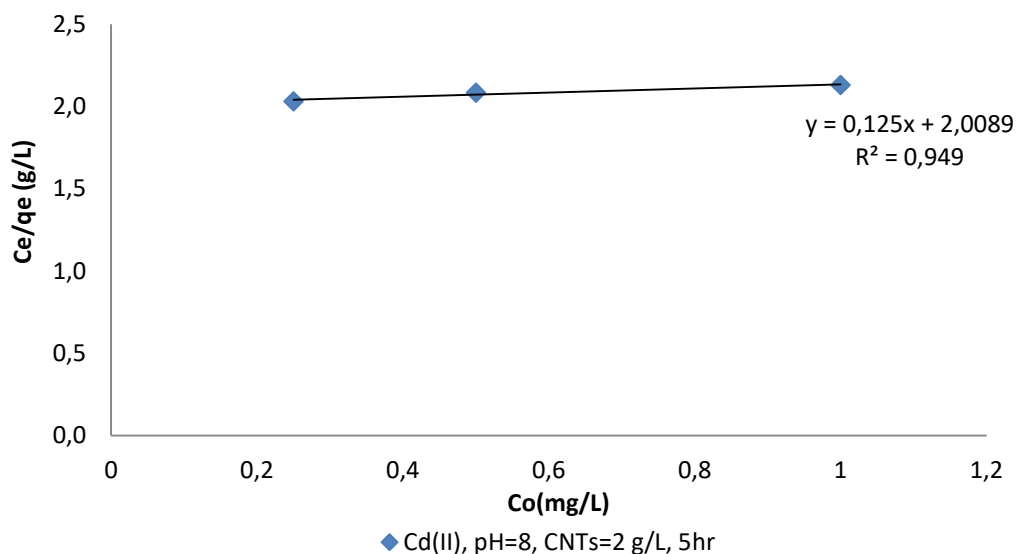
**Πίνακας 4.10:** Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cr(VI) στους CNTs

<b>Langmuir</b>	<b>Q(mg/g)</b>	<b>b (L/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	0,05	1,77	0,98
<b>Freundlich</b>	<b>K(mg/kg)</b>	<b>n (L/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	1,17	2,10	0,94

Σύμφωνα με την τιμή της παραμέτρου  $Q=0,05$  mg/g, διαπιστώνεται ότι η χωρητικότητα του προσροφητή δηλαδή η μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας του προσροφητή είναι μικρή. Η σταθερά  $b=1,77$  (L/mg) λαμβάνει τιμές αρκετά μεγάλες υποδεικνύοντας πως η προσρόφηση συνδέεται και επηρεάζεται άμεσα από το φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής. Ακόμα προκύπτει ότι ο βαθμός προσρόφησης δεν είναι τόσο μεγάλος όσο στα υδατικά διαλύματα απουσία ηλεκτρολύτη που εξετάστηκαν για τις αντίστοιχες συνθήκες. Γενικά η ισόθερμη Langmuir βασίζεται στην μονοστρωματική προσρόφηση της προσροφημένης ουσίας στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητή, ενώ μετά από την ολοκλήρωση αυτής της διαδικασίας δηλαδή όταν το ιόν καταλάβει μία θέση προσρόφησης, δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί περαιτέρω προσρόφηση στην ίδια θέση. Η περιγραφή τη διαδικασίας με το μοντέλο της ισόθερμης καμπύλης Langmuir μπορεί να αποδοθεί στην ομοιογένεια των θέσεων προσρόφησης και πιο συγκεκριμένα στην θερμότητα προσρόφησης που ενδεχομένως να είναι σταθερή για όλα τα σημεία. Επίσης, ο προσροφητής διαθέτει σταθερό αριθμό προσρόφησης καθώς δεν υπόκεινται σε κάποια τροποποίηση ούτε αυξάνεται η συγκέντρωση του στον ίδιο όγκο διαλύματος. Η ισόθερμη Freundlich (διάγραμμα 4.41) δε μπορεί να περιγράψει το ίδιο ικανοποιητικά τη διαδικασία της προσρόφησης. Αυτό συμβαίνει είτε λόγω της ομοιογένειας των θέσεων προσρόφησης είτε λόγω της απουσίας μεταβολών της θερμότητας μεταξύ αυτών.

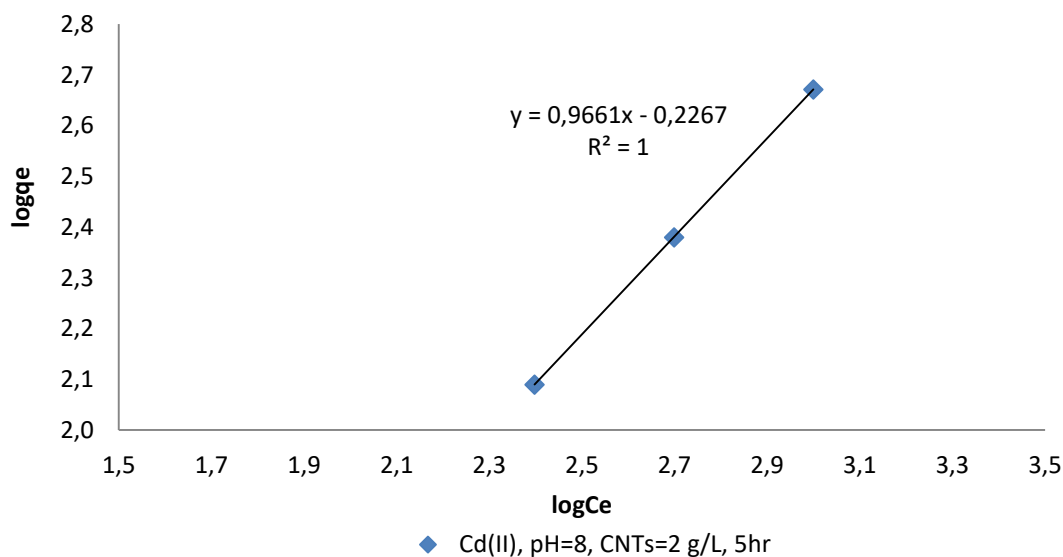
#### **4.4.2 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης Cd(II), Pb(II), Mn(II)**

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται οι ισόθερμες ρόφησης όσον αφορά την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων Cd(II), Pb(II) και Mn(II). Στο διάγραμμα 4.42 της ισόθερμης καμπύλης Langmuir για την περιγραφή της διαδικασίας της προσρόφησης Cd(II) από τους CNTs.



**Διάγραμμα 4.42:** Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Cd(II) (NaCl=0, pH=8, CNTs=2 g/L, 5hr)

Στο διάγραμμα 4.43 παρουσιάζεται η ισόθερμη καμπύλη Freundlich για την περιγραφή της διαδικασίας της προσρόφησης του Cd(II) από τους CNTs.



**Διάγραμμα 4.43:** Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Cd(II) (NaCl=0, pH=8, CNTs=2 g/L, 5hr)

Κάνοντας σύγκριση των συντελεστών  $R^2$  όπως φαίνονται στον πίνακα 4.11, προκύπτει ότι το μοντέλο της ισόθερμης καμπύλης Freundlich (διάγραμμα 4.43) μπορεί να περιγράψει με μεγαλύτερη ακρίβεια την διαδικασία της προσρόφησης, καθώς ο συντελεστής  $R^2=1$  προκύπτει μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο της ισόθερμης Langmuir (διάγραμμα 4.42).

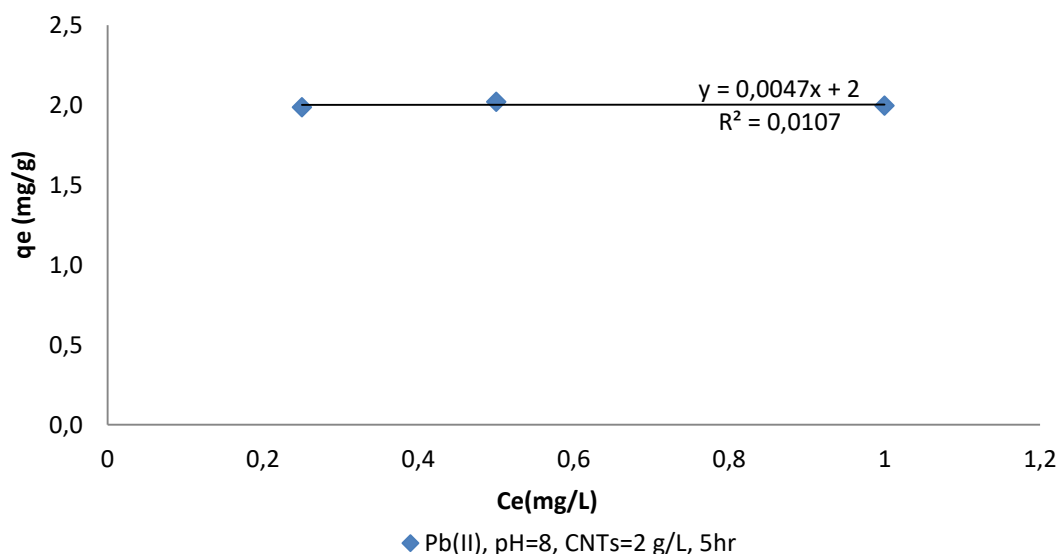
**Πίνακας 4.11:** Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Cd(II) στους CNTs

Langmuir	Q(mg/g)	b (L/mg)	R <sup>2</sup>
	8	0,06	0,95
Freundlich	K(mg/kg)	n (L/mg)	R <sup>2</sup>
	0,59	1,04	1

Η τιμή που έχει ο συντελεστής  $n=1,04$  (μεγαλύτερος της μονάδας), δείχνει ότι η προσρόφηση δεν είναι «ευνοϊκή». Πιο συγκεκριμένα η ικανότητα του προσροφητή να προσροφή Cd(II) μειώνεται και υπάρχει μεγαλύτερη ανομοιογένεια μεταξύ των θέσεων προσρόφησης. Η παράμετρος  $K$  αποτελεί ένδειξη για την ικανότητα του στερεού να δεσμεύσει το μέταλλο. Αυτό σημαίνει ότι με την αύξηση της τιμής της σταθεράς  $K$  επέρχεται αύξηση της χωρητικότητας του προσροφητικού μέσου. Στην σειρά πειραμάτων στην οποία αναφερόμαστε, η τιμή του  $K$  προκύπτει ίση με  $0,59 \text{ mg/L}$ .

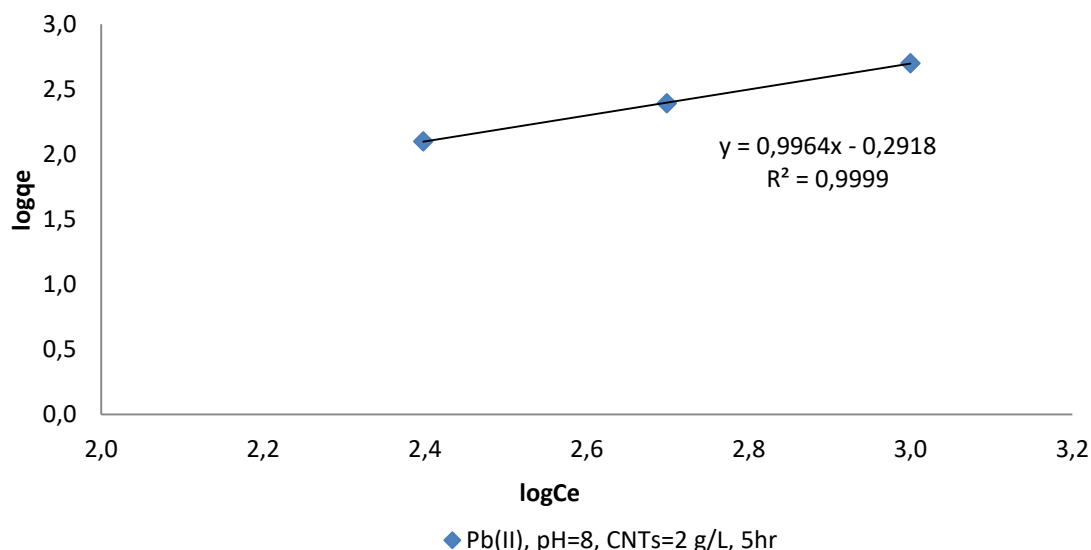
Η διαδικασία της προσρόφησης δε μπορεί να περιγραφεί με την ίδια ακρίβεια με την καμπύλη της ισόθερμης Langmuir (διάγραμμα 4.42), λόγω του σχηματισμού πολλών στοιβάδων προσροφήματος που ενδεχομένως να σχηματίζονται σε κατάσταση ισορροπίας. Αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχει ομοιομορφία μεταξύ των θέσεων προσρόφησης λόγω μεταβολών της θερμότητας που πιθανώς σημειώνονται στα σημεία προσρόφησης. Επίσης η αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφητή στα διαλύματα έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του αριθμού των ενεργών θέσεων προσρόφησης, με αποτέλεσμα ένα ακόμα κριτήριο της ισόθερμης Langmuir να μην πληρείται.

Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα 4.44 στο οποίο παρουσιάζεται η ισόθερμη καμπύλη Langmuir για την περιγραφή της προσρόφησης Pb(II) από τους CNTs.



**Διάγραμμα 4.44:** Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Pb(II) (NaCl=0, pH=8, CNTs=2 g/L, 5hr)

Στη συνέχεια στο διάγραμμα 4.45 παρουσιάζεται η ισόθερμη καμπύλη Freundlich για την περιγραφή της προσρόφησης Pb(II) από τους CNTs.



**Διάγραμμα 4.45:** Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Pb(II) (NaCl=0, pH=8, CNTs=2 g/L, 5hr)

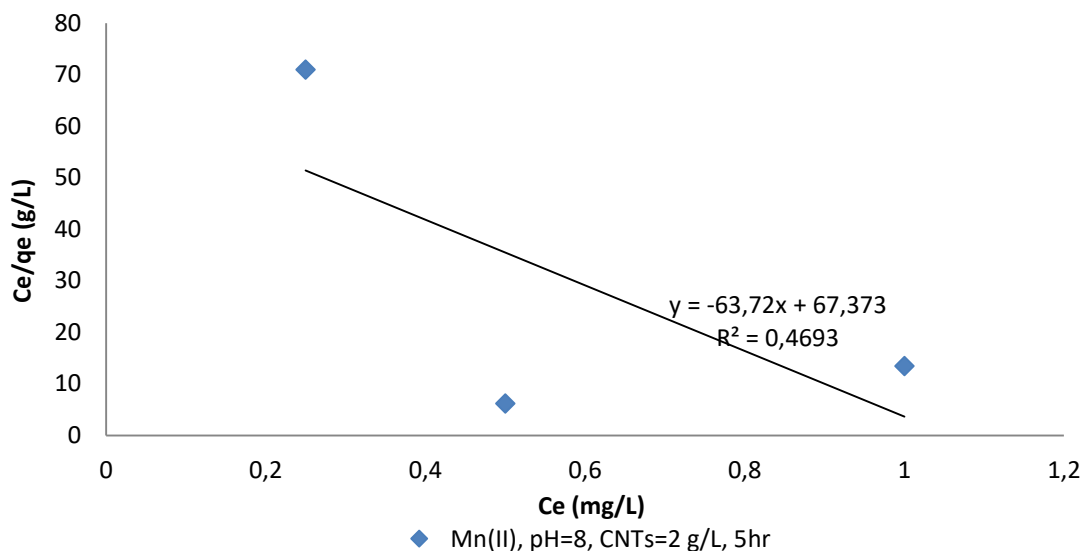
Έπειτα από τη σύγκριση των συντελεστών  $R^2$  που παρουσιάζονται στον πίνακα 4.12 συμπεραίνεται ότι η ισόθερμη Freundlich (διάγραμμα 4.45) μπορεί να περιγράψει πλήρως τη διαδικασία της προσρόφησης ( $R^2=1$ ).

**Πίνακας 4.12:** Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Pb(II) στους CNTs

<b>Langmuir</b>	<b>Q(mg/g)</b>	<b>b (L/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	212,8	0,0024	0,01
<b>Freundlich</b>	<b>K(mg/kg)</b>	<b>n (L/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	0,51	1	1

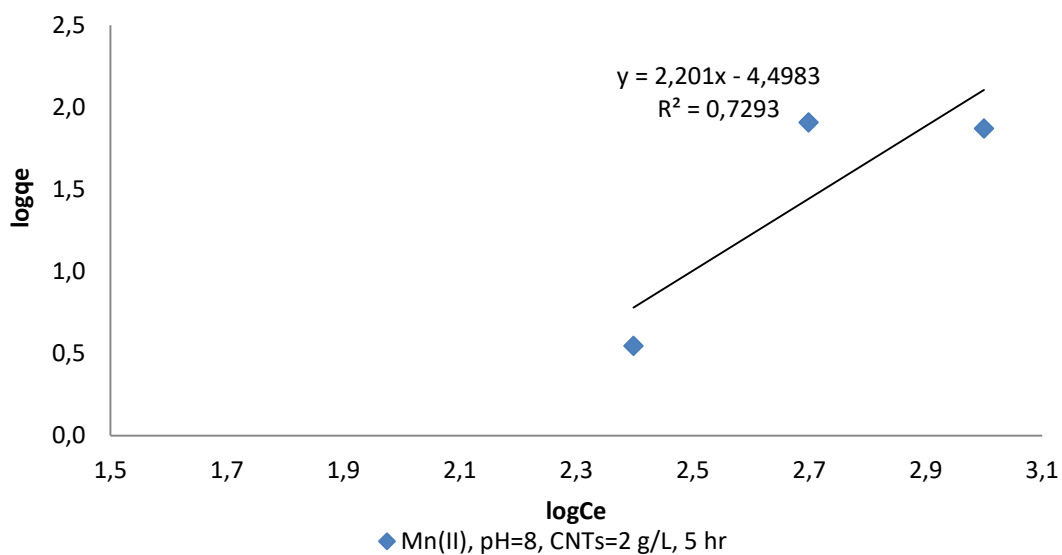
Ο συντελεστής  $n$  έχει τιμή ίση με τη μονάδα οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η προσρόφηση είναι γραμμική. Η σταθερά  $K$  στην περίπτωση αυτή έχει τιμή ίση με 0,51 mg/kg. Στην κατάσταση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας μεταξύ στερεής και υδατικής φάσης ενδέχεται να σχηματίζονται πολλές στοιβάδες προσρόφησης με αποτέλεσμα η προσρόφηση να μην είναι μονοστρωματική, απαραίτητο κριτήριο για να μπορεί να περιγραφεί από την ισόθερμη Langmuir. Επίσης, η αύξηση της συγκέντρωσης των CNTs στο διάλυμα επηρεάζει στον αριθμό των θέσεων προσρόφησης, ο οποίος πρέπει να είναι σταθερός για να ικανοποιούνται τα κριτήρια της ισόθερμης Langmuir (διάγραμμα 4.44).

Στο διάγραμμα 4.46 παρουσιάζεται η ισόθερμη της καμπύλης Langmuir για την περιγραφή της διαδικασίας της προσρόφησης Mn(II) από τους CNTs.



**Διάγραμμα 4.46:** Ισόθερμη καμπύλης Langmuir για το Mn(II) (NaCl=0, pH=8, CNTs=2 g/L, 5hr)

Στη συνέχεια στο διάγραμμα 4.47 παρουσιάζεται η ισόθερμη καμπύλη Freundlich για την περιγραφή της διαδικασίας της προσρόφησης Mn(II) από τους CNTs.



**Διάγραμμα 4.47:** Ισόθερμη καμπύλης Freundlich για το Mn(II) (NaCl=0, pH=8, CNTs=2 g/L, 5hr)

Συγκρίνοντας τους συντελεστές  $R^2$  που προέκυψαν (πίνακας 4.13) διαπιστώνεται ότι η ισόθερμη Freundlich (διάγραμμα 4.47) μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τη διαδικασία της προσρόφησης Mn(II) από τους CNTs ( $R^2 = 0,73$ ).

**Πίνακας 4.13:** Παράμετροι ισόθερμων Langmuir & Freundlich για την προσρόφηση Mn(II) στους CNTs

Langmuir	Q(mg/g)	b (L/mg)	$R^2$
	-0,016	-0,9458	0,47
Freundlich	K(mg/kg)	n (L/mg)	$R^2$
	0	0,45	0,73



Ο συντελεστής  $n$  με τιμή ίση με 0,45 (L/mg) μικρότερη της μονάδας, δείχνει ότι η προσρόφηση είναι ευνοϊκή, δηλαδή η ικανότητα του να προσροφά  $Mn(II)$  είναι αυξημένη και οι θέσεις προσρόφησης δεν παρουσιάζουν τόσο μεγάλη ετερογένεια μεταξύ τους. Η τιμή του συντελεστή  $K$  είναι μηδενική δίνοντας μία εικόνα της δέσμευσης του μετάλλου από τους CNTs, όχι και τόσο ικανοποιητική. Οι τιμές των συντελεστών  $Q$  και  $b$  προκύπτουν αρνητικές που σημαίνει ότι η προσρόφηση ενδέχεται να μην είναι μονοστρωματική και υπάρχει ανομοιογένεια μεταξύ των θέσεων προσρόφησης. Αρνητικές τιμές των συντελεστών έχουν παρατηρηθεί κυρίως όταν η προσρόφηση δεν είναι μονοστρωματική, όταν υπάρχει ανομοιογένεια μεταξύ των θέσεων αλλά και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις του προσροφητή (Alsenani et al., 2013; Konduru et al., 1996), καθιστώντας αναξιόπιστο το μοντέλο της ισόθερμης Langmuir.

Λόγω του ενδεχόμενου σχηματισμού πολλών στοιβάδων σε κατάσταση ισορροπίας (πολυστρωματική προσρόφηση) η διαδικασία της προσρόφησης δε μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά με την καμπύλη της ισόθερμης Langmuir (διάγραμμα 4.46). Η ανομοιογένεια μεταξύ των θέσεων προσρόφησης που μπορεί να προκαλείται λόγω μεταβολών της θερμότητας σε κατάσταση ισορροπίας μπορεί να επηρεάσει σε αυτό. Τέλος η αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφητή στα διαλύματα έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του αριθμού των ενεργών θέσεων προσρόφησης, με αποτέλεσμα να μην ικανοποιείται ένα ακόμα κριτήριο της ισόθερμης Langmuir.

## 5. Συμπεράσματα – Προτάσεις

### 5.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία διερευνήθηκε η προσροφητική ικανότητα των CNTs σε βαρέα μέταλλα, με απώτερο σκοπό την εφαρμογή τους στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων και στην απορρύπανση υπόγειου νερού. Πραγματοποιήθηκαν δύο ομάδες πειραμάτων διαλείποντος έργου με σκοπό τη διερεύνηση της εφαρμογής των CNTs σε διαφορετικές φυσικοχημικές συνθήκες. Επίσης, κατασκευάστηκαν οι ισόθερμες καμπύλες Langmuir και Freundlich για την περιγραφή της διαδικασίας της προσρόφησης.

Στην πρώτη ομάδα πειραμάτων εξετάστηκε η εφαρμογή των CNTs για την απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικά διαλύματα. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλείποντος έργου για τη μελέτη της απόδοσης του εξεταζόμενου υλικού σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες pH, αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI), αρχικής συγκέντρωσης των CNTs και διαφορετικού χρόνου επαφής. Το σύνολο της πρώτης ομάδας πειραμάτων για τη μελέτη της επίδρασης των εξεταζόμενων παραμέτρων στις εκάστοτε συνθήκες, πραγματοποιήθηκε με και χωρίς την προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M. Στα πειράματα που έγιναν παρουσία και απουσία ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M, τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν ότι οι CNTs σημείωσαν υψηλή προσροφητική ικανότητα προς το Cr(VI) για όλες τις εξεταζόμενες συνθήκες (pH, αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI), αρχικής συγκέντρωσης CNTs, χρόνου επαφής). Γενικότερα αύξηση της τιμής του pH επέφερε μείωση της ποσότητας ανιόντων Cr(VI) που προσροφούνταν από τους CNTs, ενώ αντιθέτως παρατηρήθηκαν μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης Cr(VI) σε  $pH < pH_{pzc}$ . Η προσροφημένη μάζα του ρύπου ανά μονάδα μάζας του προσροφητή αυξήθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cr(VI). Ακόμα, η αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφητή επέφερε αύξηση στην ποσότητα Cr(VI) που απομακρύνθηκε. Επίσης, οι CNTs επιτυγχάνουν μεγάλο ποσοστό προσρόφησης εντός χρονικού διαστήματος 5 ωρών, ενώ οποιοσδήποτε επιπλέον χρόνος επαφής επιφέρει μικρή μόνο αύξηση της προσροφημένης ποσότητας για τιμές pH μικρότερες του 7.

Πραγματοποιώντας τις παραπάνω σειρές πειραμάτων με και χωρίς την προσθήκη ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M διαπιστώθηκε ότι, παρουσία ηλεκτρολύτη μειώθηκε η ποσότητα του ρύπου που προσροφήθηκε από τους CNTs σε όλες τις πειραματικές συνθήκες στις οποίες εξετάστηκε η εφαρμογή τους. Έπειτα διαπιστώνεται ότι η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην ποσότητα Cr(VI) που μπορεί να προσροφηθεί στην επιφάνεια των CNTs είναι μεγαλύτερη από την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του προσροφητή. Τέλος η μεταβολή συγχρόνως του pH και της ιοντικής ισχύος στο διάλυμα υποδεικνύουν ότι η παράμετρος της ιοντικής ισχύος επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό από το pH, καθώς επιτυγχάνονται μικρότερες απομακρύνσεις.

Στη δεύτερη ομάδα πειραμάτων που πραγματοποιήθηκε εξετάστηκε η εφαρμογή των CNTs για την απομάκρυνση Cd(II), Pb(II), Mn(II) από υδατικά διαλύματα. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλείποντος έργου για τη μελέτη της απόδοσης των CNTs σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες pH, αρχικής συγκέντρωσης του εκάστοτε εξεταζόμενου μετάλλου

καθώς και σε συνθήκες ανταγωνιστικής προσρόφησης. Για το σύνολο της δεύτερης ομάδας πειραμάτων, εξαιρουμένης της σειράς πειραμάτων για τη μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου, πραγματοποιήθηκαν σειρές πειραμάτων, με και χωρίς την προσθήκη ηλεκτρολύτη  $\text{NaCl}=0.1 \text{ M}$ . Στα πειράματα με και χωρίς την προσθήκη ηλεκτρολύτη, τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν ότι οι CNTs πέτυχαν μεγάλες απομακρύνσεις των μετάλλων για όλες τις εξεταζόμενες συνθήκες (pH, αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου, ανταγωνιστικής προσρόφησης).

Στα πειράματα που έγιναν απουσία ηλεκτρολύτη με την αύξηση της τιμής του pH παρατηρήθηκε αύξηση της ποσότητας που προσροφήθηκε από τους CNTs. Τα κατιόντα μετάλλου προσροφήθηκαν με την ακόλουθη σειρά  $\text{Pb(II)}>\text{Cd(II)}>\text{Mn(II)}$ . Οι ποσότητες που προσροφήθηκαν για τα κατιόντα μετάλλων  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$  ήταν μεγαλύτερες σε συνθήκες  $\text{pH}>\text{pH}_{\text{pzc}}$  σε αντίθεση με το  $\text{Cr(VI)}$ . Αντίθετα στη σειρά πειραμάτων παρουσία ηλεκτρολύτη μειώθηκαν οι ποσότητες των μετάλλων που προσροφήθηκαν από τους CNTs σε σχέση με τα διαλύματα στα οποία δεν προστέθηκε ηλεκτρολύτης. Η σειρά με την οποία προσροφήθηκαν τα μέταλλα σε διαλύματα παρουσία ηλεκτρολύτη παρέμεινε η ίδια  $\text{Pb(II)}>\text{Cd(II)}>\text{Mn(II)}$ . Το  $\text{Cr(VI)}$  σε διαλύματα όπου προστέθηκε ηλεκτρολύτης, παρουσίασε μείωση στην ποσότητα που προσροφήθηκε από τους CNTs σε σχέση με τα διαλύματα χωρίς παρουσία ηλεκτρολύτη. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι η ιοντική ισχύς επηρέασε σε μικρότερο βαθμό το  $\text{Pb(II)}$  σε σχέση με το  $\text{Mn(II)}$  και το  $\text{Cd(II)}$ .

Έπειτα σε πειράματα χωρίς την προσθήκη ηλεκτρολύτη  $\text{NaCl}=0.1 \text{ M}$ , αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση του εκάστοτε εξεταζόμενου μετάλλου ( $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ) επήλθε αύξηση της προσροφημένης από τους CNTs ποσότητας. Τα μέταλλα  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  παρουσίασαν αύξηση της προσροφημένης από τους CNTs ποσότητας με την αύξηση της αρχικής τους συγκέντρωσης. Όμως το  $\text{Mn(II)}$  σημείωσε αύξηση της ποσότητας που προσροφούνταν από τους CNTs, μέχρι το σημείο που υπήρξε κορεσμός. Η σειρά (σε σχέση με τις ποσότητες προσρόφησης που επιτεύχθηκαν) με την οποία προσροφήθηκαν τα κατιόντα είναι η ακόλουθη  $\text{Pb(II)}>\text{Cd(II)}>\text{Mn(II)}$ .

Σε πειράματα διαλείποντος έργου για τη μελέτη της ανταγωνιστικής προσρόφησης απουσία ηλεκτρολύτη, διαπιστώθηκε ότι με την αύξηση της τιμής του pH μειώνεται η ποσότητα προσρόφησης  $\text{Cr(VI)}$  σε σχέση με τα διαλύματα χωρίς την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων. Επίσης, μειώθηκε η ποσότητα των μετάλλων που προσροφώνται από τους CNTs σε σχέση με τα διαλύματα απουσίας ανταγωνιστικών ιόντων. Η σειρά με την οποία προσροφώνται τα κατιόντα ανάλογα με τις ποσότητες προσρόφησης που έχουν επιτευχθεί από τους CNTs είναι η ακόλουθη  $\text{Pb(II)}>\text{Cd(II)}>\text{Mn(II)}$ . Προσθέτοντας διάλυμα ηλεκτρολύτη  $\text{NaCl}=0.1 \text{ M}$  σε διαλύματα με παρουσία των ιόντων  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ , μειώθηκε η ποσότητα του κάθε μετάλλου που προσροφήθηκε σε σχέση με τα διαλύματα απουσίας ηλεκτρολύτη. Πιο συγκεκριμένα το  $\text{Cr(VI)}$  παρουσίασε ακόμα χαμηλότερες ποσότητες προσρόφησης, ενώ τα κατιόντα μετάλλων προσροφήθηκαν σε χαμηλότερες ποσότητες. Με κριτήριο τις ποσότητες προσρόφησης των κατιόντων από τους CNTs που σημειώθηκαν, η σειρά ήταν η ακόλουθη  $\text{Pb(II)}>\text{Cd(II)}>\text{Mn(II)}$ . Και στις δύο σειρές πειραμάτων τα κατιόντα  $\text{Pb(II)}$  επηρεάστηκαν λιγότερο από τα άλλα ανταγωνιστικά ιόντα του διαλύματος.

Όσον αφορά τις ισόθερμες προσρόφησης Langmuir και Freundlich για την περίπτωση του Cr(VI) διαπιστώθηκε ότι η ισόθερμη καμπύλη Freundlich παρουσίασε μεγαλύτερη ακρίβεια στην περιγραφή της διαδικασίας προσρόφησης των εκάστοτε εξεταζόμενων συνθηκών. Σε συνθήκες απουσίας ηλεκτρολύτη, η ισόθερμη Freundlich ήταν πιο αντιπροσωπευτική, βάση των συντελεστών  $R^2$  που προέκυψαν, υποδηλώνοντας ενδεχόμενη ανομοιογένεια των θέσεων προσρόφησης, πληθώρα ηλεκτροστατικών έλξεων και μεταβολών θερμότητας στις ενεργές θέσεις των CNTs. Και στην περίπτωση παρουσίας ηλεκτρολύτη NaCl=0.1 M η ισόθερμη Freundlich μπορούσε με μεγαλύτερη ακρίβεια να περιγράψει την διαδικασία της προσρόφησης με τις εκάστοτε συνθήκες, πιθανώς λόγω του ανταγωνισμού μεταξύ των ανιόντων χρωμίου και των Cl<sup>-</sup>. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να μην πληρείται το κριτήριο της αλληλεπίδρασης της ισόθερμης Langmuir και να αυξάνεται ο ανταγωνισμός μεταξύ των ιόντων για την κάλυψη των θέσεων. Παρομοίως, όσον αφορά τις ισόθερμες προσρόφησης Langmuir και Freundlich για τις περιπτώσεις των μετάλλων Pb, Cd και Mn η ισόθερμη Freundlich αποδείχτηκε πιο αντιπροσωπευτική και για τα τρία μέταλλα Pb(II), Cd(II), Mn(II). Η απουσία ομοιογένειας μεταξύ των θέσεων προσρόφησης και η ενδεχόμενη πολυστρωματική προσρόφηση δεν ευνόησε την καταλληλότητα της ισόθερμης Langmuir.

Γενικότερα το μοντέλο της ισόθερμης Freundlich κρίθηκε πιο ιδανικό για την περιγραφή της διαδικασίας προσρόφησης στα πειράματα διαλείποντος έργου που πραγματοποιήθηκαν. Η ισόθερμη Freundlich περιγράφει με μεγαλύτερη ακρίβεια σε συνθήκες όπου υπάρχει ανομοιογένεια, υφίστανται μεταβολές της θερμότητας και πληθώρα ηλεκτροστατικών έλξεων μεταξύ των θέσεων του προσροφητή καθώς και μεταβολή της συγκέντρωσης του. Επίσης μπορεί να περιγράψει καλύτερα τη διαδικασία της προσρόφησης σε συνθήκες πολυστρωματικής προσρόφησης.

## 5.2 Προτάσεις

Ως μελλοντικές προτάσεις για περαιτέρω έρευνα αναφορικά με το θέμα που διερευνήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, είναι οι εξής:

- Διεξαγωγή πειραμάτων στήλης για την διερεύνηση της προσρόφησης των μετάλλων Cr(VI), Cd(II), Mn(II), Pb(II)
- Βιβλιογραφική διερεύνηση και σύγκριση των ιδιοτήτων των CNTs με άλλα είδη προσροφητικών υλικών, καθώς και μελέτη του κόστους του εκάστοτε προσροφητή κατά την εφαρμογή του τόσο σε μικρή όσο και μεγάλη κλίμακα.
- Διερεύνηση πιθανής κατακρήμνισης των μετάλλων Cr(VI), Cd(II), Mn(II), Pb(II).

## 6. Βιβλιογραφία

### 6.1 Ξένη Βιβλιογραφία

1. Agnihotri S., Mota J.P.B., Abadi M.R. and Rood M.J. (2006): "Theoretical and experimental investigation of morphology and temperature effects on adsorption of organic vapors in single-walled carbon nanotubes", *J. Phys. Chem., B*, 110, pp. 7640–7647
2. Ahmed A., Abdulhakim S.A., Ishaq K., Saka A.A., Peter M.S. and Chidinma O.U. (2017): "Carbon Nanotubes: Mechanism, Langmuir Hinshelwood Growth Kinetics and It Application for the Removal of Chromium (VI)", *Journal of Membrane Science & Technology*, 7, 2, 174
3. Alguacil F.J. (2018): "The removal of toxic metals from liquid effluents by ion exchange resins. Part VI: Manganese (II)/H+/Lewatit K2621, 54(2), 1-5
4. Alsenani G. (2013): "Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto calligonum comosum leaf powder", *Journal of American Science*, 9(8), 30-35
5. Arief V.O., Trilestari K., Sunarso J., Indraswati N. and Ismadji S. (2008): "Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: Characterization, biosorption parameters and mechanism studies", *Clean Soil Air Water* 36, 937-962
6. Atieh M.A., Bakather O.Y., Tawabini B.S., Bukhari A.A., Khaled M., Alharthi M., Fettouhi M. and Abuilawi F.A. (2010): "Removal of Chromium (III) from Water by Using Modified and Nonmodified Carbon Nanotubes", *Journal of Nanomaterials*
7. ATSDR (2000): "Toxicological profile for manganese." Atlanta, GA, United States Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry
8. Bahr J.L., Mickelson E.T., Bronikowski M.J., Smalley R.E. and Tour J.M. (2001): "Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents", *Chem. Commun.*, (2), 193-194
9. Bakather O.Y., Fard A.K., Ihsanullah, Khraisheh M., Nasser M.S. and Atieh M.A. (2017): "Enhanced Adsorption of Selenium Ions from Aqueous Solution Using Iron Oxide Impregnated Carbon Nanotubes", *Bioinorganic Chemistry and Applications*, Article ID 4323619, 12 pages
10. Barceloux, D.G. (1999): "Manganese." *J. Toxicol. Clin. Toxicol.*, 37(2): 293–307
11. Berber S., Kwon Y.K. and Tomanek D. (2000): "Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes", *Vol. 84, 20, 4613-4616*
12. Boni M.R. and Sbaffoni S. (2009): "The Potential of Compost-Based Biobarriers for Cr(VI) Removal from Contaminated Groundwater: Column test", *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1087-1095
13. Brooks, R.R., and Rumsby, M.G., (1967): "Studies on the uptake of cadmium by the oyster", *Ostrea sinuate (Lamarck). Aust. J Freshwater Res.* (18), 53-61
14. Canavan M.M., Cobb S. and Srinker C. (1934): "Chronic manganese poisoning". *Archives of Neurology and Psychiatry*, 32:501–512
15. Che J., Cagin T. and Goddard W.A. (1999): "Studies of fullerenes and carbon nanotubes by an extended bond order potential", *Vol. 10, 3, 263-268*
16. Cincinnati, OH, US Environmental Protection Agency, (1984): " *Health assessment document for manganese: final report.*" (Report No. EPA-600/8-83-013F).
17. Cook D.G., Fahn S. and Brait K.A. (1974): "Chronic manganese intoxication." *Archives of*

*Neurology*, 30, 59– 64

18. Cooper W.c., Wong O. and Kheifets L. (1985): “ Mortality among employees of lead battery plants and lead – producing plants, 1947-1980”, *Journal of Work, Environment & Health*, Vol. 11, 5, 331-345
19. Corry B. (2008). Designing Carbon Nanotube Membranes for Efficient Water Desalination. *J. Phys. Chem. B*, 112 (5), 1427–1434
20. Dabeka R.W., A. D. McKenzie and Lacroix G.M.A. (1986): “Dietary intakes of lead, cadmium, arsenic and fluoride by Canadian adults: A 24-hour duplicate diet study”, Vol. 4, 1, 89-101
21. Dai H. (2002): “Carbon nanotubes: opportunities and challenges”, *Surface Science*, 500, 218-241
22. Dehghani M.H., Taher M.M., Bajpai A.K., Heibati B., Tyagi I., Asif M., Agarwal S. and Gupta V.K. (2015): “Removal of noxious Cr (VI) ions using single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes”, *Chemical Engineering Journal*, 279, 344–352
23. Dermatas D., Mpouras T., Chrysochoou M., Panagiotakis I., Vatsaris C., Linardos N., Theologou E., Boboti N., Xenidis A., Papassiopi N. and Sakellariou L. (2015): “Origin and concentration profile of chromium in a Greek aquifer”, *Journal of Hazardous Materials*, 281, pp. 35–46
24. Di Z.C., Li Y. H., Luan Z. K. and Liang J. (2004): “Adsorption of Chromium(VI) Ions from Water by Carbon Nanotubes”, *Adsorption Science & Technology*, Vol. 22, No. 6.
25. Di Z.C., Ding J., Peng X.J., Li Y.H., Luan Z. K. and Liang J. (2006): “Chromium adsorption by aligned carbon nanotubes supported ceria nanoparticles”, *Chemosphere*, 62, 861–865
26. Ebbesen T.W and Ajayan P.M (1992): “Large scale synthesis of carbon nanotubes”, *Nature*, 358, 220
27. Elsehly E.M.I., Chechenin N.G., Bukunov K.A., Makunin A.V., Priselkova A.B., Vorobyeva E.A. and Motaweh H.A. (2015): “Removal of iron and manganese from aqueous solutions using carbon nanotube filters”, Vol. 16, Issue 2, pp. 347-353
28. EPA (2001): “Parameters of Water Quality: Interpretation and Standards.” Environmental Protection Agency, Wexford
29. Evanko C.R. and Dzombak D.A. (1997): “Remediation of metals – contaminated soils and groundwater”, Carnegie Mellon University, Department of Civil and Environmental Engineering, Pittsburg, PA
30. Farghali A.A., Abdel Tawab H.A., Abdel Moaty S.A. and Khaled R. (2017): “Functionalization of acidified multi-walled carbon nanotubes for removal of heavy metals in aqueous solutions”, Vol. 7, 2, 101-111.
31. Foo K.Y. and Hameed B.H. (2010): “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems”, Vol. 156, 1, 2-10
32. Fu F. and Wang Q. (2011): “Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review”, *Journal of Environmental Management*, 92, pp. 407-418
33. Fulkerson, W. and Goeller, H.E. (1973): “Cadmium: the dissipated element” United States, Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information
34. Ganesan P., Kamaraj R., Sozhan G. and Vasudevan S. (2013): “Oxidized multiwalled carbon nanotubes as adsorbent for the removal of manganese from aqueous solution”, 20, 987-996
35. Gatta, M., and Calvi, R., (1977): “Legislazione internazionale per la tutela delle acque.” *Aspetti esecutivi di interesse per le attivita industriali*. MONTEDISON, Milano

36. Gehrke I., Geiser A., Somborn-Schulz A. (2015): "Innovations in nanotechnology for water treatment", *Nanotechnology, Science and Applications*, 8, pp. 1–17
37. Gheju M. (2011): "Hexavalent Chromium Reduction with Zero-Valent Iron (ZVI) in Aquatic Systems", *Water Air Soil Pollut.*, 222, 103–148
38. Gholipour M. and Hashemipour H. (2012): "Evaluation of multi-walled carbon nanotubes performance in adsorption and desorption of hexavalent chromium", *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 18, 4, 509–523
39. Gloag D. (1981): "Sources of lead pollution", Vol. 282, 6257, 41-44
40. Greenwood N.N. and Earnshaw A. (1984): "Chemistry of the Elements." Pergamon Press, Oxford
41. Greenwood Norman N. and Earnshaw A. (1997): "Chemistry of the Elements", (2nd ed.), Butterworth–Heinemann, ISBN 0080379419.
42. Gu H., Rapole S.B., Huang Y., Cao D., Luo Z., Wei S. and Guo Z. (2013): "Synergistic interactions between multi-walled carbon nanotubes and toxic hexavalent chromium", *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 2011-2021
43. Guertin J., Jacobs J.A. and Avakian C.P. (2005): "Chromium (VI) Handbook", Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG), CRC Press
44. Gupta V.K., Moradi O., Tyagi I., Agarwal S., Sadegh H., Ghoshekandi R.S., Makhlof A.S.H., Goodarzi M. and Garshasbi A. (2015): "Study on the removal of heavy metal ions from industry waste by carbon nanotubes: effect of the surface modification: a review", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 46, No. 2, pp. 93-118
45. Hamdaoui Q. and Naffrechoux E. (2007): "Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part. I Two parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters" , 147, 381-394
46. Harmita H., Karthikeyan K.G. and Pan X. (2009): "Copper and cadmium sorption onto kraft and organosolv lignins", 100, 6183-6191
47. Hashim M.A., Mukhopadhyay S., Sahu J.N. and Sengupta B. (2011): "Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater", Volume 92, Issue 10, Pages 2355-2388
48. He P., Liu DH. And Zhang GQ (1994): "Effects of high level manganese sewage irrigation on children's neurobehavior", 28(4), 216-218
49. Ho Y.S. and MCKAY G. (1998): "adsorption of lead(II) ions on peat", Department of Chemical Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Kowloon, Hong Kong, Vol. 33, 2, 578-58
50. Hone J., Whitney M., Piskoti C. and Zettl A. (1999): "Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes", Vol. 59, 4, 2514-2516
51. Hossini H., Rezaee A., Rastegar S.O., et al. (2014): "Equilibrium and kinetic studies of chromium adsorption from wastewater by functionalized multi-wall carbon nanotubes, reaction kinetics", *Mech Cat.*, 112, 371–382
52. Hu J., Chen C., Zhu X. and Wang X. (2009a): "Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes", *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1542–1550
53. Hu J., Wang S.W., Shao D.D., Dong Y.H., Li J.X. and Wang X.K. (2009b): "Adsorption and Reduction of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Multiwalled Carbon Nanotubes", *The Open Environmental Pollution & Toxicology Journal*, 2, 66- 73

54. Huang Z.N., Wang X.L. and Yang D.S. (2015): "Adsorption of Cr(VI) in wastewater using magnetic multi-wall carbon nanotubes", *Water Sci Eng.*,8 (3), 226–232.
55. Hurley LS, Keen CL (1987): "Manganese." In: Mertz W, ed. *Trace elements in human and animal nutrition*, 5th ed. Vol. 1. New York, NY, Academic Press, pp. 185–223
56. Ihsanullah, Al-Khaldi F.A., Abu-Sharkh B., et al. (2015): "Effect of acid modification on adsorption of hexavalent chromium (Cr(VI)) from aqueous solution by activated carbon and carbon nanotubes," *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, no. 16, 7232–7244
57. IARC (1990): "IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Chromium, nickel and welding", vol. 49. International Agency for Research on Cancer, World Health Organization, Lyon, France
58. Iijima S. (1991): "Helical microtubes of graphitic carbon", *Nature*, 354,56
59. Iijima S. (2002): "Carbon nanotubes: past, present, and future", *Vol 323*, 1-4, 1-5
60. Jorio A., Pimenta M.A., Souza Filho A.G., Saito R., Dresselhaus G. and Dresselhaus M.S. (2003): "Characterising carbon nanotube samples with resonance Raman scattering", *New Journal of Physics*, 5, 139, 1-17
61. Jung C., Heo J., Han J., Her N., Lee S.-J., Oh J., Ryu J. and Yoon Y. (2013): "Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes", *Separation and Purification Technology*, 106, 63–71
62. Kabbashi N.A., Karim M.I.A, Saeed M.E. and Yaacob K.H. (2008): "Application of carbon nanotubes for removal of copper ion from synthetic water", 4<sup>th</sup> Kuala Lumpur International Conference on Biomedical Engineering, Vol. 21, 77-81
63. Kabbashi N.A., Atieh M.A., Al-Mammum A. Mirghami M.E.S., Alam MD. Z. and Yahya N. (2008): "Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb(II) removal from aqueous solution", Vol. 21, 539-544
64. Kabbashi N.A., Daoud J.I., Y.Q. Isam, Mirghami M.E.S. and Rosli N.F. (2011): "Statistical Analysis for Removal of Cadmium from Aqueous Solution at high pH", *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 5(6): 440-446
65. Kang H.K., Infante P.F. and Carra J.S. (1980): "Occupational lead exposure and cancer", Vol. 207, 4434, 935-936
66. Kaprara E., Kazakis N., Simeonidis K., Coles S., Zouboulis A.I., Samaras P. and Mitrakas M. (2015): "Occurrence of Cr (VI) in drinking water of Greece and relation to the geological background", *Journal of hazardous materials*, 281, 2-11
67. Khezami L. and Capart R. (2005): "Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Activated Carbons: Kinetic and Equilibrium Studies", *Journal of Hazardous Materials*, 123, 223-231
68. Klass E., Rowe D.W. and Massaro E.J. (1974): "The effect of cadmium on population growth of the green alga *scenedesmus quadricauda*", *Department Of Biochemistry, Sate University of New York at Buffalo*, Vol. 12, 4, 442-445
69. Konduru R. R. and Viraraghavan T. (1996): "Dye removal using peat", *American Dyestuff reporter*, pp. 28-32
70. Kotas J. and Stasicka Z. (2000): "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation", *Environmental Pollution*, 107, 3, 263-83
71. Kumar A.S.K., Jiang S.J. and Tseng W.L. (2015): "Effective adsorption of chromium(VI)/Cr(III) from aqueous solution using ionic liquid functionalized mulitwalled carbon nanotube as a super sorbent", *Journal of Materials Chemistry A*, 44 pages,



72. Kundu S. and Gupta A.K. (2006): "Investigations on the adsorption of iron oxide coated cement (IOCC) towards As(V)-kinetics, equilibrium and thermodynamic studies", Vol. 273, 1-3, 121-128
73. Kuo C.Y. and Lin H.Y (2009): "Adsorption of aqueous cadmium(II) onto modified multi-walled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment", *Desalination*, 249, 792-796
74. Lam C.W., James J.T., McCluskey R., Arepalli S. and Hunter R.L. (2006): "A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks", *Crit Rev Toxicol*; 36:189-217.
75. IOM (2002): "*Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium and zinc.*" Institute of Medicine, Food and Nutrition Board. Washington, DC, National Academy Press, pp. 10-1 to 10-22.
76. IPCS (1999): "*Manganese and its compounds.*" Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Concise International Chemical Assessment Document 12).
77. IPCS (2002): "*Principles and methods for the assessment of risk from essential trace elements.*" Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 228).
78. ISO (1986): "*Water quality Determination of manganese.*" Geneva, International Organization for Standardization (ISO 6333:1986).
79. Iwami O et al. (1994): "Motor neuron disease on the Kii Peninsula of Japan: Excess manganese intake from food coupled with low magnesium in drinking water as a risk factor." *The Science of the Total Environment*, 149:121-135.
80. Järvinen R, Ahlström A (1975): "Effect of the dietary manganese level on tissue manganese, iron, copper, and zinc concentrations in female rats and their fetuses." *Medical Biology*, 53:93-99.
81. Johnson PE, Lykken GI, Korynta ED (1991): "Absorption and biological half-life in humans of intrinsic Mn tracers from foods of plant origin." *Journal of Nutrition*, 121, 711-717
82. Kawamura CL et al. (1941): "Intoxication by manganese in well water." *Kitasato Archives of Experimental Medicine*, 18:145-169.
83. Keen CL, Bell JG, Lönnerdal B (1986): "The effect of age on manganese uptake and retention from milk and infant formulas in rats." *Journal of Nutrition*, 116:395-402.
84. Kondakis XG et al. (1989) Possible health effects of high manganese concentration in drinking water. *Archives of Environmental Health*, 44:175-178.
85. Kontur PJ, Fechter LD (1988): "Brain regional manganese levels and monoamine metabolism in manganese-treated neonatal rats." *Neurotoxicology and Teratology*, 10:295-303.
86. Kostial K et al. (1989) Effect of a metal mixture in diet on the toxicokinetics and toxicity of cadmium, mercury, and manganese in rats. *Toxicology and Industrial Health*, 5:685-698.
87. Lai JC, Leung TK, Lim L (1984) Differences in the neurotoxic effects of manganese during development and aging: Some observations on brain regional neurotransmitter and non-neurotransmitter metabolism in a developmental rat model of chronic manganese encephalopathy. *NeuroToxicology*, 5:37-47.
88. Laskey JW et al. (1982) Effects of chronic manganese (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) exposure on selected reproductive parameters in rats. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 9:677-687.
89. Leahy PP, Thompson TH (1994): "*The National Water-Quality Assessment Program.*"

- Washington, DC, United States Geological Survey, 4 pp.
90. Li Y.H., Wang S., Wei J., Zhang X., Xu C., Luan Z., Wu D. and Wei B. (2002): "Lead adsorption on carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters*, 357, 263-266
  91. Li Y.H., Wang S., Luan Z., Ding J., Xu C. and Wu D. (2003): "Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes", *Carbon*, 41, 1057-1062
  92. Li Y., Moon K. and Wong C.P. (2005): "Electronics without lead", Vol. 308, 5727, 1419-1420
  93. Li J., Chen C., Zhang S. and Wang X. (2014): "Surface functional groups and defects on carbon nanotubes affects adsorption-desorption hysteresis of metal cations and oxoanions in water", *Environmental Science: Nano*
  94. Limusin G., Gaudet J.P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V. and Krimissa M. (2007): " Sorption isotherms: A review on physical bases modeling and measurement", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 22, 2, 249-275
  95. Liu X., Yan C.H. and Capobianco J.A. (2015): "Photon upconversion nanomaterials", *Chem. Soc. Rev.*, 44, 1299
  96. Lu W.b, Shi J.J., Wang C.H. and Chang J.S. (2006): "Biosorption of lead, copper and cadmium by an indigenous isolate *Enterobacter* sp. J1 processing high heavy metal resistance", Vol. 134, 1-3, 80-86
  97. Matlochova A., Placha D. and Rapantova N. (2013): "The application of nanoscale materials in groundwater remediation", *Pol. J. Environ. Stud.*, 22, 1401-1410
  98. Mergler D., Huel G., Bowler R., Iregren A., Belanger S., Baldwin M., Tardif R., Smargiassi A. and Martin L. (1994): "Nervous System Dysfunction among Workera with Long term exposure to Manganese", Vol. 64, 2, 151-180
  99. Mesuere K., Fish W., 1992. Chromate and oxalate adsorption on goethite. 1. Calibration of surface complexation models. *Environmental Science & Technology*, 26, 2357-2364.
  100. Meyyappan M. (2005): "Carbon Nanotubes (Science and Applications)", CRC Press, USA
  101. Mohan D. and Pittman C.U. Jr. (2006): "Review. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water", *Journal of Hazardous Materials*, B137, 762- 811
  102. Mpouras T., Chrysochoou M. and Dermatas D. (2017): "Investigation of hexavalent chromium sorption in serpentinite sediments", *Journal of Contaminant Hydrology* 197, 29-38
  103. Moosa A.A., Ridha A.M. and Abdullha I.N. (2015): "Chromium Ions Removal from Wastewater Using Carbon Nanotubes", *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 4, 2
  104. Muataz A.A., Fettouhi M., Al-Mammum A. and Yahya N. (2009): " Lead removal by using carbon nanotubes", Vol. 2, 1-6
  105. Nagajyoti P.C., Lee K.D. and Sreekanth T.V.M. (2010): "Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review", Volume 8, 3, 199-216
  106. Namin P.E. (2016): " Adsorption of copper, cobalt, and manganese ions from aqueous solution using oxidized multi-walled carbon nanotubes", Vol.42, 4, 76-83
  107. Natale D., Lancia A., Molino A. and Musmarra D. (2007): "Removal of chromium ions form aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char", Vol. 145, 3, 381-390
  108. Nordberg G. F. (2014): "Health Hazards of Environmental Cadmium Pollution", *Royal Swedish Academy of Sciences*, Vol. 3, 2(1974), 55-66
  109. North, W.J., Stephens, G. c., and North, B.B., (1970): "Marine algae and their relations to pollution problems." *FAO Technical Conference on Marine Pollution and its effects on Living*

Resources and Fishing, Rome

110. Pauling L. (1976): "Metal-metal bond lengths in complexes of transition metals\*", Linus Pauling Institute of Science and Medicine, Vol. 73, 12, 4290-4293
111. Perez-Marin A.B., Meseguer Zapata V., Ortuno J.F., Saez J. and Llorens M. (2007): "Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste", Vol. 139, 1, 122-131
112. Pillay K., Cukrowska E.M. and Coville N.J. (2009): "Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution", Journal of Hazardous Materials, 166, 1067-1075
113. Qureshi M. I., Patel F., Al-Baghli N., Abussaud B., Tawabini B. S. and Laoui T. (2017): "A Comparative Study of Raw and Metal Oxide Impregnated Carbon Nanotubes for the Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution", Bioinorganic Chemistry and Applications, Volume 2017, Article ID 1624243, 10 pages
114. Ruhling A. and G Tyler (1972): "Deposition of heavy metals over Scandinavia" (Department of Plant Biology, University of Lund, Sweden
115. Rao G. P., Lu C. and Su F. (2007): "Sorption of divalent ions from aqueous solutions by carbon nanotubes: a review", Department of Environmental Engineering, National ChungHsing University, 58, 224-231
116. Ray S. (1984): "Bioaccumulation of cadmium in marine organisms", Department of Fisheries and Oceans, Fisheries and Environmental Sciences, Biological Station, St.Andrews, 40, 14-23
117. Reddad Z., Gerente C., Andres Y. and Le Cloirec P. (2002): "Adsorption of Several Metal Ions onto a Low-Cost Biosorbent: Kinetic and Equilibrium Studies", Vol. 36, 9, 2067-2073
118. Ren X., Chena C., Nagatsu M. and Wang X. (2011): "Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: a review", Chemical Engineering Journal, 170, 395-410
119. Reymond J. and Kolenda F. (1999): "Estimation of the point of zero charge of simple and mixed oxides by mass titration", Powder Technol., 103, 30-36
120. Reynhout X.E.E. and Reijenga J.C., (2003): "The Wondrous World of Carbon Nanotubes, Eindhoven University of Technology"
121. Richard F.C. and Bourg A.C.M. (1991): "Aqueous geochemistry of chromium: A review", Water Research, vol 25, 7, 807-816
122. Roels H.A., Ghyselen P., Buchet J.P., Ceulemans E., Lauwerys R.R. (1992): "Assessment of the permissible exposure level to manganese in workers exposed to manganese dioxide dust", Vol 4, 9, 25-34
123. Roels HA et al. (1999) Prospective study on the reversibility of neurobehavioral effects in workers exposed to manganese dioxide, NeuroToxicology, 20:255-271
124. Ruhling A. and Tyler G. (1973): "Heavy metal decomposition in Scandinavia", Vol 2, 4, 445-455
125. Sadegh H.R., Ghoshekandi R.S., Masjedi A., Mahmoodi Z. and Kazemi M. (2016): "A review on Carbon nanotubes adsorbents for the removal of pollutants from aqueous solutions", Int. J. Nano Dimens., 7 (2), 109-120
126. Sadiq M. and Alam I. (1996): "Arsenic chemistry in a groundwater aquifer from the Eastern Province of Saudi Arabia", Vol. 89, 1-2, 67-76
127. Saghali M., Baqraf R., NejatkhahManavi P. Hosseini S.A and Patymar R. (2013): "Assignment of concentration of heavy metals (Cr, Zn, Cd, Pb) In sediments of Gorgan Bay and South East the Caspian Sea (Golestan Province-Iran) 2010-2011", Vol. 1(2), 27-31

128. Sanvito S., Kwon Y.K., Tomanek D. and Lambert C.J. (2000): “ Fractional quantum conductance in carbon nanotubes”, Vol. 84, 9, 1974-1977
129. Schock M.R. (1989): “ Understanding Corrosion Control Strategies for Lead”, Vol.81, 7, 88-100
130. Schock M.R. (1990): “ Causes of temporal variability of lead in domestic plumbing systems”, Vol. 15, 1, 59-82
131. Smart S. K., Cassady A. I., Lu G. Q. and Martin D. J. (2006).The biocompatibility of carbon nanotubes. Carbon, 44,1034–1047.
132. Stanin F.T. and Pirnie M., 2004. The Transport and Fate of Cr(VI) in the Environment. School of Engineering, University of Connecticut
133. Stollenwerk K.G. and Grove D.B. (1985): “Reduction of hexavalent chromium in water samples acidified for preservation”, Journal of Environmental Quality, 14, 3, 396-399
134. Tarigh G.D. and Shemirani F. (2013): “ Magnetic multi wall carbon nanotube nanocomposite as an adsorbent for preconcentration and determination of lead (II) and manganese (II) in various matrices”, 115, 744-750
135. Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A. and Prato M. (2006): “Chemistry of Carbon Nanotubes”, Chem. Rev., 106, 1105-1136
136. Taylor, D. (1982): “Distribution of heavy metals in the water of a major industrialized estuary” Envir. Technol. Lett. 3 , 137-144
137. Thostenson E., Ren Z. and Chou T.W. (2001): “Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review”, Volume 61, Issue 13, Pages 1899-1912
138. Upadhyayula V.K.K., Deng S., Mitchell M.C. and Smith G.B. (2009): “Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: A review”, Science of the Total Environment, 408, 1–13
139. U.S.EPA, (1984). Health assessment document for manganese. Cincinnati, OH, United States Environmental Protection Agency, Environmental Criteria and Assessment Office (EPA-600/8-83- 013F)
140. U.S.EPA, (1988). RISK ASSESSMENT GUIDELINES UPDATE, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., (EPA/600/D-88/264)
141. U.S.EPA, 1998. Toxicological Review of Hexavalent Chromium (CAS No. 18540-29- 9), Washington, DC
142. US Environmental Protection Agency. (2003). Proceedings: EPA Nanotechnology and the Environmental: Applications and Implications STAR Progress Review Workshop. EPA Document Number: EPA/600/R-02/080.
143. Vilardi G., Mpouras T., Dermatas D, Verdone N., Polydera A. and Di Palma L. (2018): “Nanomaterials application for heavy metals recovery from polluted water: The combination of nano zero-valent iron and carbon nanotubes. Competitive adsorption non-linear modeling”, Chemosphere, 201, 716-729
144. Weiss A. A., Silver S. and Kinscherf T.G. (1978): “Cation Transport Alteration Associated with Plasmid- Determined Resistance to Cadmium in Staphylococcus aureus, Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 14(6), 856-865
145. WHO (2003): “Chromium in Drinking-water”, Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality (Originally Published in Guidelines for Drinking-water Quality, second ed., vol. 2. Health criteria and other supporting information, World Health Organization, Geneva. 1996
146. WHO (2004): “Guidelines for drinking water quality”, 3rd ed., vol 1. Recommendations.

Geneva: World Health Organisation

147. WHO (2011): "Selenium in Drinking-water", Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, World Health Organization
148. Workplace Health, Safety and Welfare. Workplace (Health, Safety and Welfare) Regulations, (1992)
149. Xu W.J., Chen H.Z., Shi M.M., Huang Y.G. and Wang M. (2006): "Poly(triphenylamine) related copolymer noncovalently coated MWCNT nanohybrid: fabrication and observation of enhanced photoconductivity", 17, 728-733
150. Xu D., Tan X., Chen C. and Wang X. (2007): "Removal of Pb(II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes", Journal of Hazardous Materials, 154, 407-416
151. Yadav D.K. and Srivastava Dr.S. (2017): "Carbon nanotubes as adsorbent to remove heavy metal ion ( $Mn^{+7}$ ) in wastewater treatment", 5<sup>th</sup> International Conference of Materials Processing and Characterization (ICMPC 2016), 4, 4089-4094
152. Yang D. J., Zhang Q., Chen G., Yoon S.F., Ahn J., Wang S. G., Zhou Q., Wang Q. and Li J. Q. (2002) "Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes", Vol. 66, 165440, 1-6
153. Yang S., Hu J., Chen C., Shao D. and Wang X. (2011): "Mutual Effects of Pb(II) and Humic Acid Adsorption on Multiwalled Carbon Nanotubes/ Polyacrilamide Composites from Aqueous Solutions", (2011), 45, 3621-3627
154. Zhang X.Y, Pope M.T., Chance M.R and Jameson G.B. (1995): "High valent manganese in polyoxotungstates-1.Manganese (IV) kegging derivatives", Vol.14, 10, 1381-1392
155. Zhang Q., Pan E., Liu L., Hu W., He Y., Xu Q. and Liang C. (2014): "Study on the relationship between manganese concentrations in rural drinking water and incidence and mortality caused by cancer in Huai'an City", Biomed Research International, pp. 1-5
156. Zhang Y., Wu B., Xu H., Liu H., Wang M., He Y. and Pan B. (2016): "Nanomaterials- enabled water and wastewater treatment", Nano Impact 3, 22-39

## 6.2 Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Διαμαντόπουλος Ε. (2007): «Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία Νερού και Υγρών Αποβλήτων», Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
2. Κάτσου Ε. (2011): «Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων με τη Χρήση Μεμβρανών», Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών
3. Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 4859/726: "Μέτρα και περιορισμοί σχετικά με την προστασία υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο II της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ", Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φύλλου 253, σελ. 4847, 9/3/2001.
4. Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 50388/2704/Ε 103: Τροποποίηση και συμπλήρωση της Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 «Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο II της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976 (Α' 15). Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 1866, σελ. 25329, 12/12/2003
5. Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 145116/02-02-2011: Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις, Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φύλλου 354, σελ. 5229, 8/3/2011
6. Πολλάτος Ε. (2009): «Μορφολογία και δομή των νανοπολυμερικών υλικών υλικών και η

- συμπεριφορά τους σε εφαρμογές ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης», Διδακτορική διατριβή, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας
7. Φυτιανός Κ. (1996): "Η ρύπανση των θαλασσών", Εκδόσεις University Studio Press