



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

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΎΛΙΚΩΝ ΣΕ ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΣΑ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΝΕΡΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΤΟΛΗ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

Διπλωματούχος
Μηχανικός Μεταλλείων – Μεταλλουργός

Αθήνα 2020



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

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ ΣΕ ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΣΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΝΕΡΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΤΟΛΗ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

Διπλωματούχος Μηχανικός Μεταλλείων – Μεταλλουργός

Συμβουλευτική Επιτροπή:

Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Καθηγήτρια ΕΜΠ (Επιβλέπουσα)

Άνθιμος Ξενίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

Ιωάννης Πασπαλιάρης Καθηγητής ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την επταμελή εξεταστική επιτροπή:

Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Καθηγήτρια ΕΜΠ (Επιβλέπουσα)

Άνθιμος Ξενίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

Ιωάννης Πασπαλιάρης Καθηγητής ΕΜΠ

Ηλιάνα Χαλικά Καθηγήτρια ΕΜΠ

Δημήτρης Δερματάς Καθηγητής ΕΜΠ

Δάνος Μαμάης Καθηγητής ΕΜΠ

Κωνσταντίνος Κομνίτσας Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης

Αθήνα 2020

Copyright ©

Αικατερίνη Τόλη, 2020

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος

All rights reserved

Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή με θέμα: “ **Ανάπτυξη νανοϋλικών σε πορώδη μέσα για την επεξεργασία ρυπασμένων νερών**” πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π.. Το ερευνητικό αντικείμενο της διατριβής περιλάμβανε την σύνθεση ενός καινοτόμου νανοσύνθετου υλικού, με ενσωμάτωση σωματιδίων νανοσιδήρου στην μήτρα κατιονικής ρητίνης, και η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητάς του για την αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων. Έμφαση δόθηκε στην ρύπανση με εξασθενές χρώμιο, η οποία αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα που αναδείχθηκε τα τελευταία χρόνια κυρίως στην λεκάνη του Ασωπού ποταμού.

Η ολοκλήρωση αυτής της δουλειάς, με όλες τις προκλήσεις και τις δυσκολίες της, δεν θα ήταν εφικτή αν δεν υπήρχε αφενός η πολύτιμη υποδομή του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας ΕΜΠ και αφετέρου οι άνθρωποι, φίλοι και συνεργάτες, που συνέβαλαν, με διαφορετικό τρόπο ο καθένας, στο αίσιο τέλος αυτής της προσπάθειας, τους οποίους θα ήθελα και να ευχαριστήσω.

Αρχικά εκφράζω τις θερμές μου ευχαριστίες για την επιβλέπουσα *Καθηγήτρια Νυμφοδώρα Παπασιώπη* η οποία από την πρώτη στιγμή έδειξε ιδιαίτερο ενδιαφέρον για το θέμα της διδακτορικής μου διατριβής και ανέλαβε την καθοδήγηση της. Οι οξυδερκείς παρατηρήσεις της, η ανεκτίμητη επιστημονική γνώση που μου μετέδωσε, η πρακτική της βοήθεια για την υλοποίηση των δοκιμών και ο ανεξάντλητος χρόνος που μου αφιέρωσε συνέβαλαν καθοριστικά στην ολοκλήρωση αυτής της μελέτης.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον *Καθηγητή Άνθιμο Ξενίδη*, μέλος της συμβουλευτικής μου επιτροπής, για τη συνεχή καθοδήγηση, τις μεθοδολογικές του υποδείξεις, την αμεσότητα, τον ατελείωτο χρόνο και το ουσιαστικό ενδιαφέρον του σε όλη τη διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής.

Ευχαριστώ επίσης πολύ το τρίτο μέλος της συμβουλευτικής μου επιτροπής, τον *Καθηγητή Ιωάννη Πασπαλιάρη*, για τις συμβουλές και παρατηρήσεις του που βελτίωσαν την ποιότητα αυτής της διατριβής.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ την *Καθηγήτρια Ηλιάνα Χαλικιά* η οποία μας έδωσε τη δυνατότητα να έχουμε μία άψογη συνεργασία, με εποικοδομητικές παρατηρήσεις, ιδέες και συμβουλές.

Ευχαριστώ επίσης τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής, *καθ. Δημήτρη Δερματά και Δάνο Μαμάη* από τη Σχολή Πολιτικών Μηχανικών του ΕΜΠ και τον *καθ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα* από το Πολυτεχνείο Κρήτης για το χρόνο που διέθεσαν για τη μελέτη της διδακτορικής διατριβής και τις εύστοχες παρατηρήσεις τους.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον *Καθηγητή Α. Αυγερόπουλο* για την πολύτιμη βοήθεια του στην προετοιμασία των δειγμάτων για την ανάλυση TEM καθώς και τον *καθ. Ηλία Χατζηθεοδωρίδη* για τις συμβουλές του σχετικά με τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Όμως τίποτα δεν θα είχε ολοκληρωθεί χωρίς την βοήθεια του *Διδάκτορα Κωνσταντίνου Κόλλια* και του *Διδάκτορα Γεώργιου Μπάρτζα* για την βοήθεια τους στις αναλύσεις SEM καθώς και την *καθ. Ι. Ζεργιώτη* για τις αναλύσεις των δειγμάτων στο AFM.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους με βοήθησαν για την ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής. Ξεχωριστά θα ήθελα να ευχαριστήσω την *Διδάκτορα Χριστιάννα Μυστριώτη* για την αμέριστη συμπαράστασή της όλα αυτά τα χρόνια, την πολύτιμη βοήθεια της και την άψογη συνεργασία μας. Επίσης τις *κα. Αικατερίνη Βαξεβανίδου, κα. Δήμητρα-Αδαμαντία Χαροκόπου και κα. Αλεξάνδρα Αλεξανδρή* για τις αναλύσεις των δειγμάτων μου όλα αυτά τα χρόνια. Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω όλους τους ερευνητές και Υ.Δ. στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας, για τη συμπαράστασή τους και ιδιαίτερα τους καλούς μου φίλους, *Ελευθερία Καραγιάννη, Αικατερίνη Μαλιαχώβα, Λευκοθέα Σακελλαρίου, Μαρία Γεωργία Τσαούση, Ευθαλία Αποστολοπούλου και Δημήτριο Σπάρη*.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο για την χρηματοδότηση της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής μέσω της χορήγησης υποτροφίας από τον Ειδικό Λογαριασμό Κονδυλίων Έρευνας.

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

Περίληψη

Ο στοιχειακός σίδηρος (ZVI) είναι αποτελεσματικός για ένα ευρύ φάσμα ρύπων, οργανικών και ανόργανων, καθώς συνδυάζει διάφορους μηχανισμούς δράσης, όπως την αναγωγή, την προσρόφηση ή ακόμα και την οξειδωτική δράση τύπου Fenton. Σε νανοκλίμακα, η αποτελεσματικότητά του αυξάνεται σημαντικά, λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της υψηλής δραστηριότητας. Ωστόσο, η χρήση των νανοσωματιδίων ZVI (nZVI) για την επεξεργασία ρυπασμένων υπόγειων υδάτων, με την τεχνική της επιτόπου εισπίεσης, παρουσίασε προβλήματα, τα οποία περιόρισαν την εφαρμογή της τεχνολογίας αυτής σε έργα πλήρους κλίμακας. Στα προβλήματα αυτά περιλαμβάνονται η τάση συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων, η πολύ χαμηλή κινητικότητά τους στο πορώδες υδροφόρο στρώμα, καθώς και οι ανησυχίες που ανέκυψαν για πιθανές αρνητικές επιπτώσεις των νανοσωματιδίων στα υδατικά οικοσυστήματα. Από την άλλη πλευρά η άμεση εφαρμογή αιωρημάτων νανοσιδήρου για την επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων σε διατάξεις αναδευόμενων αντιδραστήρων παρουσιάζει το σημαντικό πρόβλημα του διαχωρισμού των καθαρών νερών από τα εξαντλημένα νανοσωματίδια.

Για την αντιμετώπιση των παραπάνω προβλημάτων εξετάζονται διεθνώς διάφορες λύσεις που περιλαμβάνουν την πρόσδεση ή ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων ZVI σε κάποιο άλλο υλικό. Η παρούσα διδακτορική διατριβή εντάσσεται σε αυτό το ευρύτερο πεδίο ερευνητικής δραστηριότητας. Έχει σαν στόχο την ανάπτυξη καινοτόμων νανοϋλικών, που να συνδυάζουν την υψηλή δραστηριότητα του στοιχειακού νανοσιδήρου, και κυρίως την αποτελεσματικότητά του για μεγάλο εύρος ανόργανων & οργανικών ρύπων, με τα πλεονεκτήματα μιας ευκολότερης διαχείρισης, όπως για παράδειγμα η δυνατότητα αξιοποίησης του νέου σύνθετου υλικού σε διατάξεις ροής των ρυπασμένων υδάτων δια μέσου σταθερής κλίνης σωματιδίων.

Ως πορώδες υπόστρωμα υποδοχής των σωματιδίων nZVI επιλέχθηκε να αξιολογηθεί η δυνατότητα χρήσης κατιονικών ιοντοανταλλακτικών ρητινών. Η έρευνα πάνω στο συγκεκριμένο πεδίο είναι πολύ περιορισμένη και σε όλες τις προηγούμενες προσπάθειες η μετατροπή του προσροφημένου τρισθενούς σιδήρου σε στοιχειακό πραγματοποιήθηκε με χρήση NaBH_4 . Ως πράσινη εναλλακτική μέθοδος σε αντικατάσταση του επικίνδυνου NaBH_4 , στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση της αναγωγής φυτικές πολυφαινόλες.

Η πειραματική μελέτη ακολούθησε τα εξής στάδια:

1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός της φορτισμένης με νανοσίδηρο ρητίνης (R-nFe) χρησιμοποιώντας δύο είδη ρητίνης, μια τύπου γέλης και μια μακροπορώδους δομής
2. Αξιολόγηση της ικανότητας της R-nFe για την απομάκρυνση του Cr(VI) με την διεξαγωγή πειραμάτων ασυνεχούς λειτουργίας (παρτίδας) και λεπτομερής κινητική μελέτη του συστήματος υπό συνθήκες ανάδευσης
3. Ανάπτυξη ενός μηχανιστικού μοντέλου για την περιγραφή της κινητικής της απομάκρυνσης του Cr(VI), λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα φυσικά και χημικά στάδια που υπεισέρχονται στην εξέλιξη του φαινομένου
4. Αξιολόγηση της απόδοσης του νανοςύνθετου υλικού υπό συνθήκες ροής με την διεξαγωγή δοκιμών σε στήλες.

Διερευνήθηκαν δύο διαφορετικοί τύποι ρητινών ως πορώδες υπόστρωμα, μία ρητίνη τύπου γέλης, η Dowex 50WX2 και μια μακροδικτυωτή ρητίνη, η Amberlyst 15. Η ενσωμάτωση του νανοσιδήρου στο πορώδες υπόστρωμα επιτεύχθηκε ακολουθώντας τα παρακάτω δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, οι κόκκοι της ρητίνης αναμίχθηκαν με διάλυμα FeCl_3 ώστε να προσροφηθεί ο Fe(III) από την ρητίνη. Έπειτα η φορτισμένη με Fe(III) ρητίνη, R-Fe, αναμίχθηκε με διάλυμα πολυφαινόλης για την μετατροπή του Fe(III) σε νανοσωματίδια σιδήρου nFe. Εξετάστηκαν δύο διαλύματα πολυφαινόλης ως αναγωγικά μέσα, το εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (GT), ως φυσική πολυφαινόλη και το γαλλικό οξύ (GA) ως συνθετική πολυφαινόλη. Το πράσινο τσάι δεν αποδείχθηκε αποτελεσματικό όταν χρησιμοποιήθηκε η ρητίνη Dowex. Η διάμετρος των πόρων της ρητίνης Dowex ήταν πολύ μικρότερη, 1.5-2.9 nm, σε σχέση με το μεγάλο μέγεθος των μορίων των πολυφαινολών του πράσινου τσαγιού 3.3 nm. Τα μόρια του γαλλικού οξέος, από την άλλη, με μέγεθος 1.3 nm, κατάφεραν να διεισδύσουν στο πορώδες υπόστρωμα της Dowex, να πλησιάσουν τον προσροφημένο Fe(III) και να αναγάγουν τα κατιόντα του στην στοιχειακή τους μορφή. Η μετατροπή του προσροφημένου Fe(III) σε νανοσίδηρο nFe από τις φυσικές πολυφαινόλες του εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού ήταν επιτυχημένη όταν χρησιμοποιήθηκε ως πορώδες υπόστρωμα η κατιονική μακροδικτυωτή ρητίνη Amberlyst 15, λόγω του μεγάλου μεγέθους των πόρων 16-38 nm, σε αυτόν τον τύπο ρητίνης. Τα νανοςύνθετα υλικά χαρακτηρίστηκαν από ένα μεγάλο εύρος τεχνικών χαρακτηρισμού όπως είναι η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM), η Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM) κλπ. Στα δύο νανοςύνθετα υλικά που παράχθηκαν ο νανοσίδηρος ήταν ομοιόμορφα διασκορπισμένος μέσα στο πορώδες υπόστρωμα.

Για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των νανοςύνθετων υλικών, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές απομάκρυνσης του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα. Η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) που μετρήθηκε κατά την διάρκεια των δοκιμών ήταν 650 mg/g Fe με

υπόστρωμα Amberlyst και 830 mg/g Fe με υπόστρωμα Dowex. Τα αποτελέσματα αυτά ε-
ντάσσονται στις υψηλότερες τιμές σε σύγκριση με άλλες δημοσιευμένες εργασίες.

Μελετήθηκε επίσης η κινητική της απομάκρυνσης του Cr(VI) και στα δύο νανოსύνθετα R-
nFe υλικά. Όλες οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με μεγάλη στοιχειομετρική περίσσεια nZVI
ως προς το Cr(VI), έτσι ώστε η ποσότητα του νανοσιδήρου να παραμένει πρακτικά σταθερή
καθόλη την διάρκεια της αντίδρασης. Με αυτόν τον τρόπο κατέστη δυνατό να μελετηθεί
χωριστά η επίδραση της παρουσίας του νανοσιδήρου στην κινητική της αναγωγής. Εξετά-
σθηκαν η επίδραση της συγκέντρωσης του Cr(VI), του pH του διαλύματος, της ποσότητας
της R-nFe και του φορτίου του nFe στη ρητίνη.

Διαπιστώθηκε ότι η κινητική της αναγωγής του Cr(VI) είναι πρώτης τάξης ως προς την συ-
γκέντρωση του Cr(VI) και ως προς την διαθέσιμη ποσότητα του νανοσιδήρου και επιβραδύ-
νεται αυξανόμενου του pH. Οι τιμές της κινητικής σταθεράς ήταν παραπλήσιες και για τους
δύο τύπους νανοςύνθετων υλικών που εξετάσθηκαν, και κυμαίνονταν από $0.5 \cdot 10^{-3}$ έως
 $8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ανά mmol/L διαθέσιμου νανοσιδήρου, σε ελαφρώς αλκαλικά pH (7.5-8.5) και
όξινα pH (2.7-3.5) αντίστοιχα.

Για την πληρέστερη κατανόηση των μηχανισμών που υπεισέρχονται στο υπό μελέτη σύστη-
μα αναπτύχθηκε λεπτομερέστερο μηχανιστικό μοντέλο, στο οποίο η κινητική της αναγωγής
περιγράφεται λαμβάνοντας υπόψη τα ακόλουθα φαινόμενα:

(i) διάχυση του ρύπου μέσα στο δίκτυο των πόρων, (ii) επιφανειακή χημική αντίδραση με-
ταξύ του ρύπου και των νανοσωματιδίων στοιχειακού σιδήρου που βρίσκονται ομοιογενώς
διασκορπισμένα μέσα στα πορώδη σφαιρίδια, και (iii) εξάντληση του νανοσιδήρου με βάση
το μοντέλο του συρρικνούμενου πυρήνα.

Οι κύριες παράμετροι του μοντέλου ήταν ο συντελεστής διάχυσης του Cr(VI) διαμέσου των
πόρων D_e (m^2/s) και η κινητική σταθερά της χημικής αντίδρασης k_s''' (m/s) ανά μονάδα
επιφάνειας του στοιχειακού νανοσιδήρου. Οι παράμετροι αυτές προσδιορίστηκαν αρχικά
προσαρμόζοντας τις εξισώσεις του μοντέλου σε ένα αρχικό σύνολο πειραματικών δεδομέ-
νων. Συγκεκριμένα η βέλτιστη προσαρμογή προέκυψε με τις τιμές $D_e = 0.86 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ για
τον συντελεστή διάχυσης και $k_s''' = 1.73 \times 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ για την κινητική σταθερά.

Στη συνέχεια οι τιμές αυτές χρησιμοποιήθηκαν για την πρόβλεψη της κινητικής υπό διαφο-
ρετικές πειραματικές συνθήκες. Η προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων από το μοντέ-
λο ήταν πολύ ικανοποιητική, με αποκλίσεις που κυμαίνονταν στο εύρος 3-5%, γεγονός το
οποίο ενισχύει την εμπιστοσύνη στην ακρίβεια των προβλέψεων του.

Η αποτελεσματικότητα του νανοςύνθετου υλικού στην αποκατάσταση νερών ρυπασμένων
με Cr(VI) αξιολογήθηκε με τη διεξαγωγή δοκιμών συνεχούς ροής δια μέσου σταθερής κλί-
νης των σωματιδίων του υλικού. Ένας αρχικός κύκλος δοκιμών έδειξε ότι για την αποτελε-
σματική λειτουργία της στήλης είναι απαραίτητη η εξισορρόπηση της σύστασης της υδατι-
κής φάσης στο εσωτερικό πορώδες των κόκκων και στο εξωτερικό πορώδες της κλίνης. Η
συνθήκη αυτή εξασφαλίσθηκε με τη χρήση αδρανούς ηλεκτρολύτη σε ένα δεύτερο κύκλο
δοκιμών συνεχούς ροής.

Η στήλη στον δεύτερο κύκλο δοκιμών διατηρήθηκε σε λειτουργία μέχρι τη διοχέτευση πο-
σότητας διαλύματος ίσης με 640 όγκους κλίνης, και μελετήθηκε η αποτελεσματικότητά της

συναρτήσει του χρόνου παραμονής του διαλύματος μέσα στην κλίνη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι μπορεί να λειτουργήσει αποτελεσματικά, με πλήρη απομάκρυνση του Cr(VI) από την αρχική συγκέντρωση 5200 µg/L σε επίπεδα χαμηλότερα του ορίου ανίχνευσης (<6 µg/L), όταν ο χρόνος παραμονής είναι μεγαλύτερος των 3.3 min. Διαπιστώθηκε επίσης ότι η κλίνη μπορεί να επεξεργαστεί αποτελεσματικά νερά με μικτή ρύπανση, όπως Cr(VI) και Ni, δεδομένου ότι επιτεύχθηκε απομάκρυνση και των δύο ρύπων κάτω από τα όρια ανίχνευσης.

Από τα πειράματα αυτής της ενότητας προέκυψε επίσης ότι το pH του υδατικού διαλύματος μεταβάλλεται κατά την διέλευση από την στήλη και ότι η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης του Cr(VI) είναι συνάρτηση τόσο του χρόνου παραμονής του διαλύματος μέσα στη στήλη, όσο και του pH λειτουργίας. Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ημι-εμπειρική εξίσωση, στην οποία ενσωματώθηκαν οι βασικές παράμετροι λειτουργίας της κλίνης. Στις παραμέτρους αυτές περιλαμβάνονται χαρακτηριστικά της κλίνης, όπως αναλογία ρητίνης προς υδατική φάση και φόρτιση της ρητίνης σε nZVI, το pH των νερών, και ο χρόνος παραμονής των νερών στην κλίνη.

Με βάση τα αποτελέσματα των παραπάνω δοκιμών έγιναν ενδεικτικοί υπολογισμοί διαστασιολόγησης για την επεξεργασία νερών σε δύο περιπτώσεις ρύπανσης με εξασθενές χρώμιο, μια περίπτωση υψηλής ρύπανσης (5000 µg/L) και μια περίπτωση χαμηλότερης ρύπανσης (500 µg/L), και με στόχο την μείωση της συγκέντρωσης Cr(VI) κάτω από το όριο των 50 µg/L. Προέκυψε ότι, για την επεξεργασία νερών με παροχή 20 L/min και με ελαφρώς όξινο pH=5, ο ελάχιστος απαιτούμενος όγκος κλίνης είναι περίπου 130 λίτρα για την περίπτωση της σχετικά χαμηλής ρύπανσης και 260 λίτρα για την περίπτωση της υψηλής ρύπανσης. Η κινητική της απομάκρυνσης επιβραδύνεται σημαντικά στα υψηλότερα pH. Για αυτό το λόγο, ο απαιτούμενος όγκος κλίνης σε pH=8 αντιστοιχεί σε 550 L και 1100 L, για τις περιπτώσεις της χαμηλής και της υψηλής ρύπανσης αντίστοιχα.

Από τη σύγκριση με διαθέσιμα δημοσιευμένα στοιχεία προέκυψε ότι οι επιδόσεις του νανοσύνθετου υλικού που παρασκευάστηκε στο πλαίσιο αυτής της διατριβής είναι συγκρίσιμες με τα πιο αποτελεσματικά εμπορικά υλικά όσον αφορά την απομάκρυνση του Cr(VI), όπως π.χ. με ορισμένες ανιοντικές ρητίνες, ενώ στα σημαντικά πλεονεκτήματά του περιλαμβάνεται η ικανότητά του για την ταυτόχρονη απομάκρυνση και άλλων ρύπων, όπως τα κατιόντα Ni, αλλά και άλλων οργανικών και ανόργανων ρύπων, λόγω των πολλαπλών μηχανισμών δράσης του ενσωματωμένου νανοσιδήρου.

Abstract

Elemental iron (ZVI) is an efficient reagent for a wide range of contaminants, organic and inorganic, because it combines several mechanisms of detoxification, such as reduction, adsorption or even Fenton type oxidative strength. At the nanoscale size, its efficiency is highly enhanced, due to the small particle size, large specific surface area and high reactivity. However, the direct use of ZVI nanoparticles (nZVI) for wastewater or contaminated groundwater treatment must overcome several constraints, which limit the applicability of this technology, such as difficulties to separate the exhausted nanoparticles from the purified aqueous phase, the low mobility in the porous aquifer and concerns about ecotoxicity of the nanoparticles in case of accidental release in the environment. On the other hand, the immediate application of nZVI suspensions for the treatment of contaminated water in stirring reactors demonstrates the significant problem of separating clean water from depleted nanoparticles.

The main options under investigation to face this problem are the attachment of nZVI on the surface of a porous material. The aim of the present PhD thesis is the development of innovative nanomaterials that combines the high reactivity of nZVI, and especially its effectiveness about a wide range of inorganic and organic pollutants, along with the advantages of an easier handling, such as the utilization of the new composite material for the treatment of contaminated waters under flow conditions through a packed bed.

In the framework of this PhD thesis, we have investigated the possibility to incorporate the ZVI nanoparticles in the matrix of Cationic Exchange (CE) resins. Research on this issue is very limited and in all previous efforts the reduction of adsorbed iron in the porous material was carried out using NaBH_4 . As a green alternative to the borohydride variant, we have decided to use polyphenols for the reduction step.

The work was organized in the following phases:

1. Synthesis and characterization of the nanoiron loaded resin (R-nFe) using two types of CE resins, a gel-type and a macroreticular resin.
2. Evaluation of R-nFe capacity to remove Cr(VI) by conducting batch tests and detailed kinetic study under agitated conditions.
3. Development of a mathematical mechanistic model in order to describe the kinetics of Cr(VI) removal taking into consideration all the physical and chemical processes involved in the system under investigation.
4. Evaluation of the performance of the nanocomposite material under flow conditions by conducting column tests.

Two categories of cationic resin beads, the gel type Dowex 50WX2 and the macroreticular type Amberlyst 15, were evaluated as porous support. The fixation of nZVI was obtained applying a two-step process. In the first step the resin granules were mixed with a FeCl₃ solution to obtain the adsorption of Fe(III). Then the Fe(III) loaded resin (ReFe) was treated with polyphenol solutions to obtain the reduction of Fe(III) to the elemental state. Two polyphenol solutions were tested as reductants, i.e. green tea (GT) extract and gallic acid (GA). Green tea was found to be inefficient with the Dowex resin, due to the small size of pore diameters, 1.5-2.9 nm, in comparison with the relatively big size of the GT polyphenol molecules, estimated at about 3.3 nm. On the contrary gallic acid molecules with an estimated size of 1.3 nm, were able to reach adsorbed Fe(III) and reduce the cations to the elemental state. The reduction of adsorbed Fe(III) to Fe(0) by the natural polyphenols of GT was successful, when we used the macroreticular Amberlyst 15 as support, due to the high size of pores, 16-38 nm in this type of resin. The nanocomposite products were characterized by a variety of techniques including Scanning and Transmission Electron Microscopy, Atomic Force microscopy etc. In both R-nFe products, nanoiron was found to be homogeneously dispersed inside the porous matrix.

For the evaluation of the performance of this composite material, the removal of Cr(VI) from contaminated waters was studied. The maximum removal capacity measured during the tests was 650 mg/g Fe using Amberlyst as a substrate and 830 mg/g Fe using Dowex as a substrate. These results are included among the highest reported values, compared to available published data.

The kinetics of Cr(VI) removal was studied in both R-nFe composites. All the experiments were carried out using a high stoichiometric excess with respect to Cr(VI) so that the amount of nanoiron can remain practically constant during the reaction. In this way, it was possible to study separately the effect of the presence of nZVI on the kinetics of reduction. The parameters which were investigated included the initial Cr(VI) concentration, the pH, the amount of the R-nFe and the concentration of nanoiron on the resin beads.

It was found that chromate reduction follows a kinetic law of first order with respect to Cr(VI) and to the available amount of nZVI. In addition, the rate of the reaction decreases when the pH increases. The values of the kinetic constant for both types of resins was similar and ranged between $0.5 \cdot 10^{-3}$ and $8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ per mmol/L of available nZVI when the pH varied from slightly alkaline (7.5-8.5) to acidic (2.7-3.5) respectively.

To obtain a better understanding of the underlying phenomena, a mechanistic mathematical model was developed, taking into consideration the following interrelated processes:

(i) the diffusion of chromates from the surface to the center of the spherical beads, through the network of pores; (ii) the chemical reaction between the contaminant and the surface of iron nanoparticles, which were considered to be uniformly dispersed in the pore network; and (iii) the depletion of iron nanoparticles according to the shrinking core model.

The main parameters of the model was the effective diffusion coefficient, D_e (m^2/s) and the intrinsic kinetic constant k_s''' (m/s) per surface unit of nZVI. An initial set of experiments was used to obtain the values of these parameters by fitting model calculations to the experimental data. Optimal fitting was obtain with $D_e=0.86 \times 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and $k_s''' = 1.73 \times 10^{-8} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. These values of D_e and k_s''' were used to predict the kinetics under different experimental conditions. Experimental and calculated data were very close, with deviations ranging between 3-5%, confirming the validity and predictive strength of the model.

The performance of the process under flow conditions was evaluated by conducting column tests. An initial set of experiments indicated that a prerequisite for the effective operation of the column was to maintain a similar ionic strength of the aqueous phase inside the porosity of the grains and on the external porosity of the bed. This condition was achieved in a second cycle of tests under flow conditions, using an inert electrolyte.

The column in the second cycle of experiments was maintained in operation for the treatment of an amount of solution equivalent to 680 bed volumes (BV) and its effectiveness was evaluated as a function of the residence time of the solution in the bed. The results suggest that the column operates efficiently, with complete removal of Cr(VI) from 5200 $\mu\text{g}/\text{L}$ to levels below detection limit ($<6 \mu\text{g}/\text{L}$), when the residence time is more than 3.3 min. Also, when the feeding solution was spiked with both Cr(VI) and Ni, the effluents were free from the two elements, indicating that the nanocomposite material can be equally efficient in the case of mixed contamination.

Based on the results of column tests, indicative calculations were performed to determine the required dimensions of a water treatment installation for two characteristic cases of pollution with hexavalent chromium, one case of high pollution (5000 $\mu\text{g}/\text{L}$) and one case of lower pollution (500 $\mu\text{g}/\text{L}$). Assuming a flow rate of 20 L/min and a slightly acidic pH = 5 of treated waters, the minimum required bed volume was calculated to be about 130 liters in the case of low pollution and 260 liters in the case of high pollution. The kinetics of Cr(VI) removal decreases at higher pH values. For this reason, if the treated waters are alkaline, e.g. with pH=8, the required bed volume corresponds to 550 L and 1100 L, for cases of low and high pollution respectively.

Based on a thorough review of available published data, it can be seen that the performance of the nanocomposite material prepared in the context of this thesis is comparable to the most effective commercial materials, as far as Cr(VI) removal is concerned. Compared to other products, its major advantages include the ability to remove simultaneously a variety of pollutants, such as Ni cations, but also other organic and inorganic pollutants, due to the multiple removal mechanisms of the incorporated nanoiron.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

<i>Πρόλογος</i>	<i>i</i>
<i>Περίληψη</i>	<i>iii</i>
<i>Abstract</i>	<i>vii</i>
1 Εισαγωγή	3
1.1 Σκοπός.....	3
1.2 Συμβολή και πρωτοτυπία της διατριβής.....	4
1.3 Δομή του κειμένου.....	5
2 ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΥΪΛΙΚΑ	7
2.1 Νανοτεχνολογία.....	7
2.2 Νανοϋλικά. Ορισμός - κατηγορίες.....	7
2.3 Ιδιότητες και εφαρμογές των νανοϋλικών.....	8
3 ΝΑΝΟΣΙΔΗΡΟΣ	11
3.1 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσιδήρου.....	11
3.1.1 Μηχανική άλεση ακριβείας.....	14
3.1.2 Εξάτμιση-συμπύκνωση σε αδρανές αέριο.....	14
3.1.3 Χημική αναγωγή αέριας φάσης με H ₂	14
3.1.4 Ανθρακοθερμική Αναγωγή.....	14
3.1.5 Χημική αναγωγή σε υδατική φάση.....	15
3.1.6 Σύνθεση υποβοηθούμενη από υπερήχους.....	15
3.1.7 Ηλεκτροχημική μέθοδος.....	16
3.1.8 Εμπορικά νανοσωματίδια σιδήρου.....	16
3.2 Πράσινες Μέθοδοι Σύνθεσης.....	17
3.2.1 Σύνθεση νανοσιδήρου από φυτικές πολυφαινόλες πράσινου τσαγιού.....	17
3.2.2 Το φαινολικό περιεχόμενο του πράσινου τσαγιού.....	17
3.2.3 Σύνθεση νανοσιδήρου από άλλα φυτικά εκχυλίσματα.....	21
3.2.4 Νανოსίδηρος από φυτικές πολυφαινόλες. Προβληματισμοί σχετικά με τη δομή του...22	
3.3 Τροποποιήσεις νανοσωματιδίων με σκοπό την βελτίωση της αποτελεσματικότητας τους.23	
3.3.1 Διμεταλλικά νανοσωματίδια.....	23
3.3.2 Επιφανειακή κάλυψη nZVI.....	24
3.3.3 Γαλακτωματοποιημένος nZVI.....	25
3.4 Μηχανισμοί δράσης στοιχειακού νανοσιδήρου για τις διάφορες κατηγορίες ρύπων.....	26
3.4.1 Δομή πυρήνα –κελύφους. Αντιδράσεις διάβρωσης στο υδατικό περιβάλλον.....	26
3.4.2 Μηχανισμοί απομάκρυνσης των ρύπων.....	28
3.5 Προβλήματα σχετιζόμενα με τη χρήση του νανοσιδήρου.....	31
3.5.1 Συσσωμάτωση – διεισδυτικότητα των νανοσωματιδίων.....	31
3.5.2 Οικοτοξικότητα του nZVI.....	32

4	Από τον νανοσίδηρο στα νανοςύνθετα υλικά	35
4.1	Πρόσδεση νανοσωματιδίων σε κατάλληλα υποστρώματα	35
4.2	Τύποι υποστρώματος υποστήριξης nZVI	36
4.2.1	Άνθρακας	36
4.2.2	Άργιλοι και αργιλοπυριτικά ορυκτά	36
4.2.3	Φυσικά και συνθετικά πολυμερή	48
4.2.4	Άλλα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για την ενσωμάτωση nZVI	48
4.3	Μέθοδοι παραγωγής νανοςύνθετων υλικών	48
4.4	Ρύποι στους οποίους εφαρμόστηκαν τα νανοςύνθετα υλικά	50
4.4.1	Οργανικοί ρύποι	50
4.4.2	Ανόργανοι ρύποι	51
4.5	Χρήση σύνθετων υλικών νανοσιδήρου για την απομάκρυνση Cr(VI)	53
5	Ιοντοανταλλακτικές ρητίνες	67
5.1	Φαινόμενο ιοντοανταλλαγής	67
5.2	Φυσικά και συνθετικά μέσα ιοντοανταλλαγής	69
5.3	Ιοντοανταλλακτικές ρητίνες μήτρας πολυστυρενίου	69
5.4	Κατηγορίες συνθετικών ιοντοανταλλακτικών ρητινών με βάση τις λειτουργικές ομάδες	70
5.5	Πρόσδεση των λειτουργικών ομάδων	73
5.6	Εκλεκτικότητα κατά την ιοντοανταλλαγή	73
5.7	Δομή εσωτερικού πορώδους ρητινών	74
5.7.1	Ρητίνες Τύπου Γέλης	74
5.7.2	Μακροπορώδεις /Μακροδικτυωτές Ρητίνες	74
6	Μαθηματική περιγραφή φαινομένων διάχυσης - αντίδρασης σε πορώδη μέσα	77
6.1	Εισαγωγή	77
6.2	Συστήματα ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων	78
6.2.1	Διάχυση σε κυλινδρικό πόρο με ταυτόχρονη αντίδραση στην επιφάνεια	78
6.2.2	Επέκταση του μοντέλου από έναν καταλυτικό πόρο σε ένα σωματίδιο ρητίνης	81
6.3	Σύγκριση φαινομένων διάχυσης – χημικής αντίδρασης με τη μέθοδο Thiele	81
6.3.1	Συντελεστής αποτελεσματικότητας συναρτήσει μέτρου Thiele	81
6.3.2	Εύρεση της αντίστασης διάχυσης μέσω πειραματικών δεδομένων	83
7	Ενσωμάτωση nZVI σε κατιονική ρητίνη τύπου γέλης	85
7.1	Σκοπός της ενότητας των δοκιμών	85
7.2	Πειραματική διαδικασία	86
7.2.1	Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν	86
7.2.2	Σύνθεση ρητίνης R-nFe	87

7.2.3	Κινητική της αναγωγή εξασθενούς χρωμίου με το νανοσύνθετο υλικό	88
7.2.4	Κύκλοι αναγέννησης της R-nFe	88
7.2.5	Μέθοδοι ανάλυσης	89
7.3	Σύνθεση και χαρακτηρισμός του νανοσύνθετου υλικού	89
7.3.1	Σύνθεση R-nFe	89
7.3.2	Χαρακτηρισμός της R-nFe	93
7.4	Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου. Κινητική μελέτη	95
7.4.1	Επίδραση συγκέντρωσης Cr(VI)	95
7.4.2	Επίδραση της ποσότητας της ρητίνης	97
7.4.3	Επίδραση του pH	100
7.4.4	Επίδραση της θερμοκρασίας	102
7.4.5	Προσδιορισμός του ελέγχοντος σταδίου με βάση το μέτρο Wagner	103
7.4.6	Κύκλοι αναγέννησης της R-nFe	106
7.5	Συμπεράσματα	106
8	Ενσωμάτωση nZVI σε κατιονική μακροπορώδη ρητίνη. Δοκιμές υπό ανάδευση	
	109	
8.1	Σκοπός της ενότητας δοκιμών	109
8.2	Πειραματική διαδικασία	110
8.2.1	Χαρακτηριστικά της ρητίνης Amberlyst 15	110
8.2.2	Παραγωγή των νανοσύνθετων υλικών – Δοκιμές αναγωγής Cr(VI)	111
8.2.3	Μέθοδοι ανάλυσης	111
8.3	Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υλικών με χρήση της Amberlyst	112
8.3.1	Περιεκτικότητα σε Fe	112
8.3.2	Μέγεθος πόρων και ολικό πορώδες	113
8.3.3	Διερεύνηση του σθένους του Fe έπειτα από την επεξεργασία με πράσινο τσάι	113
8.3.4	Παρατήρηση R-nFe σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και διέλευσης	115
8.4	Κινητική αναγωγής του Cr(VI)	116
8.5	Προσδιορισμός του ελέγχοντος σταδίου με βάση το μέτρο Wagner	121
8.6	Σύγκριση της αποτελεσματικότητας αναγωγής του χρωμίου με άλλα σύνθετα υλικά νανοσιδήρου	122
8.6.1	Μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης του Cr(VI)	122
8.6.2	Κινητική της απομάκρυνσης του Cr(VI)	123
8.7	Συμπεράσματα	124
9	Ανάπτυξη και εφαρμογή μαθηματικού μοντέλου διάχυσης-αντίδρασης στο νανοσύνθετο υλικό	127
9.1	Σκοπός της ενότητας εργασίας	127
9.2	Μαθηματικό μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης και χημικής αντίδρασης	127
9.2.1	Διάχυση και χημική αντίδραση	127
9.2.2	Μοντέλο συρρικνούμενου πυρήνα	129
9.2.3	Πρόδος της αντίδρασης – Ισοζύγια μάζας	130

9.2.4	Αδιαστατοποίηση μεταβλητών	132
9.2.5	Επίλυση με πεπερασμένες διαφορές.....	133
9.3	Προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων - Μεθοδολογία	135
9.3.1	Παράμετροι του μοντέλου	135
9.3.2	Αρχική επίλυση με δύο παραμέτρους προσαρμογής. Προσδιορισμός των χαρακτηριστικών διάχυσης	136
9.3.3	Επιλύσεις με παράμετρο προσαρμογής την κινητική σταθερά kS'''	137
9.3.4	Επιλύσεις επικύρωσης του μοντέλου	138
9.4	Αρχική επίλυση. Προσδιορισμός παραμέτρων διάχυσης.....	138
9.5	Αποτελέσματα προσομοίωσης με παράμετρο προσαρμογής την κινητική σταθερά kS'''	138
9.6	Διερεύνηση άλλων παραμέτρων με χρήση του μοντέλου.....	142
9.7	Προσομοίωση δοκιμών σε άλλες συνθήκες	146
9.7.1	Δοκιμές με διαφορετική φόρτιση σε νανοσίδηρο	146
9.7.2	Δοκιμή με περίσσεια Cr(VI)	148
9.8	Ανακεφαλαίωση	149
9.9	Συγκεντρωτικός κατάλογος συμβόλων.....	151
10	Αξιολόγηση νανοσύνθετου υλικού σε συνθήκες ροής. Αρχικές δοκιμές.....	153
10.1	Σκοπός της ενότητας δοκιμών.....	153
10.2	Πειραματική διαδικασία.....	153
10.3	Καμπύλες διέλευσης αδρανών ανιόντων βρωμίου	155
10.4	Καμπύλες διέλευσης χρωμικών ανιόντων.....	157
10.5	Σύγκριση με τα αποτελέσματα κινητικής στις δοκιμές παρτίδας.....	160
10.6	Υπολογισμός συντελεστή μεταφοράς μάζας από τη υδατική φάση στην εξωτερική επιφάνεια των κόκκων στις δοκιμές στήλης.....	160
10.7	Συμπεράσματα.....	162
11	Δοκιμές σε συνθήκες ροής με χρήση αδρανούς ηλεκτρολύτη	163
11.1	Σκοπός ενότητας δοκιμών.....	163
11.2	Πειραματική διαδικασία.....	163
11.3	Μετρήσεις Cr(VI) στην εκροή της στήλης σε διαφορετικές ταχύτητες ροής	164
11.4	Απομάκρυνση Ni από τα διαλύματα μικτής ρύπανσης	166
11.5	Εξέλιξη του pH.....	167
11.6	Κινητική απομάκρυνσης του Cr(VI) κατά την ροή διαμέσου της κλίνης.....	168
11.7	Διαστάσεις εγκαταστάσεων κλίνης για την επεξεργασία ρυπασμένων υπόγειων νερών .	171
11.8	Σύγκριση με την βιβλιογραφία	172
11.9	Συμπεράσματα.....	173

12	Συμπεράσματα – Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	175
12.1	Συμπεράσματα.....	175
12.2	Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας	181
	Βιβλιογραφία	183
	Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία	183
	Ελληνόγλωσση Βιβλιογραφία	198
	Διευθύνσεις στο Διαδίκτυο.....	198
	Παραρτήματα.....	199
(I)	Κώδικας που αναπτύχθηκε για το λογισμικό <i>Berkeley Madonna</i> (v. 9.1.18).....	199
(II)	Δημοσιεύσεις σε Επιστημονικά Περιοδικά.....	201
(III)	Παρουσιάσεις σε συνέδρια	202

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1 Κατηγοριοποίηση νανοϋλικών, ανάλογα με τις διαστάσεις (Tiwari et al., 2012). ...	8
Σχήμα 3.1 Οι φυσικές και χημικές μέθοδοι σύνθεσης μεταλλικών νανοσωματιδίων.....	11
Σχήμα 3.2 Τυπική δομή πολυφαινολών (α) κατεχίνη, (β) γαλλικό οξύ (γ) γαλλική επικατεχίνη (ECG, epicatechine-3-gallate), (δ) επιγαλλοκατεχίνη (EGC, Epigallocatechin), (ε) γαλλική επιγαλλοκατεχίνη (EGCG, Epigallocatechin 3-O-gallate).	18
Σχήμα 3.3 Αναπαράσταση του μηχανισμού αναγωγής Fe(III) σε Fe(II) από πολυφαινόλη (Hynes et al., 2001).....	21
Σχήμα 3.4. Λειτουργία των διμεταλλικών νανοσωματιδίων σαν γαλβανικό στοιχείο	23
Σχήμα 3.5 Αναπαράσταση της δράσης επιφανειοδραστικών ουσιών και πολυμερών για την αντιμετώπιση της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων ZVI (Zhao et al. 2016).	25
Σχήμα 3.6 Σχηματική αναπαράσταση και φωτογραφία γαλακτοποιημένου nZVI (α) τύπου W-O-W (Quinn et al. 2005), (β) τύπου O-W (Singh et al. 2012).....	26
Σχήμα 3.7 Δομικό μοντέλο πυρήνα-κελύφους του nZVI και τυπικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα (O'Carroll et al. 2013)	28
Σχήμα 4.1 Επιτόπου διαδικασία σύνθεσης πολυμερών νανοσύνθετων υλικών. (α) Μεταλλικά ιόντα φορτίζονται εντός της πολυμερούς μήτρας για να χρησιμεύσουν ως πρόδρομοι νανοσωματιδίων. (β) μονομερή των πολυμερών ξενιστών και νανοσωματίδια ως πρώτες ύλες. (γ) τα νανοσωματίδια και τα πολυμερή παρασκευάζονται ταυτόχρονα (επεξεργασία με βάση (Zhao et al. 2011)	49
Σχήμα 5.1 Σχηματική αναπαράσταση ανταλλαγής ιόντων. Ένας κατιονικός ιοντοανταλλάκτης, ο οποίος περιέχει αντι-ιόντα A, μεταφέρεται σε ένα διάλυμα που περιέχει ανιόντα B (αριστερά). Τα κατιόντα ανακατανέμονται με διάχυση μέχρι να επέλθει ισορροπία (δεξιά), (Helfferich and Plesset 1957).	68
Σχήμα 5.2 Οι κύριες κατηγορίες φυσικών και συνθετικών μέσων ιοντοανταλλαγής (Kumar and Jain 2013).....	69
Σχήμα 5.3 Μονομερή συστατικά και δομή πολυμερών αλυσίδων ρητινών πολυστυρενίου (Harland, 1994).....	70
Σχήμα 5.4 . Σχηματική Δομή εσωτερικού πορώδους ρητινών (α) ρητίνη σε μορφή γέλης (β) ρητίνη με μακροπορώδες, (Hubicki and Kolodyńska 2012).....	75
Σχήμα 6.1 Αναπαράσταση ενός κυλινδρικού πόρου καταλύτη (Levenspiel 1999).....	78
Σχήμα 6.2 Το ισοζύγιο μάζας του A στο στοιχειώδες τμήμα μήκους Δx του κυλινδρικού πόρου (Levenspiel 1999)	79
Σχήμα 6.3 Ο συντελεστής αποτελεσματικότητας E συναρτήσει του μέτρου του Thiele M_T για πορώδη σωματίδια διαφόρων σχημάτων (Levenspiel 1999)	82
Σχήμα 6.4 Οι οριακές συνθήκες, από αμελητέα μέχρι ισχυρή αντίσταση διάχυσης, με βάση τα μέτρα M_T και M_W (Levenspiel 1999)	83

Σχήμα 7.1 Στάδια σύνθεσης της ρητίνης	87
Σχήμα 7.2 Μορφή της ρητίνης στα διαδοχικά στάδια επεξεργασίας: (α) R-Na, (β) R-Fe, (γ) R-nFe/GT (μετά από επεξεργασία με πράσινο τσάι), (δ) R-nFe/GA (μετά από επεξεργασία με γαλλικό οξύ).	91
Σχήμα 7.3 Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου με δείγματα ρητίνης R-Fe στα οποία εφαρμόστηκε επεξεργασία με πράσινο τσάι (R-nFe/GT) και γαλλικό οξύ (R-nFe/GA). Τα πειράματα έγιναν σε αναλογία σε μοριακή αναλογία Cr(VI)/nFe = 1.09 mol/mol.	91
Σχήμα 7.4 Ακτινογραφήματα της αρχικής ρητίνης, της ρητίνης με προσροφημένο Fe(III), R-Fe, και της ρητίνης φορτισμένης με νανοσωματίδια σιδήρου R-nFe (GA).	93
Σχήμα 7.5 Εικόνες SEM και αντίστοιχες αναλύσεις EDS σε δείγμα κόκκων της R-nFe: (α) εξωτερική όψη και (β) όψη ενός κομμένου τμήματος του κόκκου εγκιβωτισμένο σε εποξική μήτρα.....	94
Σχήμα 7.6 (α) Εικόνες AFM ενός κομμένου τμήματος του κόκκου εγκιβωτισμένο σε εποξική μήτρα της R-nFe. (β) Η ίδια εικόνα AFM σε τρισδιάστατη παρουσίαση	95
Σχήμα 7.7 (α) Εξέλιξη του Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI). (β) γραμμική απεικόνιση του $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου, για έλεγχο της υπόθεσης ότι η αναγωγή του χρωμίου ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης σε σχέση με τη συγκέντρωσή του.	96
Σχήμα 7.8. (α) Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου και (β) γραμμική αναπαράσταση πειραματικών δεδομένων, $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου, στις δοκιμές με διαφορετική ποσότητα R-nFe,	98
Σχήμα 7.9 Λογάριθμος της κινητικής σταθεράς πρώτης τάξης k_1 συναρτήσει του λογαρίθμου της συγκέντρωσης της ρητίνης C_R .(σε g/L wR)	99
Σχήμα 7.10 Πειράματα που διεξάχθηκαν σε διαφορετικές τιμές pH. (α) Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου και (β) γραμμική αναπαράσταση πειραματικών δεδομένων, $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου, σε διαφορετικές τιμές pH. (γ) Λογάριθμος της κινητικής σταθεράς πρώτης τάξης k_1 συναρτήσει του pH.	101
Σχήμα 7.11. Επίδραση της θερμοκρασίας στην κινητική της αναγωγής του Cr(VI).	102
Σχήμα 7.12. Διάγραμμα $\ln(k_1)$ ως προς $1/T$	103
Σχήμα 7.13 Αναγωγή του Cr(VI) μετά από 1 ώρα επεξεργασίας με την αρχική R-nFe και την R-nFe μετά από 1, 2 και 3 στάδια αναγέννησης	106
Σχήμα 8.1: Αθροιστική κατανομή μεγέθους των κόκκων της ρητίνης Amberlyst 15.....	110
Σχήμα 8.2 Απεικόνιση του υλικού στα διάφορα στάδια σύνθεσης: (α) αρχική ρητίνη R-Na, (β) ρητίνη με προσροφημένα ιόντα Fe(III), R-Fe, (γ) ρητίνη με νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου, R-nFe/GT.....	113
Σχήμα 8.3 Απομάκρυνση του Cr(VI) από την υδατική φάση όταν το διάλυμα έρχεται σε επαφή με τρεις τύπους ρητινών: ρητίνη ως έχει σε μορφή νατρίου (R-Na), ρητίνη με προσροφημένο Fe(III) 0.50 mmol/g (R-Fe) και ρητίνη μετά από επεξεργασία με πράσινο τσάι (R-nFe). Η αναλογία στερεού /υγρού είναι ίση με 1 g(wR)/L.	114

Σχήμα 8.4 Αναγωγή του προσροφημένου Fe στην μηδενική βαθμίδα με το πράσινο τσάι, στα τέσσερα επίπεδα φόρτισης της ρητίνης	115
Σχήμα 8.5. (α) Μικροφωτογραφία SEM από τομή κόκκου της R-nFe. (β) Χαρτογράφηση του σιδήρου στην τομή (α) βασισμένη στην ανάλυση EDS. (γ) Εικόνα TEM από δείγμα της R-nFe που ελήφθη με υπερμικροτόμο.....	116
Σχήμα 8.6 Εξέλιξη του Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου σε (α) διαφορετικές στροφές ανάδευσης, (β) διαφορετικό μέγεθος κόκκων, (γ) διαφορετική αρχική συγκέντρωση του Cr(VI), (δ) διαφορετικές ποσότητες ρητίνης, (ε) διαφορετική φόρτιση της ρητίνης με nZVI και (στ) διαφορετικές τιμές pH.	117
Σχήμα 8.7 Οι τιμές της κινητικής σταθεράς πρώτης τάξης k_1 (από τα πειράματα παρτίδας που διεξάχθηκαν με διαφορετική ποσότητα ρητίνης και διαφορετική φόρτιση ρητίνης με nZVI), παρουσιάζονται στο διάγραμμα συναρτήσει της ποσότητας του nZVI ανά λίτρο διαλύματος (<i>MnFeVL</i>).....	120
Σχήμα 8.8 Λογάριθμος της κινητικής σταθεράς πρώτης τάξης k_1 συναρτήσει του pH.....	121
Σχήμα 9.1 Σχηματική αναπαράσταση του κόκκου της ρητίνης.....	128
Σχήμα 9.2 Προσομοίωση των δοκιμών με διαφορετικό μέγεθος κόκκων ρητίνης με παράμετρο προσαρμογής την κινητική σταθερά kS'''	139
Σχήμα 9.3 Προσομοίωση των δοκιμών με διαφορετική αρχική συγκέντρωση Cr(VI) με παράμετρο προσαρμογής την κινητική σταθερά kS'''	139
Σχήμα 9.4 Προσομοίωση των δοκιμών με διαφορετική ποσότητα R-nFe με παράμετρο προσαρμογής την κινητική σταθερά kS'''	140
Σχήμα 9.5 Προσομοίωση των δοκιμών με διαφορετικό pH διαλύματος με παράμετρο προσαρμογής την σταθερά kS'''	141
Σχήμα 9.6 Εξάρτηση της σταθεράς kS''' από το pH	142
Σχήμα 9.7 Συγκέντρωση του Cr(VI) συναρτήσει της ακτινικής απόστασης μέσα στους κόκκους της ρητίνης σε διαφορετικές χρονικές στιγμές σε (α) μικρό (R=300 μm) και σε (β) μεγάλο (R=462.5 μm) μέγεθος σωματιδίου.	144
Σχήμα 9.8 Συγκέντρωση του Cr(VI) στην επιφάνεια (x/R=0) και σε διαφορετικές ακτινικές θέσεις μέσα στους κόκκους της ρητίνης συναρτήσει του χρόνου σε (α) μικρό (R=300 μm) και σε (β) μεγάλο (R=462.5 μm) μέγεθος σωματιδίου.	145
Σχήμα 9.9 Η διείσδυση του Cr(VI) στο εσωτερικό των κόκκων (R=462.5 μm) κατά τα αρχικά στάδια της αντίδρασης (δεξί ένθετο διάγραμμα).....	146
Σχήμα 9.10 Προσομοίωση των δοκιμών με διαφορετική συγκέντρωση νανοσιδήρου στο πορώδες της ρητίνης. Οι συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στις υπολογιζόμενες τιμές, με $R_B=15$ nm για την δοκιμή με 0.38 mol/kg nZVI και $R_B=10$ nm για όλες τις άλλες δοκιμές. .	147
Σχήμα 9.11 Προσομοίωση της δοκιμής με φόρτιση nZVI 0.38 mol/kg, θεωρώντας ακτίνα νανοσωματιδίων R=10 nm και R=15 nm.....	147
Σχήμα 9.12 Προσομοίωση της δοκιμής με περίσσεια Cr(VI) σε pH 3.25	149

Σχήμα 10.1 Σχηματική αναπαράσταση δοκιμών σε στήλες	154
Σχήμα 10.2 Σύγκριση των καμπυλών διέλευσης του Br (α) από την στήλη με χαλαζιακή άμμο και την στήλη με R-nFe ίδιων διαστάσεων και (β) από τις στήλες με R-nFe I, II και III διαφορετικών διαστάσεων. Οι συνεχόμενες γραμμές έχουν υπολογιστεί με βάση το μοντέλο 1-D CDE και χρήση του λογισμικού STANMOD.	157
Σχήμα 10.3 Καμπύλες διέλευσης του Cr(VI) στις Στήλες I (α), II (β) και III (γ). Η συνεχόμενες γραμμές υπολογίζονται με χρήση του μοντέλου 1-D CDE.....	159
Σχήμα 11.1 Συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα εκροής της στήλης V της οποίας η τροφοδοσία περιείχε NaCl κατά την αρχική λειτουργία που πραγματοποιήθηκε με παροχή 1.2 mL/min. Σύγκριση με την αντίστοιχη στήλη II (Κεφάλαιο 10) που τροφοδοτήθηκε με διάλυμα Cr(VI) χωρίς NaCl.	165
Σχήμα 11.2 Συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα της εκροής υπό διαφορετικές ταχύτητες ροής συναρτήσει της ποσότητας του διαλύματος που τροφοδοτείται στη στήλη, V, εκφραζόμενη ως αριθμός όγκων κλίνης N_{BV} ($V_{\delta} = N_{BV} * BV$)	166
Σχήμα 11.3 Αποτελέσματα της επεξεργασίας του διαλύματος μικτής ρύπανσης, κατά την διοχέτευση Cr(VI) 5.2 mg/L και Ni 5 mg/L στην τροφοδοσία.	167
Σχήμα 11.4. Οι τιμές του pH στο διάλυμα της εκροής υπό διαφορετικές ταχύτητες ροής συναρτήσει της ποσότητας του διαλύματος που τροφοδοτείται στη στήλη, V, εκφραζόμενη ως αριθμός όγκων κλίνης N_{BV} ($V_{\delta} = N_{BV} * BV$)	168
Σχήμα 11.5. Επισήμανση της περιοχής των πειραματικών αποτελεσμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της κινητικής σταθεράς 1 ^{ης} τάξης.....	169
Σχήμα 11.6. Οι τιμές της σταθεράς k_2' σε λογαριθμική κλίμακα συναρτήσει του pH στην στήλη V σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές των δοκιμών παρτίδας.	169
Σχήμα 11.7. Οι τιμές της σταθεράς 1 ^{ης} τάξης για συνθήκες ροής διαμέσου κλίνης συναρτήσει του pH με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών παρτίδας και των δοκιμών στήλης.	170
Σχήμα 11.8. Ο απαιτούμενος όγκος κλίνης για την επεξεργασία νερών με δύο επίπεδα ρύπανσης συναρτήσει του pH των νερών. Επιλύσεις για παροχή $Q=20$ L/min και μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) κάτω από 50 μg/L.....	171

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1 Εφαρμογές των νανοϋλικών σε διάφορους τομείς (Luther 2004).....	10
Πίνακας 3.1. Μέθοδοι σύνθεσης νανοσιδήρου, πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα	13
Πίνακας 3.2. Κατάλογος εμπορικά διαθέσιμων nZVI που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (Stefaniuk et al. 2016).	16
Πίνακας 3.3. Φαινόλες που περιέχονται στο εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (www.phenol-explorer.eu)	19
Πίνακας 3.4 Πρότυπο δυναμικό αναγωγής για χαρακτηριστικούς ρύπους (Dermatas et al., 2018).....	29
Πίνακας 3.5 Τοξικότητα του nZVI, ενδεικτικά, σε διάφορους οργανισμούς (Stefaniuk et al., 2016 και παρατιθέμενες αναφορές).....	33
Πίνακας 4.1 Ενσωμάτωση νανοσωματιδίων στοιχειακού σιδήρου (nZVI) σε διάφορα πορώδη υλικά	38
Πίνακας 4.2 Απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου με χρήση σύνθετων υλικών νανοσιδήρου	61
Πίνακας 5.1 Τυπικά χαρακτηριστικά ιοντοανταλλακτικών ρητινών	72
Πίνακας 5.2 Διάμετρος ενυδατωμένων και γυμνών κατιόντων.....	73
Πίνακας 7.1 Χαρακτηριστικά της κατιονικής ρητίνης τύπου γέλης ρητίνης Dowex 50WX2 .	86
Πίνακας 7.2: Αρχική και τελική σύσταση διαλυμάτων πολυφαινόλης, κατά το δεύτερο στάδιο σύνθεσης της R-nFe και επίπτωση της κατεργασίας στον περιεχόμενο Fe.	90
Πίνακας 7.3: Τιμές της κινητικής σταθεράς πρώτης τάξης k_1 με βάση τα δεδομένα σε διαφορετικές αρχικές ποσότητες ρητίνης	98
Πίνακας 8.1 Περιεκτικότητα σιδήρου κατά τη διάρκεια της σύνθεσης της R-nFe	112
Πίνακας 8.2 Επίπτωση της ενσωμάτωσης του νανοσιδήρου στο ολικό πορώδες και στο μέσο μέγεθος πόρων των κόκκων της R-nFe.	113
Πίνακας 8.3 Τιμές κινητικής σταθεράς και συντελεστή συσχέτισης για τον κινητικό νόμο πρώτης τάξης της αναγωγής του Cr(VI) με nZVI σε μακροπορώδη ρητίνη Amberlyst 15....	118
Πίνακας 8.4 Τιμές μέγιστης απομάκρυνσης του Cr(VI) με νανοσίδηρο ενσωματωμένο σε διάφορα υλικά υποστήριξης.....	122
Πίνακας 8.5 Τιμές κινητικής σταθεράς για την αναγωγή του Cr(VI) με nZVI ενσωματωμένο σε διάφορα υλικά υποστήριξης.	124
Πίνακας 9.1 Οι παράμετροι του μοντέλου	135
Πίνακας 9.2 Οι αποκλίσεις RMSE μεταξύ του μοντέλου και των πειραματικών δεδομένων κατά τις επιλύσεις με προσαρμογή της κινητικής σταθεράς kS''' και χρησιμοποιώντας την μέση τιμή $kS''' = 1.73 \cdot 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$	141
Πίνακας 10.1 Χαρακτηριστικά και συνθήκες λειτουργίας των στηλών	155

Πίνακας 10.2. Υπολογιζόμενη σταθερά πρώτης τάξης στην περίπτωση ελέγχου της κινητικής από την εξωτερική μεταφορά μάζας με βάση τους αριθμούς Peclet και Sherwood κατά τη ροή στις τρεις στήλες με το ναοσύνθετο υλικό	161
Πίνακας 11.1 Ιδιότητες και συνθήκες λειτουργίας της στήλης V.....	164



Θεωρητικό Μέρος

1 Εισαγωγή

1.1 Σκοπός

Η αύξηση των επιπέδων ρύπανσης κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, τόσο στα εδάφη όσο και στα υπόγεια και επιφανειακά νερά, αποτελεί μια σημαντική και σοβαρή απειλή για τα οικοσυστήματα, τη βιοποικιλότητα και την ανθρώπινη υγεία. Για το λόγο αυτό, είναι απαραίτητη η ανάπτυξη καινοτόμων υλικών, τα οποία να συνδυάζουν υψηλή δραστηριότητα και αποτελεσματικότητα σε διάφορα είδη οργανικών και ανόργανων ρύπων.

Ένας από τους πλέον διαδεδομένους και επικίνδυνους ρύπους είναι το εξασθενές χρώμιο. Στο φυσικό περιβάλλον το χρώμιο υφίσταται τόσο σε τρισθενή Cr(III) όσο και σε εξασθενή Cr(VI) κατάσταση οξείδωσης. Το τρισθενές χρώμιο σαν ιχνοστοιχείο έχει μεγάλη σημασία για την υγεία καθώς βοηθά στο μεταβολισμό της γλυκόζης, συμμετέχει επίσης στο μεταβολισμό των υδρογονανθράκων και των λιπιδίων. Αντιθέτως, το εξασθενές χρώμιο είναι καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο. Η παρατεταμένη επαφή μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα στο πεπτικό σύστημα, το συκώτι, τους πνεύμονες, τα νεφρά, το δέρμα και τα έμβρυα. Ως εκ τούτου, τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί έντονη ερευνητική δραστηριότητα για την ανάπτυξη κατάλληλων τεχνολογιών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από απόβλητα και ρυπασμένα νερά. Πολλές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί προς αυτή την κατεύθυνση, συμπεριλαμβανομένης της χρήσης του σιδήρου μηδενικού σθένους (ZVI) (Owlad et al. 2009, Gheju 2011, O'Carroll et al. 2012, Mystrioti et al. 2014, Mystrioti et al. 2015a). Ο στοιχειακός σίδηρος σε κλίμακα χιλιοστών (milli-) και μικρομέτρων (micro-) έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την επεξεργασία ρυπασμένων υπόγειων νερών, ως υλικό πλήρωσης σε ενεργά διαπερατά φράγματα (Permeable Reactive Barriers, PRB) ή σε επιφανειακές εγκαταστάσεις σταθερής κλίνης (φίλτρα) για την επεξεργασία των νερών μετά την άντλησή τους στην επιφάνεια (pump and treat). Στις εγκαταστάσεις αυτές, μόνο ένα μικρό ποσοστό του στοιχειακού σιδήρου αξιοποιείται για τη αναγωγή του Cr(VI), λόγω παθητικοποίησης της επιφάνειας του μεταλλικού σιδήρου (Gheju, M., 2011).

Η χρήση στοιχειακού σιδήρου σε κλίμακα νανομέτρων άρχισε να διερευνάται ως δυνατότητα στις αρχές του 2000. Στην κλίμακα αυτή ο στοιχειακός σίδηρος παρουσιάζει ιδιαίτερα μεγάλη δραστηριότητα και επιπλέον λόγω του μεγέθους των νανοσωματιδίων θεωρήθηκε ότι μπορεί να διεισδύσει στο πορώδες του υπεδάφους προσφέροντας την ιδανική λύση για την αποκατάσταση ρυπασμένων υπόγειων νερών με τεχνικές επιτόπου εισπίεσης (in-situ injection). Πραγματοποιήθηκαν πολυάριθμες εργαστηριακές μελέτες και δοκιμές πεδίου, οι οποίες επιβεβαίωσαν την δραστηριότητα του νανοσιδήρου για μεγάλο εύρος ρύπων, ανέδειξαν όμως παράλληλα διάφορα προβλήματα τα οποία δυσκόλεψαν την εφαρμογή της μεθόδου σε έργα αποκατάστασης πλήρους κλίμακας (Laumann et al. 2014, Mystrioti et al., 2015b). Στα προβλήματα αυτά περιλαμβάνονται η τάση συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων, η πολύ χαμηλή κινητικότητά τους στο πορώδες υδροφόρο στρώμα, καθώς και οι ανησυχίες που ανέκυψαν για πιθανές αρνητικές επιπτώσεις των νανοσωματιδίων στα υδατικά οικοσυστήματα.

Λόγω των προβλημάτων που προέκυψαν ως προς την δυνατότητα χρήσης του νανοσιδήρου με τεχνικές επιτόπου εισπίεσης, άρχισαν να αναζητούνται εναλλακτικοί τρόποι αξιοποίησής του. Η άμεση εφαρμογή αιωρημάτων νανοσιδήρου για την επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων σε διατάξεις αναδευόμενων αντιδραστήρων παρουσιάζει το σημαντικό πρόβλημα του διαχωρισμού των καθαρών νερών από τα εξωφλημένα νανοσωματίδια. Οι λύσεις που άρχισαν σταδιακά να αναπτύσσονται προσανατολίστηκαν στην προσπάθεια πρόσδεσης ή ενσωμάτωσης του νανοσιδήρου σε κάποιο άλλο υλικό, έτσι ώστε το παραγόμενο νανοσύνθετο υλικό να συνδυάζει την υψηλή δραστηριότητα του νανοσιδήρου με καλύτερες ιδιότητες ως προς την διαχείρισή του.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εντάσσεται σε αυτό το ευρύτερο πεδίο της ερευνητικής προσπάθειας. Έχει σαν στόχο την ανάπτυξη καινοτόμων νανοϋλικών, που να συνδυάζουν την υψηλή δραστηριότητα του στοιχειακού νανοσιδήρου και κυρίως την αποτελεσματικότητά του για μεγάλο εύρος ανόργανων & οργανικών ρύπων, με την δυνατότητα χρήσης του νέου σύνθετου υλικού σε άλλες διατάξεις επεξεργασίας π.χ. μέσω της ροής των ρυπασμένων νερών διαμέσου σταθερής κλίνης σωματιδίων σε στήλες (φίλτρα) βιομηχανικής ή άλλης χρήσης, περατά διαφράγματα επεξεργασίας ρυπασμένων υπόγειων ή επιφανειακών νερών, κ.ο.κ.

1.2 Συμβολή και πρωτοτυπία της διατριβής

Το νανοσύνθετο υλικό που αναπτύχθηκε περιλαμβάνει την ενσωμάτωση μηδενικού σθένους νανοσιδήρου (nZVI, nano zero valent iron), στην μήτρα ισχυρώς κατιονικής ρητίνης μακροπορώδους δομής.

Τα κύρια στοιχεία πρωτοτυπίας και συμβολής της διατριβής στο συγκεκριμένο ερευνητικό πεδίο είναι τα ακόλουθα:

- Η ενσωμάτωση του στοιχειακού νανοσιδήρου στην ρητίνη στηρίχθηκε στην χρήση φυτικών πολυφαινολών, που αποτελεί μια περιβαλλοντικά φιλική λύση για το κρίσιμο στάδιο της αναγωγής των προσροφημένων κατιόντων Fe(III)
- Για την επιτυχή αξιοποίηση φυτικών πολυφαινολών αποδείχθηκε αναγκαία η χρήση ρητινών με μακροπορώδη δομή, που να επιτρέπει την διείσδυση των δραστικών φυτικών μακρομορίων
- Επιτεύχθηκε ομοιόμορφη διασπορά του στοιχειακού νανοσιδήρου στη μήτρα της κατιονικής ρητίνης, ενώ σε ανάλογες εργασίες είχε παρατηρηθεί εξώθηση του σιδήρου από το κέντρο

προς την εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων της ρητίνης κατά το στάδιο της μετατροπής του σε στοιχειακό

- Η αποτελεσματικότητα του νανοσύνθετου υλικού για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου αντιστοιχεί στα υψηλότερα επίπεδα αξιοποίησης του ενσωματωμένου νανοσιδήρου (650 mgCr(VI)/gFe), σε σύγκριση με τα αποτελέσματα άλλων δημοσιευμένων εργασιών με χρήση παραπλήσιων υλικών
- Για την πληρέστερη κατανόηση των μηχανισμών που υπεισέρχονται κατά την αναγωγή του Cr(VI) στο νανοσύνθετο υλικό αναπτύχθηκε μαθηματικό μοντέλο στο οποίο η κινητική της αναγωγής περιγράφεται λαμβάνοντας υπόψη τα ακόλουθα φαινόμενα: (i) διάχυση του ρύπου μέσα στο δίκτυο των πόρων, (ii) επιφανειακή χημική αντίδραση μεταξύ του ρύπου και των νανοσωματιδίων στοιχειακού σιδήρου, και (iii) εξάντληση του νανοσιδήρου με βάση το μοντέλο του συρρικνούμενου πυρήνα. Δεν έχει εντοπισθεί άλλη δημοσιευμένη εργασία, στην οποία να έχει ακολουθηθεί ανάλογη προσέγγιση
- Η αποτελεσματικότητα του συγκεκριμένου νανοσύνθετου υλικού για την απομάκρυνση του Cr(VI) αξιολογήθηκε σε συνθήκες ροής δια μέσου σταθερής κλίνης σωματιδίων. Ανάλογες εργασίες με χρήση nZVI σε υπόστρωμα κατιονικής ρητίνης είχαν αξιολογήσει την αποτελεσματικότητα του υλικού μόνο με μικρής κλίμακας δοκιμές σε συνθήκες αναδύσεως
- Από τη σύγκριση με διαθέσιμα δημοσιευμένα στοιχεία προέκυψε ότι οι επιδόσεις του νανοσύνθετου υλικού που παρασκευάστηκε στο πλαίσιο αυτής της διατριβής είναι συγκρίσιμες με τα πιο αποτελεσματικά εμπορικά υλικά όπως π.χ. ορισμένες ανιονικές ρητίνες, όσον αφορά την απομάκρυνση του Cr(VI). Παράλληλα στα σημαντικά πλεονεκτήματα του υλικού περιλαμβάνεται η ικανότητά του για την ταυτόχρονη απομάκρυνση και άλλων ρύπων, όπως τα κατιόντα Ni, αλλά και άλλων οργανικών και ανόργανων ρύπων, λόγω των πολλαπλών μηχανισμών δράσης του ενσωματωμένου νανοσιδήρου.

1.3 Δομή του κειμένου

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή περιλαμβάνει συνολικά δώδεκα κεφάλαια. Μετά το πρώτο εισαγωγικό κεφάλαιο, πέντε κεφάλαια αφιερώνονται στην ανασκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας, στο έβδομο έως και το ενδέκατο κεφάλαιο παρουσιάζονται η μεθοδολογία και τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης ερευνητικής εργασίας και το δωδέκατο κεφάλαιο συνοψίζει τα συμπεράσματα και διατυπώνει ορισμένες προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Συγκεκριμένα, το **πρώτο κεφάλαιο** παρουσιάζει συνοπτικά το σκοπό, τα στοιχεία πρωτοτυπίας της διατριβής και τη δομή του κειμένου.

Στο **δεύτερο κεφάλαιο** γίνεται μια γενική αναφορά στον τομέα της νανοτεχνολογίας και τις διάφορες κατηγορίες νανοϋλικών.

Το **τρίτο κεφάλαιο** αναφέρεται στις μεθόδους σύνθεσης νανοσωματιδίων σιδήρου, στην αξιοποίηση του σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, στα προβλήματα που ανέκυψαν κατά τη χρήση του, καθώς και στις επιπτώσεις του σε διάφορους μικροοργανισμούς.

Το **τέταρτο κεφάλαιο** αναφέρεται στην πρόσδεση των νανοσωματιδίων σε κατάλληλα υποστρώματα και στους διάφορους τύπους υποστρωμάτων. Αναλύονται επίσης οι μέθοδοι παραγωγής νανοσύνθετων υλικών και η εφαρμογή τους σε διάφορους ρύπους.

Στο **πέμπτο κεφάλαιο** παρουσιάζεται το φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής, οι βασικές κατηγορίες των μέσων ιοντοανταλλαγής και μια πληρέστερη αναφορά στις ιοντοανταλλακτικές ρητίνες μήτρας πολυστυρενίου.

Στο **έκτο κεφάλαιο** παρουσιάζεται η μαθηματική περιγραφή των φαινομένων διάχυσης με ταυτόχρονη χημική αντίδραση σε πορώδη μέσα.

Το **έβδομο κεφάλαιο** παρουσιάζει τα αποτελέσματα της πειραματικής εργασίας που πραγματοποιήθηκε για την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων σιδήρου σε μια κατιονική ρητίνη τύπου γέλης. Περιγράφεται η διαδικασία σύνθεσης, ο χαρακτηρισμός και η χρήση του νανოსύνθετου υλικού για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.

Το **όγδοο κεφάλαιο** παρουσιάζει την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων σιδήρου έχοντας ως πορώδες υπόστρωμα μια μακροπορώδη κατιονική ρητίνη. Περιγράφεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός του υλικού, και ακολουθεί κινητική μελέτη της αναγωγής του Cr(VI).

Στο **ένατο κεφάλαιο** παρουσιάζεται το μαθηματικό μοντέλο το οποίο αναπτύχθηκε για την περιγραφή της αναγωγής του Cr(VI) λαμβάνοντας υπόψη: (i) τη διάχυση του ρύπου μέσα στο δίκτυο των πόρων, (ii) την χημική αντίδραση μεταξύ του ρύπου και των νανοσωματιδίων στοιχειακού σιδήρου, και (iii) την εξάντληση του νανοσιδήρου με βάση το μοντέλο του συρρικνούμενου πυρήνα.διάχυσης.

Στο **δέκατο και ενδέκατο κεφάλαιο** περιγράφεται η αξιολόγηση του υλικού σε συνθήκες ροής με και χωρίς την χρήση αδρανούς ηλεκτρολύτη.

Τέλος, στο **δωδέκατο κεφάλαιο** συνοψίζονται τα κύρια συμπεράσματα που απορρέουν από την έρευνα που πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της Διδακτορικής Διατριβής και διατυπώνονται προτάσεις για συνέχιση της έρευνας.

2 ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΥΛΙΚΑ

2.1 Νανοτεχνολογία

Η νανοτεχνολογία αφορά έναν τομέα εφαρμοσμένης επιστήμης, με επίκεντρο τον σχεδιασμό, τη σύνθεση, τον χαρακτηρισμό και την εφαρμογή υλικών και συσκευών σε νανοκλίμακα. Ο όρος νανοτεχνολογία προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Richard Feynman το 1959, για να περιγράψει διεργασίες στις οποίες οι επιστήμονες θα μπορούσαν να αξιοποιήσουν τις ιδιότητες των υλικών στην κλίμακα μοναδιαίων ατόμων και μορίων (Mohamed 2017). Εντούτοις ο σύγχρονος κλάδος της νανοτεχνολογίας άρχισε πρακτικά μετά το 1981, με την ανάπτυξη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης με το οποίο κατέστη δυνατή η παρατήρηση δομών σε επίπεδο ατόμων.

Σήμερα, η νανοτεχνολογία αποτελεί έναν από τους νέους ιδιαίτερα δυναμικούς επιστημονικούς τομείς, ενσωματώνει γνώσεις από διάφορα άλλα πεδία, όπως Πληροφορική, Φυσική, Ιατρική, Βιολογία, Μηχανική, Χημεία κλπ., και αναπτύσσει σε αυτά πλήθος νέων εφαρμογών. Τα κατασκευασμένα νανοϋλικά παρουσιάζουν φυσικοχημικές, επιφανειακές, οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες, οι οποίες βοηθούν στην επίλυση σημαντικών προβλημάτων που δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν με συμβατικές τεχνολογίες. Διαδραματίζει ουσιαστικό ρόλο στην ανάπτυξη καινοτόμων μεθόδων για τη δημιουργία νέων προϊόντων, την αντικατάσταση των υφιστάμενων εργαλείων και την παραγωγή νέων υλικών και χημικών με υψηλή απόδοση και λιγότερη κατανάλωση ενέργειας (Logothetidis, 2012, Mohamed, 2017).

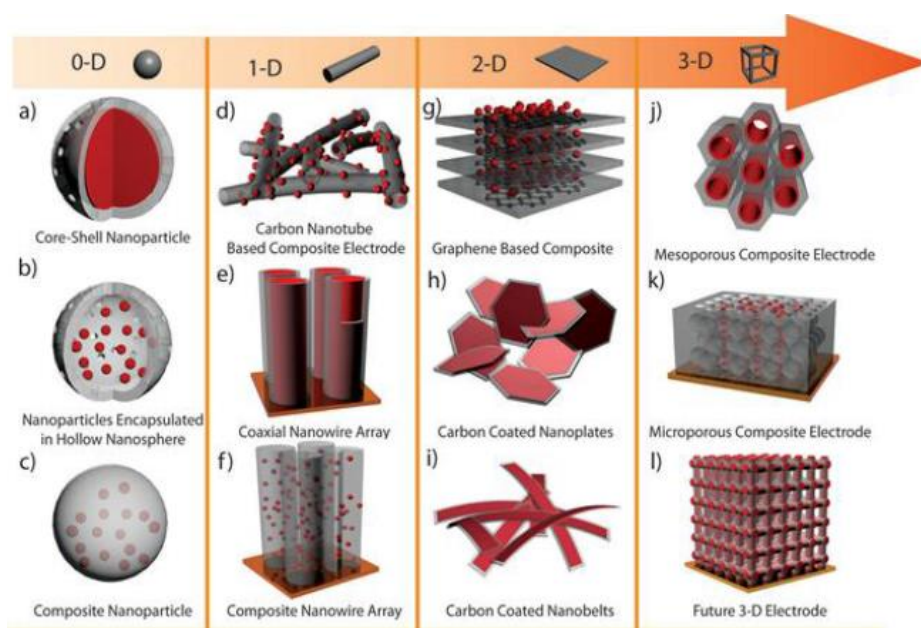
2.2 Νανοϋλικά. Ορισμός - κατηγορίες

Ένας από τους πιο κοινούς ορισμούς που χαρακτηρίζουν τα νανοϋλικά είναι η δομή τους στην οποία τουλάχιστον μια από τις φάσεις τους έχει μέγεθος νανομέτρου σε μια ή και περισσότερες διαστάσεις. Σύμφωνα με το ISO/TS 80004 ως νανοϋλικό ορίζεται το υλικό το οποίο έχει οποιαδήποτε από τις εξωτερικές διαστάσεις του σε νανοκλίμακα, ή έχει εσωτερική

δομή ή επιφανειακή δομή σε νανοκλίμακα, όπου η νανοκλίμακα ορίζεται ως το μέγεθος μήκους από 1 έως 100 nm.

Οι Tiwari et al. προτείνουν την κατάταξη των νανοϋλικών στους παρακάτω 4 τέσσερις τύπους ανάλογα με τις διαστάσεις τους (Σχήμα 2.1) (Tiwari et al. 2012):

1. Νανοδομές μηδενικής διάταξης (0-D): και οι τρεις διαστάσεις βρίσκονται σε εύρος νανοκλίμακας, πχ νανοσωματίδια ή καλά διαχωρισμένες νανοσκόνες.
2. Νανοδομές μιας διάστασης (1-D): οι δύο διαστάσεις βρίσκονται σε εύρος νανοκλίμακας και η τρίτη διάσταση παραμένει σε μεγαλύτερη κλίμακα. Οι δομές αυτές έχουν σχήμα ράβδων, π.χ. νανοσωλήνες, νανοράβδοι κλπ.
3. Νανοδομές δύο διαστάσεων (2-D): μόνο μια διάσταση βρίσκεται σε εύρος νανοκλίμακας ενώ οι άλλες δύο διαστάσεις παραμένουν σε μεγαλύτερη κλίμακα, πχ λεπτές νανομεμβράνες, νανοεπιστρώσεις, νανοστρώματα κλπ.
4. Νανοδομές τριών διαστάσεων (3-D): και οι τρεις διαστάσεις είναι εκτός του εύρους νανοκλίμακας. Μπορεί να αποτελείται από ομάδα νανოსύρματων, νανοσωλήνες ή διαφορετική κατανομή νανοσωματιδίων.



Σχήμα 2.1 Κατηγοριοποίηση νανοϋλικών, ανάλογα με τις διαστάσεις (Tiwari et al., 2012).

2.3 Ιδιότητες και εφαρμογές των νανοϋλικών

Τα νανοϋλικά παρουσιάζουν μοναδικές ιδιότητες, κυρίως λόγω των χαρακτηριστικών της νανοκλίμακας. Τα στοιχειώδη χαρακτηριστικά ενός υλικού μπορούν να μεταβληθούν έντονα στην κλίμακα νανομεγέθους, για παράδειγμα, κάποια αλλάζουν χρώματα, μερικά βελτιώνουν τη θερμότητα ή αντανακλούν το φως, μερικά γίνονται ισχυρότερα και άλλα αλλάζουν ή ενισχύουν τις μαγνητικές τους ιδιότητες. Ορισμένα πλαστικά στην κλίμακα νανομέτρων έχουν την αντοχή του χάλυβα. Στην κατασκευή ρακετών τένις χρησιμοποιούνται ήδη κρύσταλλοι διοξειδίου του νανοπυριτίου για να βελτιώσουν την απόδοση του εξοπλισμού. Οι μοναδικές ιδιότητες αυτών των

νανοσωματιδιακών υλικών έχουν πλεονεκτήματα για διάφορες εφαρμογές σε διάφορους τομείς όπως την βιοϊατρική, τα φαρμακευτικά προϊόντα, τα καλλυντικά και κυρίως το περιβάλλον (Mohamed 2017).

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια έχουν πολύ διαφορετικές ιδιότητες από τα ίδια μέταλλα σε μεγαλύτερο μέγεθος. Τα αδρομερή μέταλλα είναι συνήθως όλκιμα και έχουν υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα λόγω της μεταφοράς των ηλεκτρονίων μέσα στην μήτρα του υλικού. Αντίθετα, τέτοιες φυσικές ιδιότητες δεν είναι τυπικές μεταξύ μεταλλικών νανοσωματιδίων, καθώς η μεταφορά των ηλεκτρονίων που παρατηρείται στο αδρομερές απουσιάζει από τα νανοσωματίδια, δημιουργώντας ιδιότητες οι οποίες είναι τελείως διαφορετικές στις δύο κλίμακες μεγέθους. Μεταξύ αυτών των αξιοσημείωτων ιδιοτήτων, τα νανοσωματίδια τυπικά παρουσιάζουν κέντρα υψηλής δραστηριότητας και είναι σημαντικοί καταλύτες για πολλές χημικές αντιδράσεις (White et al. 2009). Επί πλέον, τα νανοσωματίδια, που έχουν τρεις διαστάσεις σε νανοκλίμακα, χαρακτηρίζονται από υψηλή αναλογία επιφάνειας/όγκου, η οποία τα καθιστά πιο δραστικά σε σύγκριση με σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους του ίδιου υλικού (Mukherjee, 2016).

Η αύξηση της δραστηριότητας όσο μειώνεται το μέγεθος των νανοσωματιδίων, σχετίζεται με το γεγονός ότι μεγαλύτερο ποσοστό ατόμων/μορίων βρίσκεται στην εξωτερική επιφάνεια, όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις. Για παράδειγμα σε ένα σωματίδιο με διάμετρο 10 nm περίπου 20% των ατόμων βρίσκεται στην επιφάνεια, ενώ σε σωματίδιο με διάμετρο 1 nm το αντίστοιχο ποσοστό μπορεί να είναι μεγαλύτερο του 90%. Η αύξηση του λόγου επιφάνεια/όγκος έχει σαν συνέπεια την αύξηση της επιφανειακής ενέργειας, με αποτέλεσμα για παράδειγμα τη μείωση του σημείου τήξης, την αύξηση της ικανότητας σύντηξης, κοκ. Όπως αναφέρει χαρακτηριστικά ο Luther η μεγάλη ειδική επιφάνεια μπορεί να καταστήσει εφικτές αντιδράσεις οι οποίες στην συνήθη κλίμακα είναι κινητικά ή θερμοδυναμικά ανέφικτες (Luther 2004). Ακόμη και ο χρυσός που είναι ιδιαίτερα σταθερό μέταλλο, παρουσιάζει σημαντική δραστηριότητα στη μορφή νανοσωματιδίων.

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια έχουν επίσης μια ιδιότητα που ονομάζεται «συντονισμός πλασμονίων». Τα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια ενός μετάλλου περιπλανώνται ελεύθερα, και πάνω σ' αυτή τη διδιάστατη θάλασσα των ηλεκτρονίων σχηματίζονται κυματισμοί που λέγονται "επιφανειακά πλασμόνια". Τα κύματα αυτά έχουν μια ιδιοσυχνότητα διαφορετική για κάθε είδος μετάλλου. Όταν πέσει πάνω στην επιφάνεια ακτινοβολία laser με την ίδια συχνότητα δημιουργείται συντονισμός και απελευθερώνεται υψηλή οπτική ή και θερμική ενέργεια. Με βάση αυτή την ιδιότητα των νανοσωματιδίων έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι διάγνωσης και θεραπείας του καρκίνου και άλλων εκφυλιστικών νόσων. Για παράδειγμα έχει επιτευχθεί πρόσδεση αντικαρκινικών φαρμάκων σε νανοσωματίδια χρυσού, με δυνατότητα ενέσιμης χορήγησης, παρακολούθηση της διαδρομής τους στον οργανισμό και ελεγχόμενη αποδέσμευση της δραστικής ουσίας όταν τα νανοσωματίδια προσεγγίσουν τα καρκινικά κύτταρα (Pissuwan et al. 2011).

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζεται μια συνολική εικόνα των κλάδων στους οποίους έχουν αναπτυχθεί εφαρμογές των νανοϋλικών, όπως κωδικοποιήθηκαν από τον Luther (Luther 2004).

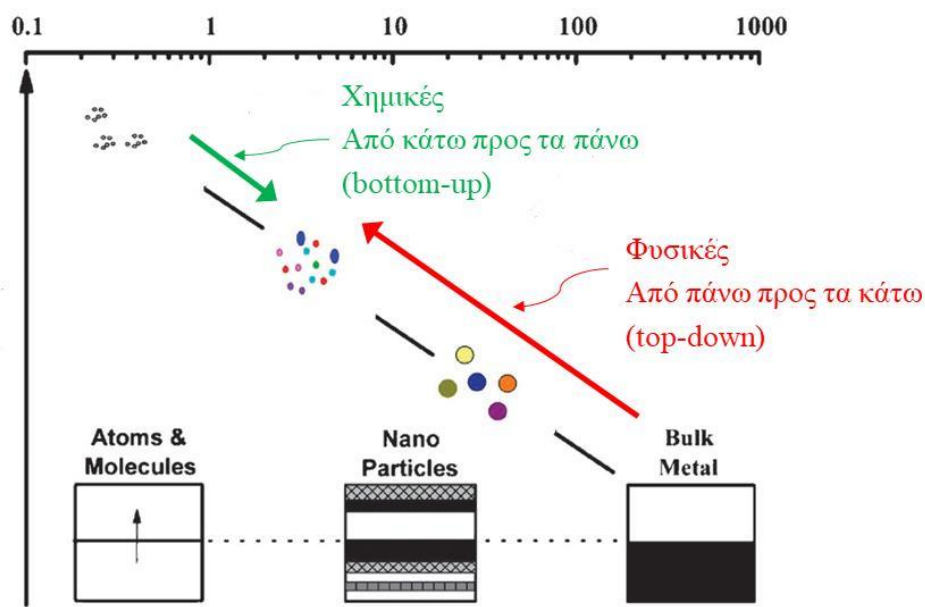
Πίνακας 2.1 Εφαρμογές των νανοϋλικών σε διάφορους τομείς (Luther 2004).

Αυτοκινητοβιομηχανία	Χημική βιομηχανία	Μηχανική
<ul style="list-style-type: none"> • Ελαφριά κατασκευή • Βαφή (Πληρωτικά, επικάλυψη βάσης, καθαρή επικάλυψη) • Καταλύτες • Λάστιχα (πληρωτικά) • Αισθητήρες • Επιστρώσεις για παρμπρίζ και αμαξώματα αυτοκινήτων 	<ul style="list-style-type: none"> • Πληρωτικά για συστήματα βαφής • Συστήματα επικάλυψης με βάση τα νανοσύνθετα υλικά • Εμποτισμός χαρτιών • Ουσίες εναλλασσόμενης πρόσφυσης • Μαγνητικά υγρά 	<ul style="list-style-type: none"> • Προστασία για τα εργαλεία και τα μηχανήματα (ανθεκτικές επικαλύψεις, προστασία πλαστικών από γρατζουνιές κ.λπ.) • Ρουλεμάν χωρίς λιπαντική ουσία
Ηλεκτρονική βιομηχανία	Κατασκευαστική βιομηχανία	Ιατρική
<ul style="list-style-type: none"> • Μνήμη δεδομένων (MRAM, GMR-HD) • Οθόνες (OLED, FED) • Δίοδοι λέιζερ • Ίνες υάλου • Οπτικοί διακόπτες • Φίλτρα (IR-Blocking) • Αγώγιμες επικαλύψεις 	<ul style="list-style-type: none"> • Υλικά κατασκευής • Θερμική μόνωση • Επιβραδυντικά καύσης • Δομικά υλικά με επιφανειακή τροποποίηση για ξύλο, πατώματα, πέτρα, προσόψεις, κεραμίδια, στέγη κλπ. • Επικαλύψεις πρόσοψης • Τσιμεντοκονίαμα 	<ul style="list-style-type: none"> • Συστήματα χορήγησης φαρμάκων • Δραστικοί παράγοντες • Μέσα αντίθεσης (contrast) • Ταχείες ιατρικές εξετάσεις • Προθέσεις και εισαγωγές • Αντιμικροβιακοί παράγοντες και επικαλύψεις • Μέσα για την θεραπεία του καρκίνου
Υφάσματα	Ενέργεια	Καλλυντικά
<ul style="list-style-type: none"> • Υφάσματα επεξεργασμένης επιφάνειας • Έξυπνα ρούχα 	<ul style="list-style-type: none"> • Κυψέλες καυσίμων • Ηλιακά κύτταρα • Μπαταρίες • Πυκνωτές 	<ul style="list-style-type: none"> • Αντηλιακά • Κραγιόν • Δερματικές κρέμες • Οδοντόκρεμες
Φαγητά και ποτά	Νοικοκυριό	Αθλητικά είδη
<ul style="list-style-type: none"> • Υλικά συσκευασίας • Αισθητήρες χρόνου αποθήκευσης • Πρόσθετα • Διαύγαση χυμών 	<ul style="list-style-type: none"> • Κεραμικές επικαλύψεις των σίδερων • Καταλύτες οσμών • Καθαριστικά για γυαλιά, κεραμικά, πατώματα, παράθυρα. 	<ul style="list-style-type: none"> • Κερί για σκι • Αντιθαμβωτικό για γυαλιά/κιάλια • Προστατευτικές επικαλύψεις για πλοία/βάρκες • Ενισχυμένες ρακέτες τένις και μπαλάκια

3 ΝΑΝΟΣΙΔΗΡΟΣ

3.1 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσιδήρου

Οι διάφορες τεχνικές σύνθεσης νανοσωματιδίων μπορούν να διαχωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Τις φυσικές ή από την κορυφή προς τα κάτω (top-down) και τις χημικές ή από κάτω προς τα πάνω (bottom-up) (Σχήμα 3.1). Στην πρώτη κατηγορία μεθόδων, η αφετηρία είναι ένα μεταλλικό υλικό μεγάλου μεγέθους, από το οποίο με κατάλληλη φυσική επεξεργασία παράγονται σωματίδια νανοκλίμακας. Στη δεύτερη κατηγορία η αφετηρία είναι άτομα ή ιόντα του μετάλλου, από τα οποία με χημική επεξεργασία δομούνται τα νανοσωματίδια.



Σχήμα 3.1 Οι φυσικές και χημικές μέθοδοι σύνθεσης μεταλλικών νανοσωματιδίων

Γενικά θεωρείται ότι ένα σημαντικό μειονέκτημα των φυσικών μεθόδων είναι η εμφάνιση δομικών ατελειών στα νανοσωματίδια. Αντίθετα οι χημικές μέθοδοι έχουν την δυνατότητα παραγωγής νανοσωματιδίων με ομοιομορφία μεγέθους και σχήματος. Πάντως και στις δύο γενικές κατηγορίες μεθόδων υπάρχει έντονη δραστηριότητα για την ανάπτυξη νέων μεθόδων, με πρωταρχικό στόχο τη μείωση του κόστους παραγωγής, το οποίο σήμερα κυμαίνεται από 25 – 3000 \$/kg.

Οι σημαντικότερες φυσικές και χημικές μέθοδοι συνοψίζονται στον Πίνακα 3.1 και περιγράφονται συνοπτικά στη συνέχεια. Η πράσινη μέθοδος η οποία εφαρμόζεται στην παρούσα εργασία εξετάζεται λεπτομερέστερα στην ενότητα 3.2.

Πίνακας 3.1. Μέθοδοι σύνθεσης νανοσιδήρου, πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Μέθοδος	Περιγραφή	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	Διάμετρος (nm)	Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)	Βιβλιογραφία
Top Down						
Μηχανική άλεση ακριβείας	Μηχανική άλεση σε σφαιρόμυλο χονδροκόκκων τεμαχιδίων μετάλλου σε σωματίδια με μέγεθος μικρο ή νανοκλίμακας	Απουσία χρήσης τοξικών αντιδραστηρίων, μικρός χρόνος επεξεργασίας.	Μεγάλο εύρος στην κατανομή μεγέθους και ακανόνιστο σχήμα	10-50	39	(Del Bianco et al. 1998; Li et al. 2009)
Εξάτμιση, συμπύκνωση σε αδρανές αέριο	Εξάτμιση με θέρμανση ή αποκοπή με laser και ελεγχόμενη συμπύκνωση σε αδρανές αέριο	«Καθαρή μέθοδος», χωρίς πρόδρομες ενώσεις και παραπροϊόντα. Εφαρμόζεται σε οποιαδήποτε μορφή μετάλλου, φύλλα, ράβδους, κλπ.	Δυσκολία σύνθεσης μεγάλων ποσοτήτων νανοσωματιδίων	8-28	ΔΔ	(Nakayama et al., 1998, Janzen και Roth, 2001)
Bottom up						
Χημική αναγωγή αέριας φάσης με H ₂	Αναγωγή του γκαϊτίτη ή αιματίτη σε υψηλή θερμοκρασία (350°C -600°C) με H ₂	Εφαρμόζεται σε βιομηχανική κλίμακα	Μεγάλο εύρος κατανομής μεγέθους	50-300	7-55	(Nurmi et al. 2005)
Ανθρακοθερμική αναγωγή	Αναγωγή ενώσεων Fe σε υψηλές θερμοκρασίες (> 500°C) με χρήση άνθρακα ως αναγωγικό μέσο	Οικονομική μέθοδος, φθηνός διαθέσιμος άνθρακας		20-150	130	(Hoch et al. 2008)
Χημική αναγωγή σε υδατική φάση	Προσθήκη ενός αναγωγικού μέσου (NaBH ₄) σε υδατικό διάλυμα άλατος διασθενούς ή τρισθενούς σιδήρου	Απλό και εύκολο σε χρήση σε κάθε εργαστήριο	Χρήση τοξικών αναγωγικών μέσων	1-100	33,5	(Wang and Zhang 1997)
Μέθοδος υπερήχων	Εφαρμογή υπερήχων κατά τη σύνθεση nZVI με φυσικές ή χημικές μεθόδους	Δημιουργία μικρών νανοσωματιδίων	Χρήση τοξικών αναγωγικών μέσων	10	34,0-42,0	(Stefaniuk et al. 2016)
Ηλεκτροχημική μέθοδος	Αναγωγή του σιδήρου με την χρήση ηλεκτρισμού και ηλεκτροδίων	Οικονομική Μέθοδος	Τάση για συσσωμάτωση	1-220	25.4	(Chen et al. 2004)
Πράσινη Σύνθεση	Σύνθεση nZVI με χρήση βιολογικών παραγόντων, όπως οι φυτικές πολυφαινόλες	Οικονομική αποτελεσματική και μη τοξική μέθοδος.		50-60	Δ.Δ	(Mystrioti et al. 2016)

** (Δ.Δ.) Δεν Διατίθεται

3.1.1 Μηχανική άλεση ακριβείας

Η μηχανική άλεση σε σφαιρόμυλο χρησιμοποιεί συμβατικές μηχανικές μεθόδους για την άλεση χονδρόκοκκων τεμαχιδίων σιδήρου σε σωματίδια με μέγεθος μικρο ή νανοκλίμακας.

Η αυστραλιανή εταιρεία Advanced Powder Technology Ltd. διαθέτει στο εμπόριο νανοϋλικά τα οποία παράγονται με την παραπάνω μέθοδο. Το μέγεθος των σωματιδίων που επιτυγχάνεται με την μηχανική άλεση είναι 15-24 nm (Del Bianco et al. 1998; Malow et al. 1998). Οι Li et al. (2009), οι οποίοι εφάρμοσαν αντίστοιχη μέθοδο, αναφέρουν ότι μετά από 8 ώρες λειοτρίβησης το μέγεθος των σωματιδίων nZVI έγινε 20 nm με 39 m²/g ειδική επιφάνεια.

Ένα βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δεν απαιτεί κανένα τοξικό αντιδραστήριο, όπως συμβαίνει με τις χημικές μεθόδους σύνθεσης nZVI, και μπορεί εύκολα να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα. Το βασικό μειονέκτημά της, είναι ότι το προϊόν τείνει να έχει μεγάλο εύρος στο μέγεθος και ακανόνιστο σχήμα (Li et al. 2009).

3.1.2 Εξάτμιση-συμπύκνωση σε αδρανές αέριο

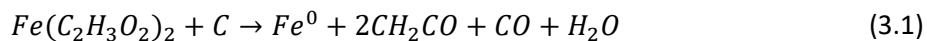
Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη θέρμανση ενός στερεού μέχρι την εξάτμιση του σε αέριο. Στη συνέχεια ο ατμός αναμιγνύεται με ψυχρό αέρα για να μειωθεί η θερμοκρασία και να παραχθούν τα επιθυμητά νανοσωματίδια (Janzen και Roth, 2001). Το αναφερόμενο εύρος μεγέθους νανοσωματιδίων με αυτή την μέθοδο, κυμαίνεται από 8 έως 28 nm (Nakayama et al., 1998). Όταν το επιθυμητό στερεό υλικό είναι δύσκολο να εξατμισθεί επιλέγεται η μέθοδος αποκοπής με παλμούς laser. Χρησιμοποιείται συνήθως παλμικό laser τύπου Nd-YAG (Nd:Y₃Al₅O₁₂). Κύριο πλεονέκτημα είναι ότι αποτελεί μία «καθαρή μέθοδο», στην οποία δεν υπεισέρχονται πρόδρομες ενώσεις και δεν παράγονται παραπροϊόντα. Μπορεί επίσης να εφαρμοσθεί σε οποιαδήποτε μορφή μετάλλου, δηλ. φύλλα, ράβδους, κλπ., ή σε μίγματα μετάλλων και οξειδίων. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι η δυσκολία σύνθεσης μεγάλων ποσοτήτων νανοσωματιδίων.

3.1.3 Χημική αναγωγή αέριας φάσης με H₂

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την αναγωγή του γκαιτίτη (α-FeOOH) ή του αιματίτη (α-Fe₂O₃) σε υψηλή θερμοκρασία (350°C -600°C) με H₂. Τα νανοσωματίδια που προκύπτουν έχουν μέσο μέγεθος 50-300 nm και ειδική επιφάνεια 7-55 m²/g. (Nurmi et al. 2005). Είναι η μέθοδος η οποία εφαρμόζεται από την Ιαπωνική εταιρεία Toda Kogyo.

3.1.4 Ανθρακοθερμική Αναγωγή

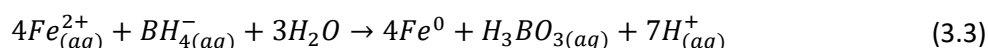
Μια αντίστοιχη μέθοδος σύνθεσης nZVI είναι η ανθρακοθερμική αναγωγή. Στην μέθοδο αυτή διάφορες ενώσεις του σιδήρου, ανάγονται σε υψηλές θερμοκρασίες (> 500 °C) με χρήση άνθρακα ως αναγωγικό μέσο όπως φαίνεται στις εξισώσεις που ακολουθούν:



Είναι μια οικονομική μέθοδος σύνθεσης, καθώς τα είδη του άνθρακα που χρησιμοποιούνται, όπως η αιθάλη και τα βιοεξανθρακώματα, είναι φθηνά και εύκολα διαθέσιμα. Επιπλέον, τέτοια υλικά μπορούν να ληφθούν από τη βιομηχανία ορυκτών καυσίμων (Crane and Scott 2012).

3.1.5 Χημική αναγωγή σε υδατική φάση

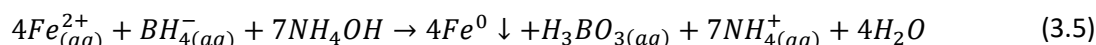
Η χημική αναγωγή πραγματοποιείται με προσθήκη ενός αναγωγικού μέσου σε υδατικό διάλυμα άλατος δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου, με ή χωρίς την επίδραση θερμότητας. Η χρήση του βοροϋδρίδιου του νατρίου (NaBH_4), ως αναγωγικό μέσο, είναι από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους σύνθεσης του nZVI , με χημική αναγωγή. Στην εξίσωση 3.3 παρουσιάζεται η αντίδραση που λαμβάνει χώρα με τη χρήση του συγκεκριμένου αναγωγικού μέσου.



Ωστόσο, εκτός από την κύρια αντίδραση παραγωγής nZVI , σε όξινο περιβάλλον πραγματοποιείται ταυτόχρονα και οξείδωσή του (εξίσωση 3.4), γεγονός που προκαλεί μειωμένη αποτελεσματικότητα της διαδικασίας.



Για το λόγο αυτό η αναγωγή γίνεται σε αλκαλικό περιβάλλον με προσθήκη NaOH ή υδροξειδίου του αμμωνίου στο διάλυμα του NaBH_4 . Η αντίδραση περιγράφεται από την εξίσωση 3.5:



Η μέθοδος αυτή είναι πολύ απλή και εύκολη και έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί σε εργαστηριακή κλίμακα. Το βασικό μειονέκτημα είναι ότι περιλαμβάνει τη χρήση τοξικών και επικίνδυνων αντιδραστηρίων όπως το βοροϋδρίδιο.

3.1.6 Σύνθεση υποβοηθούμενη από υπερήχους

Η εφαρμογή υπερήχων για τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων προτάθηκε αρχικά από τους Tao et al. (Tao et al. 1999). Οι συγκεκριμένοι ερευνητές συνδύασαν την εφαρμογή των υπερήχων με τη μέθοδο της χημικής αναγωγής με χρήση NaBH_4 . Στη μελέτη τους, αποδείχθηκε ότι η εφαρμογή υπερήχων οδηγεί σε μικρούς, ομοιόμορφους και ίσους κόκκους σιδήρου με μέσο μέγεθος 10 nm. Παρατηρήθηκε επίσης ότι ανάλογα με τη συχνότητα των υπερήχων, το nZVI έχει διαφορετική μορφολογία, και μπορεί να μετατραπεί από σφαιρίδια σε πλακίδια και βελόνες. Η δομή που δημιουργείται είναι πιθανό αποτέλεσμα της αναστολής της ανάπτυξης του Fe^{2+} παρουσία ακουστικών κυμάτων.

Δηλαδή, η χρήση υπερήχων επιτρέπει την παραγωγή νανοσιδήρου με μικρότερο μέγεθος σωματιδίων (10 nm) σε σχέση με το μέγεθος που προκύπτει χωρίς την χρήση τους (34 nm), μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και ενδεχομένως ελεγχόμενη μορφολογία (Jamei et al. 2014).

3.1.7 Ηλεκτροχημική μέθοδος

Μία ακόμα μέθοδος παραγωγής nZVI είναι με ηλεκτρόλυση. Στην μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται διαλύματα αλάτων Fe^{2+}/Fe^{3+} , ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου και ηλεκτρικό ρεύμα (Chen et al. 2004). Η ηλεκτροχημική μέθοδος θεωρείται απλή, φθηνή και γρήγορη σε σύγκριση με τη χημική αναγωγή. Τα άτομα του παραγόμενου σιδήρου αποτίθενται σταδιακά στην κάθοδο, αλλά τα νανοσωματίδια που προκύπτουν εμφανίζουν συχνά ισχυρή τάση προς συσσωμάτωση και σχηματισμό συστάδων. Για την εξουδετέρωση αυτού του φαινομένου χρησιμοποιούνται κατιονικά επιφανειοδραστικά (Li et al. 2009) τα οποία δρουν ως σταθεροποιητικοί παράγοντες και υπερηχητικά κύματα (20 kHz), τα οποία αποτελούν πηγή ενέργειας, απαραίτητη για την ταχεία απομάκρυνση των νανοσωματιδίων σιδήρου από την κάθοδο.



3.1.8 Εμπορικά νανοσωματίδια σιδήρου

Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται οι διάφορες εταιρείες οι οποίες αναφέρεται στην βιβλιογραφία ότι παράγουν εμπορικές μορφές στοιχειακού σιδήρου νανοκλίμακας. Όπως φαίνεται στον Πίνακα τα διάφορα εμπορικά είδη διαφοροποιούνται ως προς το μέγεθος σωματιδίων (20-200 nm) και την ειδική επιφάνεια ($6-60 \text{ m}^2/\text{g}$), καθώς και την μορφή με την οποία διατίθενται, δηλαδή σε σκόνη ή αιώρημα. Οι αναφερόμενες τιμές κυμαίνονται από 25 έως 3300 €/kg.

Πίνακας 3.2. Κατάλογος εμπορικά διαθέσιμων nZVI που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (Stefaniuk et al. 2016).

Όνομα εταιριών	Τοποθεσία	Τύπος νανοσωματιδίων	Μέγεθος σωματιδίων	Ειδική επιφάνεια [m^2/g]	Τιμή
Nano iron	Τσεχία	Σκόνη nZVI, τροποποιημένο αιώρημα nZVI	20-100 nm	20-25	120 €/kg (σκόνη) 25-65 €/kg (αιώρημα 20%)
Toda kogyo corp.	Ιαπωνία	RNIP(κυρίως οξειδία του σιδήρου)	100 nm	23	25-33 (σκόνη) €/kg
Polyflon	ΗΠΑ, Φλόριντα	Σκόνη nZVI	100-200 nm	37-58	Δ.Δ
MKnano	Καναδάς	Σκόνη nZVI	25 nm	Δ.Δ.	1270 €/kg
Sky spring Nanomaterials, Inc.	ΗΠΑ, Χιούστον	Σκόνη nZVI	20 nm	40-60	2970 €/kg
			40-60 nm	6-13	1270 €/kg
			60-80 nm	7	1890 €/kg
Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.	ΗΠΑ, Χιούστον	nZVI	25 nm	40-60	290 €/kg

3.2 Πράσινες Μέθοδοι Σύνθεσης

Λόγω πολλών περιορισμών των συμβατικών μεθόδων, η έρευνα έχει εστιαστεί πρόσφατα προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης καθαρών και φιλικών προς το περιβάλλον πρωτοκόλλων σύνθεσης νανοσιδήρου. Στις μεθόδους αυτές περιλαμβάνεται η σύνθεση νανοσιδήρου με χρήση βιολογικών παραγόντων, όπως οι φυτικές πολυφαινόλες. Στις μεθόδους αυτές παρασκευάζεται πολυφαινολικό διάλυμα από εκχυλίσματα φυτών όπως πράσινο τσάι, καφές, κλπ., το οποίο αναμιγνύεται με διάλυμα Fe(II) ή Fe(III). Τα ιόντα του σιδήρου ανάγονται σε στοιχειακό νανοσίδηρο nZVI, μέσω της αναγωγικής δράσης των πολυφαινολών (Hoag et al. 2009).

Μια άλλη κατηγορία βιολογικών μεθόδων στηρίζεται στη δράση σιδηροαναγωγικών μικροοργανισμών. Εντούτοις, τα εκχυλίσματα των φυτών ανάγουν τα μεταλλικά ιόντα σε μικρότερο χρόνο σε σύγκριση με τα μικρόβια. Ανάλογα με τον τύπο φυτού και τη συγκέντρωση των φυτοχημικών, τα νανοσωματίδια συντίθενται σε μερικά λεπτά ή ώρες, ενώ οι μέθοδοι που βασίζονται σε μικροοργανισμούς απαιτούν μεγαλύτερο χρόνο. Ένα άλλο μειονέκτημα της μικρόβιο-μεσολαβούμενης σύνθεσης νανοσωματιδίων είναι οι υποχρεωτικές ασηπτικές συνθήκες, οι οποίες απαιτούν εκπαιδευμένο προσωπικό, και αυξάνουν το κόστος σύνθεσης. Αυτοί οι λόγοι, μαζί με την μεγάλη διαθεσιμότητα των φυτών, έχουν καταστήσει προτιμότερη την χρήση των φυτικών πόρων σε σύγκριση με τους μικροοργανισμούς (Herlekar et al. 2014).

3.2.1 Σύνθεση νανοσιδήρου από φυτικές πολυφαινόλες πράσινου τσαγιού

Η χρήση φυτικών εκχυλισμάτων για την σύνθεση νανοσιδήρου ξεκίνησε στο τέλος της δεκαετίας του 2000, με την συνεργασία της εταιρείας VeruTEK και της US EPA. Η πρώτη δημοσιευμένη εργασία προέρχεται από τους Hoag et al. (2009) και περιγράφει τη σύνθεση νανοσιδήρου με χρήση εκχυλισμάτων από πράσινο τσάι. Έδειξαν ότι κατά την ανάμιξη του εκχυλίσματος με διάλυμα Fe σε θερμοκρασία δωματίου παράγεται νανοσίδηρος εντός ολίγων λεπτών, με πολύ καλές ιδιότητες όσον αφορά τη χημική σταθερότητά του και τη διατήρησή του σε αιώρηση (Hoag et al. 2009). Το πράσινο τσάι περιέχει πολυφαινόλες που λειτουργούν ως αναγωγικό μέσο για τον σίδηρο. Η αναγωγική ικανότητα των φαινολών ήταν γνωστή από παλιά στην περιβαλλοντική επιστήμη, δεδομένου ότι είχαν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την χημική αναγωγή εξασθενούς χρωμίου από το 1990 (Elowitz and Fish 1995). Παράλληλα οι πολυφαινόλες προσροφώνται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, και συμβάλλουν στην παρεμπόδιση της συσσωμάτωσης και την προστασία του νανοσιδήρου από ταχεία οξείδωση.

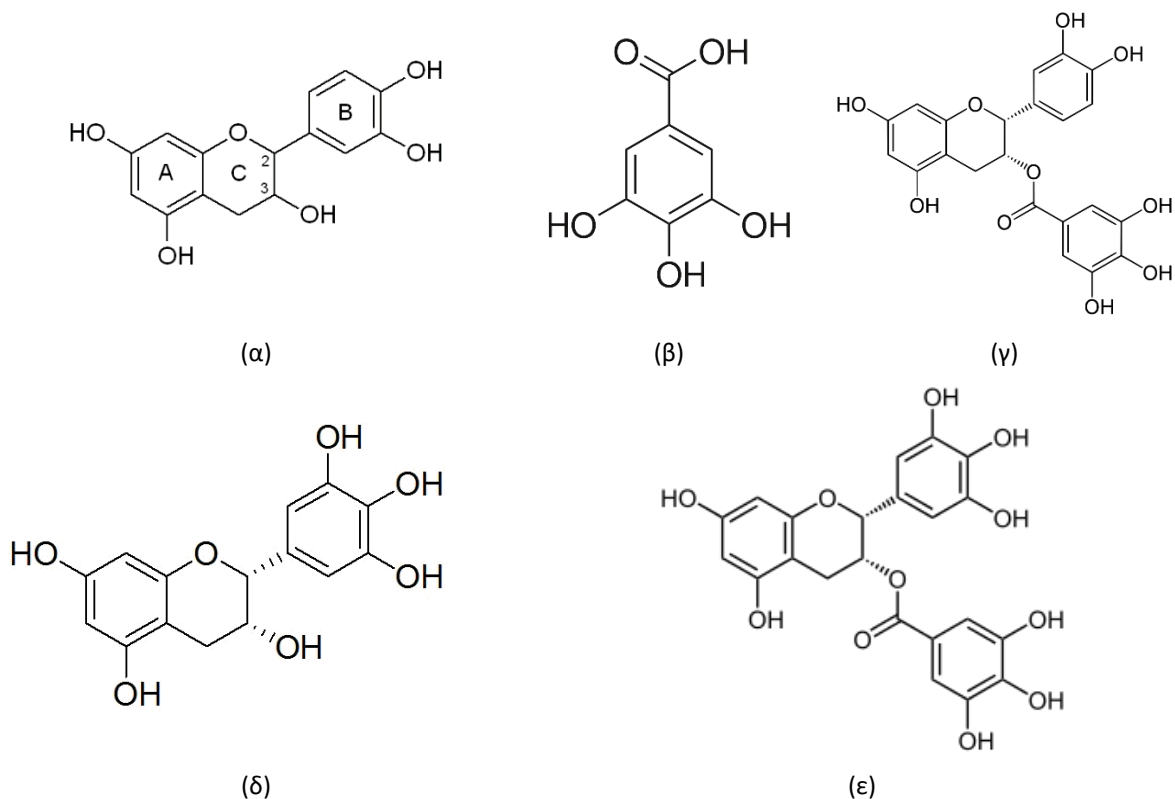
3.2.2 Το φαινολικό περιεχόμενο του πράσινου τσαγιού

Η αρχική ιδέα για αξιοποίηση του πράσινου τσαγιού στη σύνθεση νανοσιδήρου σχετίζεται με την αντιοξειδωτική δράση και κατά συνέπεια με το αυξημένο φαινολικό περιεχόμενό του.

Φαινόλες είναι οι ενώσεις που περιέχουν μία τουλάχιστον φαινολική ομάδα, δηλαδή έναν βενζολικό δακτύλιο με μια ή περισσότερες υδροξυλομάδες (OH⁻). Ανάλογα με τον αριθμό των φαινολικών ομάδων χαρακτηρίζονται ως μονοφαινόλες, διφαινόλες ή πολυφαινόλες. Η δραστηκότητά τους οφείλεται στον πυρηνόφιλο χαρακτήρα του βενζολικού δακτυλίου. Ένας περισσότερο αυστηρός ορισμός των πολυφαινολών έχει δοθεί από τους White, Bate-Smith, Swain και Haslam,

σύμφωνα με τον οποίο πολυφαινόλες είναι υδατοδιαλυτές ουσίες που έχουν μοριακή μάζα 500-4000 Da, και έχουν 12-16 φαινολικά υδροξύλια πάνω σε 5-7 αρωματικούς δακτυλίους ανά 1000 Da (Quideau et al. 2011).

Το πράσινο τσάι περιέχει 30 έως 42% πολυφαινόλες επί ξηρού βάρους (Lorenzo and Munekata 2016). Οι πολυφαινόλες αυτές ανήκουν σε δύο κυρίες κατηγορίες τα φλαβονοειδή και τα φαινολικά οξέα. Το κύριο χαρακτηριστικό της δομής των φλαβονοειδών είναι ένας σκελετός 15 ανθράκων, ο οποίος περιλαμβάνει δύο αρωματικούς δακτυλίους (A και B) και έναν ετεροκυκλικό δακτύλιο (C). Για την δομή αυτή χρησιμοποιείται συχνά η συντομογραφία C6-C3-C6. Τυπική φλαβονοειδής πολυφαινόλη είναι η κατεχίνη η δομή της οποίας απεικονίζεται στο Σχήμα 3.2 α.



Σχήμα 3.2 Τυπική δομή πολυφαινολών (α) κατεχίνη, (β) γαλλικό οξύ (γ) γαλλική επικατεχίνη (ECG, epicatechine-3-gallate), (δ) επιγαλλοκατεχίνη (EGC, Epigallocatechin), (ε) γαλλική επιγαλλοκατεχίνη (EGCG, Epigallocatechin 3-O-gallate).

Τα φαινολικά οξέα χαρακτηρίζονται από ένα φαινολικό δακτύλιο και μία τουλάχιστον ρίζα καρβοξυλίου. Μια χαρακτηριστική ένωση φαινολικού οξέος είναι το γαλλικό οξύ η δομή του οποίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2 β. Σημειώνεται ότι το γαλλικό οξύ χρησιμοποιείται ως πρότυπη ένωση για την μέτρηση του συνολικού φαινολικού περιεχομένου ενός εκχυλίσματος. Στη μέθοδο Folin Ciocalteu (ISO 14502-1) το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο εκφράζεται σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος (Gallic Acid Equivalents, GAE). Οι πολυφαινόλες στο πράσινο τσάι περιλαμβάνουν επίσης εστέρες μεταξύ των φλαβονοειδών και των φαινολικών οξέων, όπως η γαλλική επικατεχίνη (ECG, epicatechine-3-gallate), το μόριο της οποίας δίνεται στο Σχήμα 3.2 γ.

Οι πολυφαινόλες που έχουν μετρηθεί στο εκχύλισμα του πράσινου τσαγιού και η τυπική περιεκτικότητά τους δίνονται στον Πίνακα 3.2. Όπως φαίνεται στον Πίνακα, στο εκχύλισμα του τσα-

γιού μετρήθηκαν 24 διαφορετικές πολυφαινόλες, η συνολική μάζα των οποίων ανέρχεται σε 89 mg/100 mL περίπου, ενώ η μέτρηση του φαινολικού περιεχομένου κατά Folin Ciocalteu αντιστοιχεί σε 62 mg GAE/ 100 mL. Οι πολυφαινόλες με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα είναι η γαλλική επιγαλλοκατεχίνη (EGCG, Epigallocatechin 3-O-gallate, Σχήμα 3.2ε, και η επιγαλλοκατεχίνη (EGC, Epigallocatechin, Σχήμα 3.2δ, οι οποίες αντιπροσωπεύουν το 30.5% και το 22.1% αντίστοιχα του συνόλου των πολυφαινολών.

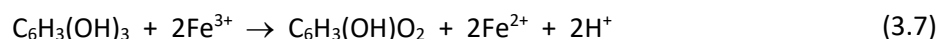
Οι πολυφαινόλες εντοπίζονται στα φυτά, στα τρόφιμα και στα διάφορα φυτικά εκχυλίσματα και θεωρείται ότι έχουν θετική επίδραση στην ανθρώπινη υγεία. Διάφορες μελέτες έχουν παρουσιάσει τις αντιβακτηριακές, αντιιικές, αντιφλεγμονώδεις, αντικαρκινικές, και αντι-αλλεργικές δράσεις των πολυφαινολών. Όλες αυτές οι ευεργετικές ιδιότητες των φλαβονοειδών, τα καθιστούν σημαντικά συστατικά στη διατροφή του ανθρώπου, αν και γενικά θεωρούνται ως μη-θρεπτικά συστατικά. Η αντιοξειδωτική λειτουργία των πολυφαινολών ήταν ο πρώτος μηχανισμός που μελετήθηκε όσον αφορά την προστατευτική τους δράση κατά των καρδιαγγειακών νοσημάτων. Αναφέρεται ότι είναι ενώσεις ιδιαίτερα αποτελεσματικές όσον αφορά τη δέσμευση χαρακτηριστικών οξειδωτικών μορίων, συμπεριλαμβανομένων του απλού οξυγόνου και των διάφορων ελεύθερων ριζών (Bravo 2009).

Πίνακας 3.3. Φαινόλες που περιέχονται στο εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (www.phenol-explorer.eu)

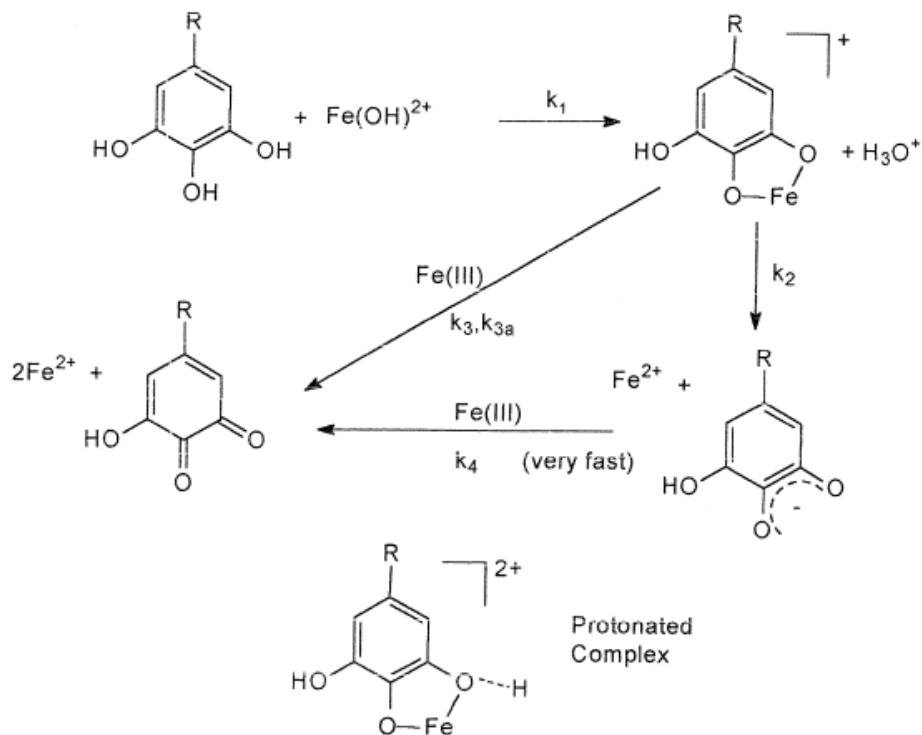
Όνομα φαινόλης	Μέση συγκέντρωση mg/100mL	Ποσοστό %
Φλαβονοειδή		
(+)-Catechin	0.7	0.79
(-)-Epicatechin	7.93	8.91
(+)-Gallocatechin	2.26	2.54
(-)-Epigallocatechin	19.68	22.11
(-)-Epicatechin 3-O-gallate	7.5	8.43
(-)-Epigallocatechin 3-O-gallate	27.16	30.52
(+)-Gallocatechin 3-O-gallate	0.46	0.52
Procyanidin dimer B1	0.56	0.63
Procyanidin dimer B2	0.75	0.84
Procyanidin dimer B3	0.37	0.42
Procyanidin dimer B4	1.83	2.06
Procyanidin dimer B7	0.63	0.71
Prodelfinidin dimer B3	0.27	0.30
Procyanidin trimer C1	1.07	1.20
Quercetin 3-O-galactoside	0.97	1.09
Quercetin 3-O-rutinoside	1.46	1.64
Kaempferol 3-O-galactoside	0.42	0.47
Kaempferol 3-O-glucoside	1.29	1.45

Kaempferol 3-O-rutinoside	0.95	1.07
Quercetin 3-O-rhamnosylgalactoside	0.2	0.22
Φαινολικά οξέα		
Gallic acid	0.49	0.55
5-O-Galloylquinic acid	9.41	10.57
3-Caffeoylquinic acid	0.33	0.37
5-Caffeoylquinic acid	2.3	2.58
Σύνολο	88.99	100
Συνολικό φαινολικό περιεχόμενο	61.86	
mg GAE/(100mL)		

Η αντιοξειδωτική ικανότητα των πολυφαινολών σχετίζεται στενά και με την ικανότητά τους να ανάγουν τα κατιόντα του Fe. Έχει μελετηθεί λεπτομερώς η αναγωγή του Fe(III) σε Fe(II) από τις πολυφαινόλες και μία σχηματική αναπαράσταση δίνεται στο Σχήμα 3.3 (Hynes et al, 2001). Όπως φαίνεται στο σχήμα, δημιουργείται αρχικά ένα σύμπλοκο της φαινόλης με τον Fe(III). Στη συνέχεια γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίου από τον αρωματικό δακτύλιο προς τον Fe(III), με αποτέλεσμα την αναγωγή του σε Fe(II) και τη δημιουργία μιας ελεύθερης ρίζας ημι-κινόνης. Η ρίζα ημι-κινόνης ανάγει ταχύτατα ένα δεύτερο κατιόν Fe(III) σε Fe(II) με ταυτόχρονη δημιουργία μιας κινόνης. Η στοιχειομετρία της συγκεκριμένης οξειδοαναγωγής περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



Αναφέρεται ότι η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα σε όξινα κυρίως pH και πολύ λιγότερο σε ουδέτερα ή αλκαλικά.



Σχήμα 3.3 Αναπαράσταση του μηχανισμού αναγωγής Fe(III) σε Fe(II) από πολυφαινόλη (Hynes et al., 2001).

Σημειώνεται ότι δεν έχει προταθεί μέχρι σήμερα συγκεκριμένος μηχανισμός για την αναγωγή του Fe(II) ή Fe(III) σε στοιχειακό Fe^0 από τις πολυφαινόλες, μολονότι η δράση αυτή μελετάται από το 2008.

3.2.3 Σύνθεση νανοσιδήρου από άλλα φυτικά εκχυλίσματα

Μετά την επιτυχία που παρουσίασε η σύνθεση του νανοσιδήρου με το εκχύλισμα πράσινου τσαγιού, δοκιμάστηκαν και πολλά άλλα εκχυλίσματα και χυμοί από διάφορα βότανα και καρπούς. Οι Hoag et al. (2009) αναφέρουν ότι δοκίμασαν ως πηγή πολυφαινολών δυόσμο, μελισσόχορτο και σπόρους σόργου (Hoag et al. 2009). Οι Mystrioti et al. (2016) αξιολόγησαν την αποτελεσματικότητα 5 εκχυλισμάτων και χυμών, συγκεκριμένα πράσινο τσάι, δυόσμο, γαρύφαλλο, χυμό από ρόδι και κόκκινο κρασί. Διαπίστωσαν ότι εκτός από το εκχύλισμα πράσινου τσαγιού, μεγάλη ποσότητα πολυφαινολών περιέχεται και στο χυμό ροδιού και το κόκκινο κρασί, στα οποία μετρήθηκε συνολικό φαινολικό περιεχόμενο 240 και 340 mg GAE/100 mL αντίστοιχα. Με τα εκχυλίσματα αυτά παρήγαγαν σταθερά αιωρήματα νανοσιδήρου περιεκτικότητας περίπου 1 g/L. Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι οι συγκεκριμένοι ερευνητές έδειξαν ότι μέρος μόνον του Fe, περίπου 30%, ανάγεται σε νανοσωματίδια $\text{Fe}(0)$ κατά την ανάμιξη των φυτικών εκχυλισμάτων με τα διαλύματα Fe(III). Σε όλες τις προηγούμενες εργασίες θεωρούνταν ως δεδομένο, χωρίς να επιβεβαιώνεται από μετρήσεις, ότι λαμβάνει χώρα πλήρης μετατροπή των κατιόντων Fe σε στοιχειακό νανοσίδηρο (Mystrioti et al. 2016).

Οι Machado et al. (2013, 2014) μελέτησαν την δυνατότητα αξιοποίησης αγροτικών αποβλήτων και παραπροϊόντων, αντί για πολύτιμους φυτικούς πόρους. Σε μία πρώτη εργασία τους

(Machado et al. 2013, 2014), χρησιμοποίησαν φύλλα από 26 διαφορετικά είδη δένδρων, μεταξύ των οποίων μηλιές, βαλανιδιές, ευκαλύπτους, ροδιές, κλπ.. Εκτός από το πράσινο και μαύρο τσάι υψηλές συγκεντρώσεις πολυφαινόλων προέκυψαν και με τα φύλλα από βελανιδιές και ροδιές. Σε επόμενη δημοσίευσή τους (Machado et al. 2014) αξιολόγησαν ως πηγή πολυφαινόλων το ε-ξωκάρπιο, μεσοκάρπιο και ενδοκάρπιο εσπεριδοειδών, όπως τα λεμόνια, τα μανταρίνια, το λάιμ, τα πορτοκάλια, κλπ.. Διαπίστωσαν ότι τα εκχυλίσματα από αυτά τα παραπροϊόντα είχαν πολύ χαμηλότερο φαινολικό περιεχόμενο (περίπου υποδεκαπλάσιο) σε σύγκριση με τα εκχυλίσματα από τα φύλλα βελανιδιάς και ροδιάς.

3.2.4 Νανοσίδηρος από φυτικές πολυφαινόλες. Προβληματισμοί σχετικά με τη δομή του.

Η πράσινη σύνθεση των νανοσωματιδίων σιδήρου (nZVI), χρησιμοποιώντας εκχυλίσματα φυτών που είναι πλούσια σε πολυφαινόλες, γίνεται όλο και πιο δημοφιλής τα τελευταία χρόνια και μια μεγάλη ποικιλία φυτών έχει χρησιμοποιηθεί για το σκοπό αυτό. Παρόλη την δραστικότητα τους έναντι διαφορετικών ρύπων, η ακριβής σύνθεση των νανοσωματιδίων παραμένει αμφιλεγόμενη. Οι πρώτες μελέτες υποστήριξαν το σχηματισμό σιδήρου μηδενικού σθένους, Fe(0), άλλοι ανέφεραν ότι σχηματίζονται κυρίως οξείδια σιδήρου, όπως μαγνητίτης (Fe₃O₄), ή άμορφα οξυδροξείδια σιδήρου, ενώ σε πρόσφατη δημοσίευση από τους Chrysochoou et al. (2018) αναφέρεται ότι τα νανοσωματίδια αποτελούνται κυρίως από σύμπλοκα Fe(II) ή Fe(III) με ταννίνες.

Οι πρώτοι ερευνητές οι οποίοι παρασκεύασαν νανοσίδηρο με πολυφαινόλες (Hoag et al. 2009; Nadagouda et al. 2010), υποστηρίζαν ότι σχηματίζεται στοιχειακός νανοσίδηρος. Η μελέτη των νανοσωματιδίων με X-Ray Diffraction, έδειξε την παρουσία κρυσταλλικού υλικού, με κύρια κορυφή σε γωνία 2θ περίπου 48°, που αντιστοιχεί στο ακτινοδιάγραμμα του στοιχειακού σιδήρου με κωδικό JCPDS 00-050-1275. Οι Njagi et al. (2011) και Machado et al. (2014) κατά την μελέτη των νανοσωματιδίων τους με XRD δεν εντόπισαν κρυσταλλικό υλικό, χαρακτηρίζουν εντούτοις τον νανοσίδηρο που παρασκεύασαν ως στοιχειακό. Οι Machado et al. (2013) εξέτασαν επίσης το υλικό τους με μέθοδο Mossbauer, με την οποία εντόπισαν την παρουσία Fe(III) και Fe(II) αλλά όχι Fe(0). Ερμήνευσαν την απουσία των κορυφών του Fe(0), στο πολύ μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων, με συνέπεια την πιθανή οξείδωση τους κατά τη διαδικασία της μέτρησης. Οι Mystrioti et al. (2016) εξετάζοντας τα νανοσωματίδιά τους με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), πραγματοποίησαν προκαταρκτικές μετρήσεις περίθλασης ηλεκτρονίων (SAED, Selected Area Electron Diffraction) και διαπίστωσαν την παρουσία φωτεινών σημείων σε διάταξη χαρακτηριστική του εδροκεντρωμένου κυβικού κρυσταλλικού συστήματος του στοιχειακού σιδήρου.

Οι Chrysochoou et al. (2018) μελέτησαν αιωρήματα νανοσωματιδίων σιδήρου συνδυάζοντας τεχνικές XANES, Mössbauer και XPS. Δεν ανίχνευσαν στοιχειακό Fe(0) με καμία τεχνική. Επίσης δεν ανίχνευσαν οξείδια του Fe παρά μόνον σε ένα δείγμα που είχε παρασκευασθεί με την μεγαλύτερη αναλογία Fe(III) ως προς εκχύλισμα πράσινου τσαγιού. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα νανοσωματίδια αποτελούνται κυρίως από σύμπλοκα Fe(III) και Fe(II) με τις ταννίνες του εκχυλίσματος (ferric και ferrous tannates). Εξέτασαν επίσης την ικανότητα αυτών των νανοσωματιδίων να ανάγουν το Cr(VI) και διαπίστωσαν ότι παρουσιάζουν υψηλή ικανότητα αναγωγής. Για να εξηγήσουν την παρατηρούμενη αναγωγική ισχύ των ταννικών συμπλόκων αναφέρουν την πιθανότητα διαρκούς αναγέννησής τους (Chrysochoou et al. 2018).

Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι η δομή των νανοσωματιδίων σιδήρου που παράγονται με την χρήση των φυτικών πολυφαινόλων παραμένει ένα ανοικτό ερώτημα, το οποίο βρίσκεται ακόμα υπό διερεύνηση.

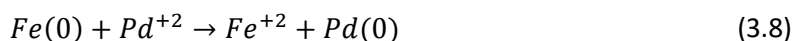
3.3 Τροποποιήσεις νανοσωματιδίων με σκοπό την βελτίωση της αποτελεσματικότητάς τους.

Για την βελτίωση της δραστηριότητας του στοιχειακού νανοσιδήρου, έχουν εφαρμοσθεί διάφορες μέθοδοι τροποποίησης των ιδιοτήτων τους. Αναφέρονται στη συνέχεια τρεις χαρακτηριστικές περιπτώσεις, τα διμεταλλικά νανοσωματίδια, οι τεχνικές επιφανειακής κάλυψης και ο γαλακτωματοποιημένος νανοσίδηρος.

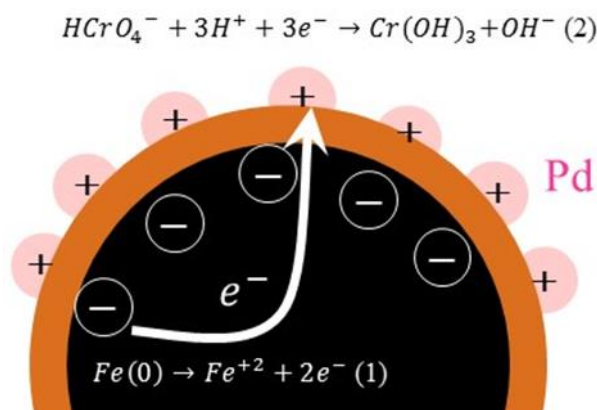
3.3.1 Διμεταλλικά νανοσωματίδια

Μια μέθοδος που έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί για την αύξηση της δραστηριότητας του στοιχειακού νανο-σιδήρου είναι η προσθήκη στον νανοσίδηρο ενός άλλου ευγενέστερου μετάλλου (Pd, Pt, Ag, Ni, Cu, κλπ.), η δημιουργία δηλαδή στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου ενός κράματος σιδήρου-περισσότερο ευγενούς μετάλλου.

Η σύνθεση των διμεταλλικών σωματιδίων λαμβάνει χώρα αναμινύοντας τα σωματίδια nZVI με ένα διάλυμα του ευγενέστερου μετάλλου, π.χ. Pd^{+2} , οπότε λαμβάνει χώρα η παρακάτω αντίδραση:



Τα δύο μέταλλα δημιουργούν γαλβανικό στοιχείο (Σχήμα 3.4 όπου ο $Fe(0)$ λειτουργεί σαν άνοδος, δηλαδή οξειδώνεται σύμφωνα με την ημιαντίδραση (1) του σχήματος 3.4, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσα από το διμεταλλικό υλικό και το $Pd(0)$ λειτουργεί σαν κάθοδος όπου ανάγεται ο ρύπος (ημιαντίδραση 2, Σχ. 3.4).



Σχήμα 3.4. Λειτουργία των διμεταλλικών νανοσωματιδίων σαν γαλβανικό στοιχείο

Τα διμεταλλικά νανοσωματίδια έχουν κυρίως χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση χλωριωμένων υδρογονανθράκων από ρυπασμένα νερά. Για παράδειγμα, οι Xu et al. το 2012 χρησιμοποίησαν νανοσωματίδια Ni/Fe, με πρόσμιξη νικελίου 15%, για την απομάκρυνση της 4-χλωροφαινόλης από υδατικά διαλύματα με αποτέλεσμα 96% αναγωγή εντός 60 λεπτών. Οι Huang et al. το 2013, χρησιμοποίησαν νανοσωματίδια Pd/Fe, με διάφορα ποσοστά Pd, για την απομάκρυνση τετραχλωροβισφαινόλης A (TCBPA). Χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια χωρίς Pd δεν παρατηρήθηκε καμία απομάκρυνση σε 2 ώρες, ενώ με ποσοστό Pd 0,022% επιτεύχθηκε α-

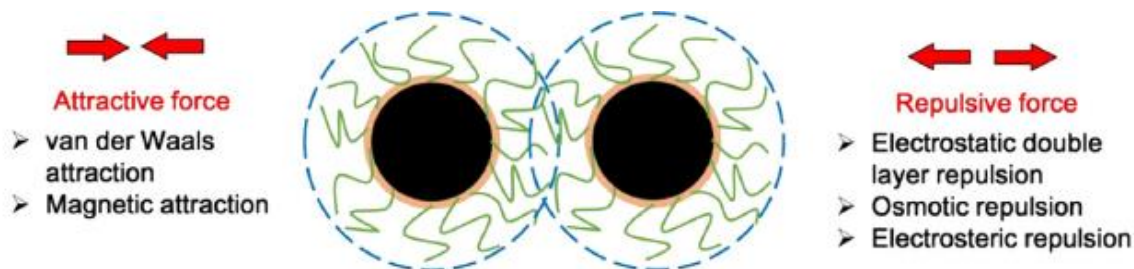
πομάκρυνση 61%. Με ποσοστό Pd 0,044% η απομάκρυνση ήταν πλήρης σε 60 λεπτά (Huang et al. 2013).

Όσον αφορά την εμπορική ανάπτυξη του διμεταλλικού nZVI, υπάρχουν δύο σημαντικές περιοριστικές παράμετροι, το κόστος και η πιθανή οικοτοξικότητα του προστιθέμενου μετάλλου. Τα διμεταλλικά σωματίδια θα υιοθετηθούν μόνο εάν προσφέρουν σημαντικά βελτιωμένες επιδόσεις έναντι του μονομεταλλικού nZVI και βέβαια σε ανταγωνιστική τιμή (μέταλλα υψηλής αξίας όπως Pt, Pd και Ag είναι πιθανό να αποδειχθούν πολύ δαπανηρά). Επίσης υπάρχουν σημαντικές ανησυχίες σχετικά με την οικοτοξικότητα μερικών από τα ευγενή μέταλλα, όπως το Ni, ο Ag, κλπ. (Crane and Scott 2012). Κυρίως λόγω των περιβαλλοντικών επιφυλάξεων, τα διμεταλλικά νανοσωματίδια δεν έχουν καθόλου χρησιμοποιηθεί στην Ευρώπη σε δοκιμές πεδίου ή σε έργα πλήρους αποκατάστασης. Αντίθετα, στις ΗΠΑ περίπου το 40% των έργων αποκατάστασης, που περιλαμβάνουν τη χρήση nZVI, έχουν χρησιμοποιήσει διμεταλλικά νανοσωματίδια.

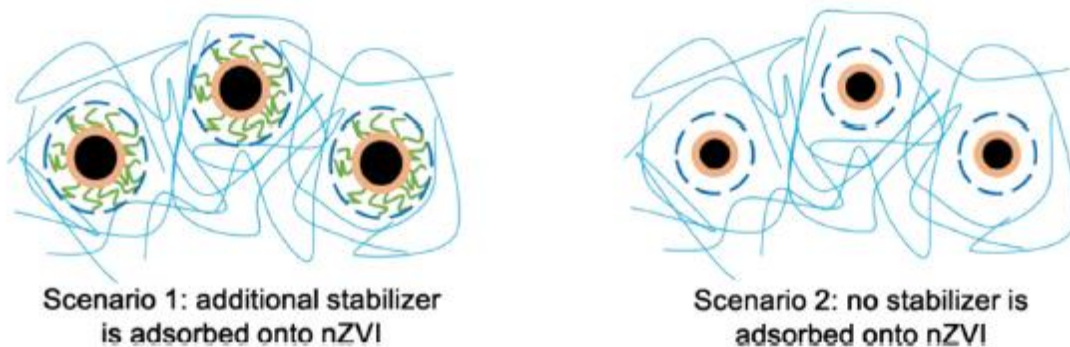
3.3.2 Επιφανειακή κάλυψη nZVI

Τα «γυμνά» νανοσωματίδια ZVI παρουσιάζουν δύο σημαντικά προβλήματα: (α) την τάση διάβρωσης όταν βρίσκονται στο υδατικό περιβάλλον, με συνέπεια την ταχεία οξείδωση και μείωση της δραστηρότητάς τους, και (β) την συσσωμάτωση με συνέπεια την μείωση της κινητικότητάς τους δια μέσου των πόρων του υδροφόρου στρώματος, όταν χρησιμοποιούνται με έγχυση για τον καθαρισμό των υπόγειων νερών.

Για την αντιμετώπιση των προβλημάτων αυτών, πολλές είναι οι έρευνες που επικεντρώθηκαν στην τροποποίηση των επιφανειακών ιδιοτήτων του nZVI, με σκοπό την προστασία της δραστηρότητάς του και την αύξηση της διασποράς και της κινητικότητας των νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα. Σύμφωνα με τους Zhao et al. (2016) οι ελκτικές δυνάμεις που προκαλούν την συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων είναι κυρίως οι δυνάμεις Van der Waals και η μαγνητική έλξη. Για την αντιμετώπισή τους εφαρμόζονται τεχνικές επιφανειακής επίστρωσης, με κατάλληλους επιφανειοδραστικούς παράγοντες (π.χ. sodium dodecylbenzene-sulfonic acid, tween 20), οι οποίοι δημιουργούν ηλεκτροστατική και στερεοχημική άπωση μεταξύ των νανοσωματιδίων (Σχήμα 3.5 α). Έχει δοκιμαστεί επίσης η χρήση φυσικών ή συνθετικών πολυμερών ενώσεων (π.χ. carboxymethyl cellulose, polyacrylic acid, polyacrylamide), οι οποίες παρεμποδίζουν την συσσωμάτωση με στερεοχημικό κυρίως τρόπο (Σχήμα 3.5 β).



(α) Χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών



(β) Σταθεροποίηση σε δίκτυο φυσικών ή συνθετικών μακρομορίων

Σχήμα 3.5 Αναπαράσταση της δράσης επιφανειοδραστικών ουσιών και πολυμερών για την αντιμετώπιση της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων ZVI (Zhao et al. 2016).

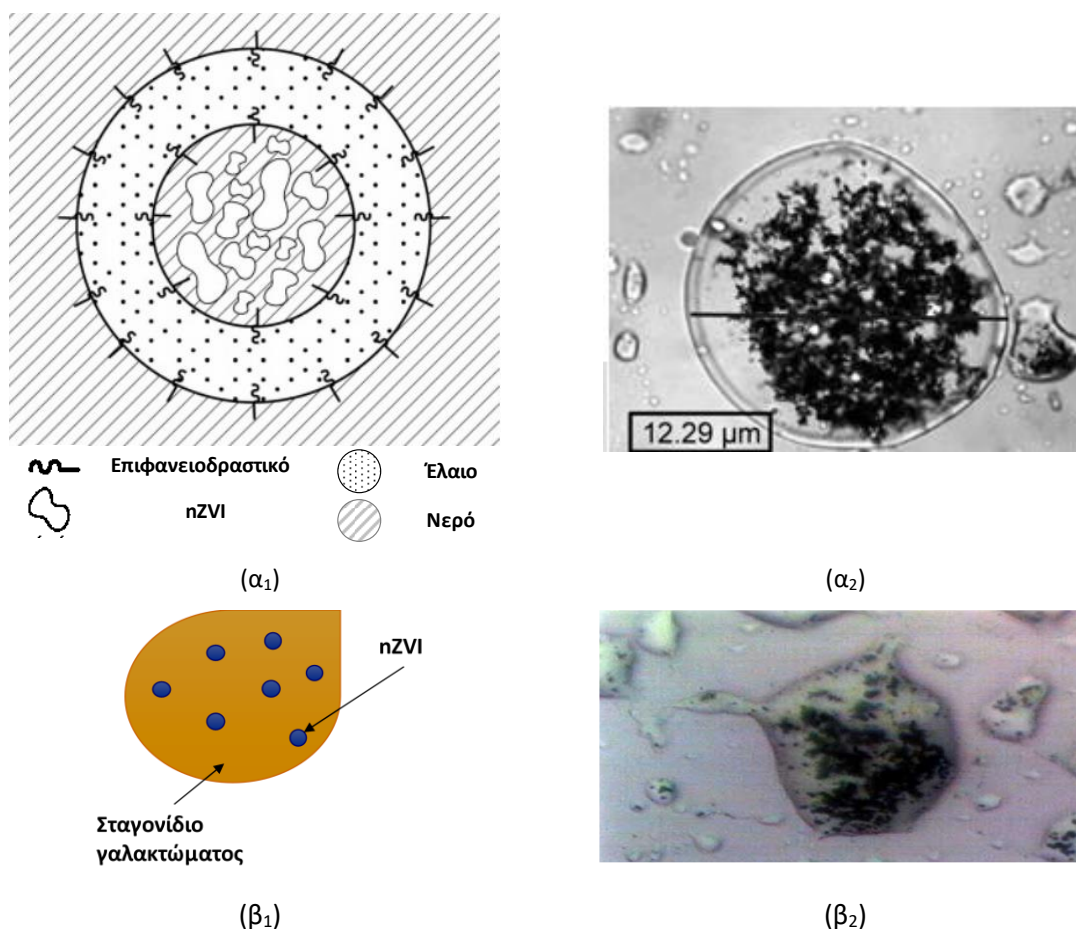
Η εφαρμογή των βιοπολυμερών παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της διαθεσιμότητάς τους, του χαμηλού κόστους και της περιβαλλοντικής ασφάλειας. Μεταξύ των βιοπολυμερών, αποδείχτηκε ιδιαίτερα επιτυχής η χρήση αμύλου, καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης (CMC) και κόμμεος γκουάρ (He et al. 2007).

Στη μελέτη τους, οι Naja et al. χρησιμοποίησαν CMC για τη σταθεροποίηση του nZVI. Η τροποποίηση του nZVI με CMC προκάλεσε καλή διασπορά του nZVI στο νερό και η μείωση του RDX (hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine) ήταν 40 φορές υψηλότερη σε σχέση με τη χρήση μεταλλικού νανοσιδήρου (Naja et al. 2008). Ομοίως, οι Qiu et al. χρησιμοποίησαν nZVI σταθεροποιημένο με CMC (0,5% κατά βάρος) για τον καθαρισμό των νερών ποταμού με ρύπανση σε Cr(VI). Παρατήρησαν αποτελεσματική απομάκρυνση του ρύπου, χαμηλή συσσωμάτωση, και απουσία και απουσία τοξικότητας προς τους μικροοργανισμούς (Qiu et al. 2012). Οι Tiraferri et al. χρησιμοποίησαν κόμμι γκουάρ για τη σταθεροποίηση του nZVI. Το κόμμι γκουάρ σχημάτισε αρνητικά φορτισμένη επικάλυψη στην επιφάνεια του nZVI, εμποδίζοντας έτσι τη συσσωμάτωση του (Tiraferri et al. 2008). Ένα άλλο πολυμερές που χρησιμοποιήθηκε για την τροποποίηση της επιφάνειας του nZVI ήταν το πολυακρυλικό οξύ (PAA). Οι έρευνες έδειξαν ότι η παρουσία αυτού του πολυμερούς ενίσχυσε την κινητικότητα του nZVI σε πορώδη μέσα ασβεστολιθικής σύστασης (Laumann et al. 2014). Η αιτία της αύξησης της κινητικότητας ήταν η ισχυρή απώθηση μεταξύ του PAA/nZVI και της ανθρακικής μήτρας. Επίσης σε άλλες μελέτες διαπιστώθηκε ότι η κινητικότητα του PAA/nZVI ήταν ανώτερη από του CMC/nZVI (Lin et al., 2010).

3.3.3 Γαλακτωματοποιημένος nZVI

Η γαλακτωματοποίηση του nZVI βασίζεται στον σχηματισμό γαλακτωμάτων του τύπου νερό-σε-έλαιο-σε-νερό (W/O/W) ή έλαιο σε νερό (O/W). Στην περίπτωση παραγωγής W/O/W, σχηματίζεται υδρόφοβη μεμβράνη (φιλμ ελαίου), που διαχωρίζει τα σωματίδια nZVI που περιέχονται στα σταγονίδια του νερού με μεγέθη 10-20 μm από το υπόλοιπο μέσον. Ένας άλλος τύπος γαλακτώματος είναι ο O/W, ο οποίος συνίσταται στην τοποθέτηση του nZVI σε μια μη πολική ουσία, π.χ. σογιέλαιο, η οποία όχι μόνο προκαλεί μείωση της συσσωμάτωσης αλλά και προστατεύει το νανοϊκό από την διάβρωση. Τα αποτελέσματα της μελέτης από τους Berge και Ramsburg έδειξαν ότι τα σταγονίδια ελαίου (1-2 μm) που περιέχουν νανοσωματίδια σιδήρου μεταφέρονται εύκολα σε αμμώδη μέσα και συμμετέχουν ενεργά στην απομάκρυνση των χλωριωμένων υδρογοναν-

θράκων (Berge and Ramsburg 2009). Στην δραστικότητα τους ως προς τους συγκεκριμένους ρύπους συμβάλλει και η χημική συγγένεια του ελαίου με τους μη πολικούς οργανικούς ρύπους.



Σχήμα 3.6 Σχηματική αναπαράσταση και φωτογραφία γαλακτοποιημένου nZVI (α) τύπου W-O-W (Quinn et al. 2005), (β) τύπου O-W (Singh et al. 2012).

3.4 Μηχανισμοί δράσης στοιχειακού νανοσιδήρου για τις διάφορες κατηγορίες ρύπων

Πολλά μέταλλα σε κατάσταση μηδενικής οξειδωτικής βαθμίδας, όπως Fe^0 , Zn^0 , Sn^0 , Ni^0 , Mg^0 και Al^0 , έχει αναφερθεί ότι είναι αποτελεσματικά για την επεξεργασία των ρυπασμένων υπόγειων υδάτων (Powell et al. 1998). Εντούτοις μόνον ο στοιχειακός σίδηρος (Fe^0) έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως, και μάλιστα σε κοκκώδη μορφή (π.χ. ρινίσματα σιδήρου) και κυρίως σε διατάξεις ενεργών διαπερατών φραγμάτων (permeable reactive barriers, PRBs), επειδή συνδυάζει πολλά πλεονεκτήματα, όπως υψηλή απόδοση, χαμηλό κόστος, ευρεία διαθεσιμότητα και περιβαλλοντική συμβατότητα. Η αξιοποίηση νανοσωματιδίων στοιχειακού σιδήρου αποτελεί καινοτομία που εισήχθη μετά το 2000.

3.4.1 Δομή πυρήνα-κελύφους. Αντιδράσεις διάβρωσης στο υδατικό περιβάλλον

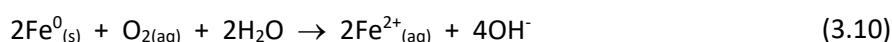
Τα νανοσωματίδια σιδήρου (nano Zero Valent Iron, nZVI) έχουν τυπικά διάμετρο μικρότερη των 100 nm και εμφανίζουν δομή πυρήνα-κελύφους, η οποία οφείλεται στις τυπικές αντιδράσεις διάβρωσης που λαμβάνουν χώρα όταν ο μεταλλικός σίδηρος βρίσκεται σε υδατικό περιβάλλον.

Ο στοιχειακός σίδηρος είναι ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο με πρότυπο δυναμικό αναγωγής ίσο με -0,44 V για το ζεύγος $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0$:

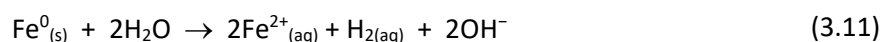


Σε ένα υδατικό περιβάλλον ο μεταλλικός σίδηρος οξειδώνεται και απελευθερώνονται ηλεκτρόνια, όπου ο δέκτης ηλεκτρονίων μπορεί να είναι α) το διαλυμένο O_2 σε αερόβιες συνθήκες, β) το νερό υπό αναερόβιες συνθήκες, ή γ) τα κατιόντα υδρογόνου σε πολύ όξινο pH:

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



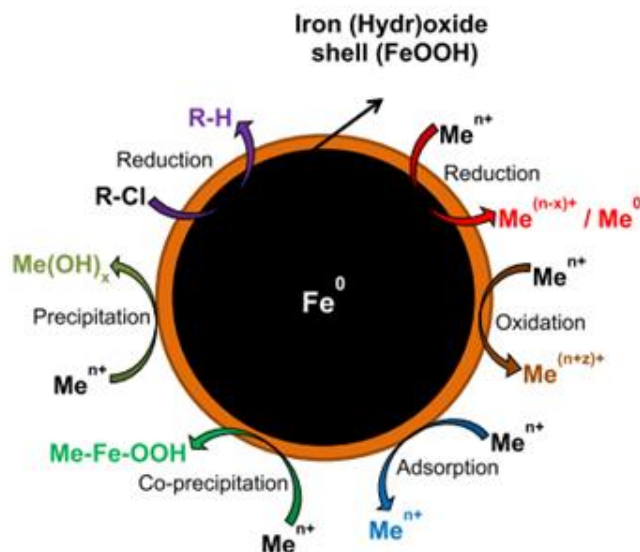
(β) οξείδωση Fe^0 σε αναερόβιες υδατικές συνθήκες:



(γ) Οξείδωση Fe^0 σε όξινα pH:



Το κύριο προϊόν της στοιχειακής οξείδωσης του σιδήρου είναι ο Fe(II) όπως παρουσιάζεται στις εξισώσεις 3.10, 3.11, 3.12. Παρουσία οξυγόνου, ο Fe(II) οξειδώνεται σε ιόντα Fe(III), τα οποία στη συνέχεια υδρολύονται και σχηματίζουν αδιάλυτα οξείδια και υδροξείδια. Στα φυσικά νερά, η πιο σταθερή φάση του σιδήρου, όπως προβλέπεται θερμοδυναμικά, είναι ο $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Εν τούτοις, συνήθως σχηματίζονται διάφορα άλλα μετασταθή υδροξείδια και οξείδια τρισθενούς σιδήρου, όπως ο άμορφος φερρουδρίτης ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) ή ο κρυσταλλικός $\alpha\text{-FeOOH}$. Σε αναερόβιες συνθήκες, όταν το οξειδοαναγωγικό δυναμικό είναι αρνητικό, η πιο σταθερή φάση του σιδήρου είναι ο Fe_3O_4 . Λόγω των παραπάνω αντιδράσεων διάβρωσης, τα νανοσωματίδια σιδήρου αναπτύσσουν ταχέως τη δομή πυρήνα-κελύφους. Η παρουσία αυτών των νανοσυστατικών στη δομή πυρήνα-κελύφους δίνει συνδυαστικές ιδιότητες για την απομάκρυνση των ρύπων. Ο πυρήνας του μεταλλικού σιδήρου λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων, ο οποίος αποτελεί ένα πολύ αποτελεσματικό αναγωγικό παράγοντα και το εξωτερικό στρώμα των οξειδίων και υδροξείδιων του σιδήρου συνιστά ένα απορροφητικό μέσο, συγκρατώντας με επιφανειακή συμπλοκοποίηση διάφορους ρύπους στην επιφάνεια του κελύφους. Η παρουσία του κελύφους δεν αναστέλλει την αναγωγική δράση του πυρήνα. Η μεταφορά των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα προς τους ρύπους, διαμέσου του κελύφους, πραγματοποιείται α) άμεσα από επιφανειακές ατέλειες, όπως αυλακώσεις ή οπές, (β) έμμεσα μέσω της ζώνης αγωγιμότητας των οξειδίων, (γ) μέσω του δομικού ή προσροφημένου Fe^{2+} . Το κέλυφος δηλαδή των σιδηροξειδίων μπορεί να θεωρηθεί σαν ένας ημιαγωγός τύπου-n (Li et al., 2006, Dermatas et al., 2018).



Σχήμα 3.7 Δομικό μοντέλο πυρήνα-κελύφους του nZVI και τυπικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα (O'Carroll et al. 2013)

3.4.2 Μηχανισμοί απομάκρυνσης των ρύπων

Πολυάριθμες μελέτες έχουν δείξει ότι το nZVI μπορεί να εφαρμοστεί για την απομάκρυνση μεγάλου φάσματος ρύπων, οργανικών και ανόργανων, συνδυάζοντας διάφορους μηχανισμούς απομάκρυνσης, όπως αναγωγή, προσρόφηση, ακόμη και οξειδωση μέσω του μηχανισμού Fenton.

Αναγωγική δράση

Η δραστηριότητα του nZVI σχετίζεται κυρίως με την ισχυρή αναγωγική ικανότητα του μεταλλικού σιδήρου. Οι ημι-αντιδράσεις αναγωγής χαρακτηριστικών ανόργανων και οργανικών ρύπων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4, σε σύγκριση με την ημι-αντίδραση αναγωγής Fe^{2+}/Fe^0 .

Στον συγκεκριμένο πίνακα περιλαμβάνονται δύο στήλες με τιμές πρότυπου δυναμικού αναγωγής. Η πρώτη στήλη αντιστοιχεί στο πρότυπο δυναμικό (Eh^0), όπου η ενεργότητα πρωτονίων θεωρείται ίση με ένα mole/L. Οι τιμές Eh^0 στη δεύτερη στήλη υπολογίστηκαν υποθέτοντας pH ίσο με 7. Αυτή η σειρά τιμών θεωρείται πιο αντιπροσωπευτική των συνθηκών που επικρατούν στα υπόγεια ύδατα. Τα δεδομένα παρουσιάζονται κατά φθίνουσα σειρά Eh^0 (pH=7). Η αναγωγική ισχύς των ειδών στη δεξιά πλευρά των αντιδράσεων παρουσιάζει τάση αύξησης όσο κατεβαίνουμε στον πίνακα. Όπως φαίνεται, ο Fe^0 βρίσκεται πολύ χαμηλά σε αυτή τη σειρά και θεωρητικά μπορεί να ανάγει όλα τα οξειδωμένα είδη που βρίσκονται παραπάνω, δηλαδή με υψηλότερες τιμές Eh^0 (pH = 7).

Πίνακας 3.4 Πρότυπο δυναμικό αναγωγής για χαρακτηριστικούς ρύπους (Dermatas et al., 2018).

Πρότυπο δυναμικό αναγωγής		
Ήμι-αντιδράσεις	E_h^0 (V)	E_h^0 (pH=7)(V)
Μέταλλα και άλλοι ανόργανοι ρύποι		
$Hg^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Hg$	0.86	0.86
$Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag$	0.80	0.80
$UO_2^{2+} + 2e^- \leftrightarrow UO_2(s) + 2H_2O$	0.42	0.42
$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \leftrightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$	1.51	0.41
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.36	0.39
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \leftrightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	0.88	0.36
$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$	0.34	0.34
$Cu^{2+} + e^- \leftrightarrow Cu^+$	0.16	0.16
$Pb^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pb$	-0.13	-0.13
$H_3AsO_3 + 3H^+ + 3e^- \leftrightarrow As + 3H_2O$	0.24	-0.17
$H_2AsO_4^- + 3H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_3AsO_3 + 3H_2O$	0.42	-0.20
$Ni^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ni$	-0.25	-0.25
$Cd^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cd$	-0.40	-0.40
$Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe$	-0.44	-0.44
$Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn$	-0.76	-0.76
$Ba^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ba$	-2.92	-2.92
Οργανικοί ρύποι		
$ClH_2C-CH_2Cl + 2e^- \leftrightarrow H_2C=CH_2 + 2Cl^-$	0.74	0.74
$CCl_4 + H^+ + 2e^- \leftrightarrow CHCl_3 + Cl^-$	0.67	0.46
$Cl_2C=CCl_2 + H^+ + 2e^- \leftrightarrow Cl_2C=CHCl + Cl^-$	0.57	0.36
$Cl_2C=CHCl + H^+ + 2e^- \leftrightarrow Cl_2C=CH_2 + Cl^-$	0.53	0.32
$ClHC=CH_2 + H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2C=CH_2 + Cl^-$	0.45	0.24
$Cl_2C=CH_2 + H^+ + 2e^- \leftrightarrow ClHC=CH_2 + Cl^-$	0.42	0.21

Η αναγωγική ικανότητα του nZVI είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός απομάκρυνσης των μεταλλικών κατιόντων με θετικό E_h^0 υψηλότερο από το πρότυπο δυναμικό του σιδήρου. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση του υδραργύρου, Hg^{2+} , με $E_h^0 = 0,86$ V. Είναι επίσης ο κύριος μηχανισμός για τα στοιχεία τα οποία είναι διαλυτά στην υψηλή κατάσταση σθένους τους, ενώ σχηματίζουν σταθερές στερεές φάσεις στην χαμηλότερη οξειδωτική βαθμίδα. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα οξυανιόντα του Cr(VI), τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν από την υδατική φάση όταν αναχθούν σε Cr(III), λόγω του σχηματισμού $Cr(OH)_3$ ή μικτών οξειδίων Fe(III)-Fe(II)-Cr(III). Η αναγωγική δράση του nZVI είναι επίσης ο κύριος μηχανισμός για την αποκατάσταση των αλογονωμένων οργανικών ενώσεων. Ο τοξικός χαρακτήρας των αλογονωμένων οργανικών ενώσεων οφείλεται στην παρουσία των αλογόνων. Η αναγωγή τους συνίσταται στην σταδιακή απομά-

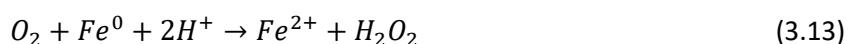
κρυνση των αλογόνων από την δομή τους, όπως παρουσιάζεται στις αντιδράσεις του Πίνακα 3.4 Όπως φαίνεται στον Πίνακα, το δυναμικό αναγωγής Eh^0 (pH=7) χαρακτηριστικών χλωριωμένων υδρογονανθράκων κυμαίνεται μεταξύ 0,21 και 0,74 V, πολύ πάνω από το σίδηρο (Dermatas et al., 2018).

Προσρόφηση

Όταν τα μέταλλα έχουν δυναμικό αναγωγής περισσότερο αρνητικό ή κοντά σε αυτό του σιδήρου π.χ. Zn, Cd, ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η προσρόφηση και η καταβύθιση ή η συγκαταβύθιση με Fe(II) και Fe(III). Αυτή είναι επίσης η περίπτωση των οξυανιόντων όπως As(III) και As(V). Όπως αναφέρθηκε, ο μεταλλικός πυρήνας του nZVI περιβάλλεται από ένα στρώμα οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου που παρέχουν ένα εξαιρετικό υπόστρωμα για προσρόφηση τόσο για κατιόντα όπως Cd^{2+} και Zn^{2+} όσο και για ανιόντα όπως $H_2AsO_4^-$ και $H_2AsO_3^-$. Από τις αντιδράσεις 3.10, 3.11 και 3.12 φαίνεται ότι η διάβρωση του σιδήρου παράγει υδροξύλια ή καταναλώνει πρωτόνια. Σε όλες τις περιπτώσεις η τιμή του pH αυξάνεται και αυτό βοηθά στην καταβύθιση διαφόρων ενώσεων όπως μεταλλικά υδροξείδια και ανθρακικά άλατα. Στην περίπτωση του As, η αύξηση του pH ευνοεί την καταβύθιση των φάσεων του σιδήρου με το αρσενικό όπως ο σκοροδίτης ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) και ο συμπλεσίτης ($Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$). Το Cd και το As είναι δύο χαρακτηριστικοί ρύποι, των οποίων η απομάκρυνση από την υδατική φάση χρησιμοποιώντας nZVI συμβαίνει κυρίως μέσω μηχανισμών προσρόφησης και συγκαταβύθισης.

Οξειδωτική δράση τύπου Fenton

Πολλές πρόσφατες μελέτες έχουν αποδείξει ότι το ZVI μπορεί να δράσει ως ένας ετερογενής καταλύτης τύπου Fenton, συμβάλλοντας στην αποικοδόμηση οργανικών ρύπων μέσω μηχανισμών οξείδωσης. Σε οξυγονωμένα νερά, ο στοιχειακός σίδηρος μπορεί να παράγει τα κύρια αντιδραστήρια Fenton, Fe^{+2} και H_2O_2 , σύμφωνα με την ακόλουθη απλοποιημένη αντίδραση:



Η χρήση του nZVI για την οξείδωση Fenton έχει δύο πλεονεκτήματα σε σύγκριση με την προσθήκη Fe^{2+} / H_2O_2 (Baburonnusami and Muthukumar 2014):

- (i) Το nZVI είναι σε θέση να προσκολλάται ή να επικαλύπτει μεγάλα σωματίδια, επομένως το μέσο που περιέχει nZVI μπορεί να επεξεργαστεί το ρυπασμένο νερό που διέρχεται από ένα φίλτρο άμμου ή κάποιο άλλο σύστημα διήθησης.
- (ii) Το nZVI που εγχύεται στο υπέδαφος θα μπορούσε να ακινητοποιηθεί σε κόκκους εδάφους στους ρυπασμένους υδροφόρους ορίζοντες.

Οι Tang και Chen το 1996, διερεύνησαν την επίδραση της σκόνης σιδήρου και του H_2O_2 σε αποδόμηση αζωχρωμάτων και φαινολικών ενώσεων. Σε pH κάτω από 2,5, η απομάκρυνση χρωστικής πραγματοποιήθηκε κυρίως μέσω της προσρόφησης ενώ, σε υψηλότερο pH, ο ρόλος της προσρόφησης ήταν λιγότερο σημαντικός. Η προσθήκη H_2O_2 διπλασίασε την απομάκρυνση της βαφής που ήταν ίση με 90% (Tang and Chen 1996).

Οι Sung et al. το 2005, παρατήρησαν την οξείδωση των οργανικών ενώσεων σε υδατικό διάλυμα όταν αναμειγνύονται με nZVI παρουσία αέρα και χωρίς προσθήκη H_2O_2 . Ο πιθανότερος μηχανισμός είναι ότι τα H_2O_2 και Fe^{2+} δημιουργήθηκαν με βάση την αντίδραση 3.13. Τα χαρακτηριστικά

αυτά παραδείγματα δείχνουν ότι το nZVI, μολονότι η κύρια δράση του είναι ως αναγωγικός παράγοντας, μπορεί να αξιοποιηθεί και σε αντιδράσεις οξειδωσης με ή και χωρίς την προσθήκη H₂O₂ (Sung et al., 2005).

3.5 Προβλήματα σχετιζόμενα με τη χρήση του νανοσιδήρου

Τα σημαντικότερα προβλήματα που περιορίζουν σημαντικά την ευρεία χρήση του νανοσιδήρου σχετίζονται (α) με τη δυσκολία αποτελεσματικής διασποράς τους στο πορώδες υπέδαφος και (β) με τις επιφυλλάξεις που έχουν διατυπωθεί σχετικά με την πιθανή οικτοξικότητά τους.

3.5.1 Συσσωμάτωση – διεσδυτικότητα των νανοσωματιδίων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί (3.3.2), τα γυμνά νανοσωματίδια nZVI έχουν την τάση συσσωμάτωσης με συνέπεια την μείωση της κινητικότητάς τους δια μέσου των πόρων του υδροφόρου στρώματος, όταν χρησιμοποιούνται με έγχυση για τον καθαρισμό των υπόγειων νερών (Kocur et al. 2013).

Σύμφωνα με τους Crane and Scott (2012), στην περιορισμένη κινητικότητα του nZVI συμβάλλουν τρεις κύριοι μηχανισμοί:

- (i) η συσσωμάτωση των σωματιδίων που οφείλεται στην έλλειψη κολλοειδούς σταθερότητας,
- (ii) ο σχηματισμός ογκωδών προϊόντων διάβρωσης από την οξείδωση/διάβρωση των νανοσωματιδίων και
- (iii) η απομάκρυνση των σωματιδίων από την υδατική φάση λόγω αλληλεπίδρασης με τα συστατικά του πορώδους υποστρώματος, π.χ. προσκόλληση στην επιφάνεια των αργιλοπυριτικών ή ανθρακικών ορυκτών, ή ακόμη και μέσω μικροβιακής δράσης.

Τα συσσωματώματα μπορούν να φράξουν τους πόρους του εδάφους και έτσι να περιορίσουν τη μεταφορά του nZVI από τη ροή των υπόγειων υδάτων. Επιπλέον, η συσσωμάτωση έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ειδικής επιφάνειας του nZVI και συνεπώς τον περιορισμό της δραστητικότητάς του (Honetschlaegerova et al. 2015).

Εργαστηριακές δοκιμές σε στήλες που πραγματοποιήθηκαν με γυμνά νανοσωματίδια ZVI έδειξαν ότι τα σωματίδια συσσωματώνονται ταχύτατα και συσσωρεύονται κοντά στο σημείο εισόδου στην στήλη (Schrick et al. 2004). Στις δοκιμές αυτές χρησιμοποιήθηκαν σχετικά αραιά αιωρήματα nZVI (0.1–0.3 g/L). Η εφαρμογή της έγχυσης σε συνθήκες πεδίου περιλαμβάνει την χρήση πυκνότερων αιωρημάτων (1.0–30.0 g/L), οπότε το πρόβλημα της συσσωμάτωσης γίνεται ακόμη σοβαρότερο (O'Carroll et al. 2013).

Συνεπώς, το κλειδί για τη βελτίωση της κινητικότητας των σωματιδίων βρίσκεται στην τροποποίηση των επιφανειακών τους ιδιοτήτων έτσι ώστε το nZVI να έχει σημαντικά βελτιωμένη κολλοειδή σταθερότητα και μια σχετική μείωση της πιθανότητας προσκόλλησης σε ορυκτές επιφάνειες.

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 3.3.2. για την αντιμετώπιση των προβλημάτων αυτών εφαρμόζονται διάφορες μέθοδοι τροποποίησης, όπως η κάλυψη με επιφανειδραστικές ουσίες και πολυμερή. Η κινητικότητα των επιφανειακά τροποποιημένων νανοσωματιδίων βελτιώνεται σημαντικά, και πάλι όμως η διεσδυτικότητά τους στο πορώδες υπέδαφος είναι περιορισμένη. Σε δοκι-

μές πεδίου στις οποίες χρησιμοποιήθηκε nZVI σταθεροποιημένο με CMC, η αναφερόμενη ακτίνα διείσδυσης κυμάνθηκε από 0.5 m μέχρι 3 m από την γεώτρηση έγχυσης (Busch 2015).

Οι Mystrioti et al. (2015) μελέτησαν την διεισδυτικότητα nZVI που παρασκευάστηκε με φυτικές πολυφαινόλες (πράσινο τσάι). Το αιώρημα που προέκυψε είχε μεγάλη σταθερότητα χωρίς τάση συσσωμάτωσης. Η διεισδυτικότητά του μελετήθηκε με δοκιμές στήλης για δύο πορώδη υλικά (α) αργιλοπυριτική άμμο και (β) έδαφος ασβεστολιθικής σύστασης. Με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών υπολογίστηκε ότι σε εδαφικά υλικά αργιλοπυριτικής σύστασης, η ακτίνα διείσδυσης των νανοσωματιδίων θα κυμαίνεται στην κλίμακα των λίγων εκατοστομέτρων (2.2-25 cm), εάν η μεταφορά τους πραγματοποιείται με την ροή των υπόγειων νερών με τις συνήθεις χαμηλές ταχύτητες (0.1–1 m/d). Εάν εφαρμόζεται εισπίεση του αιωρήματος, επιβάλλοντας υψηλότερες ταχύτητες ροής, π.χ. 10 m/d, η ακτίνα επιρροής μπορεί να φθάσει τα 2.5 m. Στα εδάφη ασβεστολιθικής σύστασης η διεισδυτικότητα των νανοσωματιδίων ήταν πολύ μικρότερη (Mystrioti et al. 2015a).

Μια επιπλέον πρόκληση στην οποιαδήποτε τροποποίηση του nZVI είναι η βελτίωση της κινητικότητας με ταυτόχρονη διατήρηση της δραστικής απόδοσης του υλικού. Μια εναλλακτική μέθοδος για τη βελτίωση της κινητικότητας χωρίς αλλαγή των ιδιοτήτων της επιφάνειας είναι η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. Οι Müller and Nowack (2010) αναφέρουν ότι ανάλογα με τη διαπερατότητα του εδάφους, τα σωματίδια εντός της κλίμακας μεγέθους 0.1-2 μm έχουν υψηλότερη κινητικότητα, σε σύγκριση με τα νανοσωματίδια (Müller and Nowack 2010). Ένα επιπλέον πλεονέκτημα της χρήσης σωματιδίων τέτοιου μεγέθους είναι ότι αποκλείονται τυχόν νανοοικοτοξικολογικά ζητήματα. Επιπλέον, σωματίδια μεγέθους μικρομέτρων (> 0.5 μm) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως σκόνη (και όχι ως κολλοειδές αιώρημα), μειώνοντας τον όγκο του υλικού και βελτιώνοντας έτσι το χειρισμό του (Crane and Scott 2012). Η κινητικότητα και δραστικότητα σωματιδίων ZVI αυτής της κλίμακας αξιολογήθηκε με δοκιμές πεδίου στο πλαίσιο του ερευνητικού έργου CityChlor (2013), δεν διαπιστώθηκε όμως βελτιωμένη κινητικότητα των σωματιδίων μικροκλίμακας σε σύγκριση με τα νανοσωματίδια.

Σε κάθε περίπτωση, για την ανάπτυξη προϊόντων με βάση τα νανοσωματίδια σιδήρου για τον καθαρισμό υπόγειων ρυπασμένων υδάτων, η βασική επιδίωξη είναι εξισορρόπηση μεταξύ δραστικότητας και κινητικότητας των σωματιδίων, καθώς τα διάφορα μέσα επιφανειακής τροποποίησης μειώνουν συνήθως τις ενεργές θέσεις αντίδρασης.

3.5.2 Οικοτοξικότητα του nZVI

Παρά τα πολλά πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα νανοσωματίδια, όσον αφορά την αποτελεσματικότητά τους σε έργα περιβαλλοντικής αποκατάστασης, η χρήση τους περιορίζεται από το γεγονός ότι έχουν διατυπωθεί πολλές επιφυλάξεις, σχετικά με ενδεχόμενη τοξικότητα του nZVI προς τους ζώντες οργανισμούς. Η τοξικότητα των νανοσωματιδίων μπορεί να προκληθεί από μια ποικιλία παραγόντων που σχετίζονται άμεσα και με την υψηλή δραστικότητά τους. Οι διαθέσιμες πληροφορίες για το nZVI επικεντρώνονται κυρίως στην επίδρασή του στους μικροοργανισμούς και, σε μικρότερο βαθμό, στα καρκινοειδή, τις προνύμφες των ψαριών, τα αρθρόποδα, τους δακτυλιοσκώληκες, τα φυτά και ενίοτε τα κύτταρα των θηλαστικών. Στον Πίνακα 3.5 παρουσιάζονται ενδεικτικά δεδομένα σχετικά με την επίδραση του nZVI σε διάφορες ομάδες οργανισμών (μικροοργανισμοί, υδρόβιοι και εδαφικοί οργανισμοί, φυτά και κύτταρα θηλαστικών).

Πίνακας 3.5 Τοξικότητα του nZVI, ενδεικτικά, σε διάφορους οργανισμούς (Stefaniuk et al., 2016 και παρατιθέμενες αναφορές).

Οργανισμός	Τύπος nZVI	Ποσότητα nZVI	Επίδραση τοξικότητας
Μικροοργανισμοί			
Καλλιέργεια βακτηρίων Dehalococcoides	nZVI	100 mg/L	Βιοδιέγερση βακτηρίων παρουσία nZVI
Καλλιέργεια νιτρικο-αναγωγικών βακτηρίων <i>Escherichia coli</i>	nZVI	5g/L	Αύξηση της μικροβιακής αναγωγής των νιτρικών παρουσία του nZVI
	nZVI, nFe ₃ O ₄ , nFe ₂ O ₃	7-700 mg/L	Με την αυξανόμενη συγκέντρωση Fe ⁰ και Fe ²⁺ η θνησιμότητα της <i>E. Coli</i> αυξάνεται, όμως η παρουσία Fe ³⁺ δεν προκαλεί κυτταροτοξικότητα
Οργανισμοί εδάφους και ύδατος			
<i>Folsomia candida</i>	CMC-nZVI	1-10 g/L	Συνολική θνησιμότητα του <i>F. candida</i> στο έδαφος 7 ημέρες μετά την εφαρμογή nZVI. Πλήρης αναστολή της αναπαραγωγής του <i>F. candida</i> στο έδαφος 30 ημέρες μετά την εφαρμογή nZVI
<i>Eisenia fetida</i> , <i>Lumbricus rubellus</i>	CMC-nZVI	0-2000 mg/kg	Αρνητικές επιπτώσεις και στους δύο οργανισμούς σε δόσεις ≥500 mg CMC-nZVI/kg εδάφους, και αναστολή αναπαραγωγής σε ≥100 mg CMC-nZVI/kg εδάφους.
Φυτά			
<i>Lolium perenne</i> , <i>Hordeum vulgare</i> , <i>Linum usitatissimum</i>	nZVI	300-5000 mg/L	Παρατηρήθηκε αρνητική επίδραση στη βλάστηση και αναστολή ανάπτυξης των ριζών των φυτών σε συγκέντρωση nZVI ≥500 mg/l και ≥200 mg/l. Συνολική αναστολή της βλάστησης παρατηρήθηκε σε nZVI ≥1000 mg/L
Κύτταρα θηλαστικών			
Μικρογλοιακά κύτταρα τρωκτικών, νευρώνες	Φρέσκο και μη-φρέσκο nZVI, Fe ₃ O ₄ , nZVI με επικάλυψη	Μη Διαθέσιμο	Το φρέσκο nZVI ήταν η πιο τοξική ένωση σιδήρου, η επικάλυψη με πολυασπार्टικό οξύ είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της τοξικότητας του nZVI
Ανθρώπινα βρογχικά επιθηλιακά κύτταρα	nZVI, Fe ²⁺	Μη Διαθέσιμο	Τα nZVI και Fe ²⁺ διαλυμένα σε φυσιολογικό ορό έδειξαν παρόμοια αρνητική επίδραση στα εξεταζόμενα κύτταρα

Τα έργα αποκατάστασης πρέπει να διεξάγονται υπό ελεγχόμενες συνθήκες, λαμβάνοντας όλες τις πιθανές προφυλάξεις ώστε να μειωθεί η πιθανότητα μετανάστευσης του nZVI πέρα από την περιοχή παρέμβασης. Πρέπει να τονιστεί, ωστόσο, ότι στις περισσότερες δοκιμές οικοτοξικότητας οι αρνητικές επιπτώσεις από την παρουσία του nZVI ήταν σημαντικά χαμηλότερες σε σύγκριση με αυτές που παρατηρήθηκαν για άλλα νανοσωματίδια. Ο λόγος της μικρότερης τοξικότητας του nZVI είναι πιθανώς επειδή ο σίδηρος είναι ένα κοινό στοιχείο που εμφανίζεται στο έδαφος και ένα απαραίτητο στοιχείο για την ορθή ανάπτυξη όλων των οργανισμών. Ο προσδιορισμός της τοξικότητας του nZVI είναι πολύ δύσκολος καθώς επηρεάζεται, εκτός από τις φυσικοχημικές ιδιότητές του, τη δόση nZVI και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Επομένως, για να είναι πλήρως κατανοητή η τοξικότητα του nZVI, θα πρέπει να γίνει μια εις βάθος ανάλυση όλων των πιθανών παραγόντων που μπορεί να έχουν επίδραση σε αυτό. Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι μετρήσεις της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών σε ρυπασμένους χώρους πριν και μετά την εφαρμογή

nZVI έδειξαν σημαντική αύξηση της βιολογικής δραστηριότητας μετά την υλοποίηση των έργων αποκατάστασης, υποδεικνύοντας ότι η οικοτοξικότητα των ρύπων ήταν υψηλότερη από ενδεχόμενες αρνητικές επιπτώσεις των νανοσωματιδίων Fe (Němeček et al. 2014).

Με βάση τα παραπάνω στοιχεία είναι φανερό ότι χρειάζεται προσεκτική χρήση του nZVI. Με την εφαρμογή κατάλληλης μεθόδου σύνθεσης ή κατάλληλα επιλεγμένης δόσης, η αρνητική επίδρασή του στα οικοσυστήματα μπορεί να ελαχιστοποιηθεί (Stefaniuk et al. 2016).

4 Από τον νανοσίδηρο στα νανوسύνθετα υλικά

4.1 Πρόσδεση νανοσωματιδίων σε κατάλληλα υποστρώματα

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην προσπάθεια αξιοποίησης των αιωρημάτων νανοσιδήρου σε έργα περιβαλλοντικής αποκατάστασης ανέκυψαν σταδιακά διάφορα προβλήματα, όπως η ταχεία συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων, δυσκολία αποτελεσματικής διασποράς στο υπέδαφος, ενδεχόμενη οικοτοξικότητα σε περίπτωση διαφυγής στο περιβάλλον κοκ. Παράλληλα τα νανοσωματίδια διαχωρίζονται πολύ δύσκολα από την υδατική φάση μετά την ολοκλήρωση του καθαρισμού των νερών, ενώ δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εγκαταστάσεις σταθερής κλίσης, π.χ. φίλτρα νερού, ενεργά διαπερατά φράγματα κλπ.

Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων άρχισαν να αναπτύσσονται διάφορες εναλλακτικές μέθοδοι. Οι περισσότερες στηρίζονται στην πρόσδεση ή την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων σε ένα κατάλληλο υπόστρωμα, στην δημιουργία δηλαδή ενός «νανοσύνθετου» υλικού.

Τα νανοσύνθετα υλικά ξεκίνησαν να αναπτύσσονται στα τέλη της δεκαετίας του 80 τόσο σε τμήματα έρευνας και ανάπτυξης ιδιωτικών επιχειρήσεων όσο και σε ακαδημαϊκά εργαστήρια. Ο όρος «νανοσύνθετο» είχε χρησιμοποιηθεί αρχικά από τον Theng το 1970 (Theng 1970), αλλά έγινε ευρύτερα αποδεκτός από την επιστημονική κοινότητα μετά την δημοσίευση του Komarneni (1992). Η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων μεταλλικού κοβαλτίου σε πολυμερή μήτρα αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τους Hess και Parker το 1966 (Hess and Parker 1966). Ωστόσο, η πρώτη εμπορική χρήση νανοσύνθετων υλικών έγινε από την Toyota Company στην Ιαπωνία το 1988, η οποία χρησιμοποίησε νανοσύνθετα πυριτικών σε πολυμερή μήτρα για την παραγωγή νέων μοντέλων αυτοκινήτων (Karak 2018).

Νανοσύνθετα υλικά που περιλαμβάνουν στη δομή τους στοιχειακό νανοσίδηρο (nZVI) άρχισαν να παρασκευάζονται από το τέλος της δεκαετίας του 2000 (Li et al., 2007, Hoch et al,

2008, Zhu et al., 2009), αλλά η έρευνα στο συγκεκριμένο πεδίο αναπτύχθηκε με ιδιαίτερα γρήγορους ρυθμούς τα χρόνια που ακολούθησαν. Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι εργασίες που έχουν δημοσιευθεί στο συγκεκριμένο αντικείμενο. Στις παραγράφους που ακολουθούν αναπτύσσονται τα είδη υποστρώματος που έχουν χρησιμοποιηθεί, οι μέθοδοι σύνθεσης, οι ρύποι για την επεξεργασία των οποίων χρησιμοποιήθηκε το κάθε υλικό και η αποτελεσματικότητά του.

4.2 Τύποι υποστρώματος υποστήριξης nZVI

Τα νανοσωματίδια σιδήρου μπορούν να ενσωματωθούν σε μια ποικιλία υποστρωμάτων. Οι δομικές και φυσικοχημικές διαφορές τους (π.χ., διαστάσεις, επιφάνεια, επιφανειακό φορτίο, χημική σταθερότητα κλπ.) επηρεάζουν άμεσα τις φυσικοχημικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών και την αποδοτικότητά τους (Fang et al. 2018). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.1 ως υποστρώματα έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες μορφές άνθρακα, άργιλοι και αργιλοπυριτικά ορυκτά, φυσικά και συνθετικά πολυμερή και διάφορα άλλα υλικά.

4.2.1 Άνθρακας

Ο άνθρακας, π.χ. αιθάλη, εμπορικός ενεργός άνθρακας, σε μορφή σκόνης ή κοκκώδης, καθώς και διάφορα βιοεξανθρακώματα, έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως πλέγματα στήριξης. Παρουσιάζουν εξαιρετική απόδοση στην προσρόφηση των επικίνδυνων ρύπων, λόγω της χαμηλής τιμής, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της εξαιρετικά πορώδους δομής τους (Hoch et al., 2008, Zhu et al., 2009, Chen et al., 2014, 2016, Gosu et al., 2016 Khalil et al. 2017). Περισσότερο έχουν μελετηθεί τα βιοεξανθρακώματα (biochar, BC), τα οποία παράγονται από την πυρόλυση χαμηλού κόστους και πλούσιας σε άνθρακα βιομάζας, όπως υπολείμματα σακχαροκάλαμου (Su et al. 2016, Wei et al., 2018), άχυρα ρυζιού (Qian et al., 2017, 2019), στελέχη καλαμποκιού (Dong et al. 2017, Deng et al., 2018, Yang et al. 2018), υπολείμματα βοτάνων (Shang et al., 2017), ξύλο πεύκου (Wang et al., 2017), κελύφη φοίνικα (Jiang et al., 2018), *astragalus membranaceus* (Gao et al. 2018), βιολογική ιλύς (Fan et al. 2019), κλπ. Το BC παρουσιάζει ένα μεγάλο εύρος πλεονεκτημάτων όπως: χαμηλό κόστος και εύκολη διαθεσιμότητα, μακροπρόθεσμη απόδοση, καλή ικανότητα προσρόφησης για διάφορους ρύπους, και περιβαλλοντική φιλικότητα.

4.2.2 Άργιλοι και αργιλοπυριτικά ορυκτά

Τα αργιλικά ορυκτά, ως πλούσιοι φυσικοί πόροι, έχουν χρησιμοποιηθεί για την αποκατάσταση ρυπασμένων νερών, με παρόμοια πλεονεκτήματα, όπως χαμηλό κόστος, μεγάλη διαθεσιμότητα και υψηλή ειδική επιφάνεια (Lu et al. 2016). Τα κοινά αργιλικά ορυκτά, που έχουν χρησιμοποιηθεί ως υποστρώματα είναι κυρίως ο μπεντονίτης (Chen et al., 2011, Li et al., 2011, Y,Zhang et al., 2011, Li-na Shi et al., 2011 a,b, Xi et al., 2011, Kerkez et al., 2014, Lin et al., 2014, Diao et al., 2016, Z. Li et al., 2017, Soliemanzadeh and Fekri, 2017, G. Li et al., 2018), ο μοντμοριλονίτης (Li et al., 2010, Pang et al., 2013, 2014, Tandon et al., 2013, Y.Y. Zhang et al., 2013, Bhowmich et al., 2014, J. Wang et al., 2015 b, Wu et al., 2015, Arancibia-Miranda et al., 2016,) ο καολίνης (Kerkez et al., 2014, Uzum et al., 2009, X.Zhang et al.,

2011, Zhang et al., 2010, Chen et al., 2013, Wang et al., 2014, Jin et al., 2015, J. Wang et al., 2015a, Kakavandi et al., 2019) ο σεπιόλιθος (Fei X. et al., 2012, Ramazanpour et al., 2015, Fu et al., 2015) και ο ζεόλιθος (Kim et al., 2013, Z. Li et al., 2018). Τα αργυρικά ορυκτά προσελκύουν ρύπους στην επιφάνεια και η προσθήκη σωματιδίων nZVI πολλαπλασιάζει τις ενεργές θέσεις και αυξάνει την δραστικότητά τους (Zou et al. 2016; Ezzatahmedi et al. 2017).

Πίνακας 4.1 Ενσωμάτωση νανοσωματιδίων στοιχειακού σιδήρου (nZVI) σε διάφορα πορώδη υλικά

Υλικό Υποστήριξης - Ξενιστής	Πρόδρομη ένωση σιδήρου	Μέσο Α-αναγωγής	Ρύπος	Παρατηρήσεις. Κύρια αποτελέσματα	Βιβλιογραφία
Μορφές άνθρακα					
Αιθάλη (carbon black)	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O Fe-acetate, Fe-oxalate, Fe citrate	Ανθρακο-θερμική αναγωγή σε 600-800 °C	Cr(VI)	Αναλογία C/nZVI-C 5/1 κ.β. Αποτελεσματικότητα nZVI-C για την αναγωγή του Cr(VI) συγκρίσιμη με εμπορικό nZVI. Αιώρημα nZVI-C από οξικό Fe είχε εξίσου καλή κινητικότητα με εμπορικό nZVI (Toda) επιφανειακά τροποποιημένο με χρήση πολυακρυλικού οξέος (PAA).	(Hoch et al. 2008)
Εμπορικός κοκκώδης ενεργός άνθρακας (GAC)	FeSO ₄	NaBH ₄	As(III), As(V)	Ενσωμάτωση Fe μέχρι 8.2 wt%. Βελονοειδείς μορφές nZVI 30–500×1000–2000 nm. Μέγιστη προσρόφηση As(III) και As(V) 18.2 (2.22 mg/g nZVI) και 12.0 (1.46 mg/g nZVI) mg/g, αντίστοιχα. Α-νταγωνιστική δράση των PO ₄ , SiO ₄ . Θετική επίδραση των Ca ²⁺ και Mg ²⁺ . Επιτυχής αναγέννηση με 0.1M NaOH	(Zhu et al. 2009)
Εμπορικός κοκκώδης ενεργός άνθρακας (GAC)	FeCl ₂ ·4H ₂ O	NaBH ₄	Hexachlorobenzene (HCB)	Περιεκτικότητα Fe στο AC-Fe υλικό 8.59-17.23 mg/g. Μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) ~20 mg/g νανοσύνθετου με το υλικό που παρασκευάστηκε στους 550°C και έχει περιεκτικότητα 13.28 mg Fe ανά g υλικού. Η απομάκρυνση γίνεται μερικώς με αναγωγή από το nZVI και μερικώς με προσρόφηση στον AC. Υπολογίζεται ότι η απομάκρυνση που οφείλεται στον Fe αντιστοιχεί περίπου σε 1000 mg/g Fe	(Chen et al. 2014)
Εμπορικός ενεργός άνθρακας (AC)	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Ανθρακο-θερμική αναγωγή σε 350-1150 °C	Cr(VI)	Περιεκτικότητα Fe στο AC-Fe υλικό 8.59-17.23 mg/g. Μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) ~20 mg/g νανοσύνθετου με το υλικό που παρασκευάστηκε στους 550°C και έχει περιεκτικότητα 13.28 mg Fe ανά g υλικού. Η απομάκρυνση γίνεται μερικώς με αναγωγή από το nZVI και μερικώς με προσρόφηση στον AC..	(Chen et al. 2016)
Μεσοπορώδης άνθρακας ομοιόμορφης κατανομής (OMC)	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ανθρακο-θερμική αναγωγή σε 500-1000 °C	Cr(VI)	Ανθρακοθερμική σύνθεση σε υπόστρωμα μεσοπορώδους άνθρακα κανονικής κατανομής (OMC) Τα νανοσύνθετα που παρήχθησαν σε 500-700 °C περιείχαν Fe ₃ O ₄ . Μόνον στους 900 °C όλος ο Fe ₃ O ₄ μετατράπηκε σε nZVI. Περιεκτικότητα nZVI στο σύνθετο υλικό 30% κ.β. Μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) ~96 mg/g nZVI-OMC	(Dai et al. 2016)

Υλικό Υποστήριξης - Ξενιστής	Πρόδρομη ένωση σιδήρου	Μέσο Α-αναγωγής	Ρύπος	Παρατηρήσεις. Κύρια αποτελέσματα	Βιβλιογραφία
				ή 320 mg/g nZVI.	
Εμπορικός GAC	FeSO ₄ 7H ₂ O	NaBH ₄	Quinoline	Αναλογία nZVI/GAC 2.5% κ.β. Διαπιστώθηκε οξειδωση της κινολίνης μέσω μηχανισμού Fenton. Μετρήθηκε παραγωγή H ₂ O ₂ 42 mg/L την πρώτη ώρα της αντίδρασης. Στις βέλτιστες συνθήκες (pH=4, T=303 K, δόση 7.5 g/L) οξειδώθηκε σε 6 ώρες το 93% της κινολίνης από αρχική συγκέντρωση 100 mg/L.	(Gosu et al. 2016)
BC από υπολείμματα σακχαροκάλαμου με πυρόλυση στους 600°C	FeSO ₄ 7H ₂ O	NaBH ₄	Cr(VI) σε έδαφος	Αναλογία nZVI/BC 1/1. Το υλικό αναμίχθηκε με το ρυπασμένο έδαφος και διαπιστώθηκε μείωση της κινητικότητας του Cr(VI). Βέλτιστη δόση 8 g/kg εδάφους.	(Su et al. 2016)
Βιοεξανθράκωματα (BC) από άχυρα ρυζιού με πυρόλυση σε θερμοκρασίες από 100-700°C	FeSO ₄ 7H ₂ O	KBH ₄	Cr(VI)	Χρησιμοποιήθηκαν αναλογίες nZVI/BC 16/1 έως 0.5/1 κ.β. Περισσότερο αποτελεσματικά τα BC από πυρόλυση στους 400 °C και η αναλογία nZVI/BC 4/1. Μέγιστη απομάκρυνση του Cr(VI) 26.6 mg/g υλικού (33 mg/g nZVI).	(Qian et al. 2017)
BC από στελέχη καλαμποκιού με διάλυμα HCl (1M), KOH (1M) και H ₂ O ₂ 30% (1:100 στερεό: υγρό)	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Cr(VI)	Η βέλτιστη αναλογία nZVI/BC είναι 1/1. Η μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης παρατηρήθηκε από το nZVI-BC/HCl σε pH = 5. Μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) ~45 mg/g nZVI.	(Dong et al. 2017)
AC με πυρόλυση στους 950°C πριν την υποστήριξη με nZVI	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻	Αναλογία nZVI/AC 1/2 . Η απομάκρυνση των NO ₃ ⁻ είναι 110 mg/g nZVI και των PO ₄ ³⁻ είναι ίση με 35 mg/g nZVI	(Khalil et al. 2017)
BC από υπολείμματα βοτάνων με πυρόλυση στους 400°C	FeSO ₄ 7H ₂ O	NaBH ₄	Cr(VI)	Αναλογία nZVI/BC 1/1. Η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) ήταν ~49 mg/(g nZVI-BC) ή 98 mg/(g nZVI). Η παρουσία SO ₄ ²⁻ και χουμικών ενισχύει την απομάκρυνση του Cr(VI), ενώ τα HCO ₃ ⁻ την παρεμποδίζουν.	(Shang et al. 2017)
BC από ξύλο πεύκου με πυρόλυση στους 600°C	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	As(V)	Αναλογία nZVI/BC 10,5 κ.β. Η μέγιστη προσρόφηση του As(V) πραγματοποιήθηκε σε pH 4.1 και ήταν ίση με 124,5 g/kg. As(V) (11,2 mg/g nZVI).	(Wang et al. 2017)
BC από στελέχη καλαμποκιού με πυρόλυση	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Σουλφαμεθαζίνη:	Αναλογία nZVI/GAC 1:5. Στις βέλτιστες συνθήκες (pH=3, δόση 1,2 g/L H ₂ O ₂ =20 mM) οξειδώθηκε σε 6 ώρες το 8,3mg/g της σουλφα-	(Deng et al. 2018)

Υλικό Υποστήριξης - Ξενιστής	Πρόδρομη ένωση σιδήρου	Μέσο Α-αναγωγής	Ρύπος	Παρατηρήσεις. Κύρια αποτελέσματα	Βιβλιογραφία
στους 700°C				μεθαζίνης	
BC από Astragalus membranaceus στους 400°C επεξεργασμένο με θείο	FeCl ₂ ·4H ₂ O	NaBH ₄	Cr(VI)	Αναλογία nZVI/BC 1/1. Ικανότητα προσρόφησης του Cr(VI) είναι 126.12mg/g (252 mg/g nZVI) σε pH 2,5 με ποσότητα S-nZVI/BC ίση με 0.2g/L	(Gao et al. 2018)
BC από φοίνικα πυρόλυση στους 500°C	FeCl ₃ ·6H ₂ O	NaBH ₄	Γλυφοσάτη	Ικανότητα προσρόφησης της γλυφοσάτη 80mg/g στις 26,5 ώρες. Αναλογία στερεού προς υγρό 0,015 g/25 mL.	(Jiang et al. 2018)
BC από υπολείμματα σακχαροκάλαμου στους 400°C	FeSO ₄ ·7H ₂ O	NaBH ₄	NO ₃ ⁻ ,	Αναλογία nZVI/BC 1/2. Μέγιστη απομάκρυνση του ρύπου 61.38 mg/g (184.14 mg/g nZVI) σε pH =5,74 και ποσότητα BC 4g/L	(Wei et al. 2018)
BC από στελέχη καλαμποκιού	FeSO ₄ ·7H ₂ O	NaBH ₄	Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺	Αναλογία nZVI/BC 2/1. Ικανότητα προσρόφησης 195.1 mg/g (292.65 mg/g nZVI), 161.9 mg/g (242.85 mg/g nZVI) και 109.7 mg/g (164.55 mg/g nZVI) για τον Pb ²⁺ , τον Cu ²⁺ και τον Zn ²⁺ αντίστοιχα, μετά από 6 ώρες	(Yang et al. 2018)
Μεσοπορώδης άνθρακας.	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Αναγωγή στους 600°C παρουσία H ₂ .	Co, Pb, Cr, Cd, Zn	Περιεκτικότητα σε nZVI 10%. Μέγεθος nZVI ~16 nm. Μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης 17.15 mg Cd/g (171 mg/g nZVI), 6.83 mg Co/g (68.3 mg/g nZVI), 7.62 mg Cr/g (76.2 mg/g nZVI), 22.6 mg Pb/g (226 mg/g nZVI) και 6.83 mg Zn/g. (68.3 mg/g nZVI).	(Shi et al. 2019)
BC από άχυρα ρυζιού (όπως ανωτέρω). Απομάκρυνση Si από δείγμα BC των 700°C.	FeSO ₄ ·7H ₂ O	KBH ₄	Cr(VI)	Αναλογία nZVI/BC 4/1. Μέγιστη απομάκρυνση σε pH ίσο με 3.5, 112 mg/g (140 mg/g nZVI). Συνέκριναν υλικά BC-nZVI με και χωρίς Si και διαπίστωσαν ότι το υλικό χωρίς Si είναι λιγότερο αποτελεσματικό.	(Qian et al. 2019)
BC από βιολογική ιλύ με πυρόλυση στους 600°C.	FeCl ₃ ·6H ₂ O	NaBH ₄	Cr(VI)	Αναλογία nZVI/BC 50% κ.β. Μέγιστη απομάκρυνση Cr(VI) 31.53 mg/g (63.1 mg/g nZVI) σε pH 4. Περιγραφή ισοθερμής με μοντέλο του Langmuir. Η θερμοδυναμική ανάλυση έδειξε ότι η διαδικασία προσρόφησης ήταν αυθόρμητη	(Fan et al. 2019)
Άργιλοι και αργιλοπυριτικά ορυκτά					
Καολινίτης (Κ)	FeCl ₂ ·4H ₂ O	NaBH ₄	Cu ²⁺ , Co ²⁺	Μέγεθος NZVI 10–80 nm. Αναλογία nZVI/Κ 1/1 με μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης 25 mg/g (50 mg/g nZVI) για το Co ²⁺ και 140	(Üzüm et al. 2009)

Υλικό Υποστήριξης - Ξενιστής	Πρόδρομη ένωση σιδήρου	Μέσο Α-αναγωγής	Ρύπος	Παρατηρήσεις. Κύρια αποτελέσματα	Βιβλιογραφία
				mg/g (280 mg/g nZVI) για τον Cu^{2+} και αναλογία 0,2/1 με μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης 23 mg/g (138 mg/g nZVI) για το Co^{2+} και 32mg/g (192 mg/g nZVI) για τον Cu^{2+}	
Μοντμοριλονίτης (M) με χρήση ΗDTMA (E)	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	NaBH_4	Cr(VI)	Σύγκριση nZVI-M και nZVI-ME (με επιφανειοδραστικό). Μέγεθος nZVI 21.9 nm και 20.7 nm στον nZVI-M και nZVI-ME αντίστοιχα. Αναλογία nZVI/M 1/1. Η ικανότητα απομάκρυνσης ήταν μεγαλύτερη στον επεξεργασμένο μοντμοριλονίτη και ίση με 125 mg/g nZVI ενώ στον απλό μοντμοριλονίτη με nZVI ήταν 109 mg/g nZVI, σε pH 5.	(Li et al. 2010)
Καολίνης (K)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaBH_4	Pb(II)	Μέγεθος nZVI 44 nm . Αναλογία nZVI//K 1/1 και 2/1. Απομάκρυνση Pb(II) 9.88 mg/g nZVI και 72 mg/g nZVI αντίστοιχα.	(Zhang et al. 2010, 2011a)
Μπεντονίτης (B)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaBH_4	Χρωστική methyl – orange	Αναλογία nZVI/B 1/1. Απομάκρυνση χρωστικής 79,46 mg χρωστικής / g nZVI σε pH ίσο με 6,5 σε διάρκεια 10 λεπτών.	(Chen et al. 2011)
Οργανο- μπεντονίτης με χρήση CTMA (OB)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	NaBH_4	Πενταχλωροφαινόλη (PCP)	Μέγεθος 50 - 150 nm. Αναλογία nZVI/B 1/10. Μέγιστη ικανότητας προσρόφησης 43,29mg PCP /g nZVI.	(Li et al. 2011; Zhang et al. 2011c)
Μπεντονίτης (B)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaBH_4	Cr(VI)	<p>i. Αναλογία nZVI/B 1/1. Μέγιστη απομάκρυνση 33 mg/g nZVI, στους 35°C, Επαναχρησιμοποίηση του B-nZVI μετά από έκπλυση με διάλυμα EDTA με ικανότητα απομάκρυνσης ως προς το Cr(VI) 70% ως προς την αρχική. Επαναχρησιμοποίηση του B-nZVI μετά από έκπλυση με διάλυμα EDTA με ικανότητα απομάκρυνσης ως προς το Cr(VI) 70%.</p> <p>ii. Η βέλτιστη απομάκρυνση του Cr(VI) ήταν ίση με 10 mg/g nZVI και παρατηρήθηκε στους 30°C, σε pH ίσο με 5, αρχική συγκέντρωση Cr(VI) 20 mg/L και βέλτιστη δόση νανοσύνθετου 4 mg/L. Απομάκρυνση Pb και Cu > 90%.</p>	(Shi et al., 2011 a, b)
Μπεντονίτης (B)	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	NaBH_4	Χρωστική orange II	Αναλογία nZVI/B 1/1. Μέγιστη απομάκρυνση χρωστικής 23,44 mg/g σε pH = 5,8 στους 25°C.	(Xi et al. 2011)
Υποστρωμαμένη άργιλος	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	NaBH_4	NO_3^-	Μέγεθος nZVI 30–70 nm. Περιεκτικότητα σε nZVI 24% κ.β. Μέγι-	(Zhang et al.

Υλικό Υποστήριξης - Ξενιστής	Πρόδρομη ένωση σιδήρου	Μέσο Α-αναγωγής	Ρύπος	Παρατηρήσεις. Κύρια αποτελέσματα	Βιβλιογραφία
(PC)				στη απομάκρυνση των νιτρικών στα 120 λεπτά 100mg NO ₃ ⁻ / g nZVI σε pH =7	2011b)
Σεπιόλιθος (S)	FeSO ₄ 7H ₂ O	KBH ₄	Βρωμιναμίνη	Αναλογία nZVI/S 1,12/1. Μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης 41,625-44,1 mg /g (83,25-88,2 mg /g nZVI) σε pH =7	(Fei X. et al. 2012)
Ρεκτορίτης (R)	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Χρωστική (azo-dye Orange II)	Αναλογία nZVI/R 1/2. Μέγεθος nZVI 10,3 nm. Το νανοσύνθετο είναι πιο αποδοτικό σε σχέση με το αιώρημα nZVI. Απομάκρυνση 35 mg/g (105 mg/g nZVI) σε λιγότερο από 10 λεπτά.	(Luo et al. 2013)
Φυσικός ζεόλιθος (Z)	FeSO ₄ 7H ₂ O	KBH ₄	Pb(II)	Αναλογία nZVI/Z περίπου 1/1. Ικανότητα απομάκρυνσης 96 mg Pb(II)/g (192 mg/g nZVI) σε pH = 4 και T=35°C.	(Kim et al. 2013)
Φυσική αργίλος (A)	FeCl ₃	Εκχύλισμα πράσινου τσαγιού	Χρωστική πράσινο του μαλαχίτη (Malachite Green, GM)	Μέγεθος nZVI 50-60 nm. Αναλογία nZVI/A = 2/1 κ.ο. Μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης GM 42.7 mg GM/g (64.1 mg/g nZVI) σε pH 3.	(Abbassi et al. 2013)
Καολίνη, Κ	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Χρωστική Crystal Violet	Αναλογία Κ/nZVI 1/1. Μέγεθος nZVI 45-65 nm. Μέγιστη απομάκρυνση 3 mg/g nZVI σε pH 5.5.	(Chen et al. 2013)
Μοντμοριλονίτης, Μ	FeSO ₄ 7H ₂ O	NaBH ₄	Cd	Αναλογία Μ/nZVI ίση με 4/1. Μέγιστη απομάκρυνση 4.9 mg Cd/g (24.6 mg/g nZVI) σε 60 λεπτά.	(Pang et al. 2013)
Μοντμοριλονίτης, Μ	Fe(NO ₃) ₃	Εκχύλισμα τσαγιού Tata	As(III)	Μέγεθος nZVI 59,08±7,81 nm. Αναλογία Μ/nZVI ίση περίπου με 1/3. Βέλτιστη απομάκρυνση ρύπου 0.99mg/g (0.74 mg/g nZVI) σε pH 2,75 σε χρόνο διεξαγωγής 30min.	(Tandon et al. 2013)
Αλουμίνα, ΑΙ	FeSO ₄ 7H ₂ O	NaBH ₄	REEs	Μέγεθος nZVI 10-80 nm. Αναλογία ΑΙ/nZVI ίση με 1/1 Μέγιστη απομάκρυνση La 15.2 mg/g nZVI σε pH 6, Eu και Yb 19 mg/g nZVI σε pH 3.	(Unal et al. 2013)
Μοντμοριλονίτης επεξεργασμένος με Κ, ΜΚ	FeSO ₄ 7H ₂ O	NaBH ₄	Cr(VI)	Μέγεθος nZVI 39,6 nm. Περιεκτικότητα nZVI 10.71%. Αποτελεσματικότερο υλικό αποδείχθηκε το επεξεργασμένο με Κ, με την υποβοήθηση αμύλου και υπερήχων. Βέλτιστη απομάκρυνση 140 mg/g nZVI σε pH 6.	(Zhang et al. 2013)
Μοντμοριλονίτης, Μ	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	As(III), As(V)	Μέγεθος nZVI 20-90 nm. Αναλογία Μ/nZVI 10/1. Μέγιστη απομάκρυνση ρύπου 59,9 mg/g (65.89 mg/g nZVI) για το As(III) και 45,5 mg/g (50.05 mg/g nZVI) για το As(V) σε pH 7	(Bhowmick et al. 2014)

Υλικό Υποστήριξης - Ξενιστής	Πρόδρομη ένωση σιδήρου	Μέσο Α-αναγωγής	Ρύπος	Παρατηρήσεις. Κύρια αποτελέσματα	Βιβλιογραφία
Αργιλικά Υποστρώματα Ατταπουλγίτη, Ατ	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Cu(II), Ni(II)	Αναλογία Ατ/ nZVI 1/8. Μέγεθος nZVI < 29,26 nm. Μέγιστη απομάκρυνση Cu(II) 787 mg/g (885.4 mg/g nZVI) σε pH 6 και Ni(II) 704 mg/g (792 mg/g nZVI) σε pH 5 σε διάστημα 2 ωρών.	(Chang et al. 2014)
Μπεντονίτης, Β, καολίνης, Κ και φυσική άργιλος, ΝC	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Βιομηχανική Χρωστική Azo dye Rosso Zetanyl B-NG	Σύγκριναν τρία διαφορετικά αργιλικά υποστρώματα με αναλογία υποστρώματος / nZVI 1/1. Μέγεθος nZVI 30nm στο Β-nZVI, 80nm στο Κ-nZVI και 50nm στο ΝC-nZVI. Μέγιστος αποχρωματισμός με Β-nZVI 414 mg/g (828 mg/g nZVI), με Κ-nZVI 409 mg/g (818 mg/g nZVI) και ΝC-nZVI 412 mg/g (822 mg/g nZVI).	(Kerkez et al. 2014)
Μπεντονίτης, Β	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Χρωστική Acid violet red	Μέγεθος nZVI 30-80nm. Αναλογία Β/nZVI 1/1. Απομάκρυνση ρύπου 273 mg/g (546 mg/g nZVI) στους 30°C, σε 9 min και σε 250 rpm.	(Lin et al. 2014)
Κίσσηρης, Ρ	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Hg(II), Cr(VI)	Μέγεθος nZVI 30,6nm. Περιεκτικότητα nZVI 7.7%. Απομάκρυνση Hg 332 mg Hg(II)/gnZVI και 307 mg Cr(VI)/g nZVI.	(Liu et al. 2014b)
Οργάνο μοντμοριλονίτης (Μ) με CTMAB	FeSO ₄ 7H ₂ O	NaBH ₄	Δεκαβρωμοδιφαινυλίο	Αναλογία Μ/nZVI 4/1. Μέγεθος nZVI 30-90nm. Αποβρωμίωση με βέλτιστη απομάκρυνση 0,32mg/g (1,63 mg/g nZVI) σε 24h σε pH 5,5 στα 150 rpm..	(Pang et al. 2014)
Καολίνης, Κ	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Ni	Αναλογία Κ/nZVI 5/8. Μέγεθος nZVI 30nm. Η προσρόφηση του Ni από το Κ-nZVI παρουσίασε μεγάλη εξάρτηση από το pH. Μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης 9.24 mg/g (15 mg/g nZVI)	(Wang et al. 2014)
Σεπιόλιθος, S	FeSO ₄ 7H ₂ O	NaBH ₄	Cr(VI)	Αναλογία S/nZVI 5/2. Μέγεθος nZVI <100nm. Απομάκρυνση χρωμίου 177 mg/g (620 mg/g nZVI) σε pH 3.	(Ramazanpour et al. 2015)
Σεπιόλιθος, S	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Cr(VI), Pb(II)	Αναλογία S/nZVI 9/1. Μέγεθος nZVI 10-50nm. Μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης 610 mg Cr/g nZVI και 757 mg Pb/g nZVI.	(Fu et al. 2015)
Καολίνης, Κ	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Χρωστική Black G	Αναλογία Κ/nZVI 1/1. Μέγεθος nZVI 30-90nm. Βέλτιστη απομάκρυνση 157.2 mg/g υλικού (314.4 mg/g nZVI) σε pH 9.49.	(Jin et al. 2015)
Κλινοπτιλόλιθος, Κλ	FeCl ₂ 4H ₂ O	NaBH ₄	Methylene blue (MB), methyl orange (MO)	Αναλογία Κλ/nZVI 1/1. Μέγεθος nZVI 40-60 nm. Μέγιστη απομάκρυνση στους 25°C 48.3 mg MB/g (96.6 mgMB/gnZVI) και 45.1 mg MO/g (90.2 mg MO/gnZVI).	(Nairat et al. 2015)
Μοντμοριλονίτης, Μ	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Zn(II), Pb(II)	Αναλογία Μ/nZVI 1/2. Βέλτιστη απομάκρυνση 10 mg/g (15 mg/g	(Wang et al.

Υλικό Υποστήριξης - Ξενιστής	Πρόδρομη ένωση σιδήρου	Μέσο Α-αναγωγής	Ρύπος	Παρατηρήσεις. Κύρια αποτελέσματα	Βιβλιογραφία
				nZVI) στους 15-27°C σε pH 5.	2015b)
Καολίνης, Κ	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Cu(II), Ni(II)	Αναλογία Κ/nZVI 1/10. Μέγεθος nZVI 1,87-21,57nm. Βέλτιστη απομάκρυνση 12.5 mg Cu(II)/g (18,7 mg Cu/g nZVI) και 9.24 mg Ni(II) /g (13.9 mg/g nZVI). .	(Wang et al. 2015a)
Μοντμοριλονίτης, Μ	FeCl ₃ 7H ₂ O	NaBH ₄	Cr(VI)	Αναλογία Μ/nZVI ~100/5.6. Μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης 400 mg/g nZVI σε pH 3	(Wu et al. 2015)
Ζεόλιθος, Ζ, Μοντμοριλονίτης, Μ	Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	NaBH ₄	Pb(II)	Αναλογία Αργίλου/nZVI 2/1 και μέγεθος nZVI 69.8nm. Βέλτιστη απομάκρυνση σε pH από 2,5 έως 6,5 σε 40min και 300rpm, 115,1 mg/g Μ-nZVI (345 mg/g nZVI) και 105,5 mg/g Ζ-nZVI (316,5 mg/g nZVI).	(Arancibia-Miranda et al. 2016)
Φυσική άργιλος, C	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Χρωστική methyl orange	Αναλογία C/nZVI 5/1 και μέγεθος nZVI 11.23nm. Βέλτιστη απομάκρυνση σε pH 6,8 σε 45min και 250rpm, 19.8 mg/g (119 mg/g nZVI).	(Li et al. 2017a)
Μπεντονίτης, Β	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Cr(VI), φαινόλες	Αναλογία Β/nZVI 0.1/2, 1/1, 3/2 και μέγεθος nZVI <10nm. Βέλτιστη απομάκρυνση 99,3% για το Cr(VI) (39mg/g nZVI) και 6.5% για τις φαινόλες (0.014mmol/g nZVI) χωρίς K ₂ S ₂ O ₈ . Η προσθήκη του υπερθειικού βελτίωσε σημαντικά την οξειδωση της φαινόλης ,μέχρι ποσοστού 71.5%, χωρίς αρνητική επίδραση στην απομάκρυνση των χρωμικών.	(Diao et al. 2016)
Ρεκτορίτης, R	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Χρωστική Methyl orange (MO), μετροδιναζόλη (MT)	Αναλογία R/nZVI 2/1. Μέγεθος nZVI 15.05 nm. Μέγιστη απομάκρυνση 310 mg/g (930 mg/g nZVI) για MO και 64.7 mg/g (194 mg/g nZVI) για MT, σε συνδυασμό με χρήση υπερήχων.	(Yuan et al. 2016)
Μπεντονίτης, Β	FeSO ₄ 7H ₂ O	NaBH ₄	Ni(II)	Περιεκτικότητα σε nZVI 23.3% κ.β. Μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης 788 mg/g nZVI σε pH 6 σε 150rpm.	(Li et al. 2017b)
Μπεντονίτης, Β	FeSO ₄ 7H ₂ O	Εκχύλισμα πράσινου τσαγιού	PO ³⁻ ₄	Αναλογία Μ/nZVI 1/1. Σφαιρικό μέγεθος 40-60nm. Μέγιστη απομάκρυνση 27,63mg/g (55.22 mg/g nZVI) σε pH 2-5.	(Soliemanzadeh and Fekri, 2017)
Όργανο Μπεντονίτης, ΟΒ με DK1	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	2,4 DCP (dichlorophenol)	Μέγεθος nZVI 20-50nm. Η ανάλυση EDS έδειξε περιεκτικότητα σε σίδηρο 66,6 % wt. Βέλτιστη ικανότητα απομάκρυνσης 73,5% σε 145min.	(Li et al. 2018a)

Υλικό Υποστήριξης - Ξενιστής	Πρόδρομη ένωση σιδήρου	Μέσο Α-αναγωγής	Ρύπος	Παρατηρήσεις. Κύρια αποτελέσματα	Βιβλιογραφία
Ζεόλιθος, Z	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Cd(II), Pb(II), As(III)	Αναλογία Z/nZVI 3/1. Μέγεθος nZVI 40-60nm. Μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης 11,52 mg As(III)/g nZVI (46 mg As(III)/g nZVI), 48.63mg Cd(II)/g nZVI (194,52 mg Cd(II)/g nZVI) και 85.37 mg Pb(II) / g nZVI (341,48 mg Pb(II)/g nZVI)σε pH 6.	(Li et al. 2018b)
Καολίνης, K	FeSO ₄ 7H ₂ O	NaBH ₄	Χρωστική Acid Black1	Αναλογία K/nZVI 10/1. Μέγεθος nZVI 40-80nm. Μέγιστη απομάκρυνση χρωστικής 98 mg/g (980 mg/g nZVI) σε pH 5 και 120 min, με προσθήκη H ₂ O ₂ 4 mM.	(Kakavandi et al. 2019)
Φυσικά και συνθετικά πολυμερή					
Μη πορώδη ρητίνη PolyFlo (20-30 μm)	FeSO ₄ 7H ₂ O	NaBH ₄	Cr(VI), Pb(II)	Περιεκτικότητα σε νανοσίδηρο 226.8 mg nZVI/g ρητίνης. Μέγεθος nZVI 10-30 nm. Απομάκρυνση Pb(II) 0.234 mg/g (1.03 mg/g nZVI) και Cr(VI) 1.036 mg/g (4.56 mg/g nZVI) σε μία μέρα. Τα διαλύματα μαζί με το νανοσύνθετο υλικό είχαν pH 4.01 και 3.25για τον Pb και το Cr αντίστοιχα.	(Ponder and Darab 2000)
Κατιονική ρητίνη Dowex HCR-W2	FeCl ₃	NaBH ₄	Χρωστική Acid Blue 113	Περιεκτικότητα σε νανοσίδηρο 4.9-50,8 mg nZVI/g ρητίνης. Μέγεθος nZVI 40-170 nm. Απομάκρυνση χρωστικής 4.7 mg/g SNC (92.5 mg/g nZVI) σε 10 min σε pH 5,6.	(Shu et al. 2010)
Ίνες χιτοζάνης, Ch	FeCl ₃	NaBH ₄	As(III), As(V)	Μέγεθος nZVI 75-100 nm. Αναλογία nZVI/Ch 12/1. Ικανότητα απομάκρυνσης 1.67 mg As(III)/g (1.54 mg/g nZVI) και 2.29 mg As(V)/g (2.11 mg/g nZVI) σε pH 6	(Horzum et al. 2013)
Κόκκους χιτοζάνης, Ch	Εμπορικό nZVI		Cr(VI), Cu(II), Cd(II), Pb(II)	Μέγεθος 45.2nm. Αναλογία C/nZVI 2/1. Απομάκρυνση Cr(VI), Cu, Cd και Pb ήταν 1.79 mg/g (5.36 mg/g nZVI), 1.98 mg/g (5.93 mg/g nZVI), 1.42 mg/g (4.27 mg/g nZVI) και 0.99 mg/g (3 mg/g nZVI) αντίστοιχα σε pH 6.4 και θερμοκρασία 20°C	(Liu et al. 2013)
Αλγινικά σφαιρίδια, Alg	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Cr(VI)	Αναλογία Alg/nZVI 3/1. Μέγιστη απομάκρυνση του Cr(VI) ήταν 4 mg/g (16 mg/g nZVI) σε pH 11.	(Huang et al. 2016)
Κατιονική ρητίνη	FeCl ₂ 4H ₂ O	KBH ₄	Δεκαβρωμοδιφάνιλιο (DBD)	Περιεκτικότητα σε νανοσίδηρο 0,056 g nZVI/g ρητίνης. Απομάκρυνση Cr(VI) 0.007mg/g (0.125mg/g nZVI) σε 8 ώρες.	(Li et al. 2007)
Ρητίνες πολυστυρενίου με λειτουργικές ομάδες	FeCl ₃ 6H ₂ O	KBH ₄	NO ₃ ⁻	Αναλογία υποστρώματος -nZVI 3/1. Μέγεθος nZVI >20nm. Μέγιστη απομάκρυνση νιτρικών 20,22 mg/g υλικού (80.88 mg/g nZVI).	(Jiang et al. 2011)

Υλικό Υποστήριξης - Ξενιστής	Πρόδρομη ένωση σιδήρου	Μέσο Α-αναγωγής	Ρύπος	Παρατηρήσεις. Κύρια αποτελέσματα	Βιβλιογραφία
-CH ₂ -N ⁺ (CH ₃) ₃ , -CH ₂ Cl					
Κατιονική ρητίνη πολυστυρενίου D001	FeSO ₄ 7H ₂ O	NaBH ₄	Cr(VI)	Μέγιστη απομάκρυνση χρωμίου 0.9 mg/g (20.44 mg/g nZVI). Η απόδοση απομάκρυνσης Cr(VI) ήταν 60.8%, 43.8%, 33.1% και 8.8% μετά την επαναχρησιμοποίηση της ρητίνης με nZVI 1, 2, 3 και 4 φορές, αντίστοιχα.	(Fu et al. 2013)
Ρητίνη με χηλικές ενώσεις, DOW 3N	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Pb ²⁺ , NO ₃ ⁻	Τρεις τύποι εμπορικής ρητίνης με περιεκτικότητα σε 90-136 mg nZVI ανά g. Μέγεθος nZVI από 10 έως 30 nm. Η μέγιστη απομάκρυνση των NO ₃ ⁻ και Pb ²⁺ ήταν 106.3 και 269.4 mg/g nZVI αντίστοιχα σε pH 5.33.	(Shi et al. 2013)
Οξειδωμένη μεμβράνη πολυακρυλονιτριλίου (PAN-OM)	Fe ₂ (SO ₄) ₃	NaBH ₄	Χρωστική Methyl blue και methylene blue	Μέγεθος 75nm. Περιεκτικότητα σε νανοσίδηρο 20%. Απομάκρυνση 486 mg/g nZVI (methyl blue) σε pH 5,2 και 96.5 mg/g nZVI (methylene blue) σε pH 7,8.	(Liu et al. 2014a)
Κατιονική ρητίνη C100	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Pb ²⁺	Περιεκτικότητα nZVI 22% κ.β. Μέγεθος nZVI 20nm. Απομάκρυνση 22,5 mg Pb ²⁺ /g ρητίνης (135 mg/g nZVI) σε pH 4-7.	(Chanthapon et al. 2018)
Άλλα υλικά					
Κελύφη στρεπιδιού, OC	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Χουμικά οξέα (HA) ως φυσική οργανική ύλη	Αναλογία OC/nZVI 1/10. Μέγεθος nZVI 60-85nm. Μέγιστη απομάκρυνση HA 0.768 mg/g (0.98 mg HA/g nZVI) σε θερμοκρασία 40°C και pH ίσο με 5, στα 90-120 min.	(Alipour et al. 2014)
Πυρήνες δαμάσκημων, <i>Spondias purpurea</i> , SP	FeCl ₂ 4H ₂ O	NaBH ₄	PO ₄ ³⁻	Μέγεθος nZVI 5-70 nm. Απομάκρυνση 20.57mg PO ₄ ³⁻ /g.	(Arshadi et al. 2015)
Φτέρη του νερού (<i>Azolla filiculoides</i>), F	FeCl ₂ 4H ₂ O	NaBH ₄	Pb(II) and Hg(II)	Μέγεθος 20nm. Αναλογία nZVI/F 1/4. Απομάκρυνση 459.3 mg Hg(II)/g (2300 mg/g nZVI) και 462.7 mg Pb(II)/g (2313 mg/g nZVI).	(Arshadi et al. 2017)
Χούμος, H	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	Cr(VI)	Μέγεθος 50-150 nm. Αναλογία H/nZVI 2/5. Απομάκρυνση 42.4 mg Cr(VI) /g H-nZVI (59.4 mg/g nZVI) σε pH 6.5	(Fu et al. 2017)
Ενανθρακωμένοι μύκητες, F	FeCl ₃ 6H ₂ O	NaBH ₄	U(VI)	Αναλογία nZVI/F 1/10. Μέγιστη απομάκρυνση U(VI) 298 mg/g nZVI σε 30 min σε pH 6,5.	(Ding et al. 2018)
Πετροβάμβακας, W	FeSO ₄ ·7H ₂ O,	NaBH ₄	Cr(VI)	Αναλογία W/ nZVI 1:0.5, 1:1 και 1:2. Μέγεθος nZVI 20-30 nm. Απομάκρυνση 198 mg Cr(VI)/g W-nZVI (297 mg/g nZVI) σε 30 min.	(Zhou et al. 2018)

BC: βιοξανθράκωμα, GAC: granular activated carbon, κοκκώδης ενεργός άνθρακας, MWCNT: multiwalled carbon nanotube, OMC: ordered mesoporous carbon, μεσοπορώδης άνθρακας ομοιόμορφης κατανομής (OMC), CTMAB: cetyltrimethylammonium bromide, DK1: hexadecyl trimethyl ammonium chloride, HDTMA: hexadecyl trimethylammonium bromide.

4.2.3 Φυσικά και συνθετικά πολυμερή

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 4.1, η χρήση φυσικών και συνθετικών πολυμερών ως υπόστρωμα για την ενσωμάτωση του nZVI, έχει μελετηθεί πολύ λιγότερο σε σύγκριση με τα προϊόντα άνθρακα ή τα αργιλικά υλικά.

Φυσικά πολυμερή που έχουν χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα υποδοχής του νανοσιδήρου είναι κυρίως η χιτοζάνη (Horzum et al., 2013, Liu et al., 2013). Στα συνθετικά πολυμερή περιλαμβάνονται διάφορες μορφές ρητινών (Ponder et al., 2000, Li et al., 2007, Shu et al., 2010, Jiang et al., 2011, Shi et al., 2013, Chanthapon et al., 2018). Σημαντικό πλεονέκτημα των ρητινών είναι ότι συνδυάζουν μηχανική ανθεκτικότητα, χημική σταθερότητα και υψηλές πορώδες.

Στο σύστημα των ρητινών, στις οποίες έχει ενσωματωθεί nZVI, παρουσιάζονται σημαντικές ομοιότητες με τα συστήματα ετερογενούς κατάλυσης, στα οποία οι λειτουργικές ομάδες στο πορώδες της ρητίνης ή τα ενσωματωμένα νανοσωματίδια πολύτιμων μετάλλων συμβάλλουν στην πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης με καθαρά καταλυτικό ρόλο.

4.2.4 Άλλα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για την ενσωμάτωση nZVI

Η ποικιλία άλλων υλικών που έχουν χρησιμοποιηθεί ως υποστρώματα του nZVI είναι ευρύτατη και περιλαμβάνει κελύφη στρεϊδιού, πυρήνες δαμάσκημων, φτέρη νερού, χούμο, μύκητες, πετροβάμβακα κλπ. (Alipour et al., 2014, Arshadi et al., 2015, 2017., Fu et al., 2017., Ding et al., 2018, Zhou et al., 2018).

4.3 Μέθοδοι παραγωγής νανოსύνθετων υλικών

Στις περισσότερες περιπτώσεις η πρόσδεση ή ενσωμάτωση του νανοσιδήρου στον ξενιστή ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:

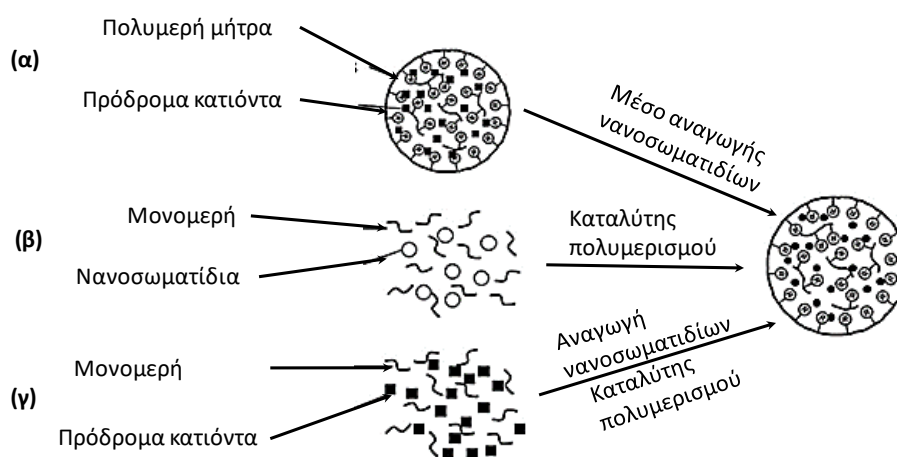
- Ανάμειξη του υποστρώματος-ξενιστή με ένα διάλυμα δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου, με σκοπό την προσρόφηση των κατιόντων Fe(II) ή Fe(III) στο στερεό
- Προσθήκη αναγωγικού παράγοντα στο αιώρημα για την αναγωγή των προροφημένων κατιόντων σιδήρου σε στοιχειακό σίδηρο, Fe(0).

Ως πρόδρομες ενώσεις του σιδήρου έχουν χρησιμοποιηθεί χλωριούχα, θειικά ή νιτρικά άλατα. Ως αναγωγικός παράγοντας χρησιμοποιήθηκε κυρίως το βοροϋδρίδιο του Na και σπανιότερα το βοροϋδρίδιο του K. Η χρήση φυτικών εκχυλισμάτων, εφαρμόστηκε μόνο σε τρεις περιπτώσεις και αφορούσε την πρόσδεση του νανοσιδήρου σε αργιλικά ορυκτά (Abassi et al., 2013, Tandon et al., 2013, Soliemanzadeh and Fekri, 2017).

Σε ορισμένες περιπτώσεις η αναγωγή των κατιόντων του Fe πραγματοποιείται με την ανθρακοθερμική μέθοδο, όπως περιγράφεται στην ενότητα 3.1.4. Στις περιπτώσεις γίνεται ταυτόχρονα η πρόσδεση των νανοσωματιδίων στο υπόστρωμα του άνθρακα που χρησιμοποιείται για την αναγωγή (Hoch et al., 2008, Chen et al., 2016, Dai et al., 2016).

Κατά την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων σε πολυμερή μήτρα συχνά λαμβάνει χώρα εκ των υστέρων ή παράλληλα και η σύνθεση της πολυμερούς μήτρας, από τα αντίστοιχα μονομερή. Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζονται οι τρεις περιπτώσεις:

- Η πρώτη περίπτωση είναι αυτή που έχει ήδη αναφερθεί. Τα μεταλλικά ιόντα φορτίζονται εντός της πολυμερούς μήτρας για να χρησιμεύσουν ως πρόδρομοι νανοσωματιδίων, και στην συνέχεια μετατρέπονται σε νανοσωματίδια με την προσθήκη του κατάλληλου χημικού παράγοντα.
- Στην δεύτερη περίπτωση τα νανοσωματίδια διασκορπίζονται στα μονομερή του ξενιστή και στη συνέχεια το μίγμα πολυμερίζεται υπό επιθυμητές συνθήκες, συμπεριλαμβάνοντας την προσθήκη κατάλληλου καταλύτη. Στην περίπτωση αυτή απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή για να γίνει καλή διασπορά των νανοσωματιδίων στο αρχικό περιβάλλον των μονομερών και να αποφευχθεί η συσσωμάτωσή τους. Οι Zhao et al. (2011) αναφέρουν ως παράδειγμα την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων ZnO σε μήτρα πολυμεθυρακρυλικού-μεθυλεστέρα (poly-methyl methacrylate, PMMA). Για να επιτευχθεί καλή διασπορά των νανοσωματιδίων ZnO προηγήθηκε επικάλυψή τους με κατάλληλη επιφανειοδραστική ουσία (methacryloxy-propyl-trimethoxysilane, MPTMS).
- Στην τρίτη περίπτωση αναμιγνύονται τα πρόδρομα συστατικά των νανοσωματιδίων και τα μονομερή και λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα η δημιουργία των νανοσωματιδίων και ο πολυμερισμός με την προσθήκη των κατάλληλων προσθέτων. Για παράδειγμα, οι Wan et al. παρασκεύασαν με αυτή τη μέθοδο νανოსύνθετο υλικό σε μορφή μεμβράνης που αποτελείται από νανοσωματίδια TiO_2 σε πολυακρυλική ρητίνη μέσω ελεγχόμενης υδρόλυσης τετραβουτοξειδίου του τιτανίου και φωτοπολυμερισμού ακρυλικού μονομερούς (Wan et al. 2006).



Σχήμα 4.1 Επιτόπου διαδικασία σύνθεσης πολυμερών νανოსύνθετων υλικών. (α) Μεταλλικά ιόντα φορτίζονται εντός της πολυμερούς μήτρας για να χρησιμεύσουν ως πρόδρομοι νανοσωματιδίων. (β) μονομερή των πολυμερών ξενιστών και νανοσωματίδια ως πρώτες ύλες. (γ) τα νανοσωματίδια και τα πολυμερή παρασκευάζονται ταυτόχρονα (επεξεργασία με βάση (Zhao et al. 2011)

4.4 Ρύποι στους οποίους εφαρμόστηκαν τα νανοσύνθετα υλικά.

Τα νανοσύνθετα υλικά με βάση το nZVI (SNC) εφαρμόστηκαν για την απομάκρυνση τόσο οργανικών όσο και ανόργανων ρύπων από υδατικά διαλύματα. Από τους οργανικούς ρύπους οι σημαντικότερες κατηγορίες είναι οι χρωστικές και δευτερευόντως οι αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες. Οι ανόργανοι ρύποι περιλαμβάνουν το εξασθενές χρώμιο, τρισθενές και πεντασθενές αρσενικό, κατιόντα βαρέων μετάλλων, όπως Pb, Cu, Co, Cd, Ni, Zn, καθώς και κοινά ανιόντα, όπως NO₃ και PO₄. Τα κυριότερα συμπεράσματα συνοψίζονται στη συνέχεια.

4.4.1 Οργανικοί ρύποι

Οι περισσότερες εργασίες με χρήση των νανοσύνθετων υλικών έχουν πραγματοποιηθεί για την απομάκρυνση χρωστικών ουσιών. Οι χρωστικές χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλές κατηγορίες βιομηχανιών, όπως κλωστοϋφαντουργίες, χαρτοβιομηχανίες κλπ. (Lin et al. 2014). Είναι ουσίες τοξικές και καρκινογόνες και μπορούν να παραμείνουν στα υδατικά διαλύματα επί μακρό χρονικό διάστημα (Trujillo-reyes et al. 2014). Για το λόγο αυτό έχουν εξετασθεί διάφορες μέθοδοι για την απομάκρυνσή τους από τα υδατικά διαλύματα, μεταξύ των οποίων και η αξιοποίηση σύνθετων προϊόντων με βάση τον νανοσίδηρο.

Η περιεκτικότητα των υλικών σε νανοσίδηρο ποικίλει. Στις επιμέρους εργασίες αναφέρεται η κατά βάρος αναλογία του υποστρώματος ως προς τον σίδηρο που χρησιμοποιήθηκε πριν από την αναγωγή του σε στοιχειακή μορφή και γίνεται η υπόθεση ότι όλη η ποσότητα του σιδήρου μετατρέπεται σε στοιχειακό νανοσίδηρο. Για λόγους σύγκρισης η αποδοτικότητα των υλικών εκφράζεται σε όλες τις περιπτώσεις ανά γραμμάριο του περιεχομένου νανοσιδήρου.

Για την απομάκρυνση των χρωστικών χρησιμοποιήθηκαν νανοσύνθετα με υπόστρωμα μπεντονίτη, καολίνη, ρεκτορίτη και φυσική άργιλο. Το υπόστρωμα μπεντονίτη εξετάσθηκε από τους Chen et al. (2011), τους Xi et al. (2011) και τους Lin et al., (2013) για την απομάκρυνση των χρωστικών methyl-orange, orange(II) και acid violet red αντίστοιχα. Η αναλογία νανοσιδήρου-μπεντονίτη (nZVI/B) στα υποστρώματα ήταν 1/1 κατά βάρος και στις τρεις εργασίες και η μέγιστη απομάκρυνση που επιτεύχθηκε, ανηγμένη ανά γραμμάριο nZVI, ήταν 79.44, 56.88 και 546 mg/g nZVI αντίστοιχα. Υπόστρωμα καολίνη εξετάσθηκε από τους Chen et al. (2013), Jin et al. (2015) και Kakavandi et al. (2019) για την απομάκρυνση των χρωστικών crystal violet, black G και acid black 1. Η αναλογία νανοσιδήρου-καολίνη (nZVI/K) ήταν 1/1 στους Chen et al. και Jin et al. και 1/10 στους Kakavandi et al., και η αναφερόμενη μέγιστη απομάκρυνση ανά γραμμάριο nZVI ήταν 3.0, 314.4 και 980 mg/g nZVI αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι οι Kakavandi et al. χρησιμοποίησαν το σύνθετο K-nZVI ως καταλύτη σε αντίδραση τύπου Fenton, με ταυτόχρονη προσθήκη H₂O₂.

Οι Luo et al. (2013) και Yuan et al. (2016) χρησιμοποίησαν ρεκτορίτη για την απομάκρυνση των χρωστικών orange II και methyl orange. Στο σύνθετο υλικό η αναλογία nZVI/R ήταν 1/2 και στις δύο εργασίες. Η απομάκρυνση της χρωστικής ήταν 105 και 930 mg/g nZVI αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι οι Yuan et al. (2016) συνδύασαν το νανοσύνθετο υλικό με τη χρήση υπερήχων. Οι Abbassi et al. (2013) χρησιμοποίησαν υπόστρωμα φυσικής αργίλου για απομάκρυνση malachite green και οι X Li et al. (2017) για απομάκρυνση methyl orange. Η ανα-

λογία nZVI -φυσικής αργίλου ήταν 2/1 και 1/5 και η μέγιστη απομάκρυνση των χρωστικών ήταν 64.1 και 118 mg/g nZVI αντίστοιχα.

Οι Nairat et al. (2015) χρησιμοποίησαν κλινοπτιλόλιθο σε αναλογία με nZVI 1/1 και εξέτασαν την αποτελεσματικότητά του για την απομάκρυνση methylene blue (MB) και methyl orange (MO). Η μέγιστη απομάκρυνση των χρωστικών ήταν 96.6 mg MB/gnZVI και 90.2 mg MO/gnZVI.

Οι Kerzek et al. (2014) συνέκριναν τρία διαφορετικά αργιλικά υποστρώματα, μπεντονίτη (B), καολίνη (K) και φυσική άργιλο (NC) για την απομάκρυνση της βιομηχανικής χρωστικής azo dye Rosso Zetanyl. Όλα τα νανοσύνθετα υλικά παρασκευάστηκαν με αναλογία υποστρώματος - nZVI 1/1, και χρησιμοποιήθηκαν σαν καταλύτες σε αντιδράσεις τύπου Fenton. Ο αναφερόμενος μέγιστος αποχρωματισμός ήταν περίπου 820-830 mg/g nZVI και με τα τρία υλικά.

Πολυμερή υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν από τους Shu et al. (2010) και C. Liu et al. (2014). Οι Shu et al. (2010) ενσωμάτωσαν nZVI σε εμπορική κατιονική ρητίνη τύπου Dowex HCR-W2, με περιεκτικότητα σε nZVI που κυμάνθηκε από 4.9 μέχρι 50,8 mg nZVI/g ρητίνης. Μελέτησαν την απομάκρυνση χρωστικής Acid Blue 113 και η αναφερόμενη μέγιστη απόδοση της απομάκρυνσης ήταν 92.5 mg/g nZVI.

Οι Liu et al. (2014) ενσωμάτωσαν nZVI σε οξειδωμένη μεμβράνη πολυακρυλονιτριλίου (PAN-OM) με περιεκτικότητα 20% κ.β. σε νανοσίδηρο και χρησιμοποίησαν το υλικό για την απομάκρυνση χρωστικών methyl blue και methylene blue. Πέτυχαν αποχρωματισμό ίσο με 486 mg/g nZVI για το methyl blue σε pH 5.2 και 96.5 mg/g nZVI για το methylene blue σε pH 7.8.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, οι περισσότεροι ερευνητές χρησιμοποίησαν σαν υπόστρωμα αργιλικά υλικά με υψηλή αναλογία nZVI, από 10% μέχρι 67% κ.β. στο τελικό νανοσύνθετο υλικό. Οι υψηλότερες απομακρύνσεις χρωστικών, στην κλίμακα 800-980 mg/g nZVI, επιτεύχθηκαν από τους Kerzek et al. (2014) και Kakavandi et al. (2019), οι οποίοι χρησιμοποίησαν το υλικό σαν καταλύτη σε αντιδράσεις τύπου Fenton, καθώς και από τον Yuan et al. (2016), ο οποίος συνδύασε το νανοσύνθετο υλικό με τη χρήση υπερήχων.

4.4.2 Ανόργανοι ρύποι

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.1, από τις εργασίες που αναφέρονται στην επεξεργασία ανόργανων ρύπων οι 23 αφορούν το Cr(VI), 18 διάφορα κατιόντα βαρέων μετάλλων, 7 τα κοινά ανιόντα NO₃ και PO₄, 6 το As(III) και το As(V), και από μία δημοσίευση το U(VI) και τις σπάνιες γαίες. Οι μελέτες που αναφέρονται στο εξασθενές χρώμιο θα εξετασθούν με μεγαλύτερη λεπτομέρεια σε επόμενη ενότητα. Στη συνέχεια θα γίνει μια σύντομη αναφορά στις άλλες κατηγορίες ρύπων.

Οι Unal et al. (2013) παρήγαγαν νανοσύνθετο υλικό με αλουμίνα (Al₂O₃) και νανοσίδηρο σε αναλογία 50% και μελέτησαν την απομάκρυνση 12 σπανίων γαιών (ΣΓ). Για το La που αντιπροσωπεύει τις ελαφρές ΣΓ επιτεύχθηκε απομάκρυνση ίση με 15.2 mg/g nZVI σε pH 6. Για το Eu (αντιπροσωπευτικό των μεσαίων ΣΓ) και το Yb (αντιπροσωπευτικό των βαρέων ΣΓ) η μέγιστη απομάκρυνση ήταν ίση με περίπου 19 mg/g nZVI σε pH 3 και για τα δύο στοιχεία.

Οι Ding et al. (2018) παρήγαγαν υλικό από ενανθρακωμένους μύκητες (F) και νανοσίδηρο, με αναλογία nZVI/F 1/10, και μελέτησαν την απομάκρυνση U(VI). Η μέγιστη απομάκρυνση U(VI) ήταν 298 mg/g nZVI και επιτεύχθηκε σε pH 6,5 και σε χρόνο 30 min.

Με την απομάκρυνση As(III) και As(V) ασχολήθηκαν οι Zhu et al. (2009), Bhowmick et al. (2014) και Horzum et al. (2013), οι οποίοι χρησιμοποίησαν σαν υπόστρωμα εμπορικό κοκκώδη ενεργό άνθρακα (8.2% nZVI), μοντμοριλονίτη (nZVI/M=1/10) και ίνες χιτοζάνης (nZVI/Ch=12/1) αντίστοιχα. Η μέγιστη απομάκρυνση As(III) και As(V) ήταν 2.22 και 1.46 mg/g nZVI από τους Zhu et al. , 65.89 και 50.05 mg/g nZVI (σε pH 7) από τους Bhowmick et al. και 1.54 και 2.11 mg/g nZVI από τους Horzum et al..

Απομάκρυνση μόνον του πεντασθενούς αρσενικού, As(V), μελετήθηκε από τους Wang et al. (2017) οι οποίοι ενσωμάτωσαν nZVI σε βιοεξανθράκωμα από ξύλο πεύκου με πυρόλυση στους 600°C. Η μέγιστη προσρόφηση του As(V) πραγματοποιήθηκε σε pH 4.1 και ήταν ίση με 11.2 mg/g nZVI.

Οι Tandon et al. (2013) μελέτησαν την απομάκρυνση As(III) χρησιμοποιώντας νανοσύνθετο υλικό από μοντμοριλονίτη (M) και νανοσίδηρο με αναλογία nZVI/M 3/1. Η βέλτιστη απομάκρυνση του As(III) ήταν 0.74 mg/g nZVI σε pH 2.75.

Την απομάκρυνση των NO₃⁻ ανιόντων μελέτησαν οι Wei et al. (2018), Y. Zhang et al. (2011a), Jiang et al. (2011) και Shi et al. (2013), οι οποίοι χρησιμοποίησαν σαν υπόστρωμα βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα ζαχαροκάλαμου, υποστρωμαμένη άργιλο (pillared clay), ρητίνη πολυστυρενίου με λειτουργικές ομάδες μεθυλοχλωρίου (-CH₂Cl) και τριμεθυλαμίνης (-CH₂-N⁺(CH₃)₃), και κατιονική εμπορική ρητίνη. Η μέγιστη απομάκρυνση των NO₃⁻ ήταν 184, 100, 81 (στην ρητίνη με τριμεθυλαμίνη) και 106 mg/g nZVI αντίστοιχα.

Η επεξεργασία των φωσφορικών ανιόντων, PO₄³⁻, μελετήθηκε από τους Soliemanzadeh και Fekri (2017) και Arshadi et al. (2015), οι οποίοι χρησιμοποίησαν υπόστρωμα μπεντονίτη και αποξηραμένους πυρήνες δαμάσκημων. Η μέγιστη απομάκρυνση που επιτεύχθηκε ήταν ίση με 55 και 21 mg/g nZVI.

Οι Khalil et al. (2017) μελέτησαν την απομάκρυνση τόσο των νιτρικών όσο και των φωσφορικών. Χρησιμοποίησαν ως υπόστρωμα ενεργό άνθρακα από πυρόλυση στους 950°C για την σταθεροποίηση του nZVI με αναλογία υποστρώματος – nZVI 1/2. Η μέγιστη απομάκρυνση των NO₃⁻ ήταν ίση με 110 και των PO₄³⁻ ίση με 35 mg/g nZVI.

Από τα βαρέα μέταλλα έχει ευρέως μελετηθεί η απομάκρυνση του Pb⁺² (Shi et al. 2013, 2019, Yiang et al. 2018, Zhang et al., 2010, X. Zhang et al. 2011, Kim et al. 2013, Fu et al. 2015, J. Wang et al. 2015b, Arabincia – Miranda et al 2016, Z. Li et al. 2018, Chanthapon et al. 2018, Arshadi et al. 2017, Liu et al. 2013). Στις περισσότερες μελέτες χρησιμοποιήθηκε αργλικό υπόστρωμα, οι Shi et al., Yiang et al. χρησιμοποίησαν υπόστρωμα άνθρακα, ενώ οι Chanthapon et al., Arshadi et al. και Liu et al., κατιονική ρητίνη, φτέρη του νερού και κόκκους χιτοζάνης αντίστοιχα. Η αναφερόμενη απομάκρυνση Pb κυμαίνεται από 3 μέχρι 2300 mg/g nZVI. Η υψηλότερη απομάκρυνση των 2300 mg/g προσδιορίστηκε από τους Arshadi et al., και ακολουθούν οι Fu et al. και Arabincia et al. με 757 και 345 mg/g nZVI. Οι πολύ χαμηλές απομακρύνσεις αντιστοιχούν συνήθως σε εργασίες που μελετούσαν την ταυτόχρονη απομάκρυνση πολλών ρύπων.

Αρκετές μελέτες έχουν επίσης πραγματοποιηθεί για την απομάκρυνση του Ni (Chang et al. 2014, Wang et al. 2014, J. Wang et al. 2015a, Z. Li et al. 2017). Τα υποστρώματα σε όλες αυτές τις μελέτες είναι αργιλικά. Η απομάκρυνση του Ni κυμαίνεται από 14 έως 792 mg/kg.

Η απομάκρυνση του Cu μελετήθηκε από τους Uzum et al. (2009), Liu et al., (2013), Chang et al. (2014) J. Wang et al. (2015a), Yang et al. (2018), με μέγιστη αναφερόμενη απόδοση 886 mg/g nZVI από τους Chang et al. (2014). Με το Cd ασχολήθηκαν οι Pang et al. (2013), Liu et al. (2013), Z. Li et al. (2018) και Shi et al. (2019), και η μέγιστη απομάκρυνση 46 mg/g nZVI προσδιορίστηκε από τον Z. Li et al.

4.5 Χρήση σύνθετων υλικών νανοσιδήρου για την απομάκρυνση Cr(VI)

Στον Πίνακα 4.2 παρατίθενται συνοπτικά οι μελέτες που αφορούν την χρήση σύνθετων υλικών νανοσιδήρου για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου. Τα υλικά υποστήριξης που χρησιμοποιήθηκαν, οι παράμετροι που εξετάστηκαν και τα κύρια συμπεράσματα όσον αφορά την αποτελεσματικότητα των υλικών παρουσιάζονται στην συνέχεια.

Οι Chen et al. (2015) συνέθεσαν νανοςύνθετα υλικά με εμπορικό κοκκώδη ενεργό άνθρακα ως υπόστρωμα, Fe(II) ως πρόδρομη ένωση σιδήρου και ανθρακοθερμική αναγωγή για την μετατροπή του προσροφημένου Fe(II) σε στοιχειακό νανοσίδηρο. Μελέτησαν την αποτελεσματικότητα του νανοςύνθετου υλικού για την απομάκρυνση του Cr(VI), με κύριες παραμέτρους την θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η ανθρακοθερμική αναγωγή (350-1150°C), την δόση του νανοςύνθετου υλικού (AC-Fe) στις δοκιμές προσρόφησης (0.2-8 g/L) και τον χρόνο επαφής που κυμάνθηκε από 10 min έως 48 h. Στις δοκιμές προσρόφησης διαπιστώθηκε ότι το εξασθενές Cr(VI) προσροφάται τόσο στον απλό ενεργό άνθρακα (6.7 mg/g), όσο και στον ενεργό άνθρακα με προσροφημένο Fe(II) (12.5 mg/g). Μετά την ανθρακοθερμική αναγωγή επέρχεται αύξηση της προσρόφησης του Cr(VI) μέχρι 20 mg/g περίπου για το προϊόν που παράχθηκε στους 550°C. Σημειώνεται ότι κατά τον χαρακτηρισμό των υλικών με XRD ανιχνεύτηκε στοιχειακός σίδηρος, Fe(0), μόνον πάνω από τους 550°C και πάντα σε συνύπαρξη με μαγνητίτη, Fe₃O₄. Συνεπώς στις δοκιμές αυτές είναι δύσκολο γίνει εκτίμηση για το ποσοστό της απομάκρυνσης του Cr(VI) που οφείλεται αποκλειστικά στον nZVI. Πάντως λαμβάνοντας υπόψη ότι το υλικό AC-Fe των 550°C περιέχει Fe 13.28 mg/g και θεωρώντας ότι από τα 20 mg/g του Cr(VI) τα 6.7 mg/g του Cr(VI) απομακρύνονται με απλή προσρόφηση στην επιφάνεια του AC, υπολογίζεται ότι η απομάκρυνση του Cr(VI) που οφείλεται στον Fe αντιστοιχεί περίπου σε 1000 mg/g Fe.

Για την περιγραφή της κινητικής της απομάκρυνσης του Cr(VI) χρησιμοποιήθηκαν μοντέλα προσρόφησης. Διαπίστωσαν ότι τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται με ικανοποιητική ακρίβεια με το μοντέλο προσρόφησης δεύτερης τάξης: $dq/dt = k_2(q_e - q)^2$, όπου q (mg/g) είναι η συγκέντρωση του ρύπου στο στερεό υλικό σε χρόνο t και q_e η συγκέντρωση στην ισορροπία. Η σταθερά k_2 είχε τιμή 0.14 (mg/g)⁻¹·h⁻¹ ή με αναγωγή στον περιεχόμενο Fe 1.86×10⁻³ (mg/gFe)⁻¹·h⁻¹.

Οι Dai et al. (2016) χρησιμοποίησαν σαν υπόστρωμα μεσοπορώδη άνθρακα κανονικής κατανομής (OMC, ordered mesoporous carbon) και η ενσωμάτωση του νανοσιδήρου πραγματοποιήθηκε με αρχικό στάδιο την προσρόφηση Fe(III) και στην συνέχεια ανθρακοθερμική αναγωγή σε θερμοκρασίες 500-1000°C. Διαπίστωσαν ότι τα νανοςύνθετα που παρήχθησαν

σε 500-700 °C περιείχαν Fe_3O_4 . Μόνον στους 900°C όλος ο Fe_3O_4 μετατράπηκε σε στοιχειακό nZVI.

Οι δοκιμές προσρόφησης του Cr(VI) πραγματοποιήθηκαν σε νανοσύνθετο υλικό (nZVI-OMC) με περιεκτικότητα σε nZVI ίση με 30% κ.β. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν το pH 4-11, η συγκέντρωση του Cr(VI) 25-100 mg/L και η δόση 0.5-1.5 g/L. Για λόγους σύγκρισης έγιναν αντίστοιχες δοκιμές με απλό OMC, απλό nZVI και σύνθετο υλικό απλού άνθρακα-nZVI (nZVI-C). Η μέγιστη απομάκρυνση επιτεύχθηκε με το nZVI-OMC, και ήταν ίση με 320 mg/g nZVI. Οι Das et al. αν και μελέτησαν την εξέλιξη της απομάκρυνσης του Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου δεν επεξεργάστηκαν τα δεδομένα τους με συγκεκριμένα κινητικά μοντέλα.

Οι Su et al (2016) ενσωμάτωσαν nZVI σε υπόστρωμα βιοεξανθρακώματος από ζαχαροκάλαμο (BC) σε αναλογία υποστρώματος – nZVI 1/1. Σκοπός της έρευνας τους ήταν η μείωση της κινητικότητας του Cr(VI) σε ρυπασμένο έδαφος καθώς και η μελέτη της φυτοτοξικότητας του Cr(VI) και του Fe. Το έδαφος ρυπάνθηκε με 320 mg/kg Cr(VI) σε αναλογία στερεού/υγρού 1/1 και στη συνέχεια προστέθηκαν διάφορες δόσεις nZVI, BC και nZVI-BC. Διεξήχθησαν πειράματα ανάπτυξης φυτών σε δείγματα εδάφους χωρίς Cr(VI), με Cr(VI), με nZVI, με BC και με nZVI – BC. Στα δείγματα των εδαφών το pH κυμάνθηκε από 5.56 έως 6.51, ο διαθέσιμος σίδηρος από 55 έως 229 mg/kg και η οργανική ουσία από 389 έως 45 mg/kg. Η αποτελεσματικότητα σταθεροποίησης του Cr(VI) αυξήθηκε από 79.54% σε 100%, όταν η δόση του nZVI – BC αυξήθηκε από 5 g/kg σε 8 g/kg. Η εφαρμογή του νανοσύνθετου nZVI-BC βελτίωσε το pH του εδάφους, μείωσε την υπερβολική απελευθέρωση σιδήρου που προκαλούνταν από την εφαρμογή του απλού nZVI και βελτίωσε τη γονιμότητα του.

Οι Qian et al (2017, 2019) χρησιμοποίησαν υπόστρωμα βιοεξανθρακώματος από άχυρα ρυζιού για την απομάκρυνση του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα. Μελέτησαν την αποτελεσματικότητα του νανοσύνθετου υλικού (nZVI-BC) για την απομάκρυνση του Cr(VI), με κύριες παραμέτρους την θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του υλικού (100-700°C), το pH του διαλύματος (3-8) και την ποσότητα του nZVI σε σχέση με την ποσότητα του BC (16:1, 8:1, 4:1, 2:1, 1:1, 0.5:1). Η μέγιστη απομάκρυνση του Cr(VI) ήταν 33 mg/g nZVI και παρατηρήθηκε από υλικό με θερμοκρασία σύνθεσης 400°C, αναλογία nZVI/BC 4/1, και pH ίσο με 5. Σύμφωνα με τους ερευνητές στην απομάκρυνση του Cr(VI) κυριαρχεί το φαινόμενο της αναγωγής, αλλά και το βιοεξανθράκωμα ως υπόστρωμα συμβάλλει στην προσρόφηση του Cr(VI) (0.3-6.4 mg/g).

Σε επόμενη μελέτη οι Qian et al.(2019) χρησιμοποίησαν την ίδια μέθοδο σύνθεσης, αλλά επέλεξαν το υλικό που παρασκευάστηκε στους 700°C και πραγματοποίησαν πειράματα απομάκρυνσης Cr(VI) σε χαμηλότερα pH. Σε pH 3.5, πέτυχαν απομάκρυνση Cr(VI) ίση με 140 mg/g nZVI. Συνέκριναν επίσης υλικά BC-nZVI με και χωρίς την παρουσία Si και διαπίστωσαν ότι το υλικό χωρίς Si είναι λιγότερο αποτελεσματικό.

Οι Dong et al. (2017) χρησιμοποίησαν υπόστρωμα βιοεξανθρακώματος (BC) από στελέχη καλαμποκιού για την ενσωμάτωση του nZVI. Μελέτησαν την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) σε τέσσερα νανοσύνθετα υλικά με διαφορετικά επεξεργασμένο υπόστρωμα (απλό BC, επεξεργασμένο BC με HCl, KOH και H_2O_2). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το νανοσύνθετο με επεξεργασμένο υπόστρωμα με HCl (nZVI-BC(HCl)) είχε καλύτερη απόδοση σε σχέση με τα υπόλοιπα καθώς διαθέτει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και έτσι επιτρέ-

πει την ομοιόμορφη κατανομή του nZVI. Στη συνέχεια, μελέτησαν την αποτελεσματικότητα του νανοσύνθετου υλικού nZVI-BC(HCl) για την απομάκρυνση του Cr(VI), με κύριες παραμέτρους το pH (5-9), την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) (2-40 mg/L) και την αναλογία του nZVI σε σχέση με το BC (3:1, 1:1, 1:3). Η μέγιστη απομάκρυνση επιτεύχθηκε σε αναλογία nZVI/BC(HCl) 1:1 και pH 5 και ήταν 45 mg/g nZVI. Η μελέτη της προσρόφησης με διαφορετική αρχική συγκέντρωση χρωμίου (2-40mg/L) έδειξε ότι, όταν αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση Cr(VI), σχηματίζεται μια παθητική στιβάδα η οποία οφείλεται στην ταχεία οξείδωση του nZVI από τα ιόντα του χρωμίου, και έχει ως συνέπεια την μείωση της αποτελεσματικότητας του νανοσύνθετου υλικού.

Οι Shang et al. (2017) χρησιμοποίησαν υπόστρωμα βιοεξανθρακώματος (BC) από υπολείμματα βοτάνων για την ενσωμάτωση του nZVI. Μελέτησαν την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) με κύριες παραμέτρους το pH (2-7), την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) (4-30 mg/L), τον χρόνο επαφής και τον ανταγωνισμό με συνυπάρχοντα ανιόντα και φυσική οργανική ύλη. Παρατηρήθηκε ότι η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης μειώνεται με την αύξηση της τιμής του pH, με την μέγιστη απομάκρυνση ίση με 98 mg/g nZVI να παρατηρείται σε pH 2.

Για την περιγραφή της κινητική της απομάκρυνσης του Cr(VI) χρησιμοποιήθηκαν μοντέλα προσρόφησης. Διαπίστωσαν ότι τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται με ικανοποιητική ακρίβεια με το μοντέλο προσρόφησης 2ης τάξης. Η σταθερά k_2 είχε τιμή από $0.25 \times 10^{-3} \text{ (mg/g nZVI)}^{-1} \text{ min}^{-1}$ για συγκέντρωση χρωμίου ίση με 30 mg/L έως $0.96 \text{ (mg/g nZVI)}^{-1} \text{ min}^{-1}$ για συγκέντρωση χρωμίου ίση με 4 mg/L. Η παρουσία SO_4^{2-} και χουμικών ενισχύει την απομάκρυνση του Cr(VI), ενώ τα HCO_3^- την παρεμποδίζουν.

Οι Gao et al. (2018) χρησιμοποίησαν υπόστρωμα βιοεξανθρακώματος (BC) από *Astragalus membranaceus*, επεξεργασμένο με θείο, για την ενσωμάτωση του nZVI. Μελέτησαν την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) με κύριες παραμέτρους το pH (2.5-8.5), την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) (5-50 mg/L), τον χρόνο επαφής και την παρουσία ιόντων Ca^{2+} και SO_4^{2-} . Η μέγιστη απομάκρυνση επιτεύχθηκε σε pH 2.5 με τιμή 252 mg/g nZVI, ενώ όταν το pH αυξήθηκε στην τιμή 8.5 η απομάκρυνση μειώθηκε σε 93 mg/g nZVI. Διαπίστωσαν ότι τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται με ικανοποιητική ακρίβεια με το μοντέλο προσρόφησης δεύτερης τάξης: Η σταθερά k_2 κυμαίνονταν από 30×10^{-3} έως $0.31 \times 10^{-3} \text{ (mg/g nZVI)}^{-1} \text{ min}^{-1}$, όταν η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) μεταβάλλονταν στο εύρος 5-50 mg/L. Η αντίδραση απομάκρυνσης ευνοείται σημαντικά παρουσία SO_4^{2-} , και αναστέλλεται ελαφρώς από τα ιόντα Ca^{2+} και το διαλυμένο οξυγόνο.

Οι Shi et al (2019) ενσωμάτωσαν nZVI σε μεσοπορώδη άνθρακα. Η ενσωμάτωση του νανοσιδήρου πραγματοποιήθηκε με αναγωγή του Fe(III) σε θερμοκρασία 600°C παρουσία H_2 . Η περιεκτικότητα του νανοσύνθετου υλικού σε σίδηρο ήταν 10%. Πραγματοποίησαν δοκιμές σε στήλες χαλαζιακής άμμου ώστε να συγκρίνουν την ικανότητα του απλού nZVI και του νανοσύνθετου MC-nZVI να διαπεράσει την στήλη και διαπίστωσαν ότι το MC-nZVI διαπερνά την στήλη πιο γρήγορα και αποτελεσματικά σε σχέση με το απλό nZVI.

Μελέτησαν την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων όπως το Co, Pb, Cr(VI), Cd και Zn αλλά και τον συνδυασμό αυτών σε ένα υδατικό διάλυμα. Η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης ήταν 171 mg Cd/g nZVI, 68 mg Co /g nZVI, 76 mg Cr /g nZVI, 226 mg Pb

/g nZVI και 68 mg Zn/g nZVI. Η κινητική απομάκρυνσης στο συνδυαστικό διάλυμα ήταν ταχεία κατά την πρώτη ώρα και στη συνέχεια έφθασε σταδιακά σε ισορροπία σε περίπου 24 ώρες.

Οι Fan et al. (2019) χρησιμοποίησαν υπόστρωμα βιοξανθρακώματος (BC) από βιολογική λύ για την ενσωμάτωση του nZVI με πυρόλυση στους 600°C. Μελέτησαν την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) με κύριες παραμέτρους την αρχική συγκέντρωση του χρωμίου (0.5-2 mg/L) και το pH (2-10). Για την περιγραφή της απομάκρυνσης χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο προσρόφησης Langmuir και η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης προσδιορίστηκε ίση με 63 mg/g nZVI σε pH 4. Η θερμοδυναμική ανάλυση έδειξε ότι η διαδικασία προσρόφησης ήταν αυθόρμητη. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε σταθερή κλίση με nZVI-BC, τα οποία περιγράφηκαν με τα μοντέλα Thomas και Yoon-Nelson.

Οι Li et al (2010) ενσωμάτωσαν nZVI σε απλό μοντμοριλονίτη και σε μοντμοριλονίτη επεξεργασμένο με HDTMA (hexadecyl trimethylammonium bromide) και σύγκριναν την δράση των δύο υλικών στην απομάκρυνση του Cr(VI). Η ικανότητα απομάκρυνσης ήταν μεγαλύτερη στον επεξεργασμένο μοντμοριλονίτη και ίση με 125 mg/g nZVI, ενώ στον απλό μοντμοριλονίτη με nZVI ήταν 109 mg/g nZVI, σε pH 5.

Οι Shi et al. (2011a) ενσωμάτωσαν nZVI σε μπεντονίτη (B-nZVI) με αναλογία υποστρώματος – nZVI 1/1. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν περιλαμβάνουν την αρχική συγκέντρωση Cr(VI), τη δόση του ναοσύνθετου, το pH και τη θερμοκρασία. Η απομάκρυνση του Cr(VI) περιγράφηκε με μοντέλο ψευδο πρώτης τάξης, $\ln \frac{C}{C_0} = -k_{obs}t$. Οι τιμές της σταθεράς k_{obs} (ανηγμένες ανά g nZVI/L) κυμαίνονταν από 0.152 έως 0.0117 min⁻¹ (g/L nZVI)⁻¹ όταν η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) μεταβάλλονταν στο εύρος 20-70 mg/L. Η επαναχρησιμοποίηση του B-nZVI μετά από έκπλυση με διάλυμα αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος (EDTA) ήταν δυνατή, αλλά η ικανότητα του υλικού για απομάκρυνση του Cr(VI) ελαττώθηκε περίπου στο 70%.

Οι Shi et al. (2011b) χρησιμοποίησαν το ίδιο ναοσύνθετο υλικό B-nZVI για την επεξεργασία υδατικών αποβλήτων επιμεταλλώσεως. Μελέτησαν την απομάκρυνση του Cr(VI) εξετάζοντας τις εξής παραμέτρους: την αρχική συγκέντρωση του ρύπου (20-100 mg/L), την δόση του ναοσύνθετου υλικού (2-5 mg/L), το pH (2-10) και την θερμοκρασία (25-40 °C). Η βέλτιστη απομάκρυνση του Cr(VI) ήταν ίση με 10 mg/g nZVI και παρατηρήθηκε στους 30°C, σε pH 5, αρχική συγκέντρωση Cr(VI) 20 mg/L και δόση ναοσύνθετου 4 mg/L. Επίσης επιτεύχθηκε απομάκρυνση Pb και Cu > 90%.

Οι Y. Y. Zhang et al. (2013) ενσωμάτωσαν nZVI σε δύο τύπους μοντμοριλονίτη (MMT), απλό και επεξεργασμένο με κάλιο. Χρησιμοποίησαν επίσης άμυλο και υπερήχους για την διασπορά τόσο των γυμνών ναοσωματιδίων nZVI, όσο και των σωματιδίων μοντμοριλονίτη με προσδεμένο nZVI. Από όλα τα υλικά που δοκιμάστηκαν το ναοσύνθετο MMT επεξεργασμένο με κάλιο, με την υποβοήθηση αμύλου και υπερήχων, παρουσίασε την μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης Cr(VI) ίση με 140 mg/g nZVI σε pH 6. Για την περιγραφή της κινητικής χρησιμοποίησαν το μοντέλο προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης, με βάση το οποίο προέκυψαν αρνητικές τιμές (!) της κινητικής σταθεράς k_2 .

Οι T. Liu et al. (2014) ενσωμάτωσαν nZVI σε κίσηρι για την απομάκρυνση Hg(II) αλλά και του Cr(VI). Μελέτησαν την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης τους με κύριες παραμέ-

τρος την αρχική συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων (40-100 mg/L) και την επίδραση του pH (3.11-8.13). Η μέγιστη απομάκρυνση του Hg ήταν 332 mg Hg(II) / g nZVI και του χρωμίου 307 mg Cr(VI) / g nZVI. Με την αύξηση του pH, το ποσοστό απομάκρυνσης του Hg(II) αυξήθηκε ενώ του Cr(VI) μειώθηκε σταδιακά. Μελετήθηκε επίσης η δυνατότητα αναγέννησης του νανοςύνθετου υλικού με απλή έκπλυση με αραιό HCl (δεν αναφέρονται οι ακριβείς συνθήκες). Το αναγεννημένο υλικό διατηρούσε ικανότητα απομάκρυνσης των δύο ρύπων, αλλά με σχετικά μειωμένη απόδοση. Στον 4^ο κύκλο αναγέννησης η απομάκρυνση έπεσε από το αρχικό 100% σε 56.7% για τον Hg και 45.5 % για το Cr(VI).

Οι Ramazanpour et al (2015) ενσωμάτωσαν nZVI σε σεπιόλιθο και μελέτησαν την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) με κύριες παραμέτρους την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) (25-100 mg/L), το pH (3-9), την δόση του νανοςύνθετου υλικού (0.5-2 g/L) και την συγκέντρωση των Cl⁻ (0-100 mM). Επίσης συνέκριναν την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) με το απλό nZVI σε σχέση με το S-nZVI. Το S-nZVI αποδείχθηκε αποτελεσματικότερο του απλού nZVI, με μέγιστη απομάκρυνση 620 mg/g nZVI στο S-nZVI έναντι 135 mg/g nZVI στο απλό nZVI. Η κινητική απομάκρυνση του χρωμίου περιγράφηκε με μοντέλο 1^{ης} τάξης ως προς την συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα. Οι τιμές της κινητικής σταθεράς k_{obs} (ανηγμένες ανά g nZVI/L) κυμαίνονταν από 0.29 έως 0.12 min⁻¹ (g/L nZVI)⁻¹, όταν η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) μεταβάλλονταν στο εύρος 25-100 mg/L σε pH 3. Όσον αφορά την επίδραση του pH η k_{obs} (ανά g nZVI/L) μεταβλήθηκε από 0.12 σε pH 3 έως 0.07 min⁻¹ (g/L nZVI)⁻¹ σε pH 9.

Οι Fu et al. (2015) ενσωμάτωσαν nZVI σε σεπιόλιθο και μελέτησαν την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) με κύριες παραμέτρους την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων Cr(VI) και Pb (20-120 mg/L), το pH (4-9), την δόση του νανοςύνθετου υλικού (0.05-3.2 g/L) και την επίδραση των ιόντων που συνυπάρχουν στο σύστημα (Ca²⁺, H₂PO₄⁻, HCO₃⁻, SiO₃²⁻). Η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης ήταν 610 mg Cr/g nZVI και 757 mg Pb/g nZVI. Ο μηχανισμός απομάκρυνσης και των δύο μετάλλων παρουσιάζεται ως αλληλεπίδραση δύο σταδίων που περιλαμβάνουν αρχικά τη φυσική προσρόφηση του Cr(VI) και του Pb στην επιφάνεια ή στο διαστρωματικό πορώδες του νανοςύνθετου υλικού, και στην συνέχεια την αναγωγή τους από το nZVI. Η απομάκρυνση του Cr(VI) μειώθηκε όταν το pH αυξήθηκε από 4 σε 9, ενώ με την αύξηση του pH η απομάκρυνση του Pb δεν επηρεάστηκε σημαντικά. Η παρουσία των άλλων ιόντων δεν είχε σημαντική επίδραση στην απομάκρυνση Cr(VI) και Pb. Η κινητική απομάκρυνσης του Cr(VI) και του Pb περιγράφηκε με μοντέλο πρώτης τάξης ως προς τις συγκεντρώσεις στην υδατική φάση $\ln \frac{C}{C_0} = -k_{obs}t$. Για το Cr(VI), οι τιμές της σταθεράς k_{obs} (ανά g nZVI/L) κυμαίνονταν από 1.8 έως 0.04 min⁻¹ (g/L nZVI)⁻¹, όταν η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) μεταβάλλονταν στο εύρος 40-120 mg/L. Για το Pb, οι τιμές της κινητικής σταθεράς ήταν 11.9 έως 0.05 min⁻¹ (g/L nZVI)⁻¹ για το ίδιο εύρος συγκεντρώσεων.

Οι Wu et al. (2015) χρησιμοποίησαν ως υπόστρωμα μοντμοριλονίτη (M) και συνέθεσαν σύνθετο υλικό με αναλογία M/nZVI 100/5.6. Μελέτησαν την αποτελεσματικότητα του νανοςύνθετου για την απομάκρυνση Cr(VI), με κύριες παραμέτρους την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) (10-200 mg/L), το pH (3-10) και τον χρόνο επαφής (μέχρι 60 min). Η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης ήταν περίπου 400 mg/g nZVI σε pH 3. Μόνο το 5% της συνολικής απομάκρυνσης του Cr(VI) αποδόθηκε σε απλή προσρόφηση στον M και το υπόλοιπο αποδόθηκε στην δράση nZVI.

Οι Diao et al. (2016b) ενσωμάτωσαν nZVI σε μπεντονίτη (B) και μελέτησαν την ταυτόχρονη απομάκρυνση Cr(VI) και φαινόλης παρουσία ή μη υπερθειικού καλίου. Η προσθήκη K₂S₂O₈ είχε σαν στόχο την αξιοποίηση του nZVI ως καταλύτη Fenton για την οξείδωση της φαινόλης. Κύριες παράμετροι που διερευνήθηκαν ήταν η αναλογία μπεντονίτη-nZVI (1/2, 1/1 και 3/2), η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) (0.095-0.95 mM), η μοριακή αναλογία Cr(VI)-φαινόλη (0.9-9), η συγκέντρωση του K₂S₂O₈ (0.33-1.67 mM), το pH (3-11) και η δόση του νανοσύνθετου (0.25-1.25 g/L).

Οι ρυθμοί απομάκρυνσης του Cr(VI) και της φαινόλης με το B-nZVI χωρίς υπερθειικό ήταν 99,90% (1.19 mg/g nZVI) και 6,50% αντίστοιχα μετά από 30 λεπτά. Ενώ οι αντίστοιχες τιμές με προσθήκη του K₂S₂O₈ ήταν 99,30% (1.18 mg/g nZVI) και 71,50% αντίστοιχα. Δηλαδή, η παρουσία του υπερθειικού βοήθησε την οξείδωση της φαινόλης, χωρίς αρνητική επίδραση στην απομάκρυνση των χρωμικών. Τα πειράματα επαναχρησιμοποίησης του B-nZVI έδειξαν ότι η δομή του ήταν σχετικά σταθερή μετά από τέσσερις κύκλους επαναχρησιμοποίησης.

Οι Liu et al (2013) ενσωμάτωσαν nZVI σε κόκκους χιτοζάνης (Ch) και μελέτησαν την αποτελεσματικότητα καθαρισμού αποβλήτων επιμετάλλωσης. Πραγματοποίησαν πειράματα σε στήλες με στόχο την προσομοίωση της λειτουργίας ενεργών διαπερατών φραγμών. Οι κύριες παράμετροι που διερευνήθηκαν ήταν το pH (2.9 – 9.2) και η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων Cr(VI), Cu, Cd και Pb (100-20, 100-20, 75-15, 50-10 mg/L αντίστοιχα). Η αναλογία υποστρώματος – nZVI ήταν 2/1 και η μέγιστη απομάκρυνση για κάθε μέταλλο ήταν : 5,36 mg Cr(VI) /g nZVI , 5.93 mg Cu/g nZVI, 4,27 mg Cd/g nZVI και 3 mg Pb/g nZVI σε pH 6.4 και θερμοκρασία 20°C. Με αύξηση του pH, το ποσοστό απομάκρυνσης του Cr(VI) μειώθηκε αλλά οι απομακρύνσεις των Cu, Cd και Pb αυξήθηκαν. Επίσης η απομάκρυνση των άλλων ρύπων, δηλαδή Cu, Cd και Pb, μειώθηκε με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI). Σε χαμηλές συγκεντρώσεις (λιγότερο από 40 mg/L), τα βαρέα μέταλλα απομακρύνθηκαν με τη σειρά: Cd > Cu > Pb > Cr(VI). Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, η απομάκρυνση ακολούθησε την σειρά: Pb > Cu > Cd > Cr(VI).

Οι Ponder et al., (2000) υποστήριξαν nZVI σε μη πορώδη ρητίνη και εξέτασαν την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του Pb(II) και Cr(VI) με κύριες παραμέτρους την τη δόση του νανοσύνθετου (1.9-5.0 g/L για το Cr(VI) και 0.29-1.75 g/L για τον Pb(II)) και την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων (14-56 mg Cr(VI) /L, 8-41 mg Pb(II)/ L). Η μέγιστη απομάκρυνση του χρωμίου ήταν 4.56 mg/g nZVI σε διάρκεια μίας ημέρας σε pH 3.25. Η κινητική απομάκρυνσης του Cr(VI) περιγράφηκε με μοντέλο πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση του Cr(VI) στην υδατική φάση $\ln \frac{C}{C_0} = -k_{obs}t$. Η σταθερά k_{obs} ήταν ίση με $0.087 \text{ min}^{-1} (\text{g nZVI/L})^{-1}$ σε pH 3.25.

Οι Fu et al (2013) ενσωμάτωσαν nZVI σε κατιονική ρητίνη πολυστυρενίου (R) και μελέτησαν την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) με κύριες παραμέτρους την φόρτιση του nZVI στην ρητίνη (30.8-43.1 mg/g R-nZVI), τη δόση της ρητίνης (10-25 g/L), την τιμή του pH (3-9) και την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) (20-40 mg/L). Η μέγιστη απομάκρυνση του χρωμίου ήταν 20.44 mg/g nZVI σε pH 5. Για την περιγραφή της κινητικής χρησιμοποιήθηκε μοντέλο δεύτερης τάξης ως προς την συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα: $dC/dt = k_2 C^2$. Η σταθερά k_2 είχε τιμή $0.0045-0.009 \text{ min}^{-1} (\text{mg/L})^{-1}$ για συγκέντρωση χρωμίου από 20-40 mg/L σε pH 5. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές επαναχρησιμοποίησης του υλικού. Η απόδοση

της απομάκρυνσης του Cr(VI) ήταν 60.8%, 43.8%, 33.1% και 8.8% στους 4 διαδοχικούς κύκλους επαναχρησιμοποίησης.

Οι Huang et al (2016) ενσωμάτωσαν nZVI σε αλγινικά σφαιρίδια και μελέτησαν την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) με κύριες παραμέτρους το pH (3-11) και την δόση του νανოსύνθετου υλικού (0.08-0.64 g/L). Η μέγιστη απομάκρυνση του Cr(VI) ήταν 16 mg/g nZVI σε pH 11 και με αναλογία υποστρώματος – nZVI 3/1. Η κινητική απομάκρυνσης του Cr(VI) περιγράφηκε με μοντέλο πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση στην υδατική φάση $\ln \frac{C}{C_0} = -k_{obs}t$, και η σταθερά k_{obs} ήταν ίση με $0.0088 \text{ min}^{-1} (\text{g nZVI/L})^{-1}$ σε pH 5.3.

Οι Fu et al (2017) ενσωμάτωσαν nZVI σε χούμο (H) και διερεύνησαν την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) ως προς την φόρτιση του νανοςύνθετου με nZVI (1.4% - 10.4%), την δόση (1.8-4.8 g/L), το pH (3-10) και την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) (40-200 mg/L). Σύμφωνα με τους ερευνητές, η απομάκρυνση του Cr(VI) λαμβάνει χώρα με ταυτόχρονη φυσική προσρόφηση και χημική αναγωγή στην επιφάνεια του νανοςύνθετου H-nZVI. Η μέγιστη απομάκρυνση ήταν 59.4 mg/g nZVI σε pH 6.5. Η κινητική απομάκρυνσης του Cr(VI) και του Pb περιγράφηκε με μοντέλο πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση του Cr(VI) στην υδατική φάση $\ln \frac{C}{C_0} = -k_{obs}t$. Δεν αναφέρονται όμως τιμές της κινητικής σταθεράς. Η απομάκρυνση του Cr(VI) σε συνθήκες ισορροπίας, περιγράφηκε με την ισόθερμη προσρόφησης του Langmuir με μέγιστη φόρτιση q_{max} ίση με 42.4 mg/g και K_L ίσο με 0.353 L/g.

Οι Zhou et al. (2018) ενσωμάτωσαν nZVI σε πετροβάμβακα (W) και μελέτησαν την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) με κύριες παραμέτρους την αναλογία υποστρώματος – nZVI (1:0,5, 1:1, 1:2), το pH (2-11) και την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) (10-200 mg/L). Η μέγιστη απομάκρυνση που επιτεύχθηκε ήταν 297 mg/g nZVI με αρχική συγκέντρωση 100 mg/L, pH ίσο με 2 και αναλογία W/nZVI ίση με 1/2.

Συνοψίζοντας:

Η αναφερόμενη μέγιστη απομάκρυνση του Cr(VI) ανά γραμμάριο nZVI κυμαίνονταν από 33 έως 1000 mg/g στα νανοςύνθετα με υπόστρωμα άνθρακα, 10-610 mg/g στα υλικά με αργιλικό υπόστρωμα, 5-20.4 mg/g στα υλικά με υπόστρωμα τις φυσικές ή συνθετικές ρητίνες και 60-297 mg/g με άλλα υποστρώματα. Σημειώνεται ότι με βάση την στοιχειομετρία της αναγωγής του Cr(VI) από τον στοιχειακό σίδηρο, η μέγιστη θεωρητικά ικανότητα αναγωγής αντιστοιχεί σε 1 mol Cr(VI) ανά mol nZVI ή 929 mg/g. Είναι δηλαδή φανερό ότι σε πολύ λίγες περιπτώσεις επιτυγχάνεται ικανοποιητική αξιοποίηση του νανοσιδήρου που βρίσκεται ενσωματωμένος στο νανοςύνθετο υλικό. Πρέπει βέβαια να αναφερθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις η χαμηλή απομάκρυνση δεν οφείλεται αποκλειστικά στην μικρή αποτελεσματικότητα του υλικού, αλλά στο γεγονός ότι οι ερευνητές πραγματοποίησαν πειράματα μόνο σε χαμηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) και υψηλές δόσεις nZVI, με συνέπεια να μην εξαντλείται η αναγωγική ικανότητα του νανοσιδήρου.

Η παράμετρος που επισημάνθηκε ότι επηρεάζει σημαντικότερα την απομάκρυνση του Cr(VI) ήταν το pH. Οι περισσότεροι ερευνητές αναφέρουν ότι η μεγαλύτερη απομάκρυνση επιτυγχάνεται στα όξινα pH, όπως αναμένεται από το γεγονός ότι η αναγωγή του Cr(VI) ευνοείται στα χαμηλά pH. Εξαιρεση αποτελούν οι Huang et al. (2016), οι οποίοι αναφέρουν ότι πέτυχαν μέγιστη απομάκρυνση σε pH 11. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το αλκαλικό

pH συμβάλει στην διόγκωση των αλγινικών σφαιριδίων, που αποτελούν το υπόστρωμα ενσωμάτωσης του νανοσιδήρου, με συνέπεια να διευκολύνεται η διείσδυση των χρωμικών ανιόντων.

Σε ότι αφορά την κινητική της απομάκρυνσης του Cr(VI) χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές κατηγορίες μοντέλων για την περιγραφή της. Στις μελέτες στις οποίες το υπόστρωμα ήταν άνθρακας, χρησιμοποιήθηκαν μοντέλα προσρόφησης. Στα μοντέλα αυτά θεωρείται ότι η ταχύτητα εξέλιξης του φαινομένου εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τις θέσεις που παραμένουν ενεργές στο υλικό προσρόφησης, δηλαδή από την διαφορά ($q_e - q$), η οποία εκφράζει την απόσταση της φόρτισης του υλικού στην ισορροπία ως προς την φόρτιση σε κάθε χρόνο t , και η εξάρτηση της ταχύτητας είναι πρώτης ή δεύτερης τάξης ως προς αυτή την διαφορά. Μοντέλο προσρόφησης πρώτης τάξης ως την διαφορά ($q_e - q$) χρησιμοποιήθηκε από τους Fu et al. (2015) και δεύτερης τάξης από τους Chen et al. (2015), Shang et al. (2017) και GaO et al. (2018). Πρέπει πάντως να αναφερθεί ότι αυτά τα μοντέλα προσρόφησης προϋποθέτουν την αποκατάσταση τελικών συνθηκών ισορροπίας μεταξύ των συγκεντρώσεων του Cr(VI) στο υδατικό διάλυμα και των συγκεντρώσεων στο στερεό, φαινόμενο το οποίο δεν ισχύει στο συγκεκριμένο σύστημα στο οποίο λαμβάνει χώρα αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III), δηλαδή ένα αναντίστροφο φαινόμενο.

Στη δεύτερη κατηγορία μεθόδων η κινητική περιγράφεται λαμβάνοντας υπόψη την συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα. Στις περισσότερες έρευνες διαπιστώνεται ότι η απομάκρυνση του χρωμίου μπορεί να περιγραφεί με κινητική πρώτης τάξης $\ln \frac{C}{C_0} = -k_{obs}t$, και δίνονται οι τιμές της σταθεράς k_{obs} , χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η διαφορετική δοσολογία του νανοσιδήρου στα επιμέρους πειράματα. Για να είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων έχουμε εκφράσει τις αναφερόμενες σταθερές ως προς την δόση του νανοσιδήρου. Οι τιμές της σταθεράς k ανηγμένες ανά γραμμάριο nZVI ανά λίτρο διαλύματος κυμαίνονταν στο εύρος 0.012-0.152 ($\text{g nZVI/L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) σε υπόστρωμα μπεντονίτη (L. Shi et al., 2011a), 0.12-0.29 ($\text{g nZVI/L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) σε υπόστρωμα σεπιόλιθου (Ramazanpour et al., 2015) και ήταν 0.009 $\text{min}^{-1} (\text{g nZVI/L}^{-1})$ σε υπόστρωμα αλγινικών σφαιριδίων (Huang et al. 2016).

Τέλος πρέπει να αναφερθεί ότι από όλα τα νανοςύνθετα υλικά που εξετάστηκαν μικρός μόνον αριθμός είναι κατάλληλα για αξιοποίηση σε διατάξεις σταθερής κλίνης. Συγκεκριμένα τόσο τα βιοεξανθρακώματα, όσο και τα αργιλικά υποστρώματα καταλήγουν στην δημιουργία νανοςύνθετων υλικών με πολύ μικρές διαστάσεις σωματιδίων σε μορφή σκόνης, ακατάλληλων για χρήση σε διατάξεις ροής. Κοκκώδη νανοςύνθετα υλικά μπορούν να προκύψουν με χρήση υποστρώματος από κοκκώδη ενεργό άνθρακα ή πολυμερή σφαιρίδια, όπως η ρητίνες.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή επελέγη να διερευνηθούν ως υπόστρωμα ενσωμάτωσης του νανοσιδήρου διάφοροι τύποι κατιονικής ρητίνης. Αυτό το είδος υποστρώματος συνδυάζει πολλά πλεονεκτήματα, όπως χημική και δομική σταθερότητα, την ικανότητα συγκράτησης των παραπροϊόντων της αντίδρασης, δηλ. των Cr(III) και Fe(III), καθώς και την ικανότητα προσρόφησης και άλλων κατιονικών ρύπων, που ενδέχεται να συνυπάρχουν στα ρυπασμένα νερά. Είναι τέλος ένα υπόστρωμα που μπορεί να αναγεννηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί.

Πίνακας 4.2 Απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου με χρήση σύνθετων υλικών ναανοσιδήρου

Υλικό Υποστήριξης - Ξενιστής	Παράμετροι που εξετάστηκαν	Παρατηρήσεις. Κύρια αποτελέσματα	Κινητική απομάκρυνσης του Cr(VI)	Βιβλιογραφία
Μορφές άνθρακα				
Εμπορικός ενεργός άνθρακας (AC)	Θερμοκρασία ανθρακοθερμικής αναγωγής: 350-1150 °C. Δόση AC-Fe: 0.2-8 g/L Χρόνος επαφής: 10 min-48 h	Περιεκτικότητα Fe στο AC-Fe υλικό 8.59-17.23 mg/g. Μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) ~20 mg/g ναοσύνθετου με το υλικό που παρασκευάσθηκε στους 550°C και έχει περιεκτικότητα 13.28 mg Fe ανά g υλικού. Η απομάκρυνση γίνεται μερικώς με αναγωγή από το nZVI και μερικώς με προσρόφηση στον AC. Υπολογίζεται ότι η απομάκρυνση που οφείλεται στον Fe αντιστοιχεί περίπου σε 1000 mg/g Fe	Μοντέλο προσρόφησης δεύτερης τάξης: $dq/dt = k_2(q_e - q)^2$, όπου q (mg/g) είναι η συγκέντρωση του ρύπου στο στερεό υλικό σε χρόνο t και q_e η συγκέντρωση στην ισορροπία. Σταθερά k_2 με αναγωγή στον περιεχόμενο Fe $1.86 \times 10^{-3} \text{ (mg/gFe)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.	(Chen et al. 2016)
Μεσοπορώδης άνθρακας ομοιόμορφης κατανομής (OMC)	Cr(VI):25-100 mg/L pH: 4-11 Δόση: 0.5-1.5 g/L	Ανθρακοθερμική σύνθεση σε υπόστρωμα μεσοπορώδους άνθρακα κανονικής κατανομής (OMC) Τα ναοσύνθετα που παρήχθησαν σε 500-700 °C περιείχαν Fe ₃ O ₄ . Μόνον στους 900 °C όλος ο Fe ₃ O ₄ μετατράπηκε σε nZVI. Περιεκτικότητα nZVI στο σύνθετο υλικό 30% κ.β. Μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) ~96 mg/g nZVI-OMC ή 320 mg/g nZVI.		(Dai et al. 2016)
BC από υπολείμματα σακχαροκάλαμου με πυρόλυση στους 600°C	Δόση 2-10 g/kg	Αναλογία nZVI/BC 1/1. Το υλικό αναμίχθηκε με το ρυπασμένο έδαφος και διαπιστώθηκε μείωση της κινητικότητας του Cr(VI). Βέλτιστη δόση 8 g/kg εδάφους.		(Su et al. 2016)
Βιοξανθράκωμα (BC) από άχυρα ρυζιού με πυρόλυση σε θερμοκρασίες από 100-700°C	Θερμοκρασίες: 100-700°C pH: 3-8 Αναλογίες nZVI/BC: 16:1, 8:1, 4:1, 2:1, 1:1, 0.5:1	Χρησιμοποιήθηκαν αναλογίες nZVI/BC 16/1 έως 0.5/1 κ.β. Περισσότερο αποτελεσματικά τα BC από πυρόλυση στους 400 °C και η αναλογία nZVI/BC 4/1. Μέγιστη απομάκρυνση του Cr(VI) 26.6 mg/g υλικού (33 mg/g nZVI).		Qian et al., 2017
BC από στελέχη καλαμποκιού με διάλυμα HCl (1M), KOH (1M) και H ₂ O ₂ 30% (1:100 στερεό: υγρό)	Υπόστρωμα: απλο BC, επεξεργασμένο με HCl, KOH, H ₂ O ₂ . pH: 5-9 Cr(VI)(mg/L): 2-40 mg/L Αναλογία nZVI/BC: 3:1, 1:1, 1:3	Η βέλτιστη αναλογία nZVI/BC είναι 1/1. Η μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης παρατηρήθηκε από το nZVI-BC/HCl σε pH = 5. Μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) ~45 mg/g nZVI.		Dong et al., 2017

Υλικό Υποστήριξης - Ξενιστής	Παράμετροι που εξετάστηκαν	Παρατηρήσεις. Κύρια αποτελέσματα	Κινητική απομάκρυνσης του Cr(VI)	Βιβλιογραφία
BC από υπολείμματα βοτάνων με πυρόλυση στους 400°C	pH: 2-7 Cr(VI): 4-30 mg/L Χρόνος επαφής Ανταγωνισμός με συνυπάρχοντα ανιόντα και φυσική οργανική ύλη (NOM) HCO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ⁻ : 5, 10 mM Humic Acids: 0-50mg/L.	Αναλογία nZVI/BC 1/1. Η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) ήταν ~49 mg/(g nZVI-BC) ή 98 mg/(g nZVI). Η παρουσία SO ₄ ⁻² και χουμικών ενισχύει την απομάκρυνση του Cr(VI), ενώ τα HCO ₃ ⁻ την παρεμποδίζουν.	Μοντέλο προσρόφησης δεύτερης τάξης: $dq/dt = k_2(q_e - q)^2$. Η σταθερά k_2 είχε τιμή $0.25 \times 10^{-3} \text{ (mg/g nZVI)}^{-1} \text{ min}^{-1}$ για συγκέντρωση χρωμίου ίση με 30 mg/L έως $0.96 \text{ (mg/g nZVI)}^{-1} \text{ min}^{-1}$ για συγκέντρωση χρωμίου ίση με 4 mg/L.	Shang et al., 2017
BC από Astragalus membranaceus στους 400°C επεξεργασμένο με θείο	pH:2.5-8.5 Cr(VI): 5-50 mg/L Παρουσία ιόντων Ca ²⁺ και SO ₄ ²⁻	Αναλογία nZVI/BC 1/1. Ικανότητα προσρόφησης του Cr(VI) είναι 126.12mg/g (252 mg/g nZVI) σε pH 2,5 με ποσότητα S-nZVI/BC ίση με 0.2g/L	Τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται με ικανοποιητική ακρίβεια με το μοντέλο προσρόφησης δεύτερης τάξης: Η σταθερά k_2 κυμαίνονταν από 30×10^{-3} έως $0.31 \times 10^{-3} \text{ (mg/g nZVI)}^{-1} \text{ min}^{-1}$, όταν η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) μεταβάλλονταν στο εύρος 5-50 mg/L.	Gao et al., 2018
Μεσοπορώδης άνθρακας	Διαπερατότητα nZVI και MC-nZVI σε χαλαζιακή άμμο. Αρχική συγκέντρωση Co(II), Pb(II), Cr(VI), Cd(II) και το Zn(II) 10mg/L Αρχική συγκέντρωση mixed stream 20 mg/L.	Περιεκτικότητα σε nZVI 10%. Μέγεθος nZVI ~16 nm. Μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης 17.15 mg Cd/g (171 mg/g nZVI), 6.83 mg Co/g (68.3 mg/g nZVI), 7.62 mg Cr/g (76.2 mg/g nZVI), 22.6 mg Pb/g (226 mg/g nZVI) και 6.83 mg Zn/g. (68.3 mg/g nZVI).		Shi et al., 2019
BC από άχυρα ρυζιού (όπως ανωτέρω). Απομάκρυνση Si από δείγμα BC των 700°C.	Θερμοκρασία: 300-700°C pH: 3-4.5 Cr(VI): 20-100 mg/L	Αναλογία nZVI/BC 4/1. Μέγιστη απομάκρυνση σε pH ίσο με 3.5, 112 mg/g (140 mg/g nZVI). Συνέκριναν υλικά BC-nZVI με και χωρίς Si και διαπίστωσαν ότι το υλικό χωρίς Si είναι λιγότερο αποτελεσματικό.		Qian et al., 2019
BC από βιολογική ιλύ με	pH: 2-10	Αναλογία nZVI/BC 50% κ.β. Μέγιστη απομάκρυνση Cr(VI)	Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε	(Fan et al. 2019)

Υλικό Υποστήριξης - Ξενιστής	Παράμετροι που εξετάστηκαν	Παρατηρήσεις. Κύρια αποτελέσματα	Κινητική απομάκρυνσης του Cr(VI)	Βιβλιογραφία
πυρόλυση στους 600°C.	Cr(VI): 0.5-2 mg/L	31.53 mg/g (63.1 mg/g nZVI) σε pH 4. Περιγραφή ισόθερμης με μοντέλο του Langmuir. Η θερμοδυναμική ανάλυση έδειξε ότι η διαδικασία προσρόφησης ήταν αυθόρμητη.	σταθερή κλίνη με nZVI- BC για την περιγραφή των οποίων χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα Thomas και Yoon-Nelson.	
Αργίλοι και αργιλοπυριτικά ορυκτά				
Μοντμοριλονίτης (M) με χρήση HDTMA (E)		Σύγκριση nZVI-M και nZVI-ME (με επιφανειοδραστικό). Μέγεθος nZVI 21.9 nm και 20.7 nm στον nZVI-M και nZVI-ME αντίστοιχα. Αναλογία nZVI/M 1/1. Η ικανότητα απομάκρυνσης ήταν μεγαλύτερη στον επεξεργασμένο μοντμοριλονίτη και ίση με 125 mg/g nZVI ενώ στον απλό μοντμοριλονίτη με nZVI ήταν 109 mg/g nZVI, σε pH 5.		(Li et al. 2010)
Μπεντονίτης (B)	Cr(VI): 20-70 mg/L Δόση: 1-4 mg/L pH: 4-8 Θερμοκρασία: 25-40 °C	Αναλογία nZVI/B 1/1. Μέγιστη απομάκρυνση 33 mg/g nZVI, στους 35°C, Επαναχρησιμοποίηση του B-nZVI μετά από έκπλυση με διάλυμα EDTA με ικανότητα απομάκρυνσης ως προς το Cr(VI) 70% ως προς την αρχική.	Η απομάκρυνση του Cr(VI) περιγράφηκε με μοντέλο πρώτης τάξης, $\ln \frac{C}{C_0} = -k_{obs}t$. Οι τιμές της σταθεράς k_{obs} (ανηγμένες ανά g nZVI/L) κυμαίνονταν από 0.152 έως 0.0117 min ⁻¹ (g/L nZVI) ⁻¹ όταν η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) μεταβάλλονταν στο εύρος 20-70 mg/L.	(Shi et al., 2011a)
Μπεντονίτης (B)	Διαλύματα επιμετάλλωσης. Cr(VI): 20-100 mg/L Δόση nZVI-B: 2-5 mg/L pH: 2-10 Θερμοκρασία: 25-40 °C	Η βέλτιστη απομάκρυνση του Cr(VI) ήταν ίση με 10 mg/g nZVI και παρατηρήθηκε στους 30°C, σε pH ίσο με 5, αρχική συγκέντρωση Cr(VI) 20 mg/L και βέλτιστη δόση νανοσύνθετου 4 mg/L. Απομάκρυνση Pb και Cu > 90%.		(Shi et al., 2011b)
Μοντμοριλονίτης επεξεργασμένος με K, MK	Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σε απλό MMT, υποβοηθούμενη από υπερήχους, σταθεροποιημένο σε άμυλο και	Μέγεθος nZVI 39,6 nm. Περιεκτικότητα nZVI 10.71%. Αποτελεσματικότερο υλικό αποδείχθηκε το επεξεργασμένο με K, με την υποβοήθηση αμύλου και υπερήχων. Βέλτιστη απομάκρυνση 140 mg/g nZVI σε pH 6.	Χρησιμοποιήθηκε μοντέλο προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης, με βάση το οποίο προέκυψαν αρνητικές τιμές (!) της κινητικής σταθεράς k_2 (-	(Zhang et al. 2013)

Υλικό Υποστήριξης - Ξενιστής	Παράμετροι που εξετάστηκαν	Παρατηρήσεις. Κύρια αποτελέσματα	Κινητική απομάκρυνσης του Cr(VI)	Βιβλιογραφία
	προ-επεξεργασμένο με κάλιο		0.04 έως -1.04 g/(mg min)).	
Κίσσηρις, P	Cr(VI), Hg(II): 40-100 mg/L pH: 3.11-8.13 Αναγέννηση με HCl και επαναχρησιμοποίηση νανοςύνθετου.	Μέγεθος nZVI 30,6nm. Περιεκτικότητα nZVI 7.7%. Απομάκρυνση Hg 332 mg Hg(II)/gnZVI και 307 mg Cr(VI)/g nZVI.	Αναφέρεται ταχεία απομάκρυνση του Cr(VI) στα πρώτα 0.5 λεπτά, η οποία αποδίδεται σε φυσική προσρόφηση, ακολουθούμενη από στάδιο βραδύτερης απομάκρυνσης που αποδίδεται σε αναγωγή.	(Liu et al. 2014b)
Σεπιόλιθος, S	Cr(VI): 25-100 mg/L pH: 3-9 Δόση: 0.5-2 g/L Σύγκριση απλού nZVI με S-nZVI.	Αναλογία S/nZVI 5/2. Μέγεθος nZVI <100nm. Απομάκρυνση χρωμίου 177 mg/g (620 mg/g nZVI) σε pH 3.	Κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης $\ln \frac{C}{C_0} = -k_{obs}t$. Οι τιμές της σταθεράς k_{obs} (αηγημένες ανά g nZVI/L) κυμαίνονταν από 0.29 έως 0.12 min ⁻¹ (g/L nZVI) ⁻¹ όταν η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) μεταβάλλονταν στο εύρος 25-100 mg/L σε pH 3.	(Ramazanpour et al. 2015)
Σεπιόλιθος, S	Cr(VI): 20-120 mg/L pH: 4-9 Δόση: 0.05-3.2 g/L Επίδραση κοινών ιόντων: Ca ²⁺ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , SiO ₃ ²⁻	Αναλογία S/nZVI 9/1. Μέγεθος nZVI 10-50nm. Μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης 610 mg Cr/g nZVI και 757 mg Pb/g nZVI.	Η κινητική απομάκρυνσης του Cr(VI) και του Pb περιγράφηκε με μοντέλο προσρόφησης ψευδο-πρώτης τάξης $dq/dt = k_1(q_e - q)$. Για το Cr(VI), οι τιμές της σταθεράς k_1 (ανά g nZVI/L) κυμαίνονταν από 0.4 έως 0.0025 min ⁻¹ (g/L nZVI) ⁻¹ για τιμές pH στο εύρος από 4 έως 9.	(Fu et al. 2015)
Μοντμοριλονίτης, M	Cr(VI): 10-200 mg/L pH: 3-10 Χρόνος επαφής 60 min	Αναλογία M/nZVI ~100/5.6. Μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης 400 mg/g nZVI σε pH 3		(Wu et al. 2015)
Μπεντονίτης, B	Αναλογία B-nZVI: 1/2, 1/1 και 3/2 Cr(VI): 0.095-0.95 mM Μοριακή αναλογία Cr(VI)-φαινόλης: 0.9-9	Αναλογία B/nZVI 0.1/2, 1/1, 3/2 και μέγεθος nZVI <10nm. Βέλτιστη απομάκρυνση 99,3% για το Cr(VI) (39mg/g nZVI) και 6.5% για τις φαινόλες (0.014mmol/g nZVI) χωρίς K ₂ S ₂ O ₈ . Η προσθήκη του υπερθειικού βελτίωσε σημαντικά την οξειδωτική της φαινόλης ,μέχρι ποσοστού 71.5%, χωρίς αρνητική		(Diao et al. 2016)

Υλικό Υποστήριξης - Ξενιστής	Παράμετροι που εξετάστηκαν	Παρατηρήσεις. Κύρια αποτελέσματα	Κινητική απομάκρυνσης του Cr(VI)	Βιβλιογραφία
	K ₂ S ₂ O ₈ : 0.33-1.67 mM pH: 3-11 Δόση του B-nZVI: 0.25-1.25 g/L.	επίδραση στην απομάκρυνση των χρωμικών.		
Φυσικά και συνθετικά πολυμερή				
Μη πορώδη ρητίνη PolyFlo (20-30 μm)	Cr(VI): 14-56 mg/L Δόση: 1.9-5.0 g/L	Περιεκτικότητα σε νανοσίδηρο 226.8 mg nZVI/g ρητίνης. Μέγεθος nZVI 10-30 nm. Απομάκρυνση Pb(II) 0.234 mg/g (1.03 mg/g nZVI) και Cr(VI) 1.036 mg/g (4.56 mg/g nZVI) σε μία μέρα. Τα διαλύματα μαζί με το νανοςύνθετο υλικό είχαν pH 4.01 και 3.25 για τον Pb και το Cr αντίστοιχα.	Μοντέλο πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση Cr(VI) στην υδατική φάση $\ln \frac{C}{C_0} = -k_{obs}t$. Η σταθερά k_{obs} ήταν ίση με $0.087 \text{ min}^{-1} (\text{g nZVI/L})^{-1}$ σε pH 3.25.	(Ponder and Darab 2000)
Κόκκους χιτοζάνης, Ch	Cr(VI), Cu, Cd, Pb: 100-20,100-20,75-15,50-10 mg/L αντίστοιχα pH: 2.9-9.2	Μέγεθος 45.2nm. Αναλογία C/nZVI 2/1. Απομάκρυνση Cr(VI), Cu, Cd και Pb ήταν 1.79 mg/g (5.36 mg/g nZVI), 1.98 mg/g (5.93 mg/g nZVI), 1.42 mg/g (4.27 mg/g nZVI) και 0.99 mg/g (3 mg/g nZVI) αντίστοιχα σε pH 6.4 και θερμοκρασία 20°C.		(Liu et al. 2013)
Κατιονική ρητίνη πολυστυρενίου D001	Φόρτιση nZVI: 30.8-43.1 mg/g R-nZVI Δόση: 10-25 g/L, pH: 3-9 Cr(VI): 20-40 mg/L	Μέγιστη απομάκρυνση χρωμίου 0.9 mg/g (20.44 mg/g nZVI). Η απόδοση απομάκρυνσης Cr(VI) ήταν 60.8%, 43.8%, 33.1% και 8.8% μετά την επαναχρησιμοποίηση της ρητίνης με nZVI 1, 2, 3 και 4 φορές, αντίστοιχα.	Μοντέλο δεύτερης τάξης ως προς την συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα: $dC/dt = k_2 C^2$. Η σταθερά k_2 είχε τιμή $0.0045-0.009 \text{ min}^{-1} (\text{mg/L})^{-1}$ για συγκέντρωση χρωμίου από 20-40 mg/L σε pH 5.	(Fu et al. 2013)
Αλγινικά σφαιρίδια	pH: 3-11 Δόση: 0.08-0.64 g/L	Αναλογία Alg/nZVI 3/1. Μέγιστη απομάκρυνση του Cr(VI) ήταν 4 mg/g (16 mg/g nZVI) σε pH 11.	Μοντέλο πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση Cr(VI) στην υδατική φάση $\ln \frac{C}{C_0} = -k_{obs}t$. Η σταθερά k_{obs} ήταν ίση με $0.0088 \text{ min}^{-1} (\text{g nZVI/L})^{-1}$ σε pH 5.3.	(Huang et al. 2016)
Άλλα υλικά				
Χούμος, H	Φόρτιση nZVI: 1.4% - 10.4% Δόση: 1.8-4.8 g/L,	Μέγεθος 50-150 nm. Αναλογία H/nZVI 2/5. Απομάκρυνση 42.4 mg Cr(VI) /g H-nZVI (59.4 mg/g nZVI) σε pH 6.5	Η κινητική απομάκρυνσης του Cr(VI) και του Pb περιγράφηκε με μοντέλο πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρω-	(Fu et al. 2017)

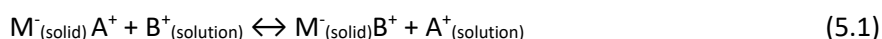
Υλικό Υποστήριξης - Ξενιστής	Παράμετροι που εξετάστηκαν	Παρατηρήσεις. Κύρια αποτελέσματα	Κινητική απομάκρυνσης του Cr(VI)	Βιβλιογραφία
	pH: 3-10 Cr (VI): 40-200 mg/L		ση του Cr(VI) στην υδατική φάση $\ln \frac{C}{C_0} = -k_{obs}t$. Δεν αναφέρονται τιμές της κινητικής σταθεράς. Η απομάκρυνση του Cr(VI) σε συνθήκες ισορροπίας περιγράφηκε με την ισόθερμη προσρόφησης του Langmuir με μέγιστη φόρτιση q_{max} ίση με 42.4 mg/g και k_L ίσο με 0.353 L/g .	
Πετροβάμβακας, W	Αναλογία W/ nZVI: 1:0,5, 1:1, 1:2 pH: 2-11 Cr (VI): 10-200 mg/L	Αναλογία W/ nZVI 1:0.5, 1:1 και 1:2. Μέγεθος nZVI 20-30 nm. Απομάκρυνση 198 mg Cr(VI)/g W-nZVI (297 mg/g nZVI) σε 30 min.		(Zhou et al. 2018)

5 Ιοντοανταλλακτικές ρητίνες

5.1 Φαινόμενο ιοντοανταλλαγής

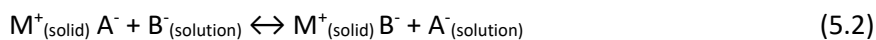
Ιοντοανταλλακτική ικανότητα θεωρείται η αναστρέψιμη ανταλλαγή χημικώς ισοδύναμων ποσοτήτων ιόντων μεταξύ μιας στερεάς φάσης (ο εναλλάκτης ιόντων) και μιας υγρής φάσης. Είναι μία από τις πιο σημαντικές μεθόδους διαχωρισμού ιόντων από διαλύματα, κατά την οποία υγρή και στερεή φάση ανταλλάσσουν μεταξύ τους ιόντα μέχρι να επιτευχθεί η αποκατάσταση της ισορροπίας. Η στερεά φάση καλείται ιοντοανταλλάκτης (ion exchanger) ή μέσον ιοντοανταλλαγής, είναι συνήθως αδιάλυτη στους διάφορους διαλύτες συμπεριλαμβανομένου και του νερού, και μπορεί να αποτελείται είτε από ένα φυσικό είτε από ένα συνθετικό υλικό (ανόργανο ή οργανικό), ενώ η δομή του είναι κρυσταλλική ή άμορφη και ταυτόχρονα πολυμερής. Σε ότι αφορά την υγρή φάση, πρόκειται στην ουσία για ένα υδατικό διάλυμα. Όλα τα μέσα ιοντοανταλλαγής, έχουν στη δομή τους χημικώς προσδεμένες χημικές ομάδες, θετικά ή αρνητικά φορτισμένες, οι οποίες ονομάζονται ιοντογόνες (ionogenic groups: ομάδες που γεννούν ιόντα). Προκειμένου ο ιοντοανταλλάκτης να αποκτήσει ηλεκτρική ουδετερότητα πριν έλθει σε επαφή με το διάλυμα, ιόντα αντίθετου φορτίου υπάρχουν σε σύνδεση με τις ιοντογόνες ομάδες. Τα ιόντα αυτά καλούνται αντι-ιόντα (counter anions), καθώς κατά τη διάρκεια της ιοντοανταλλαγής, αντικαθίστανται από τα προς διαχωρισμό ιόντα του ίδιου φορτίου που περιέχονται στο διάλυμα.

Εάν ένας ιοντοανταλλάκτης τύπου $M^- A^+$ που μεταφέρει κατιόντα A^+ ως ανταλλακτικά ιόντα, τοποθετηθεί μέσα σε μία υδατίνη φάση (διάλυμα) η οποία περιέχει B^+ κατιόντα, τότε θα συμβεί η ιοντοανταλλακτική αντίδραση, η οποία αναπαρίσταται στην παρακάτω ισότητα:



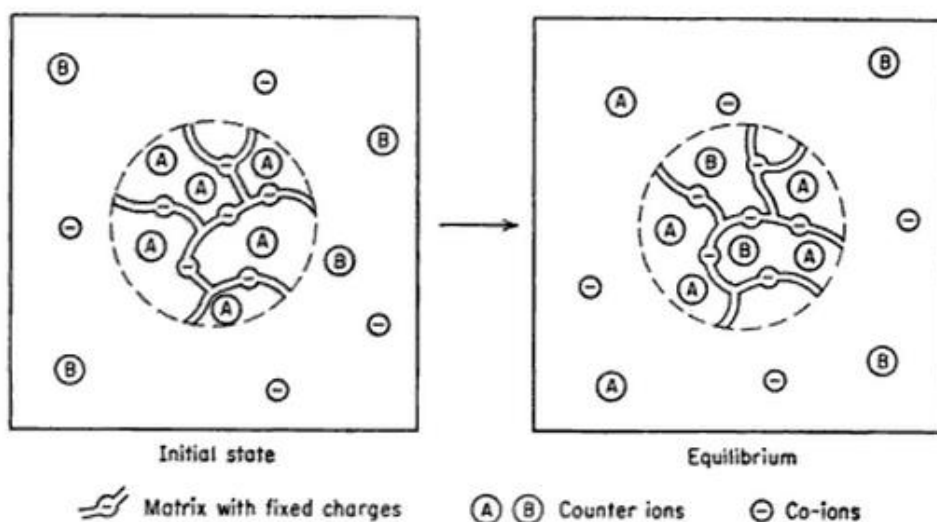
Η ισορροπία που παρουσιάζεται στην παραπάνω ισότητα αποτελεί παράδειγμα κατιονικής ανταλλαγής, όπου M^- είναι το αδιάλυτο σταθερό ανιονικό συμπλήρωμα (fixed anionic complement) του ιοντοανταλλάκτη $M^- A^+$, συχνά αποκαλούμενος και ως σταθερό ανιόν (fixed anion). Τα κατιόντα A^+ και B^+ είναι τα αντι-ιόντα (counter-ions), ενώ ιόντα στο διάλυμα τα οποία

φέρουν τα ίδια φορτία με τα σταθερά ανιόντα του ιοντοανταλλάκτη, ονομάζονται ιόντα συνεργασίας (co-anions). Με τον ίδιο τρόπο, τα ανιόντα μπορούν να ανταλλαχθούν, υπό την προϋπόθεση ότι ένα δεκτικό ανιόν εμπλέκεται στην αντίδραση, (Harland, 1994). Η ανάλογη αναπαράσταση μιας ανιονικής ανταλλαγής μπορεί να γραφτεί ως:



Οι παραπάνω ισότητες αποτυπώνουν την ουσιώδη διαφορά μεταξύ της ιοντοανταλλαγής, και των άλλων φαινομένων προσρόφησης. Το βασικό γεγονός είναι ότι η ηλεκτρο-ουδετερότητα διατηρείται καθ' όλη τη διάρκεια, και στη φάση του διαλύματος αλλά και στη φάση του ανταλλάκτη, και το γεγονός αυτό απαιτεί τα αντι-ιόντα να ανταλλαχθούν σε ισοδύναμες ποσότητες. Τα πιο σημαντικά γνωρίσματα τα οποία χαρακτηρίζουν μια ιδανική ανταλλαγή είναι:

- ✓ Μια υδρόφιλη δομή με κανονική και επαναλαμβανόμενη διάταξη
- ✓ Ελεγχόμενη και αποτελεσματική ιοντοανταλλακτική ικανότητα
- ✓ Γρήγορος ρυθμός ανταλλαγής
- ✓ Χημική σταθερότητα
- ✓ Φυσική σταθερότητα από την άποψη της μηχανικής αντοχής και της αντοχής στον θρυμματισμό.
- ✓ Μέγεθος σωματιδίων και ενεργή ειδική επιφάνεια συμβατά με τις απαιτήσεις και τα επιθυμητά υδραυλικά χαρακτηριστικά μιας μονάδας μεγάλης κλίμακας.



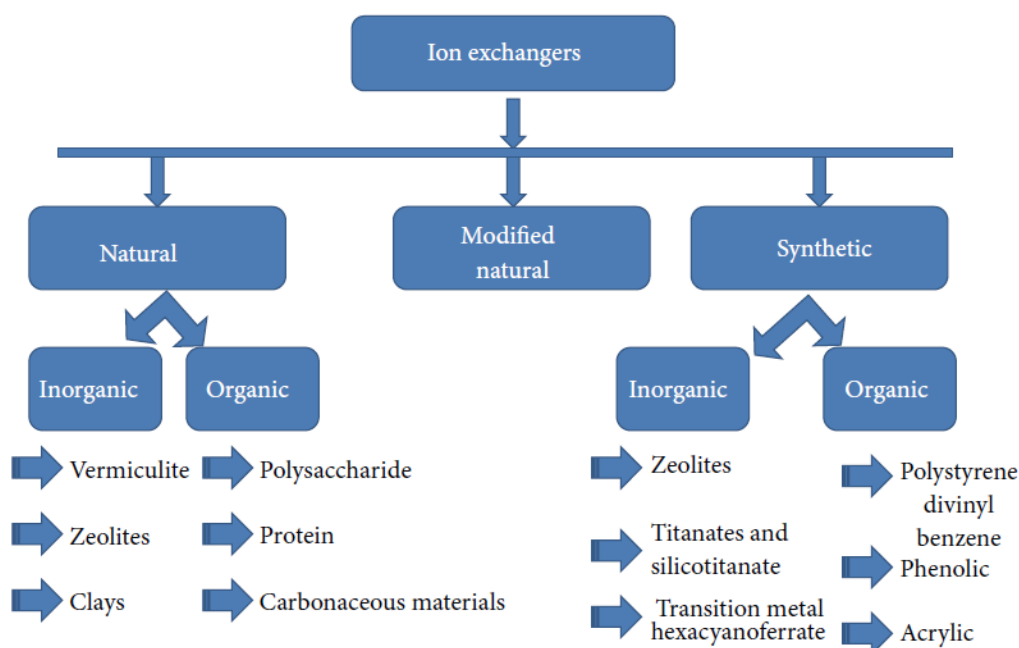
Σχήμα 5.1 Σχηματική αναπαράσταση ανταλλαγής ιόντων. Ένας κατιονικός ιοντοαντάλακτης, ο οποίος περιέχει αντι-ιόντα A, μεταφέρεται σε ένα διάλυμα που περιέχει ανιόντα B (αριστερά). Τα κατιόντα ανακατανέμονται με διάχυση μέχρι να επέλθει ισορροπία (δεξιά), (Helfferich and Plesset 1957).

Η ιοντοανταλλαγή βρίσκει εφαρμογή σε διεργασίες απομάκρυνσης ρύπων όπως: αποσκλήρυνση του νερού, απιονισμός του νερού, απακαλίωση, απομάκρυνση νιτρικών από το νερό, ανάκτηση μετάλλων από τα απόβλητα επιμετάλλωσης, ανάκτηση αργύρου από τα απόβλητα κινηματογραφικής βιομηχανίας, ανάκτηση νικοτίνης από τα απόβλητα των ξηραντηρίων καπνού, ανάκτηση

ση του Cr^{6+} από τα απόβλητα επιμετάλλωσης, και απομάκρυνση NH_4^+ από τα απόβλητα μονάδων αμμωνίας (P. Qian and Schoenau 2002; Santhosh et al. 2016).

5.2 Φυσικά και συνθετικά μέσα ιοντοανταλλαγής

Οι βασικές κατηγορίες των μέσων ιοντοανταλλαγής, όπως τα έχουν κατατάξει οι Kumar και Jain (2013), παρουσιάζονται στο σχήμα 5.2. Τα φυσικά μέσα περιλαμβάνουν τόσο ανόργανα (βερμικουλίτης, ζεόλιθος, άργιλοι), όσο και οργανικά υλικά (πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, χουμικά οξέα, κλπ), και οι ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες τους άρχισαν να αξιοποιούνται συστηματικά από τα μέσα του 1800. Το 1901 παρασκευάστηκαν οι πρώτοι συνθετικοί ζεόλιθοι από τους Harm et al. οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για την απομάκρυνση του καλίου από χυμούς σακχάρων. Τα συνθετικά οργανικά μέσα ιοντοανταλλαγής είναι πολυμερή υλικά και τα σημαντικότερα μεταξύ αυτών είναι αυτά που περιλαμβάνουν αλυσίδες πολυστυρενίου.



Σχήμα 5.2 Οι κύριες κατηγορίες φυσικών και συνθετικών μέσων ιοντοανταλλαγής (Kumar and Jain 2013).

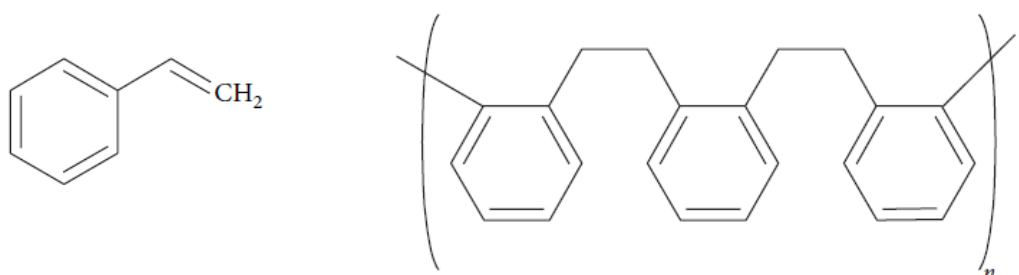
5.3 Ιοντοανταλλακτικές ρητίνες μήτρας πολυστυρενίου

Οι πρώτες ρητίνες πολυστυρενίου συντέθηκαν το 1944 από τον D'Alenio. Πρόκειται για τριδιάστατο δίκτυο που δημιουργείται με τον πολυμερισμό μορίων στυρενίου, το οποίο είναι παράγωγο βενζολίου με μία βινυλο-ομάδα ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) (Σχήμα 5.3α). Ο διπλός δεσμός της βινυλοομάδας ανοίγει και τα μονομερή του στυρενίου ενώνονται δημιουργώντας μια πολυμερή αλυσίδα (Σχήμα 5.3β). Οι αλυσίδες μπορούν να ενωθούν μεταξύ τους σε δομές δύο ή τριών διαστάσεων εάν το στυρένιο αναμιχθεί με μικρές αναλογίες διβινυλο-βενζολίου (Σχήματα 5.3γ και 5.3δ). Οι συνδέσεις μεταξύ των αλυσίδων ονομάζονται «διασταυρούμενες συνδέσεις» ή «σταυροδεσμοί» (cross-links), και οι ρητίνες που προκύπτουν χαρακτηρίζονται γενικώς από το ποσοστό του περιε-

χόμενου διβινυλο-βενζολίου (divinylbenzene, DVB) που χρησιμοποιήθηκε κατά την σύνθεσή τους. Για παράδειγμα ρητίνη με 2% σταυροδεσμούς αποτελείται από 2% DVB και 98% στυρένιο.

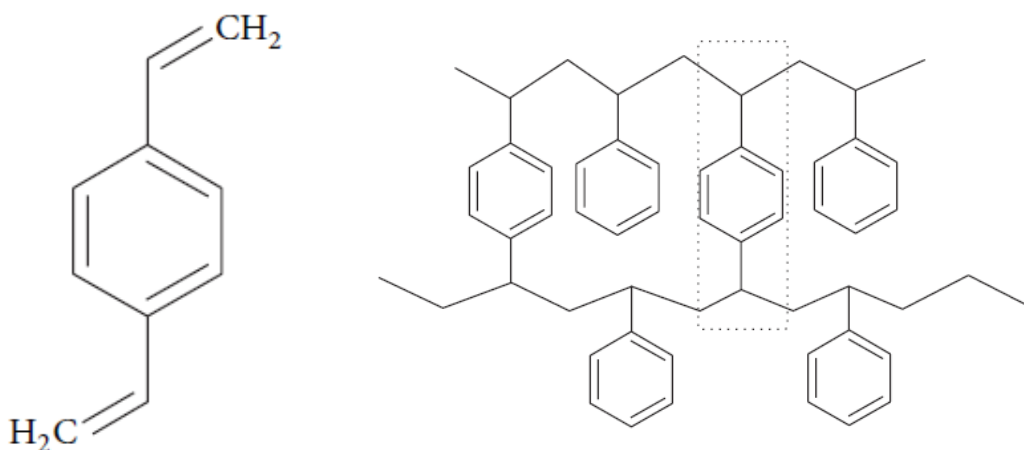
Ο D'Alélio πραγματοποίησε την σύνθεση αυτών των ρητινών χρησιμοποιώντας κατάλληλους γαλακτωματοποιητές με αποτέλεσμα να δημιουργούνται σφαιρικά σωματίδια. Το σύνηθες μέγεθος των σφαιρικών σωματιδίων κυμαίνεται από 0.3 μέχρι 1.3 mm.

Σημειώνεται ότι το ίδιο το πολυμερές δεν παρουσιάζει ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές προκύπτουν εισάγοντας τις κατάλληλες λειτουργικές ομάδες (functional groups), οι οποίες και καθορίζουν τις βασικές κατηγορίες των ρητινών.



(α) Στυρένιο

(β) Πολυστυρένιο



(γ) Διβινυλο-βενζόλιο (DVB)

(δ) Διασταυρούμενη σύνδεση αλυσίδων πολυστυρενίου με DVB

Σχήμα 5.3 Μονομερή συστατικά και δομή πολυμερών αλυσίδων ρητινών πολυστυρενίου (Harland, 1994)

5.4 Κατηγορίες συνθετικών ιοντοανταλλακτικών ρητινών με βάση τις λειτουργικές ομάδες

Οι ιοντοανταλλακτικές ρητίνες κατηγοριοποιούνται με βάση τη δραστική τους ομάδα ως «όξινες» ή «βασικές». Οι πρώτες, αποτελούνται συνήθως από σουλφονικές ($-SO_3^-$), και σπανιότερα από καρβοξυλικές και φωσφορικές ομάδες ($-COO^-$, $-PO_3^{2-}$) ενώ οι δεύτερες περιλαμβάνουν τεταρτοταγείς βάσεις του αμμωνίου ή άλλες αμινο-ομάδες, όπως $=NH^{2+}$, $=N^+$, ή και σουλφυδρίλια $\equiv S^+$.

Οι «όξιμες» ρητίνες έχουν την ικανότητα να ανταλλάσσουν κατιόντα και γι' αυτό χαρακτηρίζονται ως «κατιονικές» ενώ οι «βασικές» ανταλλάσσουν ανιόντα και χαρακτηρίζονται ως «ανιονικές».

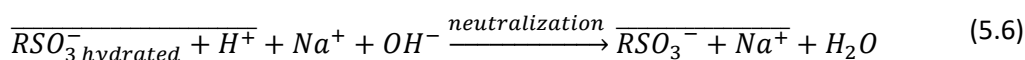
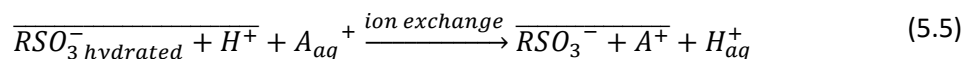
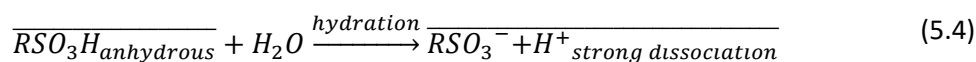
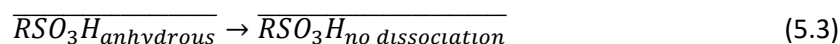
Οι όξιμες λειτουργικές ομάδες έχουν τις τυπικές ιδιότητες ενός ισχυρού ή ασθενούς οξέος. Για παράδειγμα οι σουλφονικές ομάδες λειτουργούν σαν ισχυρό οξύ, ενώ οι καρβοξυλικές ομάδες σαν ασθενές οξύ. Με βάση αυτή την συμπεριφορά οι αντίστοιχες ρητίνες διακρίνονται σε «ισχυρώς» ή «ασθενώς όξιμες». Η αντίστοιχη διάκριση υπάρχει για τις βασικές ρητίνες.

Η δράση των ρητινών στις τέσσερις κατηγορίες που προκύπτουν, είναι δυνατό να περιγραφεί από απλές χημικές αντιδράσεις. Παρακάτω, περιγράφονται αναλυτικά οι τέσσερις βασικές κατηγορίες των ρητινών (ο συμβολισμός R αναφέρεται στη μήτρα της ρητίνης, η οποία παραμένει αμετάβλητη κατά την αντίδραση της ιοντοανταλλαγής), (Harland, 1994).

1. Ισχυρά όξιμες κατιονικές ιονανταλλακτικές ρητίνες (strongly acidic cation exchange resins)

Δραστική ομάδα στην κατηγορία αυτή, είναι η σουλφονική ομάδα $-SO_3H$, η συμπεριφορά της οποίας προσομοιάζει με αυτή του θεικού οξέος. Η σουλφονική ομάδα βρίσκεται σε ιονισμένη μορφή $-SO_3^-$ σχεδόν σε όλη την κλίμακα τιμών pH και γι' αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανταλλαγή κατιόντων σε όλα τα pH.

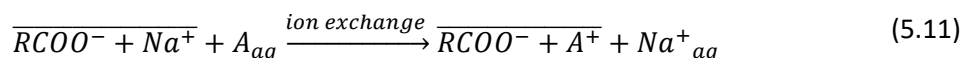
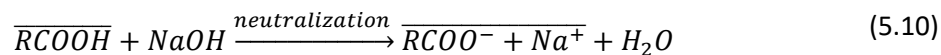
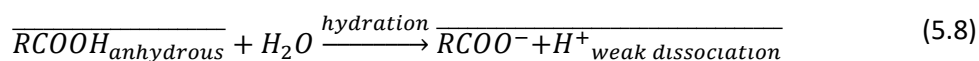
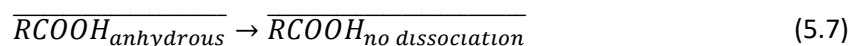
Ο ιονισμός και η ιοντοανταλλακτική τους δράση περιγράφεται από τις παρακάτω χημικές αντιδράσεις. Η γραμμή πάνω από τα χημικά σύμβολα αντιπροσωπεύει τα είδη (πολυμερή μήτρα, σταθερές λειτουργικές ομάδες και αντι-ιόντα) που βρίσκονται στον ιοντοανταλλάκτη.



2. Ασθενώς όξιμες κατιονικές ιονανταλλακτικές ρητίνες (weakly acidic cation exchange resins)

Έχουν ως δραστική ομάδα την καρβοξυλική ομάδα, $-COOH$ και η συμπεριφορά τους είναι ανάλογη του οξικού οξέος. Ο ιοντισμός της ομάδας είναι ασθενής (pKa περίπου 4-6) και η πλήρης διάσταση λαμβάνει χώρα σε $pH > 7$.

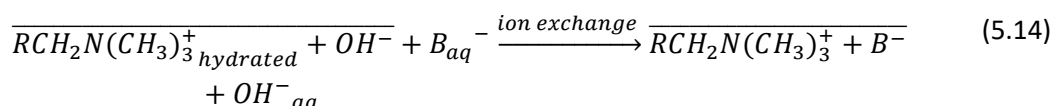
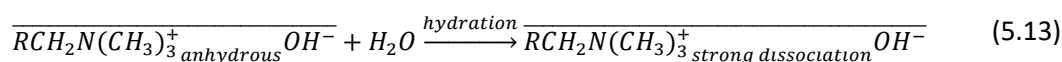
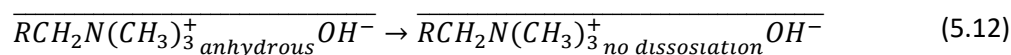
Τυπικές αντιδράσεις διάστασης και ιοντοανταλλαγής:



3. Ισχυρά βασικές ανιονικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες (strongly basic anion exchange resins)

Εδώ η δραστική ομάδα βασίζεται στο τεταρτοταγές άζωτο και μπορεί να είναι είτε η ομάδα $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ (ρητίνες Τύπου I) που είναι και χημικά σταθερότερη, είτε η ομάδα $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ρητίνες Τύπου II). Και οι δύο ομάδες βρίσκονται σε ισορροπία με ιόντα Cl^- ή OH^- . Οι ρητίνες της κατηγορίας αυτής είναι ανάλογες μιας ισχυρής βάσης, όπως το υδροξείδιο του νατρίου.

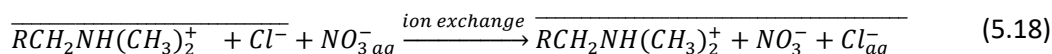
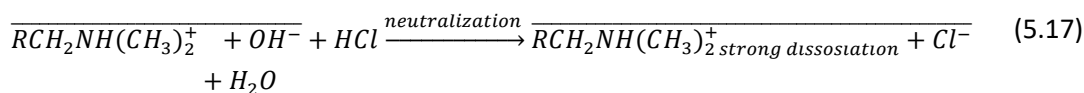
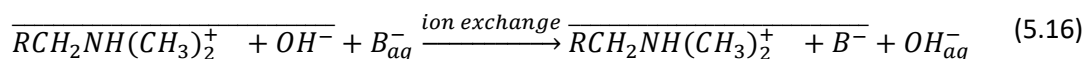
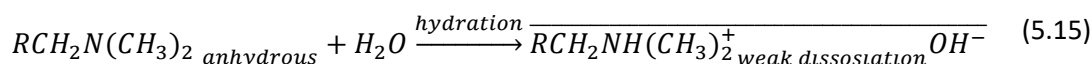
Η διάσταση και η ιοντοανταλλαγή περιγράφονται από τις αντιδράσεις που ακολουθούν.



4. Ασθενώς βασικές ανιονικές ιονταλλακτικές ρητίνες (weakly basic anion exchange resins)

Έχουν ως δραστική ομάδα τριτοταγείς αμίνες ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$) και θεωρούνται ανάλογες του υδροξείδιου του αμμωνίου.

Οι τυπικές αντιδράσεις ιοντισμού και ιοντοανταλλαγής δίνονται στη συνέχεια:



Πίνακας 5.1 Τυπικά χαρακτηριστικά ιοντοανταλλακτικών ρητινών

	Κατιονικές		Ανιονικές	
	Ισχυρά όξινης	Ασθενώς όξινης	Ισχυρά βασικές	Ασθενώς βασικές
Λειτουργικές/ Δραστικές ομάδες	$-\text{SO}_3^- \text{H}^+$	$-\text{COOH}$	$-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{OH}^-$	$-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
Επίδραση του pH στην ιοντοανταλλακτική ικανότητα	Ανεξάρτητη του pH σε μεγάλο βαθμό	Αμελητέα σε όξινα διαλύματα	Ανεξάρτητη του pH σε μεγάλο βαθμό	Αμελητέα σε αλκαλικά διαλύματα
Άλατα των ρητινών	Σταθερά	Υδρολύονται με την έκπλυση	Σταθερά	Υδρολύονται με την έκπλυση
Αναγέννηση	Απαιτείται περίσσεια ισχυρού οξέος	Εύκολη αναγέννηση	Απαιτείται περίσσεια ισχυρής βάσης	Εύκολη αναγέννηση

5.5 Πρόσδεση των λειτουργικών ομάδων

Για να ενεργοποιηθεί το πολυμερές (τα πλαστικά σφαιρίδια) σε ρητίνες ανταλλαγής ιόντων πρέπει να προσδεθούν σε αυτό οι λειτουργικές ομάδες.

Για την δημιουργία των ισχυρώς όξινων ρητινών πραγματοποιείται η χημική αντίδραση σουλφονώσεως. Τα σφαιρίδια πολυστυρενίου αναμιγνύονται σε υψηλή θερμοκρασία με πυκνό θειικό οξύ. Το προϊόν είναι ένα σουλφονικό πολυστυρένιο, το οποίο είναι ένα ισχυρό οξύ. Μετά την διαδικασία μετατροπής σε σουλφονικό πολυστυρένιο, η ρητίνη διαβρέχεται με νερό για να απομακρυνθεί η περίσσεια θειικού οξέος. Το βήμα ενυδάτωσης είναι μια ευαίσθητη διαδικασία, καθώς προκαλεί τη διόγκωση των σφαιριδίων ρητίνης (οι λειτουργικές ομάδες ενυδατωμένες αυξάνουν το μέγεθος τους). Η οσμωτική δύναμη που δημιουργείται μπορεί να οδηγήσει σε σπάσιμο των σφαιριδίων, αν δεν γίνει προσεκτικά. Αυτή η αντίδραση παράγει ρητίνη με αντι-ιόντα υδρογόνου. Η αντικατάσταση τους με αντι-ιόντα νατρίου προϋποθέτει και ένα στάδιο εξουδετέρωσης σύμφωνα με την αντίδραση 5.6.

Η ενεργοποίηση των ρητινών ανταλλαγής βασικών ανιόντων είναι πιο περίπλοκη, καθώς απαιτεί περίπλοκες διαδικασίες και οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι πιο ακριβές. Λόγω αυτού του γεγονότος οι ρητίνες ανταλλαγής ανιόντων είναι πιο ακριβές από ότι οι κατιονικές. Το πρώτο βήμα ενεργοποίησης ονομάζεται χλωριομεθυλίωση, και είναι μια αντίδραση μεταξύ των σφαιριδίων του πολυμερούς και χλωρομεθυλο-μεθυλαιθέρα (η οποία είναι μια πολύ επικίνδυνη χημική ουσία). Το προϊόν που προκύπτει από αυτό το στάδιο δεν μπορεί να λειτουργήσει σαν ρητίνη ανταλλαγής ανιόντων. Το δεύτερο βήμα της ενεργοποίησης περιλαμβάνει την αμίνωση, όπου το χλώριο της μεθυλομάδας αντικαθίσταται από μια αμίνη.

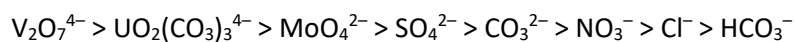
5.6 Εκλεκτικότητα κατά την ιοντοανταλλαγή

Η προτίμηση μιας κατιονικής ρητίνης για ένα συγκεκριμένο κατιόν καθορίζεται από το φορτίο και από το μέγεθος της ενυδατωμένης μορφής του ιόντος. Γενικά αντι-ιόντα με μεγαλύτερο φορτίο θα αντικαταστήσουν τα αντι-ιόντα μικρότερου φορτίου μέσα στο πορώδες του ιοντοανταλλακτη. Όσον αφορά το μέγεθος για ιόντα του ίδιου φορτίου, μολονότι η ιοντική ακτίνα αυξάνεται με τον ατομικό αριθμό, η ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος μικραίνει. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο αριθμός των μορίων νερού, που έλκονται από το ιόν ελαττώνεται όσο αυξάνει η ακτίνα του (Πίνακας 5.2). Το μικρότερο μέγεθος του ενυδατωμένου ιόντος σημαίνει μεγαλύτερη πυκνότητα του ηλεκτρικού φορτίου και συνεπώς αποτελεσματικότερη ηλεκτροστατική έλξη από τις σταθερές λειτουργικές ομάδες. Παράλληλα είναι ευκολότερη η διείσδυση των μικρότερων ιόντων στο πορώδες. Κατά συνέπεια, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5.2, από τα μονοσθενή κατιόντα το Cs^+ θα αντικαταστήσει το Na^+ , και από τα δισθενή ιόντα το Ba^{+2} θα αντικαταστήσει το Ca^{+2} .

Πίνακας 5.2 Διάμετρος ενυδατωμένων και γυμνών κατιόντων

	Μονοσθενή κατιόντα					Δισθενή κατιόντα				
	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Be^{+2}	Mg^{+2}	Ca^{+2}	Sr^{+2}	Ba^{+2}
Ενυδατωμένα	3.82	3.6	3.31	3.28	3.27	4.59	4.26	4.11	4.1	4.05
Γυμνά ιόντα	0.6	0.95	1.33	1.48	1.69	0.31	0.65	0.99	1.13	1.35

Αντίστοιχα κριτήρια συνδυασμού ηλεκτρικού φορτίου και μεγέθους του ιόντος ισχύουν και για τα ανιόντα. Μια τυπική σειρά εκλεκτικότητας είναι η ακόλουθη:



5.7 Δομή εσωτερικού πορώδους ρητινών

Οι ρητίνες διαχωρίζονται σε δύο ομάδες οι οποίες έχουν σημαντικές δομικές διαφορές όσον αφορά το εσωτερικό τους πορώδες, ρητίνες υπό μορφή γέλης (gel type) και μακροπορώδης ρητίνες (macroreticular).

5.7.1 Ρητίνες Τύπου Γέλης

Σε μικροσκοπική κλίμακα η τριών διαστάσεων πολυμερής μήτρα γέλης είναι ομοιογενής χωρίς ασυνέχειες. Τα κενά μεταξύ των αλυσίδων του πολυστυρενίου ονομάζονται πόροι. Είναι πολύ μικρά και το μέγεθος τους είναι μόνο μερικά Å, αλλά το μέγεθος είναι σχετικά σταθερό: η μήτρα έχει μία ψευδο-κρυσταλλική δομή, παρόμοια με το γυαλί, και ως αποτέλεσμα τα τελικά σφαιρίδια της ρητίνης ανταλλαγής ιόντων είναι διάφανα. Εάν οι κόκκοι της ρητίνης τύπου γέλης είναι ξηροί τότε το πολυμερές καταρρέει και οι αλυσίδες πολυστυρενίου θα είναι όσο πιο κοντά επιτρέπουν οι ατομικές δυνάμεις. Στην περίπτωση αυτή ο κόκκος παρουσιάζει σχεδόν μηδενική ιοντο-ανταλλακτική δράση καθώς είναι διαθέσιμες μόνο οι θέσεις στην επιφάνεια του σφαιριδίου, που είναι ασήμαντες σε αριθμό σε σύγκριση με τις συνολικές ενεργές θέσεις μέσα στο σώμα του σφαιριδίου. Στην ξηρή κατάσταση της, η μήτρα είναι εντελώς αδιαπέραστη. Ως εκ τούτου, η ικανότητα διόγκωσης των κόκκων της ρητίνης είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την κατάλυση. Οι ρητίνες γέλης χαρακτηρίζονται από περιεκτικότητα διβινυλοβενζολίου (DVB) γενικά κάτω από 12%.

Σε ποσοστά διασύνδεσης άνω του 12%, η μήτρα της ρητίνης παρουσιάζει μεγάλη αντίσταση στη διόγκωση (swelling), (Abrams and Millar 1997). Κατά συνέπεια η διάχυση των ιόντων και η συνολική κινητική της ιοντοανταλλαγής λαμβάνει χώρα με πολύ χαμηλούς ρυθμούς. Ένα επίσης σημαντικό μειονέκτημα είναι ότι το ποσοστό DVB που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ρητίνες τύπου γέλης είναι περιορισμένο καθώς το μεγάλο ποσοστό DVB δημιουργεί δομή με πολύ μικρούς πόρους, με συνέπεια τα μεγαλύτερα ιόντα να μην μπορούν να εισέλθουν στα σφαιρίδια της ρητίνης. Στο παρακάτω σχήμα, οι αλυσίδες πολυστυρενίου απεικονίζονται με μπλε χρώμα και οι "γέφυρες" που σχηματίζονται από DVB εμφανίζονται με κόκκινο χρώμα, (Σχήμα 5.4).

Ο περιορισμός των ρητινών γέλης, όσον αφορά το μέγεθος των ιόντων που μπορούν να εισέλθουν στο εσωτερικό πορώδες, αντιμετωπίστηκε γύρω στο 1960, με την ανάπτυξη των μακροπορώδων ιοντοανταλλακτικών ρητινών.

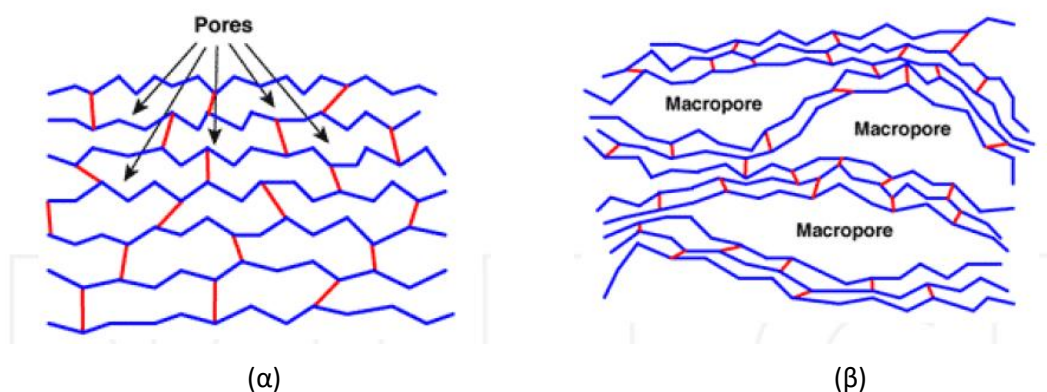
5.7.2 Μακροπορώδεις /Μακροδικτυωτές Ρητίνες

Η ιδέα βασίστηκε στη δημιουργία τεχνητού πορώδους στο τριδιάστατο πλέγμα. Για το σκοπό αυτό, ένα τρίτο συστατικό που ονομάζεται παράγων δημιουργίας πόρων ή επεκτατική φάση ενσωματώνεται στο μίγμα αντίδρασης. Το συστατικό αυτό είναι πλήρως αναμίξιμο με το μονομερές, αλλά μη αναμίξιμο με το πολυμερές. Καθώς προχωράει η αντίδραση πολυμερισμού το αντιδρών μίγμα χωρίζεται σε δύο φάσεις, την φάση του πολυμερούς που αυξάνεται και την φάση των δύο αναμίξιμων συστατικών, δηλ. του μονομερούς που διαρκώς ελαττώνεται και του παράγοντα δημιουργίας πόρων. Μόλις η αντίδραση πολυμερισμού τελειώσει, ο παράγοντας δημιουργίας πό-

ρων απομακρύνεται με απόσταξη ή έκπλυση αφήνοντας ένα μεγάλο δίκτυο κενών πόρων στη δομή του πολυμερούς.

Έτσι δημιουργείται η ρητίνη με μακροπορώδες. Οι μακροδικτυωτές ρητίνες έχουν σύνθετο πορώδες το οποίο αποτελείται από α) μικρούς πόρους της ίδιας της μήτρας και β) μεγάλους πόρους που δημιουργούνται από τη φάση επέκτασης (Σχήμα 5.4 β). Οι κόκκοι των μακροδικτυωτών ρητινών είναι αδιαφανείς και πολύ σταθεροί, καθώς η μήτρα έχει υψηλό βαθμό διασταυρώσεων. Το μακροπορώδες αποτελεί μέρος της άκαμπτης κατασκευής των αδιαφανών σφαιριδίων. Έτσι, ενώ οι ρητίνες γέλης έχουν μία συνεχή μικροπορώδη μήτρα σε όλο το σφαιρίδιο, οι μακροδικτυωτές ρητίνες αποτελούνται από μήτρα με μικροπορώδες στην οποία παρεμβάλλονται και μεγάλοι πόροι. Τα ιόντα μεγάλου μεγέθους μπορούν να μετακινούνται εύκολα εντός του εσωτερικού του σφαιριδίου μέσω των μεγάλων μακροπόρων. Εντούτοις είναι πιθανό τα ιόντα αυτά να μην έχουν πρόσβαση στο σύνολο των λειτουργικών ομάδων της ρητίνης, εάν αυτές βρίσκονται μέσα στο μικροπορώδες (Chakrabarti and Sharma 1993).

Οι μακροπορώδεις πολυμερείς ρητίνες είναι γενικά σκληρότερες από τις ρητίνες τύπου γέλης με τον ίδιο αριθμό διασταυρούμενων δεσμών, καθώς επίσης και πιο ανθεκτικές στη φυσική καταστροφή μέσω μηχανικών δυνάμεων, στις οσμωτικές μεταβολές όγκου και στην χημική μείωση των δεσμών μέσω της δράσης οξειδωτικών παραγόντων, (Harland, 1994).



Σχήμα 5.4 . Σχηματική Δομή εσωτερικού πορώδους ρητινών (α) ρητίνη σε μορφή γέλης (β) ρητίνη με μακροπορώδες, (Hubicki and Kołodziejka 2012).

Όσον το μέγεθος των πόρων στους δύο τύπους ρητίνης, οι ρητίνες γέλης σε κατάσταση διόγκωσης έχουν ένα τυπικό μέγεθος πόρων της τάξεως των 1 - 2 nm (10 - 20 Å), ενώ οι μακροπορώδεις ρητίνες έχουν πόρους με μέγεθος περίπου 20 έως 100 nm (200 έως 1000 Å). Για λόγους σύγκρισης αναφέρεται ότι τα ενυδατωμένα ανόργανα ιόντα έχουν μέγεθος περίπου 0.2 έως 0.5 nm, ενώ τα οργανικά ιόντα μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερου μεγέθους.

6 Μαθηματική περιγραφή φαινομένων διάχυσης - αντίδρασης σε πορώδη μέσα

6.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 4 η κινητική της αναγωγής του χρωμίου από σύνθετα υλικά στοιχειακού νανοσιδήρου έχει περιγραφεί από τους διάφορους ερευνητές με τη χρήση αποκλειστικά εμπειρικών μοντέλων, χωρίς να λαμβάνονται υπόψη οι επιμέρους διεργασίες, οι οποίες υπεισέρχονται στην συνολική εξέλιξη του φαινομένου.

Σκοπός της ανάπτυξης ενός μαθηματικού μοντέλου είναι η δυνατότητα πρόβλεψης της αποτελεσματικότητας ενός συστήματος σε ένα εύρος λειτουργίας διαφορετικό και ευρύτερο από αυτό των εργαστηριακών δοκιμών. Μόνον τα μοντέλα τα οποία ενσωματώνουν τους μηχανισμούς εξέλιξης των φαινομένων μπορούν να αξιοποιηθούν με αυτό τον τρόπο και να αποτελέσουν χρήσιμα εργαλεία για τον σχεδιασμό και την βελτιστοποίηση της λειτουργίας αντίστοιχων συστημάτων.

Το σύστημα που αποφασίστηκε να μελετηθεί στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, δηλαδή ένα πορώδες υπόστρωμα στο οποίο βρίσκονται διεσπαρμένα νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου, παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με τους στερεούς καταλύτες πορώδους δομής. Και στα δύο συστήματα ένα αντιδρών από την ρευστή φάση πρέπει να διαχυθεί μέσα στο δίκτυο των πόρων και να έρθει σε επαφή με ένα ενεργό συστατικό που βρίσκεται μέσα στους πόρους. Στους στερεούς καταλύτες το ενσωματωμένο ενεργό συστατικό αναγεννάται συνεχώς, σε αντίθεση με το μελετώμενο σύστημα στο οποίο ο στοιχειακός νανοσίδηρος καταναλώνεται στοιχειομετρικά από την χημική αντίδραση.

Λόγω της αναλογίας του συστήματος του συστήματος που εξετάζεται στην παρούσα διατριβή με τους ετερογενείς πορώδεις καταλύτες, στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα μο-

ντέλα που έχουν αναπτυχθεί γι' αυτή την κατηγορία αντιδράσεων, με βάση την αναλυτική περιγραφή τους στα κλασικά συγγράμματα των Levenspiel (1999), και Froment et al. (2011).

6.2 Συστήματα ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων

Στις παραγράφους που ακολουθούν περιγράφεται η περίπτωση μίας αντίδρασης που πραγματοποιείται μεταξύ ενός διαχεόμενου συστατικού A και ενεργών θέσεων στην εσωτερική επιφάνεια ενός κυλινδρικού πόρου. Η αντίδραση θεωρείται πρώτης τάξης ως προς το διαχεόμενο συστατικό A.

6.2.1 Διάχυση σε κυλινδρικό πόρο με ταυτόχρονη αντίδραση στην επιφάνεια

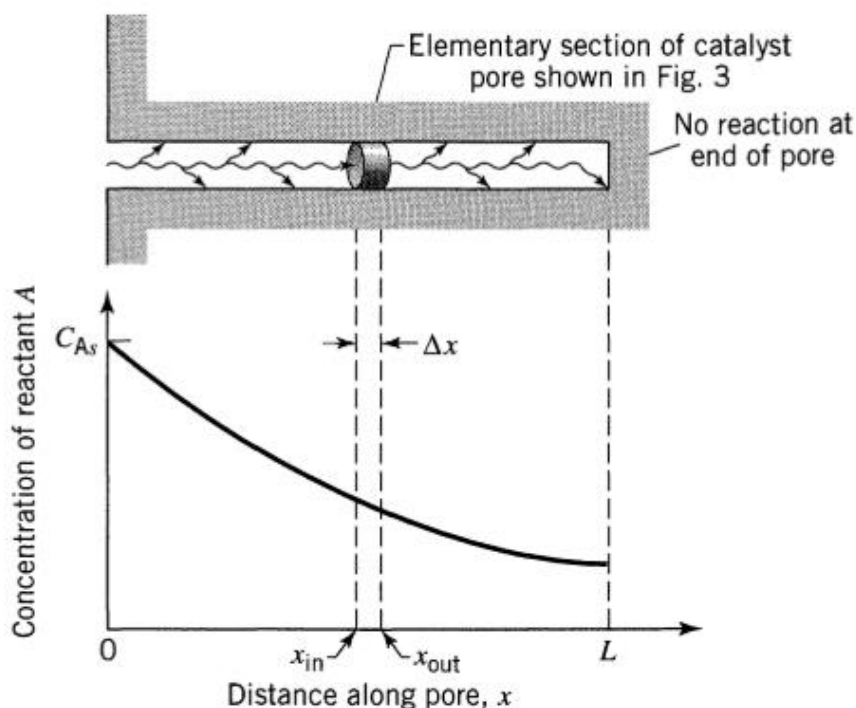
Θεωρείται πόρος κυλινδρικής διατομής, μήκους L, στον οποίο διαχέεται ένα αντιδρών A. Έστω ότι, στα τοιχώματα του πόρου, το A αντιδρά μέσω κινητικής πρώτης τάξης και το προϊόν της αντίδρασης διαχέεται εκτός του πόρου. Το Σχήμα 6.1 παρουσιάζει το μοντέλο αυτής της διεργασίας. Συνεπώς, θα ισχύουν τα παρακάτω:



όπου: $-r_A''$ ο ρυθμός κατανάλωσης του A ανά μονάδα επιφάνειας του πόρου ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)

k'' η κινητική σταθερά της αντίδρασης ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

C_A η συγκέντρωση του αντιδρώντος A, σε μία χρονική στιγμή t ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)



Σχήμα 6.1 Αναπαράσταση ενός κυλινδρικού πόρου καταλύτη (Levenspiel 1999)

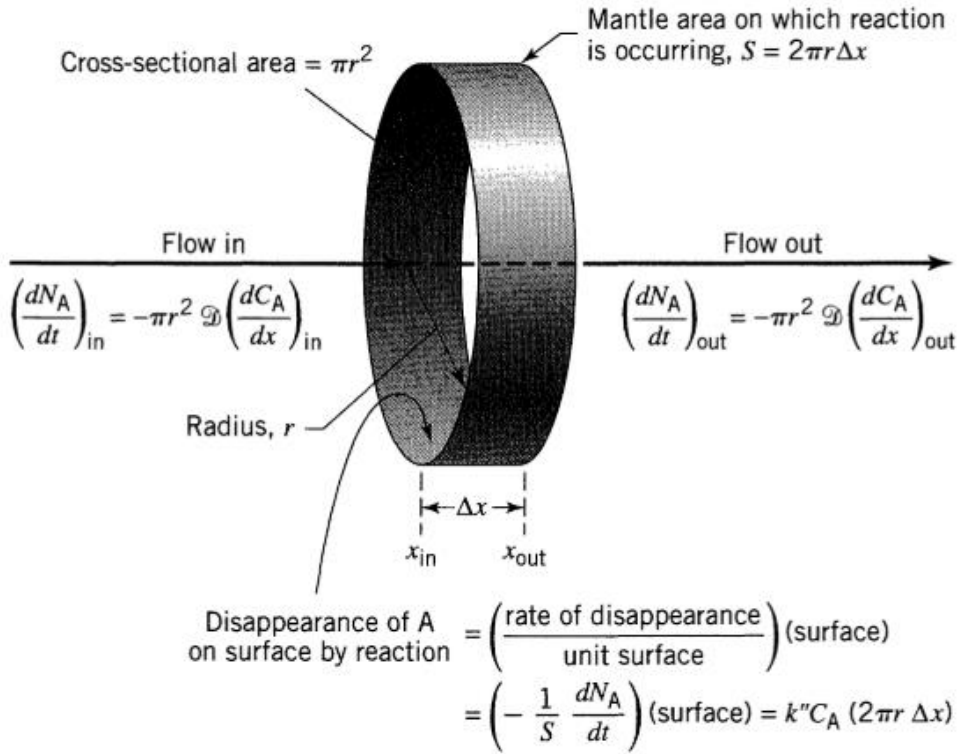
Για το αντιδρών A και για σταθερή ροή, ισχύει η εξίσωση (6.1). Η ροή του εισερχόμενου και του εξερχόμενου υλικού στον πόρο παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.2

$$-\pi r^2 \mathcal{D} \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{out} + \pi r^2 \mathcal{D} \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{in} + k'' C_A (2\pi r \Delta x) = 0 \quad (6.1)$$

όπου

\mathcal{D} ο συντελεστής μοριακής διάχυσης, σε (m^2/s)

r η ακτίνα του πόρου (m)



Σχήμα 6.2 Το ισοζύγιο μάζας του A στο στοιχειώδες τμήμα μήκους Δx του κυλινδρικού πόρου (Levenspiel 1999)

Μέσω αναδιατάξεως της εξίσωσης (6.1) προκύπτει η εξίσωση (6.2)

$$\frac{\left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{out} - \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{in}}{\Delta x} - \frac{2k''}{Dr} C_A = 0 \quad (6.2)$$

Οπότε, η εξίσωση (4.2) μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{2k''}{Dr} C_A = 0 \quad (6.3)$$

Η σταθερά k'' της εξίσωσης (6.3) έχει ως μονάδες τα m/s , αφού η πρώτης τάξεως χημική αντίδραση εκφράζεται με όρους μονάδων επιφάνειας των τοιχωμάτων του καταλυτικού πόρου.

Γενικότερα, η σχέση μεταξύ των σταθερών k , που χρησιμοποιούνται στις κινητικές εξισώσεις, δίνεται από την εξίσωση (6.4), όπου V ό όγκος του ρευστού και S η διεπιφάνεια ρευστού-στερεού. Με βάση αυτήν την εξίσωση, για έναν κυλινδρικό πόρο καταλύτη λαμβάνεται η εξίσωση (6.5).

$$kV = k''S \quad (6.4)$$

$$k = k'' \left(\frac{\text{επιφάνεια}}{\text{όγκος}} \right) = k'' \left(\frac{2\pi r L}{\pi r^2 L} \right) = \frac{2k''}{r} \quad (6.5)$$

Οπότε, χρησιμοποιώντας ως βάση τον όγκο του πόρου, η εξίσωση (6.3) διαμορφώνεται ως εξής:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{k}{D} C_A = 0 \quad (6.6)$$

Η γενική λύση της εξίσωσης (6.6) είναι μια βασική μορφή λύσης διαφορικών εξισώσεων δευτέρας τάξης:

$$C_A = M_1 e^{mx} + M_2 e^{-mx} \quad (6.7)$$

όπου,

$$m = \sqrt{\frac{k}{D}} = \sqrt{\frac{2k''}{Dr}}$$

Οι όροι M_1 και M_2 αποτελούν σταθερές, οι οποίες προσδιορίζονται από τις οριακές συνθήκες του προβλήματος. Για την εύρεση των οριακών συνθηκών, εξετάζεται ο υποθετικός κυλινδρικός πόρος. Σε αυτόν ορίζονται οι συνθήκες των εξισώσεων (6.8), για την είσοδο του πόρου, και οι συνθήκες των εξισώσεων (6.9), για το εσωτερικό τέλος του πόρου.

Στην είσοδο του πόρου, όπου η απόσταση ορίζεται ως μηδενική, η συγκέντρωση του αντιδρώντος A είναι ίση με την συγκέντρωση του στο διάλυμα. Στο τέλος του πόρου, όπου η απόσταση ορίζεται ως το συνολικό μήκος του πόρου, είναι μηδενικό το διαφορικό της συγκέντρωσης ως προς την θέση.

$$C_A = C_{As}, \quad x = 0 \quad (6.8)$$

$$\frac{dC_A}{dx} = 0, \quad x = L \quad (6.9)$$

όπου

C_{As} η συγκέντρωση του αντιδρώντος A στο διάλυμα

Από τις εξισώσεις (6.7), (6.8) και (6.9), λαμβάνονται οι εκφράσεις των σταθερών M_1 και M_2 .

$$M_1 = \frac{C_{As} e^{-mL}}{e^{mL} + e^{-mL}}, \quad M_2 = \frac{C_{As} e^{mL}}{e^{mL} + e^{-mL}} \quad (6.10)$$

Ως εκ τούτου, η συγκέντρωση του αντιδρώντος εντός του πόρου προσδιορίζεται από την εξίσωση (6.11).

$$\frac{C_A}{C_{As}} = \frac{e^{m(L-x)} + e^{-m(L-x)}}{e^{mL} + e^{-mL}} = \frac{\cosh m(L-x)}{\cosh mL} \quad (6.11)$$

Η αδιάστατη ποσότητα mL ονομάζεται μέτρο Thiele (M_T , Thiele Modulus)

$$M_T = mL = L \sqrt{\frac{k}{D}} \quad (6.12)$$

6.2.2 Επέκταση του μοντέλου από έναν καταλυτικό πόρο σε ένα σωματίδιο ρητίνης.

Το μοντέλο ενός πόρου μπορεί να προσαρμοσθεί για την μαθηματική προσέγγιση σωματιδίων διαφόρων σχημάτων. Για να εφαρμοσθεί το μοντέλο σε σωματίδια είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθούν τα επόμενα βήματα:

- Χρήση του κατάλληλου συντελεστή διάχυσης, αντικαθιστώντας τον συντελεστή μοριακής διάχυσης D με τον πραγματικό συντελεστή διάχυσης (effective diffusion coefficient) D_e , στην πορώδη δομή.
- Κατάλληλη έκφραση του μεγέθους του σωματιδίου. Ανάλογα με το σχήμα του σωματιδίου, χρησιμοποιούνται διαφορετικές εξισώσεις έκφρασης του μεγέθους L .

Για σωματίδια οποιουδήποτε σχήματος ισχύει:

$$L = \left(\frac{\text{όγκος σωματιδίου}}{\text{διαθέσιμη εξωτερική επιφάνεια}} \right) \text{, για την διείδυση αντιδρώντος}$$

Για σωματίδια σχήματος επίπεδης πλάκας ισχύει: $L = \frac{\text{πάχος}}{2}$

Για κυλινδρικά σωματίδια ισχύει: $L = \frac{R}{2}$

Για σφαιρικά σωματίδια ισχύει: $L = \frac{R}{3}$

6.3 Σύγκριση φαινομένων διάχυσης – χημικής αντίδρασης με τη μέθοδο Thiele

Ο Thiele ανέπτυξε το μέτρο ϕ αλλιώς h_T ή M_T , για την σύγκριση των φαινομένων της διάχυσης και της χημικής αντίδρασης, χωρίς την ύπαρξη περιορισμών μεταφοράς μάζας. Το μέτρο M_T σχετίζεται με τον συντελεστή αποτελεσματικότητας E , ο οποίος ορίζεται στην συνέχεια:

6.3.1 Συντελεστής αποτελεσματικότητας συναρτήσει μέτρου Thiele

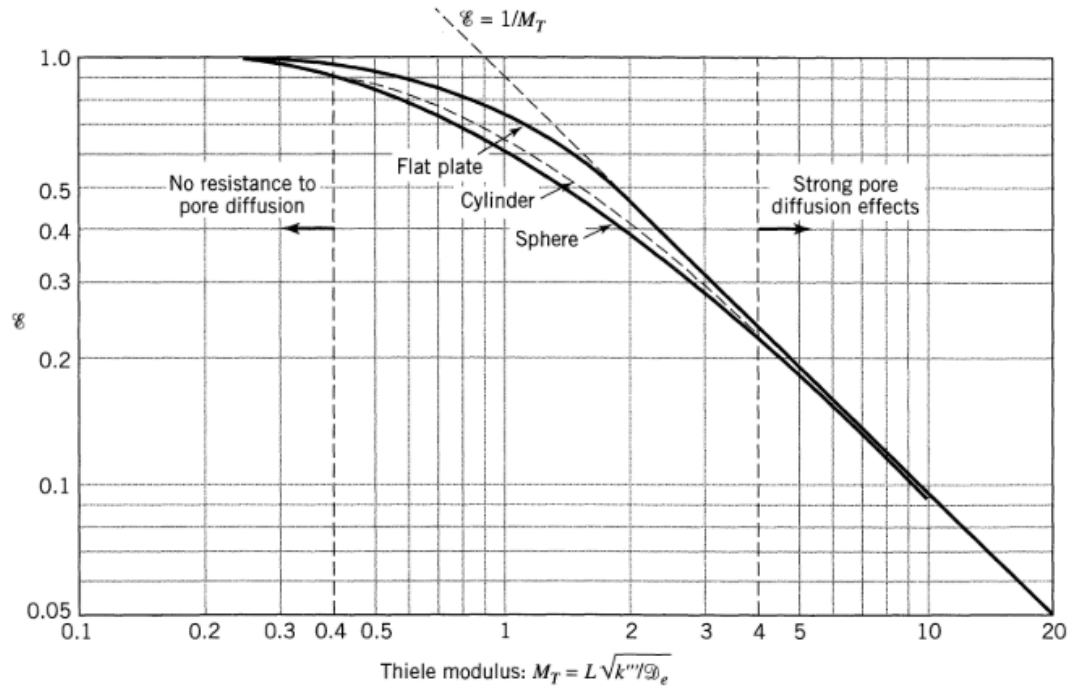
Για την μέτρηση της μείωσης του ρυθμού αντίδρασης, λόγω της αντίστασης διάχυσης στους πόρους, ορίζεται η αδιάστατη ποσότητα E ως συντελεστής αποτελεσματικότητας:

$$E = \frac{\text{(πραγματικός μέσος ρυθμός αντίδρασης εντός του πόρου)}}{\text{(ρυθμός αντίδρασης εάν δεν παρεμποδίζεται από την διάχυση)}} \\ = \frac{\bar{r}_{A,\text{με αντίσταση διάχυσης}}}{r_{A,\text{χωρίς αντίσταση διάχυσης}}}$$

Για αντιδράσεις κινητικής πρώτης τάξεως ο λόγος του μέσου ρυθμού της αντίδρασης μέσα στον πόρο ως προς τον ρυθμό χωρίς αντίσταση διάχυσης, \bar{r}_A/r_A , ταυτίζεται με τον λόγο της μέσης συγκέντρωσης του αντιδρώντος A στον πόρο \bar{C}_A ως προς την συγκέντρωση C_{As} στο διάλυμα. Η μέση συγκέντρωση \bar{C}_A υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης (6.11), οπότε προκύπτει η σχέση (6.13α).

$$E_{\text{πρώτης τάξης}} = \frac{\bar{C}_A}{C_{A_s}} = \frac{\tanh M_T}{M_T} \quad (6.13\alpha)$$

Το Σχήμα 6.3 παρουσιάζονται οι τιμές του συντελεστή αποτελεσματικότητας E συναρτήσει του μέτρου Thiele για πορώδη σωματίδια με σχήμα πλακιδίου, κυλίνδρου και σφαίρας.



Σχήμα 6.3 Ο συντελεστής αποτελεσματικότητας E συναρτήσει του μέτρου του Thiele M_T για πορώδη σωματίδια διαφόρων σχημάτων (Levenspiel 1999)

Σημειώνεται ότι η εξίσωση 6.13α ισχύει για τα πλακίδια, ενώ οι αντίστοιχες εξισώσεις για τα κυλινδρικά και σφαιρικά σωματίδια είναι οι ακόλουθες:

$$E = \frac{1}{M_T} \cdot \frac{I_1 2M_T}{I_0 2M_T} \quad (6.13\beta)$$

$$E = \frac{1}{M_T} \cdot \left(\frac{1}{\tanh 3M_T} - \frac{1}{3M_T} \right) \quad (6.13\gamma)$$

Όπου I_1 και I_0 είναι οι συναρτήσεις Bessel πρώτης και μηδενικής τάξης.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 6.3, για τιμές $M_T < 0.4$, ο συντελεστής E ισούται με την μονάδα και στα τρία είδη σωματιδίων, υποδεικνύοντας ότι δεν υπάρχει αξιοσημείωτη αντίσταση λόγω διάχυσης. Πρακτικά, η μικρή τιμή του M_T σημαίνει ότι η χημική αντίδραση αποτελεί τον περιοριστικό παράγοντα του συστήματος.

Για τιμές $M_T > 4$, βρίσκεται πως $E = 1/M_T$. Συνεπώς, ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται λόγω της διάχυσης του αντιδρώντος στους πόρους του καταλύτη και η μείωση του ρυθμού είναι ανάλογη του χαρακτηριστικού μεγέθους L . Για παράδειγμα στην περιοχή $M_T > 4$ για δύο σφαιρικά σωματίδια με διαμέτρους R_2 και R_1 η μέση ταχύτητα αντίδρασης θα είναι αντιστρόφως ανάλογη των ακτίνων.

$$\frac{r'_{A1}}{r'_{A2}} = \frac{E_1}{E_2} = \frac{M_{T2}}{M_{T1}} = \frac{R_2}{R_1} \quad (6.14)$$

αντίδραση του αντιδρώντος μειώνεται ραγδαίως κατά την είσοδό του στον πόρο, οπότε η διάχυση επηρεάζει έντονα τον ρυθμό αντίδρασης. Υπάρχει ισχυρή αντίσταση πόρων.

6.3.2 Εύρεση της αντίστασης διάχυσης μέσω πειραματικών δεδομένων

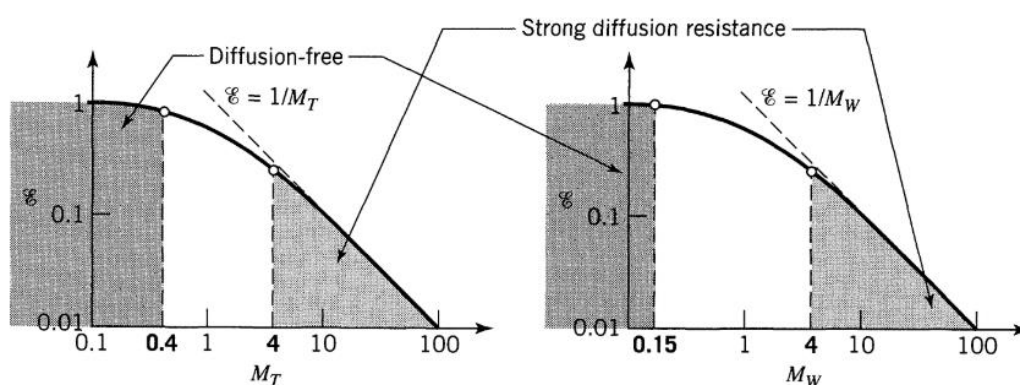
Για την εύρεση της αντίστασης διάχυσης, με βάση τα πειραματικά δεδομένα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί το μέτρο των Wagner-Weisz-Wheeler (M_W), ή μέτρο του Wagner (Wagner modulus), το οποίο αποτελεί μια παραλλαγή του μέτρου Thiele. Το μέτρο M_W ορίζεται ως το γινόμενο του τετραγώνου του μέτρου M_T επί τον συντελεστή αποτελεσματικότητας E , όπως φαίνεται στην Εξίσωση (6.15).

$$M_W = M_T^2 E = L^2 \frac{(-r_A''' / C_A)_{obs}}{D_e} \quad (6.15)$$

Όταν το αντιδρών διεισδύει πλήρως στο σωματίδιο και καλύπτει όλες τις επιφάνειες αυτού, τότε το σωματίδιο αποτελεί σύστημα ανεξάρτητο από το φαινόμενο της διάχυσης. Αυτό παρατηρείται για τιμές $M_T < 0.4$ ή $M_W < 0.15$.

Στο άλλο άκρο, όταν το κέντρο του σωματιδίου δεν διαθέτει ποσότητα αντιδρώντος, τότε η διάχυση ελέγχει σε μεγάλο βαθμό τον ρυθμό της αντίδρασης. Άρα, η ισχυρή αντίσταση παρατηρείται για τιμές $M_T, M_W > 4$.

Σχηματικό διάγραμμα των οριακών τιμών για τα δύο μέτρα Thiele και Wagner δίνεται στο σχήμα 6.4.



Σχήμα 6.4 Οι οριακές συνθήκες, από αμελητέα μέχρι ισχυρή αντίσταση διάχυσης, με βάση τα μέτρα M_T και M_W (Levenspiel 1999)



Πειραματικό μέρος

7 Ενσωμάτωση nZVI σε κατιονική ρητίνη τύπου γέλης

7.1 Σκοπός της ενότητας των δοκιμών

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο εξετάσθηκε η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων σιδήρου σε κατιονική ρητίνη τύπου γέλης. Επιλέχθηκε η ισχυρώς κατιονική ρητίνη Dowex W50X2, σε μορφή Na. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε δύο ενότητες. Η πρώτη ενότητα αφορά την παρασκευή του νανოსύνθετου υλικού, και η δεύτερη την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας του ως προς την απομάκρυνση του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα.

Η παρασκευή του νανოსύνθετου υλικού πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια: (i) προσρόφηση κατιόντων τρισθενούς σιδήρου, Fe(III), αναμιγνύοντας την αρχική ρητίνη με διάλυμα FeCl₃, και (ii) αναγωγή των προσροφημένων κατιόντων Fe(III) σε στοιχειακό νανοσίδηρο, nFe, μετά από ανάμιξη της ρητίνης του προηγούμενου σταδίου με κατάλληλο αναγωγικό διάλυμα. Για την αρχική ρητίνη χρησιμοποιείται ο συμβολισμός R-Na, για την ρητίνη με τον προσροφημένο Fe(III) ο συμβολισμός R-Fe και για την ρητίνη με τον νανοσίδηρο ο συμβολισμός R-nFe.

Ως αναγωγικά μέσα, χρησιμοποιήθηκαν δύο διαλύματα πολυφαινολών, το εκχύλισμα πράσινου τσαγιού που αποτελεί μια σημαντική φυσική πηγή φυτικών πολυφαινολών και το γαλλικό οξύ που αποτελεί την χαρακτηριστικότερη στοιχειώδη πολυφαινόλη και είναι συνθετικό προϊόν. Αξίζει να σημειωθεί ότι, σε προηγούμενες έρευνες που έχουν δημοσιευτεί, για την αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου χρησιμοποιούνται πυκνά διαλύματα βοροϋδριδίου (Fu et al., 2013; Park et al., 2009; Shu et al., 2010). Αυτή είναι η πρώτη προσπάθεια αξιολόγησης εναλλακτικών, περιβαλλοντικά φιλικών μεθόδων για το στάδιο αναγωγής του προσροφημένου τρισθενούς σιδήρου.

Στην δεύτερη ενότητα δοκιμών που αφορά την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας του νανοςύνθετου υλικού για την απομάκρυνση του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα, πραγματοποιήθηκε λεπτομερής κινητική μελέτη της αναγωγής με δοκιμές παρτίδας (batch). Οι παρά-

μετροι που εξετάσθηκαν ήταν η συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα, η ποσότητα ρητίνης, το pH και η θερμοκρασία. Πραγματοποιήθηκαν επίσης δοκιμές αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης του νανοσύνθετου υλικού.

7.2 Πειραματική διαδικασία

7.2.1 Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν

Το πορώδες υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα υποστήριξης ήταν η κατιονική ιοντοανταλλακτική ρητίνη Dowex 50WX2. Η ρητίνη αυτή αποτελείται από ένα συμπολυμερές στυρενίου και διβινυλοβενζολίου (DVB) όπου το DVB δημιουργεί διασταυρούμενους δεσμούς μεταξύ των μεγάλων αλυσίδων πολυστυρενίου. Η επιλεγμένη ρητίνη έχει χαμηλό ποσοστό των διασταυρούμενων δεσμών DVB της τάξης του 2%, το οποίο σημαίνει ότι έχει υψηλό εσωτερικό πορώδες της τάξης του 80%. Η λειτουργική ομάδα που δρα ως κατιονικός ανταλλάκτης είναι η ομάδα σουλφονικού οξέως ($-SO_3H$). Τα νανοσωματίδια μηδενικού σθένους παράγονται μέσω της αναγωγής των κατιόντων τρισθενούς σιδήρου Fe(III) με ενώσεις πολυφαινόλης, δηλαδή εκχύλισμα πράσινου τσαγιού και γαλλικό οξύ. Η κόκκοι της ρητίνης φορτισμένοι με νανοσωματίδια σιδήρου, R-nFe, χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία νερού ρυπασμένου με εξασθενές χρώμιο.

Η ρητίνη Dowex 50WX2 που χρησιμοποιήθηκε ήταν υπό μορφή νατρίου (Na^+), με μέγεθος σωματιδίων 0.149-0.297 mm και αγοράστηκε από την Sigma Aldrich. Όλα τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικού βαθμού. Το διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$), ο τριχλωριούχος σίδηρος ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) και το γαλλικό οξύ (3,4,5 τριυδροξυβενζοϊκό οξύ) αγοράστηκαν από την Mallinckrodt Chemical Works των ΗΠΑ, Merck Γερμανίας και Alfa Aesar Γερμανίας, αντιστοίχως. Επίσης εμπορικώς διαθέσιμα ξηρά φύλλα πράσινου τσαγιού (Twining's του Λονδίνου) χρησιμοποιήθηκαν ως πηγές πολυφαινόλων. Στον πίνακα 7.1 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της συγκεκριμένης ρητίνης.

Πίνακας 7.1 Χαρακτηριστικά της κατιονικής ρητίνης τύπου γέλης ρητίνης Dowex 50WX2

	Dowex 50Wx2
Αντοχή σε μέγιστη θερμοκρασία	100°C
Υγρασία	82%
Απώλεια Υγρασίας	~80% στους 110°C
Μήτρα	Στυρενίου-διβινυλοβενζολίου
Δομή	Ποσοστό σταυροδεσμών (cross-linkages) 2%
Ενεργές Ομάδες, Ενεργή ομάδα μήτρας	Λειτουργική ομάδα σουλφονικού οξέος
Πυκνότητα	1.08 g/cm ³
Μέγεθος σωματιδίων	149-297μm
pH	1-14
Ιοντοανταλλακτική ικανότητα	0.9 meq/mL

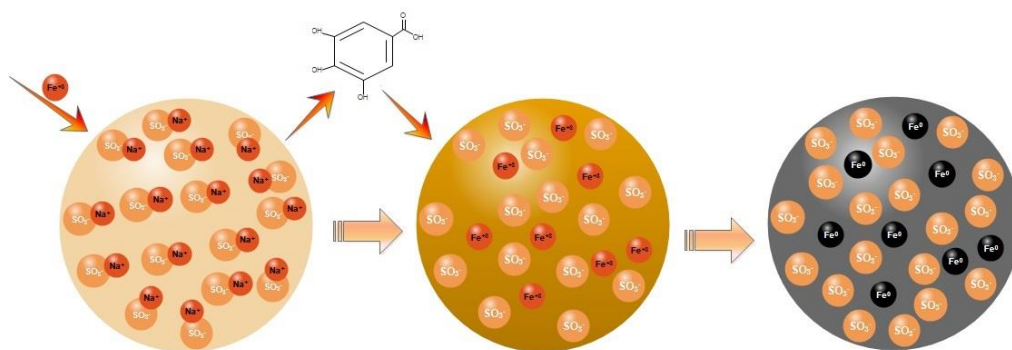
7.2.2 Σύνθεση ρητίνης R-nFe

Η σύνθεση της ρητίνης πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο περιλάμβανε την προσρόφηση των κατιόντων του τρισθενούς σιδήρου στην ρητίνη και το δεύτερο στάδιο την αναγωγή του προσροφημένου σιδήρου από το διάλυμα της πολυφαινόλης, είτε εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (GT) είτε διάλυμα γαλλικού οξέος (GA). Στο πρώτο στάδιο, 20 γραμμάρια ρητίνης αναμιγνύονταν με 200 mL τριχλωριούχου σιδήρου 0.05 M, και αναδεύονταν σε αναδευτήρα οριζόντιας κυκλικής κίνησης (orbital agitator) στις 100 rpm επί 4 h, ώστε να επιτευχθεί η ομοιογενής προσρόφηση του τρισθενούς σιδήρου στη ρητίνη. Στη συνέχεια πραγματοποιούνταν έκπλυση της ρητίνης με απιονισμένο νερό, 300 mL, ώστε να απομακρυνθούν υπολείμματα του χλωριούχου διαλύματος.

Το δεύτερο στάδιο είχε σαν στόχο την αναγωγή του προσροφημένου τρισθενούς σιδήρου και περιλάμβανε ανάμιξη της φορτισμένης ρητίνης R-Fe με 150 mL διαλύματος πολυφαινόλης και 100 mL απιονισμένου νερού και ανάδευση του εναιωρήματος για 20 ώρες. Το εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (Green Tea, GT) παρασκευαζόταν με εμβάπτιση 20 g/L GT σε νερό προθερμασμένο σε θερμοκρασία 80°C για 5 λεπτά. Το εκχύλισμα διαχωρίζονταν από τα φύλλα μέσω διηθήσεως υπό κενό χρησιμοποιώντας ηθμό μεγέθους πόρου 0.45 μm. Το εκχύλισμα αναλύθηκε με τη μέθοδο Folin Ciocalteu (ISO 14.502-1) και βρέθηκε να περιέχει 1.9 g/L ισοδυνάμων γαλλικού οξέος. Το διάλυμα γαλλικού οξέος παρασκευαζόταν με διάλυση του χημικού αντιδραστηρίου σε νερό ώστε να ληφθεί συγκέντρωση 2 g/L.

Η φορτισμένη με nZVI ρητίνη (R-nFe) παραλαμβάνονταν με διήθηση του αιωρήματος και ακολουθούσε έκπλυση με 100 mL απιονισμένου νερού. Τέλος υποβάλλονταν σε ξήρανση με μέθοδο λυοφιλίωσης (freeze drying), για την απομάκρυνση της υγρασίας. Η απώλεια νερού κατά την κρυοξήρανση ήταν ισοδύναμη με 80% του συνολικού υγρού βάρους της ρητίνης.

Η αποτελεσματικότητα της προσρόφησης του τρισθενούς σιδήρου αξιολογήθηκε αναλύοντας τον υπολειπόμενο σίδηρο στο υδατικό διάλυμα μετά το πρώτο στάδιο της σύνθεσης. Η αποτελεσματικότητα της αναγωγής του τρισθενούς σιδήρου κατά το δεύτερο στάδιο της σύνθεσης προσδιορίστηκε έμμεσα με την ανάμιξη της R-nFe με ένα διάλυμα εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε μοριακή αναλογία nFe/Cr(VI) = 1/1 mol/mol και με την μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου έπειτα από 1, 2 και 4 ώρες επαφής.



Σχήμα 7.1 Στάδια σύνθεσης της ρητίνης

Η ανάλυση του σιδήρου και ολικού χρωμίου διεξάγονταν με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS, Perkin Elmer 2100). Η συγκέντρωση του Cr(VI) προσδιορίζονταν χρωματομετρικά με 1,5-diphenylcarbazide στα 540 nm, χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο ορατού UV- Hitachi (U1100).

7.2.3 Κινητική της αναγωγή εξασθενούς χρωμίου με το νανοσύνθετο υλικό

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η μελέτη της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα με τη χρήση του νανοσύνθετου υλικού. Μελετήθηκε η κινητική της αναγωγής του Cr(VI) με δοκιμές ασυνεχούς λειτουργίας (παρτίδας). Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν η συγκέντρωση του Cr(VI) στο εύρος 5-25 mg/L, η δοσολογία της ρητίνης 5 έως 30 g/L, το pH του διαλύματος 2.7 έως 8.5 και η θερμοκρασία 25 έως 50°C. Οι συνθήκες που διατηρούνταν σταθερές, όταν άλλαζαν οι επιμέρους παράμετροι, ήταν: συγκέντρωση χρωμίου 15 mg/L, ποσότητα της ρητίνης 20 g/L, pH 3.2 και θερμοκρασία 25 °C.

Σημειώνεται ότι τα διαλύματα Cr(VI) είχαν αρχικό pH περίπου 5.0, αλλά μετά την προσθήκη της R-nFe, το pH αυτορυθμιζόταν σε τιμές κοντά στο 3.2. Για να πραγματοποιηθεί ρύθμιση σε διαφορετικές τιμές, χρησιμοποιήθηκαν ρυθμιστικά διαλύματα. Συγκεκριμένα για pH 2.7 χρησιμοποιήθηκε κιτρικό νάτριο και κιτρικό οξύ, για τιμές pH 4.4 και 5.0 χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλες αναλογίες οξικού νατρίου και οξικού οξέος και για να επιτευχθεί pH 8.5 χρησιμοποιήθηκε η μορφή Na του ρυθμιστικού αντιδρώντος TRIS (tris hydroxyl methyl amino methane). Σε όλες τις περιπτώσεις η συγκέντρωση των ρυθμιστικών ήταν 0.01 M.

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε κωνικές φιάλες Erlenmeyer (500 mL), όπου αναμιγνύονταν 100mL διαλύματος Cr(VI) με την κατάλληλη ποσότητα της ρητίνης R-nFe. Τα αιωρήματα τοποθετούνταν σε έναν επωαστήρα, με ρύθμιση της θερμοκρασίας στην επιθυμητή τιμή, και εφαρμόζοντας ήπια ανάδευση 100 rpm. Σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα πραγματοποιούνταν παραλαβή δείγματος 2 mL από την υδατική φάση για προσδιορισμό του Cr(VI). Όλα τα πειράματα έγιναν εις διπλούν.

7.2.4 Κύκλοι αναγέννησης της R-nFe

Μια σειρά δοκιμών πραγματοποιήθηκε για την αξιολόγηση της αναγέννησης του R-nFe και της αποτελεσματικότητας του αναγεννημένου R-nFe για την απομάκρυνση του Cr(VI). Η διαδικασία αναγέννησης περιλάμβανε τα ακόλουθα βήματα:

- Ανάμιξη της R-nFe που είχε χρησιμοποιηθεί στα κινητικά πειράματα με HCl 2 N σε αναλογία S/L= 1/10 (υγρό βάρος ρητίνης ανά όγκο δ. HCl), ανάδευση στα 200 rpm επί 24 ώρες. Διήθηση και έκπλυση με απιονισμένο νερό ώστε να απομακρυνθεί η οξύτητα, μέχρις ότου το pH του διηθήματος να γίνει μεγαλύτερο του 5.
- Ανάμιξη της ρητίνης με διάλυμα NaCl 1 N και NaOH 1 N σε αναλογία S/L=1/10 για 30 λεπτά για αντικατάσταση των H⁺ με Na⁺.
- Επαναφόρτιση της ρητίνης με nZVI όπως περιγράφεται στην Ενότητα 7.2

Η αποτελεσματικότητα της R-nFe μετά από κάθε κύκλο αναγέννησης αξιολογούνται με δοκιμές αναγωγής του Cr(VI) στις τυπικές συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων (Cr(VI) 15 mg/L, R-nFe 4 g/L, pH=3, T=25°C). Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 3 κύκλοι αναγέννησης.

7.2.5 Μέθοδοι ανάλυσης

Η ανάλυση του ολικού σιδήρου και του ολικού χρωμίου στα υδατικά διαλύματα διεξήχθη με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης φλόγας (AAS, Perkin Elmer 2100). Η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου προσδιορίστηκε χρωματομετρικά με 1,5-διφαινυλοκαρβαζίδιο στα 540 nm, χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο ορατού – υπεριώδους (UV-Visible Hitachi U1100).

Οι κόκκοι της ρητίνης, με και χωρίς ενσωματωμένο nZVI, εξετάστηκαν με περίθλαση ακτίνων X (XRD), χρησιμοποιώντας περιθλασίμετρο τύπου Bruker D8 Focus, με ακτινοβολία Cu Ka. Η μορφολογία της ρητίνης παρατηρήθηκε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), JEOL6380LV, το οποίο είναι εξοπλισμένο με σύστημα ενεργειακής διασποράς (EDS) για τη στοιχειακή μικροανάλυση των παρατηρούμενων επιφανειών. Με σκοπό την απόκτηση μιας εικόνας της εσωτερικής δομής των φορτισμένων με nZVI κόκκων, ορισμένα δείγματα της R-nFe ενσωματώθηκαν σε κυλινδρική εποξική μήτρα, χρησιμοποιώντας ψυχρό σύστημα εγκιβωτισμού. Η κυλινδρική μήτρα κόπηκε και λειάνθηκε για να ληφθεί μια τομή των σφαιριδίων ρητίνης και το δείγμα που προέκυψε παρατηρήθηκε επίσης σε SEM-EDS. Το ίδιο δείγμα παρατηρήθηκε με Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM, Veeco di Innova), στο Εργαστήριο Δομικού Χαρακτηρισμού της ΣΕΜΦΕ. Η τεχνική αυτή επιτρέπει να μελετηθεί η μικροτοπογραφία μιας επιφάνειας σε νανοκλίμακα (Fuoco, 2012). Οι εικόνες της AFM λήφθηκαν με παλλόμενο τρόπο λειτουργίας (tapping mode) και επεξεργάστηκαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό SPM Lab Analysis.

7.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του νανοσύνθετου υλικού

7.3.1 Σύνθεση R-nFe

Τα αποτελέσματα του πρώτου σταδίου σύνθεσης έδειξαν πως η ρητίνη R-Fe φορτίστηκε με 21.6 ± 0.5 mg Fe(III) ανά g υγρής ρητίνης (wR). Αυτή η ποσότητα είναι ισοδύναμη με 1.16 meq/g ή 1.25 meq/mL υγρής ρητίνης, υπερβαίνοντας κατά ~ 39% την αναφερόμενη από τον κατασκευαστή ιοντοανταλλακτική ικανότητα (0.9 meq/mL, Πίνακας 7.1).

Στο Πίνακα 7.2 παρουσιάζεται η σύσταση της υδατικής φάσης μετά την κατεργασία με τα διαλύματα πολυφαινόλης καθώς και η επίπτωση της κατεργασίας στον περιεχόμενο Fe. Όπως φαίνεται στον πίνακα η κατεργασία της ρητίνης με τις πολυφαινόλες προκάλεσε πολύ μικρή εκρόφηση του Fe. Με βάση τη σύσταση του τελικού διαλύματος, υπολογίζεται ότι ο σίδηρος που παρέμεινε στη ρητίνη παρέμεινε ουσιαστικά σταθερός, δηλαδή 21.4 έως 21.5 mg Fe ανά γραμμάριο υγρής ρητίνης. Για να επιβεβαιωθεί η ποσότητα του ενσωματωμένου Fe, εφαρμόστηκε όξινη κατεργασία της ρητίνης με σκοπό την ποσοτική απομάκρυνση του Fe. Συγκεκριμένα 2 g υγρής ρητίνης R-nFe αναμείχθηκαν με 20 mL HCl 2N, τα αιωρήματα υποβλήθηκαν σε ανάδευση για 24 ώρες και μετά το διάλυμα αναλύθηκε για ολικό Fe με AAS. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.2, η περιεκτικότητα Fe στους κόκκους της R-nFe με βάση

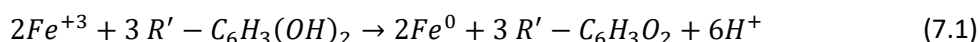
την όξινη κατεργασία κυμαίνεται μεταξύ 19.1 και 19.5 mg ανά γραμμάριο υγρής ρητίνης. Η τιμή αυτή είναι ελαφρώς χαμηλότερη σε σχέση με τις τιμές που υπολογίζονται με βάση τη σύσταση του διαλύματος. Παρατηρείται ότι η όξινη επεξεργασία στην οποία υποβλήθηκε η R-nFe είχε ως αποτέλεσμα την ποσοτική απομάκρυνση του σιδήρου που συγκρατούνταν στη ρητίνη, είτε ως Fe(III) είτε ως σωματίδια nZVI, και γι' αυτό χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αναγέννησης.

Πίνακας 7.2: Αρχική και τελική σύσταση διαλυμάτων πολυφαινόλης, κατά το δεύτερο στάδιο σύνθεσης της R-nFe και επίπτωση της κατεργασίας στον περιεχόμενο Fe.

	Αρχικό Διάλυμα		Τελικό Διάλυμα				Ρητίνη*	
	pH	ORP	pH	ORP	Fe	Εκρόφηση Fe	Υπολογιζόμενος παραμένων Fe	Μετρηθείς παραμένων Fe
		mV		mV	mg/L	mg/g (wR)	mg/g (wR)	mg/g (wR)
Green Tea	5.45	201	3.59	320	4.8	0.06	21.52	19.51
Gallic acid	3.21	304	2.30	285	12.2	0.15	21.43	19.13

* Αρχικός προσροφημένος σίδηρος Fe(III) 21.58 mg/g wR (wet Resin). Αναλογία υγρής ρητίνης προς την υδατική φάση S/L=80 g(wR)/L

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.2, το pH των τελικών διαλυμάτων είναι 3.59 και 2.30 για GT και GA αντίστοιχα, τιμές πιο όξινες σε σχέση με τα αρχικά διαλύματα. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με την αντίδραση 7.1 που περιγράφει την αναγωγή του Fe(III) προς την στοιχειακή κατάσταση Fe(0) κάτω από τη δράση των πολυφαινολών. Σύμφωνα με την αντίδραση, 3 γραμμομόρια H⁺ παράγονται ανά γραμμομόριο ανηγμένου σιδήρου.

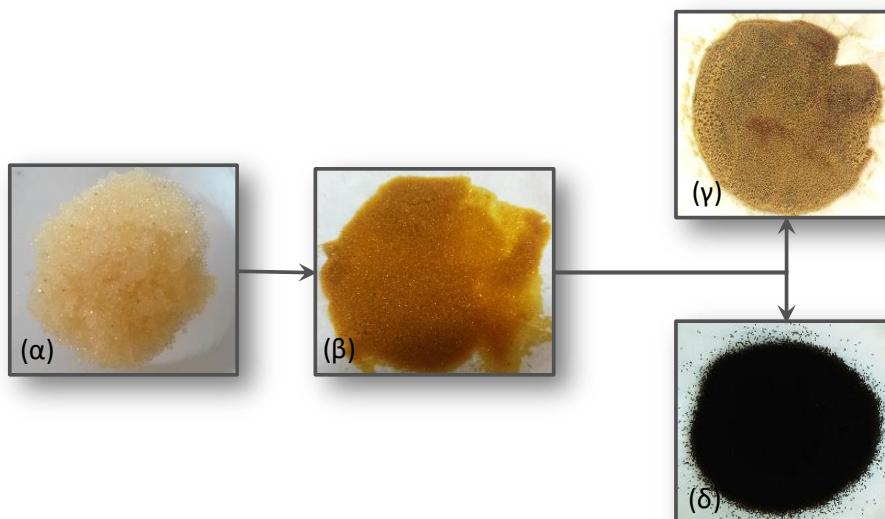


Στην αντίδραση (7.1) το [R'-C₆H₃(OH)₂] δηλώνει μια διφαινόλη και το [R'-C₆H₃O₂] δηλώνει μια κινόνη που παράγεται από την οξείδωση της φαινόλης.

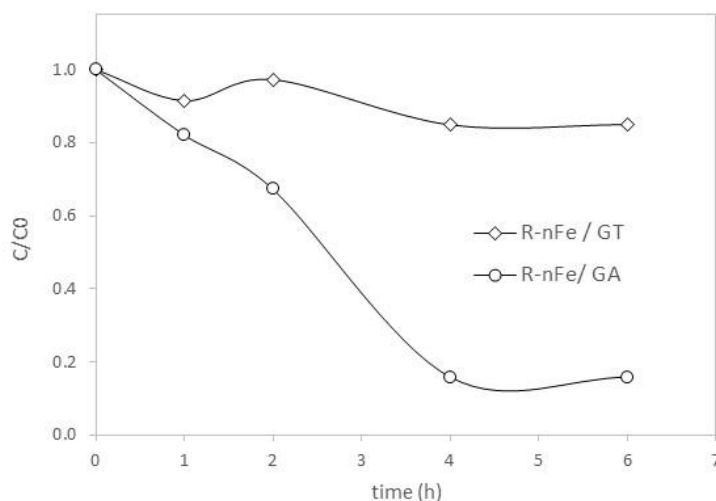
Στο Σχήμα 7.2 παρουσιάζεται η μορφή της ρητίνης στα διαδοχικά στάδια επεξεργασίας. Όπως φαίνεται στο Σχήμα το κάθε στάδιο επεξεργασίας επηρεάζει το χρώμα των κόκκων της ρητίνης. Ιδιαίτερα έντονη αλλαγή χρώματος, από κιτρινωπό σε μαύρο, παρατηρήθηκε κατά την επεξεργασία της R-Fe με γαλλικό οξύ (Σχ. 7.2δ). Η χρήση πράσινου τσαγιού προκάλεσε εμφανώς μικρότερη αλλαγή χρώματος (Σχ. 7.2γ).

Το μαύρο χρώμα αποτελεί ισχυρή ένδειξη της δημιουργίας στοιχειακού σιδήρου. Για να ποσοτικοποιηθεί η αποτελεσματικότητα της μετατροπής του Fe(III) σε στοιχειακό Fe(0), εφαρμόστηκε μια έμμεση μέθοδος, η οποία στηρίζεται στην ικανότητα του υλικού R-nFe να ανάγει Cr(VI). Στην μέθοδο αυτή δείγματα R-nFe αναμιγνύονται με ένα διάλυμα Cr(VI) σε

μοριακή αναλογία Cr(VI)/nFe περίπου 1/1 mol/mol και ανάλυση εναπομείναντος Cr(VI). Συγκεκριμένα, λαμβάνοντας υπόψη ότι η υγρή R-nFe περιείχε 0.36 mmol σιδήρου ανά γραμμάριο, τα πειράματα διεξήχθησαν με την ανάμιξη 5 g/L υγρής ρητίνης R-nFe με υδατικό διάλυμα που περιείχε 100 mg/L Cr(VI) (1.92mM). Δηλαδή η αρχική μοριακή αναλογία Cr(VI)/nFe στο αιώρημα ήταν $1.92/(0.36 \times 5) = 1.09$ mol/mol.



Σχήμα 7.2 Μορφή της ρητίνης στα διαδοχικά στάδια επεξεργασίας: (α) R-Na, (β) R-Fe, (γ) R-nFe/GT (μετά από επεξεργασία με πράσινο τσάι), (δ) R-nFe/GA (μετά από επεξεργασία με γαλλικό οξύ).

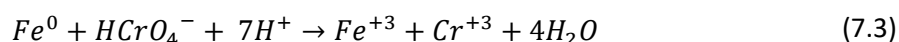
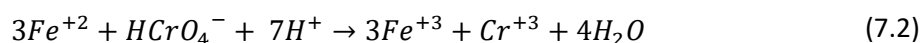


Σχήμα 7.3 Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου με δείγματα ρητίνης R-Fe στα οποία εφαρμόστηκε επεξεργασία με πράσινο τσάι (R-nFe/GT) και γαλλικό οξύ (R-nFe/GA). Τα πειράματα έγιναν σε αναλογία σε μοριακή αναλογία Cr(VI)/nFe = 1.09 mol/mol.

Στο Σχήμα 7.3 παρουσιάζεται η αναγωγή του Cr(VI) που επιτεύχθηκε με δείγματα ρητίνης R-Fe στα οποία εφαρμόστηκε επεξεργασία με πράσινο τσάι (R-nFe/GT) και γαλλικό οξύ (R-

nFe/GA). Παρατηρείται ότι η R-nFe με GT δεν ήταν αποτελεσματική ως προς την αναγωγή του χρώμιου (VI). Αντιθέτως, με την ρητίνη που υποβλήθηκε σε επεξεργασία με GA επιτεύχθηκε αποτελεσματική αναγωγή του Cr(VI). Μετά από 6 ώρες, είχε αναχθεί το 84% του Cr(VI), δηλαδή 1.61 mM.

Πιθανά προϊόντα αναγωγής του προσροφημένου Fe(III) κατά την επεξεργασία της R-Fe με το γαλλικό οξύ είναι είτε ο στοιχειακός Fe(0), είτε ο δισθενής Fe(II). Σύμφωνα με την στοιχειομετρία των αντιδράσεων (7.2) και (7.3) για να επιτευχθεί αναγωγή ενός mole Cr(VI) στην τρίτη οξειδωτική βαθμίδα απαιτούνται 3 mole δισθενούς Fe(II) ή 1 mole στοιχειακού Fe(0). Δηλαδή για να αναχθούν τα 1.6 mM Cr(VI) απαιτούνται 4.7 mM Fe(II) ή 1.6 mM Fe(0). Συνεπώς η μόνη πιθανή οξειδωτική βαθμίδα του σιδήρου που βρίσκεται ενσωματωμένος στην ρητίνη είναι η μηδενική. Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη ότι η συνολική ποσότητα του Fe στο αιώρημα είναι ίση με $(0.36 \text{ mmol/g}) \times (5 \text{ g/L}) = 1.8 \text{ mM}$, υπολογίζεται ότι το ποσοστό αναγωγής του Fe(III) σε Fe(0) από το γαλλικό οξύ ανέρχεται σε 89%.



Αντίθετα από το γαλλικό οξύ, με το πράσινο τσάι επιτεύχθηκε μόλις 16% αναγωγή του Fe(III). Μια πιθανή εξήγηση για τη διαφορετική αποτελεσματικότητα μεταξύ GT και GA είναι το μέγεθος των μορίων της πολυφαινόλης στα δύο διαλύματα σε σύγκριση με το μέγεθος των πόρων της ρητίνης. Η πιο χαρακτηριστική πολυφαινόλη στο εκχύλισμα GT είναι η γαλλική επιγαλλοκατεχίνη (EGCG) με μοριακό βάρος (MW) 458 g/mol (Vos et al., 2010), ενώ το GA είναι μια πολυφαινόλη με σχετικά μικρό μόριο που αντιστοιχεί σε MW 170 g/mol. Το μέγεθος αυτών των δύο μορίων εκτιμήθηκε χρησιμοποιώντας το λογισμικό PRDF (Antipas 2013) και είναι ίσο με 3.3 nm και 1.3 nm για την EGCG και το GA αντίστοιχα. Το μέγεθος των πόρων της Dowex50Wx2 δεν μπορεί να μετρηθεί άμεσα με τυποποιημένες τεχνικές ανάλυσης πόρων, όπως είναι η μέθοδος προσρόφησης-εκρόφησης του N₂ στους 77 K. Ο συμπολυμερισμός στυρολίου και DVB καταλήγει σε μια μάζα στενά συνδεδεμένων αλυσίδων στυρολίου-DVB χωρίς διαστήματα μεταξύ τους σε ξηρή κατάσταση (ρητίνες τύπου γέλης). Σε πολικούς διαλύτες, όπως το νερό, η πολυμερική φάση γέλης διογκώνεται και σχηματίζεται ένα δίκτυο πόρων. Για το λόγο αυτό ένας τέτοιος τύπος πόρων μπορεί να εντοπιστεί μόνο με τη χρήση τεχνικών χαρακτηρισμού που εφαρμόζονται σε πολικούς διαλύτες.

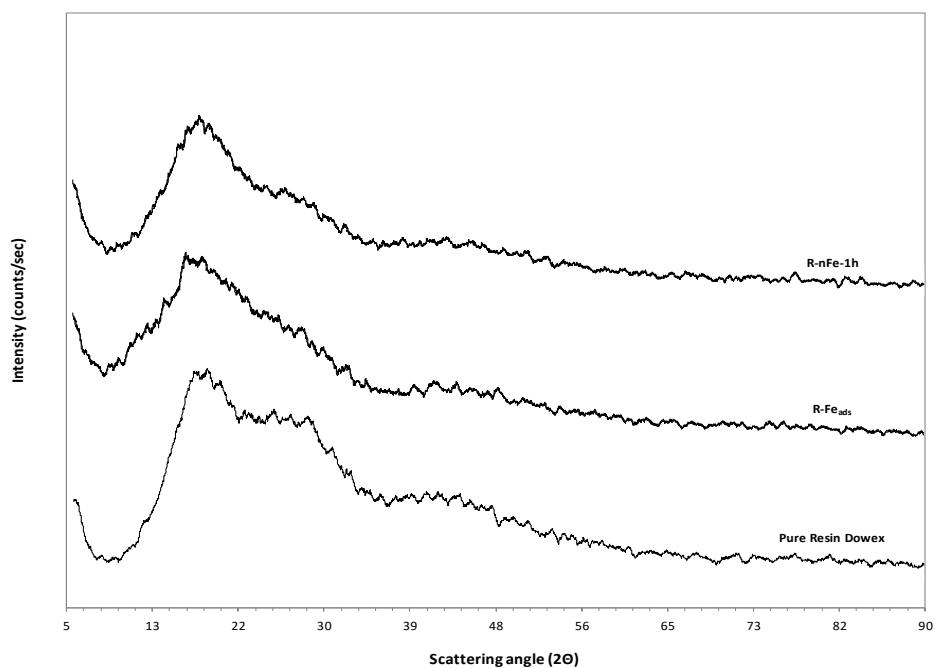
Οι Bringié et al. 2013 χαρακτήρισαν έναν αριθμό ρητινών τύπου γέλης, συμπεριλαμβανομένης και της Dowex50Wx2, χρησιμοποιώντας την τεχνική "αντίστροφη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους". Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή, η διάμετρος των πόρων της ρητίνης Dowex50Wx2 κυμαίνεται μεταξύ 1.5-2.9 nm. Με βάση τα παραπάνω προκύπτει το συμπέρασμα ότι μόνο τα μόρια του γαλλικού οξέος είναι σε θέση να διεισδύσουν στο δίκτυο των πόρων της ρητίνης και να φθάσουν στα προσροφημένα ιόντα Fe(III) ενώ τα μόρια της EGCG αποκλείονται λόγω του μεγέθους τους.

Υπενθυμίζεται ότι στην πλειονότητα των προηγούμενων μελετών που περιλάμβαναν τη ενσωμάτωση του nZVI στους πόρους της ρητίνης, η αναγωγή του προσροφημένου Fe είχε πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας ανυδρίτες βοριοϋδριδίου, BH₄⁻, το μέγεθος του οποίου

είναι μικρό (Fu et al., 2013; Park et al., 2009; Shu et al., 2010). Οι Wasim et al. 2015 ακολούθησαν μια διαφορετική διαδικασία ενσωμάτωσης. Παρήγαγαν τα νανοσωματίδια ZVI πριν από την ανάμειξη τους με τα σφαιρίδια της ρητίνης. Ο ακριβής μηχανισμός της σταθεροποίησης των nZVI στα σφαιρίδια της ρητίνης δεν είναι σαφής.

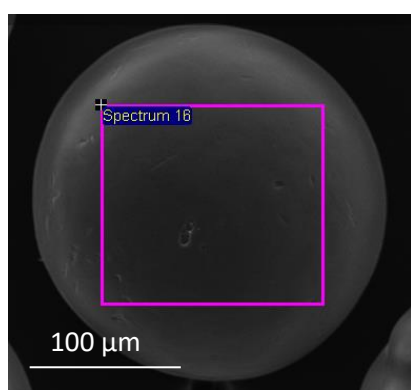
7.3.2 Χαρακτηρισμός της R-nFe

Το ακτινογράφημα XRD της αρχικής ρητίνης, της ρητίνης με προσροφημένο Fe(III), R-Fe, και της ρητίνης φορτισμένης με νανοσωματίδια σιδήρου R-nFe (μετά την επεξεργασία της με GA), δίνονται στο Σχήμα 7.4. Όπως φαίνεται στο σχήμα, το R-Fe και το R-nFe είναι παρόμοια και δεν είναι δυνατόν να ανιχνευθεί η χαρακτηριστική κορυφή του στοιχειακού σιδήρου, Fe(0), στο $2\theta = 44.9^\circ$, σε αντίθεση με αυτά που έχουν παρατηρηθεί από τους Fu et al. 2013. Αυτή η διαφορά μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι οι Fu et al. χρησιμοποίησαν NaBH_4 για την αναγωγή του προσροφημένου Fe(III), ενώ σε αυτή τη μελέτη το αναγωγικό μέσο είναι το GA. Σε μια προηγούμενη μελέτη, όπου οι Sparis et al. (2013) είχαν χρησιμοποιήσει NaBH_4 για τη σύνθεση του nZVI, το νανοϋλικό ανακτήθηκε με συμβατική διήθηση, η οποία ήταν δυνατή λόγω της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων, και όταν εξετάστηκε με περίθλαση ακτίνων X, το νανοϋλικό παρουσίασε την χαρακτηριστική κορυφή του μεταλλικού σιδήρου. Από την άλλη, οι Mystrioti et al. (2015a, 2016), εξέτασαν πέντε φυτικά εκχυλίσματα ως αναγωγικά μέσα για την παραγωγή του nZVI. Σε όλες τις περιπτώσεις, παράχθηκε ένα πολύ σταθερό αιώρημα νανοσωματιδίων και ήταν αδύνατος ο διαχωρισμός των στερεών από την υδατική φάση, είτε με μικροδιήθηση είτε με φυγοκέντρηση. Για το λόγο αυτό τα στερεά δεν εξετάστηκαν με τη μέθοδο του XRD σε αυτή την εργασία.

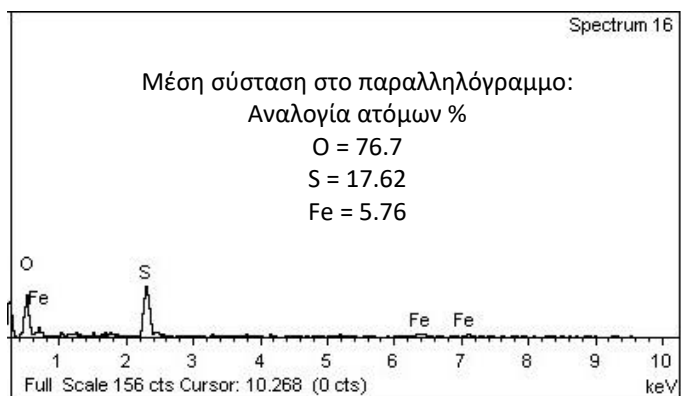


Σχήμα 7.4 Ακτινογραφήματα της αρχικής ρητίνης, της ρητίνης με προσροφημένο Fe(III), R-Fe, και της ρητίνης φορτισμένης με νανοσωματίδια σιδήρου R-nFe (GA).

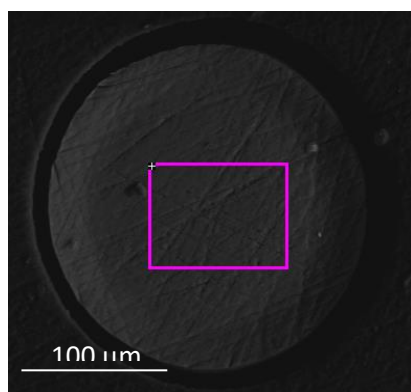
Σε παρόμοιο αιώρημα nZVI, που παράχθηκε με τη χρήση εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού, προκλήθηκε συσσωμάτωση και κατακρήμνιση των νανοσωματιδίων αυξάνοντας το pH του αιωρήματος με NaOH. Τα στερεά αυτά εξετάστηκαν με XRD και ήταν άμορφα. Ωστόσο, ο τύπος του αναγωγικού δεν είναι η μόνη παράμετρος που επηρεάζει την κρυσταλλικότητα του nZVI. Όπως ανέφεραν οι O'Carroll et al. 2013, σε πολλές μελέτες ο nZVI που παράγεται με την μέθοδο του βοροϋδριδίου είναι άμορφος. Επίσης, οι Nadagouda et al. 2010 αναφέρουν ότι το μέγεθος και η κρυσταλλικότητα των νανοσωματιδίων σιδήρου, που παράγονται με εκχύλιση τσαγιού, εξαρτώνται από τη συγκέντρωση του εκχυλίσματος τσαγιού στο μείγμα της αντίδρασης.



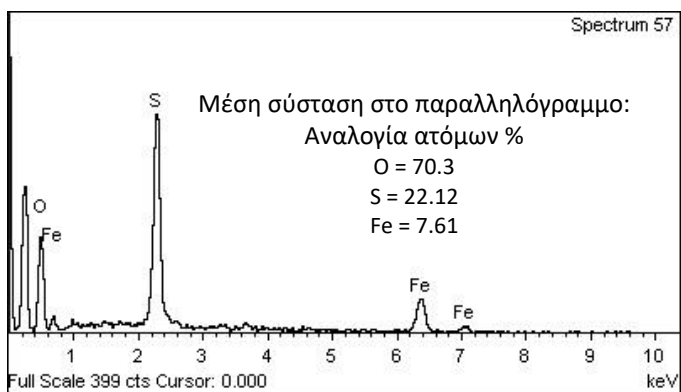
(α₁)



(α₂)



(β₁)



(β₂)

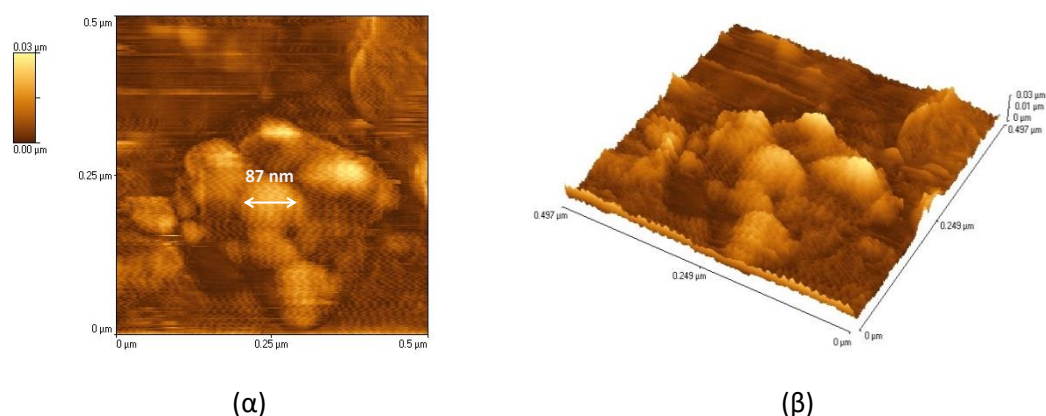
Σχήμα 7.5 Εικόνες SEM και αντίστοιχες αναλύσεις EDS σε δείγμα κόκκων της R-nFe: (α) εξωτερική όψη και (β) όψη ενός κομμένου τμήματος του κόκκου εγκιβωτισμένο σε εποξική μήτρα.

Στο Σχήμα 7.5 παρουσιάζονται εικόνες SEM και χαρακτηριστικά φάσματα EDS των κόκκων της R-nFe. Το Σχήμα 7.5(α₁) αντιστοιχεί στην όψη της εξωτερικής επιφάνειας του κόκκου. Η στοιχειακή σύνθεση που φαίνεται στο Σχήμα 7.5(α₂) δείχνει την παρουσία Fe και S με σχετικές ατομικές αναλογίες ίσες με 5.76% και 17.62%, δηλαδή με αναλογία ενός ατόμου του Fe ανά τρία άτομα του S. Αυτή η ατομική αναλογία είναι αναμενόμενη λαμβάνοντας υπόψη ότι το θείο αντιστοιχεί στις σουλφονικές λειτουργικές ομάδες της ρητίνης και θεωρητικά ο

τρισθενής σίδηρος συνδέεται με τρεις σουλφονικές ομάδες. Στην ρητίνη προσροφημένου Fe(III), R-Fe, πριν από την επεξεργασία της με γαλλικό οξύ παρατηρήθηκε η ίδια αναλογία $Fe/S = 1/3$.

Η αναγωγή του Fe(III) στην στοιχειακή του κατάσταση, Fe(0), δεν άλλαξε την κατανομή του σιδήρου στο εσωτερικό της ρητίνης. Το σχήμα 7.5(β₁) είναι η όψη της εσωτερικής δομής του σφαιριδίου R-nFe και το Σχήμα 7.5(β₂) παρουσιάζει την ανάλυση EDS και επιβεβαιώνει την παρουσία Fe (7,61%) στην ίδια ατομική αναλογία (1/3) σε σχέση με το S (22,12%). Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το nZVI παραμένει στο εσωτερικό της ρητίνης, σε αντίθεση με την παρατήρηση του Fu et al. 2013 ο οποίος ανέφερε ότι ο προσροφημένος Fe(II) κατά την επεξεργασία με NaBH₄ μετακινήθηκε από το εσωτερικό των σφαιριδίων της ρητίνης προς την επιφάνεια και σχηματίστηκε nZVI μόνο στην επιφάνεια των κόκκων.

Στο Σχήμα 7.6 παρουσιάζονται δύο όψεις μιας τυπικής εικόνας AFM που εφαρμόστηκε σε δείγμα ίδιο με αυτό που απεικονίζεται στις εικόνες SEM στο Σχήμα 7.6β, δηλ. σε τομή R-nFe μέσα σε εποξική μήτρα. Οι εικόνες AFM δείχνουν την παρουσία νανοσωματιδίων, πιθανώς nZVI, με μέγεθος στην περιοχή των 50-100 nm. Τα νανοσωματίδια φαίνεται να σχηματίζουν μεγαλύτερα συσσωματώματα, με διάμετρο περίπου 400 nm.



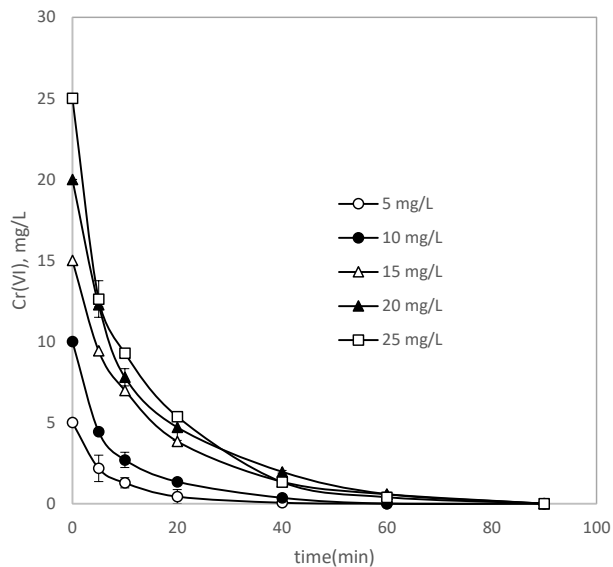
Σχήμα 7.6 (α) Εικόνες AFM ενός κομμένου τμήματος του κόκκου εγκυβωτισμένο σε εποξική μήτρα της R-nFe. **(β)** Η ίδια εικόνα AFM σε τρισδιάστατη παρουσίαση

7.4 Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου. Κινητική μελέτη

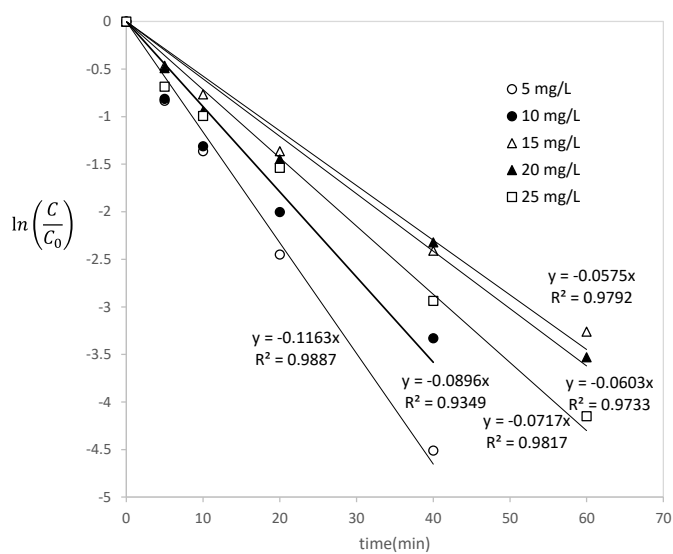
7.4.1 Επίδραση συγκέντρωσης Cr(VI)

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου σχετικά με το ρυθμό απομάκρυνσης Cr(VI) ερευνήθηκε στο εύρος 5-25 mg/L. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με την ανάμιξη του διαλύματος με 20 g/L wR-nFe. Ο στοιχειακός σίδηρος που βρισκόταν στη ρητίνη ήταν σε στοιχειομετρική περίσσεια σε σχέση με το χρώμιο (VI), έτσι ώστε η ποσότητα του νανοσιδήρου να παραμένει πρακτικά σταθερή κατά την διάρκεια των πειραμάτων. Η υπολογιζόμενη κατανάλωση του nFe για την πλήρη αναγωγή του Cr(VI) στις δοκιμές αυτές κυμαινόταν από 1.7%-8.3% της συνολικής του ποσότητας. Στο Σχήμα 7.7(α) παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη του Cr(VI) στην υδατική φάση για όλες τις δοκιμές που διεξάγονται με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI). Ο σίδηρος μετρήθηκε, μόνο στο τελικό διάλυμα

των πειραμάτων, και κυμάνθηκε μεταξύ 0.2-0.4 mg / L, το οποίο αποτελεί ποσοστό μικρότερο του 0.1% του ολικού σιδήρου στο σύστημα. Η παρουσία του σιδήρου στην υδατική φάση προκύπτει λόγω του όξινου pH (pH = 3.2) των αιωρημάτων στις συγκεκριμένες σειρές πειραμάτων. Δεν παρατηρήθηκε κανένα ίχνος σιδήρου στις σειρές πειραμάτων που διεξήχθησαν με υψηλότερα pH.



(α)



(β)

Σχήμα 7.7 (α) Εξέλιξη του Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI). (β) γραμμική απεικόνιση του $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου, για έλεγχο της υπόθεσης ότι η αναγωγή του χρωμίου ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης σε σχέση με τη συγκέντρωσή του.

Υποθέτοντας ότι ακολουθείται κινητική πρώτης τάξης ως προς το Cr(VI), η χρονική εξέλιξη της συγκέντρωσης Cr(VI) περιγράφεται από τις εξισώσεις 7.4 και 7.5.

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C \quad (7.4)$$

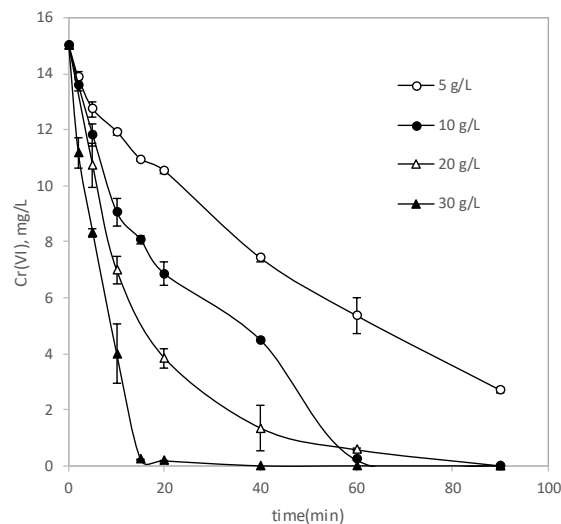
$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_1 t \quad (7.5)$$

όπου C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI), C είναι η συγκέντρωση σε χρόνο t και k_1 είναι η χημική σταθερά.

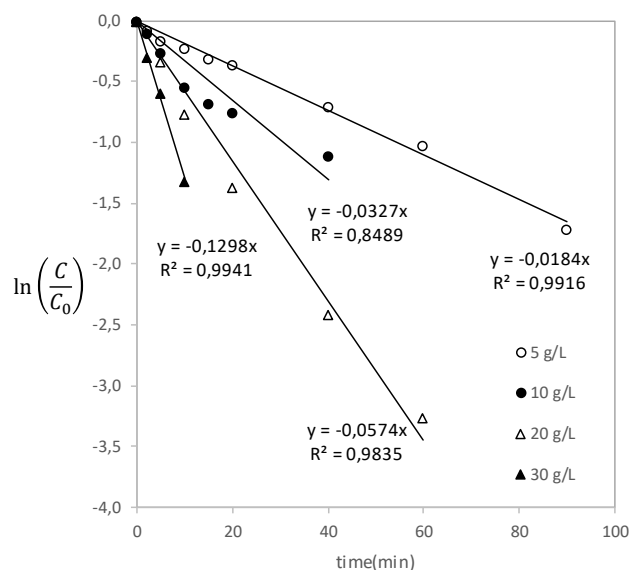
Στο Σχήμα 7.7(β), τα πειραματικά δεδομένα απεικονίζονται σε ένα γράφημα με τις τιμές του χρόνου στον άξονα Χ και τις τιμές του $\ln(C/C_0)$ στον άξονα Υ. Όπως φαίνεται στο σχήμα, τα δεδομένα μπορούν να περιγραφούν με ικανοποιητική ακρίβεια από ευθείες γραμμές με σημείο τομής τους το μηδέν, όπως αναμενόταν από την εξίσωση (7.5). Ο συντελεστής συσχέτισης R^2 που προκύπτει με γραμμική παλινδρόμηση κυμαίνεται από 0.935 μέχρι 0.989, δηλαδή βρίσκεται πολύ κοντά στη μονάδα. Έτσι, η υπόθεση της κινητικής πρώτης τάξης επιβεβαιώθηκε και η σταθερά k_1 υπολογίσθηκε από την κλίση των ευθειών. Οι τιμές της σταθεράς k_1 κυμαίνονται από 0.0575 μέχρι 0.1163 min^{-1} . Η μέση τιμή είναι 0.0791 και η τυπική απόκλιση $\pm 0.0243 \text{ min}^{-1}$.

7.4.2 Επίδραση της ποσότητας της ρητίνης

Η επίδραση της ποσότητας της ρητίνης στην αναγωγή του χρωμίου μελετήθηκε σε 5-30 g wR/L. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας αρχική συγκέντρωση Cr(VI) 15 mg/L. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του χρόνου παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.8(α).



(α)



(β)

Σχήμα 7.8. (α) Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου και (β) γραμμική αναπαράσταση πειραματικών δεδομένων, $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου, στις δοκιμές με διαφορετική ποσότητα R-nFe,

Όπως φαίνεται στο σχήμα η αύξηση της ποσότητας της ρητίνης έχει ως αποτέλεσμα την ταχύτερη αναγωγή του χρωμίου. Όπως προηγουμένως τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται σε διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου (Σχήμα 7.8(β)). Επιβεβαιώνεται η αναμενόμενη γραμμική σχέση για κινητική 1^{ης} τάξης ως προς το Cr(VI), με συντελεστή συσχέτισης R^2 να κυμαίνεται από 0.849 έως 0.994, τιμές κοντά στη μονάδα. Οι τιμές της κινητικής σταθεράς k_1 υπολογίστηκαν από την κλίση των ευθειών και παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.3.

Πίνακας 7.3: Τιμές της κινητικής σταθεράς πρώτης τάξης k_1 με βάση τα δεδομένα σε διαφορετικές αρχικές ποσότητες ρητίνης

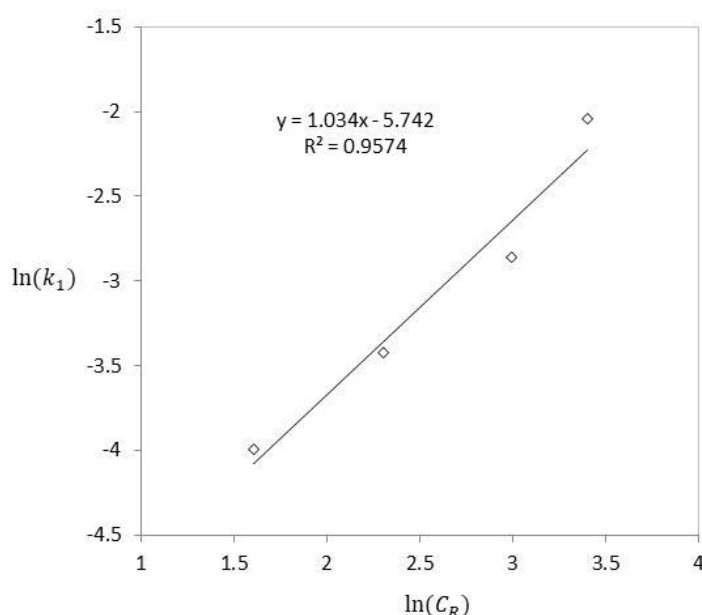
C_R g wet R/L	k_1 min^{-1}
5	0.0184
10	0.0327
20	0.0575
30	0.1298

Στον Πίνακα παρατηρείται μια συστηματική αύξηση της τιμής της σταθεράς k_1 με την ποσότητα της ρητίνης. Εάν η μείωση του Cr(VI) ακολουθεί μια κινητική τάξεως n σε σχέση με την ρητίνη (και έμμεσα σε σχέση με το περιεχόμενο nZVI), τότε η κινητική σταθερά k_1 ψευδο-πρώτης τάξης θα ενσωματώσει την επίδραση της συγκέντρωσης της ρητίνης σύμφωνα με την εξίσωση 7.6 .

$$k_1 = k_{2R} \cdot C_R^n \quad (7.6)$$

$$\ln(k_1) = \ln(k_{2R}) + n \cdot \ln(C_R) \quad (7.7)$$

Η λογαριθμική μορφή της εξίσωσης 7.6 δείχνει ότι τα πειραματικά δεδομένα, που εκφράζονται ως $\ln(k_1)$ συναρτήσει $\ln(C_R)$, πρέπει να ακολουθούν μια γραμμική μορφή με κλίση που αντιστοιχεί στην τάξη n (εξίσωση 7.7). Η γραμμική σχέση επιβεβαιώνεται στο γράφημα του Σχήματος 7.9. Επιπλέον, η κλίση της ευθείας βρέθηκε να είναι $n = 1.034$, το οποίο δείχνει ότι η αντίδραση είναι πρώτης τάξης όσον αφορά την ρητίνη και ουσιαστικά τον φορτισμένο nZVI.



Σχήμα 7.9 Λογάριθμος της κινητικής σταθεράς πρώτης τάξης k_1 συναρτήσει του λογαρίθμου της συγκέντρωσης της ρητίνης C_R . (σε g/L wR)

Η αποτέμνουσα της ευθείας (-5.742) στο Σχήμα 7.9 αντιστοιχεί στο λογάριθμο της κινητικής σταθεράς δεύτερης τάξης, k_{2R} . Κατά συνέπεια, η τιμή της σταθεράς είναι $k_{2R} = 3.208 \times 10^{-3}$ σε $L \cdot (g \text{ wR})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Το k_{2R} μπορεί να εκφραστεί λαμβάνοντας υπόψη την περιεκτικότητα της ρητίνης σε nFe, η οποία είναι ίση με $C_{nFe} = 0.36 \times 0.89 = 0.32$ mmol nFe/g R, όπου 0.36 είναι τα mmol ολικού Fe ανά g ρητίνης και 89% το ποσοστό αναγωγής τους στην μηδενική βαθμίδα. Σε αυτή την περίπτωση $k_2 = 10.03 \times 10^{-3} L \cdot (\text{mmol nFe})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Ως εκ τούτου, η κινητική εξίσωση που περιγράφει την αναγωγή του Cr(VI) σε σχέση με το φορτισμένο nZVI στη ρητίνη Dowex μπορεί να εκφράζεται είτε από την εξίσωση 7.8 είτε από την 7.9:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{2R} \cdot C_R \cdot C \quad (7.8)$$

με $k_{2R} = 3.208 \times 10^{-3} L \cdot (gR)^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, όταν C_R είναι η ποσότητα της υγρής ρητίνης ανά λίτρο διαλύματος σε g/L

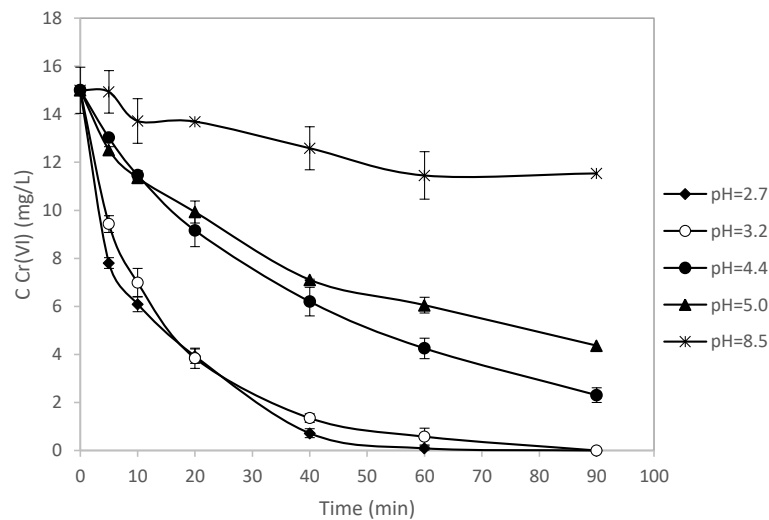
$$-\frac{dC}{dt} = k_2 \cdot C_R C_{nFe} \cdot C \quad (7.9)$$

$$k_2 = \frac{k_{2R}}{C_{nFe}} \quad (7.10)$$

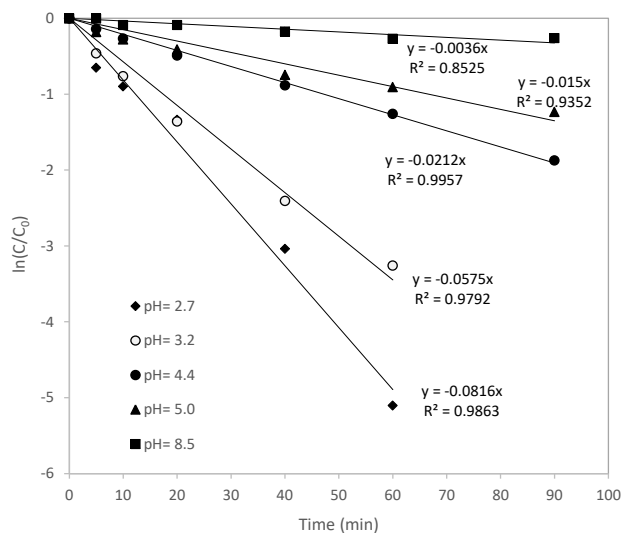
με $k_2=1.003 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot (\text{mmol nFe})^{-1} \text{ min}^{-1}$, όταν C_{nFe} είναι η περιεκτικότητα του ναοσιδήρου στην ρητίνη σε mmol/g R.

7.4.3 Επίδραση του pH

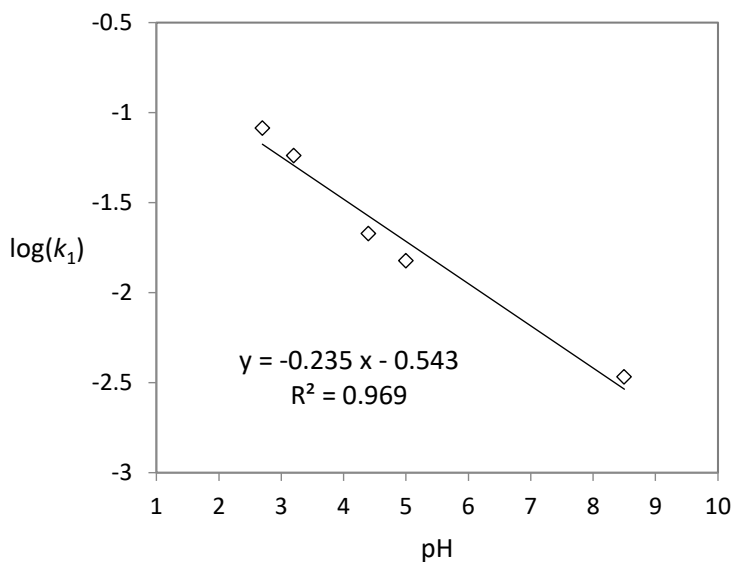
Η επίδραση της αρχικής τιμής του pH στην αναγωγή του Cr(VI) μελετήθηκε σε τιμές μεταξύ 2.7-8.5. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.10. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.10(α) η αναγωγή του χρωμίου είναι πιο γρήγορη στις πιο όξινες τιμές pH, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες (Gheju, 2011). Έπειτα από μία ώρα η αναγωγή του χρωμίου αντιστοιχεί σε 99.4% σε pH 2.7, 96.1% σε pH 3.2, 71.6% σε pH 4.4, 59.6% σε pH 5.0 και 23.6% σε pH 8.5.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 7.10 Πειράματα που διεξάχθηκαν σε διαφορετικές τιμές pH. (α) Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου και (β) γραμμική αναπαράσταση πειραματικών δεδομένων, $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου, σε διαφορετικές τιμές pH. (γ) Λογάριθμος της κινητικής σταθεράς πρώτης τάξης k_1 συναρτήσει του pH.

Η αναγωγή ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης συναρτήσει του Cr(VI) όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.10(β). Όπως και στην προηγούμενη ενότητα οι τιμές της κινητικής σταθεράς k_1 σε διαφορετικές τιμές pH υπολογίστηκαν από την κλίση των ευθειών στο διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου. Ο δεκαδικός λογάριθμος του k_1 , $\log k_1$, συναρτήσει του pH παρουσιάζεται στο σχήμα 7.10(γ). Τα πειραματικά δεδομένα ακολουθούν γραμμική συσχέτιση ($R^2=0.969$) με κλίση $n=-0.235$ και αποτέμνουσα -0.543 (Σχήμα 7.10(γ)). Λαμβάνοντας υπόψη

ότι το $pH = -\log C_{H^+}$, όπου C_{H^+} είναι η συγκέντρωση των πρωτονίων, η εξάρτηση του k_1 από τα πρωτόνια μπορεί να εκφραστεί από την εξίσωση 7.11.

$$k_1 = k_H \cdot C_{H^+}^{0.24} \quad (7.11)$$

όπου το k_H υπολογίζεται από την αποτέμνουσα της ευθείας του Σχήματος 7.10(γ), δηλ. $k_H = 10^{-0.543} = 0.287 \text{ min}^{-1} (\text{mol/L})^{-0.24}$. Ο γενικός κινητικός νόμος που ενσωματώνει την επίδραση όλων των παραμέτρων που εξετάζονται δίνεται στην εξίσωση 7.12:

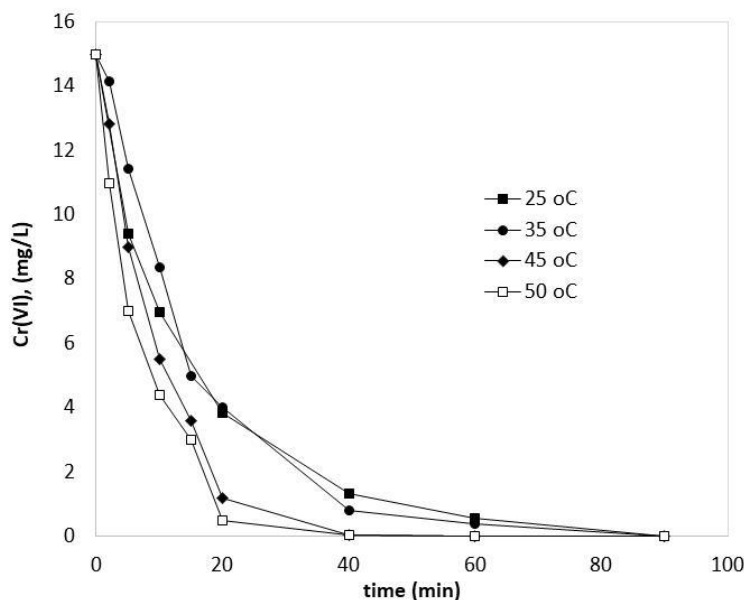
$$-\frac{dC}{dt} = k_3 \cdot C_R C_{nFe} \cdot C_{H^+}^{0.24} \cdot C \quad (7.12)$$

$$k_3 = \frac{k_H}{C_R C_{nFe}} = \frac{0.287}{20 \cdot 0.32 \times 10^{-3}} = 44.8 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-1.24} \text{ min}^{-1} \quad (7.13)$$

Όταν τα C_R , C_{nFe} και C_{H^+} εκφράζονται σε g/L, mol/g και mol/L αντίστοιχα.

7.4.4 Επίδραση της θερμοκρασίας

Στη σειρά αυτή των δοκιμών διατηρήθηκε σταθερό το pH στην τιμή 3.2, η συγκέντρωση του Cr(VI) σε 15 mg/L και η ποσότητα της ρητίνης σε 20 g/L και μεταβάλλονταν η θερμοκρασία στις τιμές 25, 35, 40 και 50 °C. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Σχήμα 7.11.



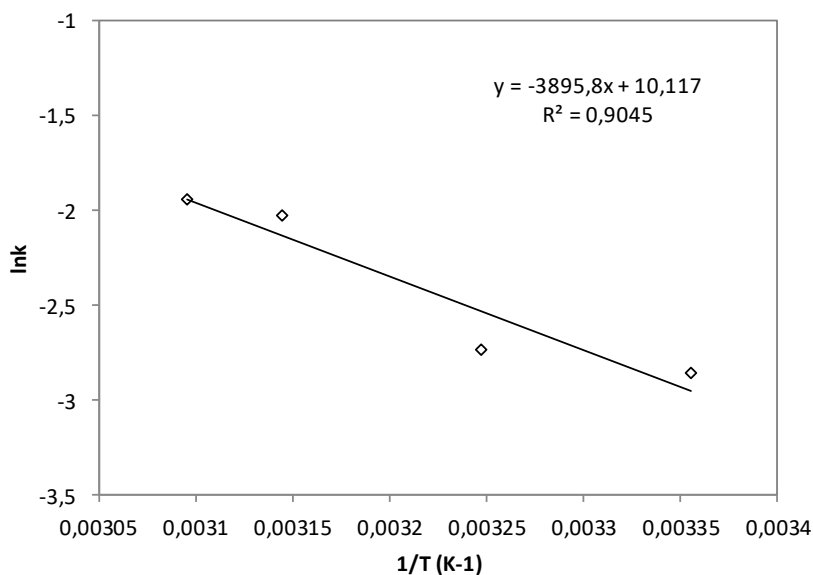
Σχήμα 7.11. Επίδραση της θερμοκρασίας στην κινητική της αναγωγής του Cr(VI).

Στο σχήμα 7.12 δίνεται το διάγραμμα $\ln(k_1)$ ως προς $1/T$. Με βάση το νόμο του Arrhenius (εξίσωση 7.14), πρέπει να υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ αυτών των μεγεθών.

$$k_1 = k_{1,0} * \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (7.14)$$

Η κλίση της ευθείας αντιστοιχεί στην ποσότητα ($-E_A/R$). Από αυτή υπολογίζεται η τιμή της $E_A= 32.4$ kJ/mol, ενώ από την αποτέμνουσα βρίσκεται η τιμή του προεκθετικού παράγοντα $k_{1,0}= 2.48 \times 10^4$ min⁻¹.

Σύμφωνα με τους Salisbury και Ross (1992) όταν η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C, προκαλεί αύξηση της ταχύτητας του φαινομένου κατά έναν παράγοντα Q_{10} από 2 έως 3, αυτό αποτελεί ένδειξη ότι το φαινόμενο ελέγχεται από την χημική αντίδραση, ενώ όταν ο αντίστοιχος παράγοντας έχει τιμές κοντά στο 1, έχουν σημαντική επίδραση τα διάφορα στάδια διάχυσης. Η διάχυση στα υδατικά διαλύματα έχει ενέργεια ενεργοποίησης της τάξης των 20 kJ/mol (Krauss and Sprinks, 1954), ο παράγοντας δηλαδή επιτάχυνσης όταν η θερμοκρασία αυξάνεται κατά 10°C είναι περίπου 1.3 (στην θερμοκρασιακή περιοχή 25-55 °C). Στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή για να έχει ο παράγοντας Q_{10} τιμή μεγαλύτερη του 2, δηλαδή για να ελέγχεται πλήρως το φαινόμενο από την χημική αντίδραση, η ενεργεία ενεργοποίησης πρέπει να είναι μεγαλύτερη των 55 kJ/mol περίπου. Στο σύστημα που μελετάται, στο οποίο προσδιορίστηκε $E_A= 32.4$ kJ/mol, ο παράγοντας επιτάχυνσης Q_{10} κυμαίνεται από 1.45 έως 1.53. Φαίνεται δηλαδή ότι η συνολική ταχύτητα της αναγωγής του Cr(VI) επηρεάζεται τόσο από τα φαινόμενα διάχυσης, μέσα στην πορώδη μήτρα της ρητίνης, όσο και από την χημική αντίδραση.



Σχήμα 7.12. Διάγραμμα $\ln(k_1)$ ως προς $1/T$

7.4.5 Προσδιορισμός του ελέγχοντος σταδίου με βάση το μέτρο Wagner

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με προηγούμενα δημοσιευμένα δεδομένα είναι φανερό ότι η κινητική της αναγωγής του Cr(VI), όταν το nZVI ενσωματώνεται στη μήτρα της ρητίνης Dowex, είναι βραδύτερη σε σύγκριση με την κινητική όταν το nZVI είναι σε αιώρημα. Οι Mystrioti et al. (2016) μελέτησαν την αναγωγή του Cr(VI) με αιώρημα νανοσιδήρου από διάφορα φυτικά εκχυλίσματα, συμπεριλαμβανομένου και του πράσινου τσαγιού. Διεξήχθησαν πειράματα αναγωγής με την προσθήκη ορισμένης ποσότητας αιωρήματος nZVI σε

διάλυμα Cr(VI). Η πλειονότητα των δοκιμών διεξήχθη χρησιμοποιώντας σχετικά χαμηλή στοιχειομετρική περίσσεια Fe(0) σε σχέση με το Cr(VI), π.χ. 1.8 mM nFe για την αναγωγή 1.0 mM Cr(VI). Υπό τις συνθήκες αυτές, η συγκέντρωση του Cr(VI) μειώθηκε κάτω από την τιμή των 0.02 mM μέσα σε λιγότερο από 5 λεπτά. Η αναγωγή του χρωμίου από αιώρημα νανοσιδήρου μπορεί να περιγραφεί με έναν κινητικό νόμο παρόμοιο με αυτόν που παρουσιάζεται στην εξίσωση 7.9, δηλαδή 1^{ης} τάξης ως προς το Cr(VI) και ως προς τον nFe (εξίσωση 7.16). Θεωρώντας και πάλι ότι η στοιχειομετρία της αντίδρασης αναγωγής αντιστοιχεί σε 1 mol nFe ανά mol Cr(VI), η συγκέντρωση του νανοσιδήρου $C_{a,nFe}$ σε χρόνο t υπολογίζεται από την εξίσωση 7.17. Η κινητική σταθερά k_2 μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση 7.18.

$$-\frac{dC}{dt} = k_2 \cdot C_{a,nFe} \cdot C \quad (7.16)$$

$$C_{a,nFe} = C_{a,nFe0} - (C_0 - C) \quad (7.17)$$

$$\ln\left(\frac{C_{a,nFe0} - C_0 + C}{C_{a,nFe0} - C_0}\right) - \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_2(C_{a,nFe0} - C_0) \cdot t \quad (7.18)$$

όπου $C_{a,nFe0}$ είναι η αρχική ποσότητα νανοσιδήρου στο αιώρημα, nFe και C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση Cr(VI), και τα δύο σε mmol/L

Η κινητική σταθερά k_2 υπολογίζεται ίση με $0.984 \text{ L}(\text{mmol nFe})^{-1}\text{min}^{-1}$. Η τιμή αυτή είναι περίπου 100 φορές υψηλότερη σε σύγκριση με την σταθερά του ενσωματωμένου nZVI στην ρητίνη (βλ. εξίσωση 7.10).

Οι κινητικές με χαμηλότερο ρυθμό στην περίπτωση της R-nFe υποδεικνύουν ότι ο ρυθμός της αντίδρασης περιορίζεται από φαινόμενα μεταφοράς. Όπως φάνηκε και στο SEM (Σχήμα 7.5), τα νανοσωματίδια του σιδήρου ενσωματώνονται μέσα στην μήτρα των κόκκων της ρητίνης, έτσι τα ιόντα του Cr(VI) πρέπει να διαχυθούν μέσω του πολύπλοκου δικτύου των πόρων της ρητίνης προκειμένου να φθάσουν στο nZVI.

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 6.3.2 για να προσδιορισθεί εάν η εσωτερική διάχυση σε ένα πορώδες σωματίδιο περιορίζει την αντίδραση, με βάση τα πειραματικά δεδομένα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί το μέτρο Wagner:

$$M_W = L^2 \frac{(-r_A''' / C_A)_{obs}}{D_e} \quad (6.15)$$

όπου $-r_A'''$ είναι ο ρυθμός της κατανάλωσης του αντιδρώντος A, όπως παρατηρείται πειραματικά, εκφραζόμενος σε mg A (ή mmol A) ανά mL πορώδους στερεού ανά λεπτό, C_{AS} είναι η συγκέντρωση του A στο διάλυμα σε mg (ή mmol) ανά mL διαλύματος, D_e ο συντελεστής διάχυσης στο πορώδες στερεό (cm^2/min) και $L = R/3$ το χαρακτηριστικό μήκος για σφαιρικά σωματίδια ακτίνας R (cm).

- Αν $M_W < 0.15$: δεν υπάρχουν περιορισμοί διάχυσης
- Αν $M_W > 4$: η εσωτερική διάχυση περιορίζει σημαντικά την αντίδραση

Στην προκειμένη περίπτωση το A είναι το Cr(VI) και ο φαινόμενος ρυθμός κατανάλωσης εκφράζεται με βάση τον όγκο του διαλύματος σε λίτρα (βλ. εξίσωση 7.8):

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_{2R} \cdot C_R \cdot C_A \quad (7.19)$$

Συνεπώς για τους δύο διαφορετικούς τρόπους έκφρασης του ρυθμού κατανάλωσης του A ισχύει:

$$-r_A = \frac{(-r_A''') \cdot C_R}{\rho_c} \quad (7.20)$$

όπου C_R η ποσότητα της R_{nFe} ανά λίτρο διαλύματος (g/L) και ρ_c είναι η πυκνότητα του πορώδους στερεού (g/mL).

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (7.19) και (7.20) προκύπτει:

$$(-r_A''' / C_A)_{obs} = \frac{(-r_A) \cdot \rho_c}{C_R \cdot C_A} = k_{2R} \rho_c \quad (7.21)$$

Συνεπώς το μέτρο Wagner μπορεί να υπολογιστεί με βάση τα χαρακτηριστικά της ρητίνης (R , ρ_c), την τιμή της κινητικής σταθεράς $k_{2R}=3.208 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot (\text{gR})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ και τον συντελεστή διάχυσης D_e .

$$M_W = \left(\frac{R}{3}\right)^2 \frac{k_{2R} \rho_c}{D_e} \quad (7.22)$$

Για τον συντελεστή διάχυσης ενός συστατικού A σε πορώδες στερεό μπορεί να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση 7.23 :

$$D_e = \frac{D_{AB} \varphi_p \sigma_c}{\tilde{\tau}} \quad (7.23)$$

όπου D_{AB} είναι ο συντελεστής διάχυσης του A στο ελεύθερο ρευστό B (νερό στην περίπτωση μας), φ_p είναι το πορώδες του στερεού σωματιδίου, σ_c είναι ένας παράγοντας συστολής και $\tilde{\tau}$ είναι ο συντελεστής δαιδαλώδους (tortuosity). Όταν δεν υπάρχουν συγκεκριμένα δεδομένα, σ_c ορίζεται ίσο με 0.8 και $\tilde{\tau}$ ίσο με 3.

Ο συντελεστής διάχυσης των χρωμικών ανιόντων στο νερό είναι ίσος με $7.62 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{min}$ (Li and Zhang, 2007). Το πορώδες στερεό είναι η ρητίνη Dowex 50Wx2 με μέση ακτίνα των σφαιρικών σωματιδίων ίση με $R=0.015 \text{ cm}$, πυκνότητα ίση με $\rho_c=1.426 \text{ g/cm}^3$ και πορώδες ίσο με $\varphi_p=0.74$ (Bringué et al., 2013).

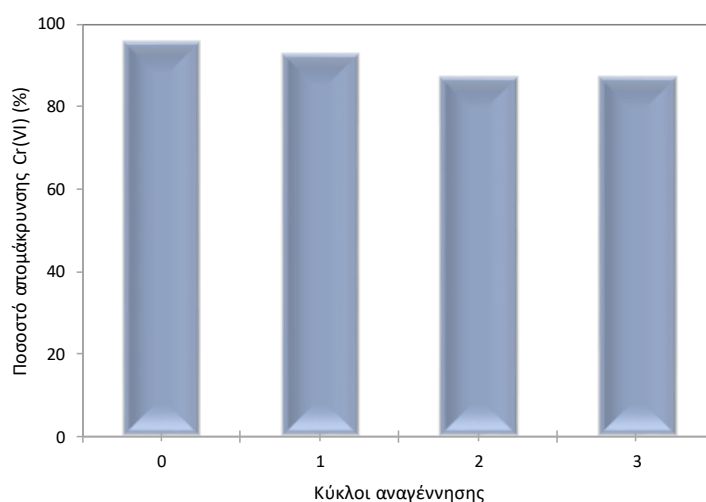
Από την εξίσωση 7.23 υπολογίζεται $D_e = 1.50 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{min}$ και από την 7.22:

$$M_W = 0.76$$

Με βάση τα κριτήρια που προαναφέρθηκαν, στα συγκεκριμένα πειράματα το M_W βρστην ενδιάμεση περιοχή, όπου και τα δύο φαινόμενα, διάχυση και χημική αντίδραση, επηρεάζουν την συνολική ταχύτητα της απομάκρυνσης του Cr(VI) από το υδατικό διάλυμα.

7.4.6 Κύκλοι αναγέννησης της R-nFe

Η χρησιμοποιημένη ρητίνη R-nFe αναγεννήθηκε τρεις φορές. Η αποτελεσματικότητα του αναγεννημένου R-nFe ως προς την αναγωγή του Cr(VI) αξιολογήθηκε με τη διεξαγωγή δοκιμών παρτίδας σε συνθήκες: συγκέντρωση χρωμίου 15 mg/L, ποσότητα ρητίνης 20 g/L, pH 3.2 και θερμοκρασία 25 °C. Η αναγωγή του Cr(VI) μετά από 1 ώρα επεξεργασίας χρησιμοποιώντας τα αναγεννημένα δείγματα του R-nFe παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.13 σε σύγκριση με την απόδοση της αρχικής R-nFe. Όπως φαίνεται στο σχήμα, η αναγωγή με την αρχική R-nFe ήταν ίση με 96.1%, ελαττώθηκε στο 92.9% μετά τον πρώτο κύκλο αναγέννησης και ήταν ίση με 87.3% μετά τον δεύτερο και τον τρίτο κύκλο αναγέννησης. Από τις δοκιμές αυτές προκύπτει ότι η R-nFe μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί πολλές φορές, με μικρή σχετικά μείωση της απόδοσής της.



Σχήμα 7.13 Αναγωγή του Cr(VI) μετά από 1 ώρα επεξεργασίας με την αρχική R-nFe και την R-nFe μετά από 1, 2 και 3 στάδια αναγέννησης

7.5 Συμπεράσματα

Χρησιμοποιήθηκε ένα διάλυμα φυτικής και ένα διάλυμα συνθετικής πολυφαινόλης, δηλαδή εκχύλισμα πράσινου τσαγιού και γαλλικό οξύ αντίστοιχα, και ελέγχθηκε η αναγωγή του προσροφημένου Fe(III) προκειμένου να επιτευχθεί η ενσωμάτωση σωματιδίων nZVI στην πορώδη μήτρα της Dowex 50WX2. Διαπιστώθηκε ότι το πράσινο τσάι δεν είναι τόσο αποτελεσματικό, λόγω του σχετικά μεγάλου μεγέθους των μορίων των φυτικών πολυφαινόλων, αλλά τα μόρια του γαλλικού οξέως μπόρεσαν να διεισδύσουν στους πόρους της ρητίνης και να ανάγουν τα προσροφημένα κατιόντα Fe(II) στη στοιχειακή τους κατάσταση Fe(0). Οι ει-

κόνες SEM και AFM δείχνουν ότι τα νανοσωματίδια ZVI παραμένουν εγκλωβισμένα μέσα στη μήτρα των σφαιριδίων της ρητίνης.

Η ρητίνη που φορτίστηκε με νανοσίδηρο χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία ρυπασμένων νερών από Cr(VI). Οι παράμετροι που ερευνήθηκαν ήταν η συγκέντρωση του Cr(VI) με τιμές συγκεντρώσεων 5-25 mg/L, η ποσότητα της ρητίνης (5-30 g ρητίνης/ L) και οι τιμές pH από 2.7 έως 8.5. Διαπιστώθηκε ότι η αναγωγή ακολουθεί τον κινητικό νόμο πρώτης τάξης σε σχέση με το Cr(VI) και με τον ενσωματωμένο νανοσίδηρο. Η επίδραση της συγκέντρωσης των πρωτονίων στη κινητική της αναγωγής μπορεί να περιγραφεί με την κλασματική τάξη $n=0.24$.

Η ενέργεια ενεργοποίησης βρέθηκε ίση με $E_A = 32.4$ kJ/mol. Η τιμή αυτή υπερβαίνει την ενέργεια ενεργοποίησης των φαινομένων διάχυσης (~20 kJ/mol) αλλά είναι χαμηλότερη από την E_A που θεωρείται το τυπικό όριο των χημικών αντιδράσεων (~55 kJ/mol). Φαίνεται δηλαδή ότι και τα δύο φαινόμενα, δηλ. διάχυση και χημική αντίδραση, επηρεάζουν την συνολική ταχύτητα απομάκρυνσης του Cr(VI) από το υδατικό διάλυμα.

Αντίστοιχα συμπεράσματα προέκυψαν από τον υπολογισμό του μέτρου Wagner, η τιμή του οποίου βρέθηκε ίση με $M_W = 0.76$ και βρίσκεται στην ενδιάμεση περιοχή. Υπερβαίνει δηλαδή την τιμή $M_W = 0.15$ που αποτελεί το ανώτατο όριο όταν η ταχύτητα καθορίζεται πλήρως από την χημική αντίδραση και υπολείπεται της τιμής $M_W = 4$ που είναι το κατώτατο όριο όταν επικρατούν τα φαινόμενα διάχυσης

Από τις δοκιμές αναγέννησης, διαπιστώθηκε ότι η φορτισμένη με nZVI ρητίνη διατήρησε την αποτελεσματικότητά της ως προς την αναγωγή του Cr(VI) μετά από τρεις κύκλους αναγέννησης.

8 Ενσωμάτωση nZVI σε κατιονική μακροπορώδη ρητίνη. Δοκιμές υπό ανάδευση

8.1 Σκοπός της ενότητας δοκιμών

Σε αυτό το κεφάλαιο αξιολογήθηκε η σταθεροποίηση nZVI στην πολυμερή μήτρα μιας μακροπορώδους ρητίνης με σκοπό την χρήση του πράσινου τσαγιού ως αναγωγικό μέσο και η απόδοση αυτού του υλικού, R-nFe, για την επεξεργασία ρυπασμένων υπόγειων υδάτων με Cr(VI).

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, στην πλειονότητα των δημοσιευμένων ερευνών η αναγωγή του προσροφημένου σιδήρου στο πορώδες υλικό πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας NaBH_4 (Fu et al., 2013; Xie et al., 2014). Ως μια πράσινη εναλλακτική λύση για την αντικατάσταση του βοροϋδριδίου, έγινε προσπάθεια να χρησιμοποιηθούν πολυφαινόλες για το βήμα της αναγωγής του τρισθενούς σιδήρου. Η ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου γέλης, Dowex 50Wx2, και η αναγωγή πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας είτε γαλλικό οξύ (GA), ως τυπική ένωση πολυφαινόλης είτε εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (GT), ως φυτική ένωση πολυφαινόλης. Η αναγωγή του προσροφημένου Fe(III) ήταν επιτυχής μόνο με GA, ενώ το εκχύλισμα GT αποδείχθηκε ότι είναι αναποτελεσματικό. Η κακή απόδοση του GT αποδόθηκε στο μεγάλο μέγεθος των φυσικών πολυφαινολών του, που το μέγεθος τους εκτιμήθηκε ίσο με 3.3 nm, το οποίο υπερβαίνει την διάμετρο των πόρων της ρητίνης, το μέγεθος των οποίων κυμαίνεται μεταξύ 1.5 και 2.9 nm.

Στην παρούσα ενότητα ως πορώδες υπόστρωμα επιλέχθηκε μια μακροπορώδης κατιονική ρητίνη. Η κατηγορία αυτή των ρητινών διαθέτει πόρους με μεγαλύτερο μέγεθος σε σύγκριση με τις ρητίνες τύπου γέλης. Η βασική επιδίωξη ήταν να εξασφαλισθεί η δυνατότητα

διείσδυσης των φυσικών πολυφαινολών. Ως πηγή πολυφαινολών για την αναγωγή του Fe(III) χρησιμοποιήθηκε το εκχύλισμα πράσινου τσαγιού.

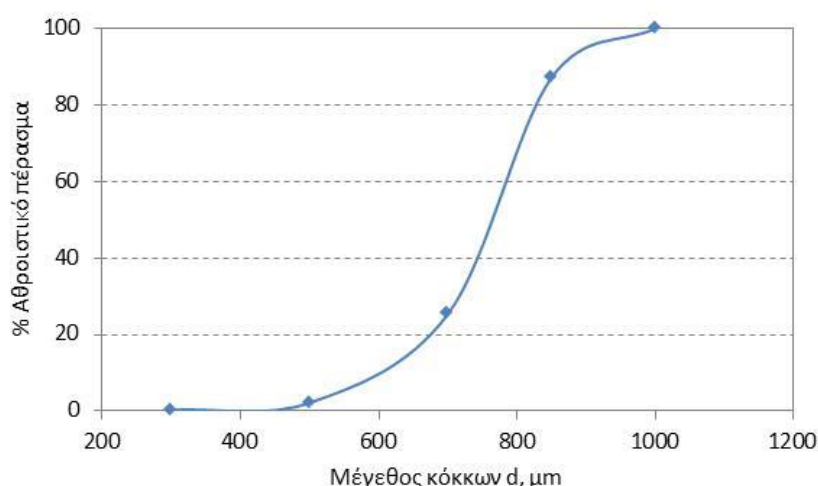
Αξιολογήθηκε η αποτελεσματικότητα του σύνθετου υλικού ως προς την απομάκρυνση των ρυπασμένων με Cr(VI) νερών με τη διεξαγωγή δοκιμών παρτίδας. Οι κύριες παράμετροι που ερευνήθηκαν ήταν το μέγεθος σφαιριδίων της ρητίνης που είχαν φορτισθεί με nZVI, η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI), η περιεκτικότητα του nZVI στη ρητίνη, η ποσότητα των nZVI-σφαιριδίων (R-nFe) ανά λίτρο διαλύματος και το pH του διαλύματος του χρωμίου.

8.2 Πειραματική διαδικασία

8.2.1 Χαρακτηριστικά της ρητίνης Amberlyst 15

Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε η ρητίνη Amberlyst 15 (μορφή H⁺), η οποία αγοράστηκε από τη Sigma Aldrich. Πρόκειται για μια ιοντοανταλλακτική ρητίνη, μακροδικτυωτή, με βάση πολυστυρενίου, με ισχυρά όξινες σουλφονικές ομάδες. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή η ιοντοανταλλακτική ικανότητα της ρητίνης ανέρχεται σε 1.7 meq/mL υγρού όγκου κλίνης ή 4.7 meq/g ξηρού βάρους.

Τα σφαιρίδια της ρητίνης είχαν σχετικά ευρεία κατανομή μεγέθους σωματιδίων. Για τον προσδιορισμό της κατανομής και τον διαχωρισμό των επιμέρους κλασμάτων πραγματοποιήθηκε υγρή κοσκίνιση της ρητίνης χρησιμοποιώντας κόσκινα με ανοίγματα πλέγματος μεγέθους 1.0, 0.85, 0.7, 0.5 και 0.3 mm. Η αθροιστική κατανομή μεγέθους παρουσιάζεται στο σχήμα 8.1. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας δείγματα από το κλάσμα - 0.85+0.7 mm, το οποίο αντιπροσώπευε το 62% της συνολικής μάζας, καθώς και από τα κλάσματα -1.0+0.85 mm και -0.5+0.3 mm, τα οποία αντιπροσώπευαν το 13% και το 23% της μάζας αντίστοιχα.



Σχήμα 8.1: Αθροιστική κατανομή μεγέθους των κόκκων της ρητίνης Amberlyst 15.

Η υγρασία της ρητίνης προσδιορίστηκε μετά από την ξήρανση της στους 40° C για 24 ώρες και βρέθηκε ίση με 41.5% (0.415 g νερού ανά γραμμάριο υγρής ρητίνης). Διαπιστώθηκε ότι η ξήρανση προκαλεί μία συρρίκνωση του μεγέθους των κόκκων κατά ένα συντελεστή 0.70 περίπου. Το μέσο μέγεθος πόρων της ρητίνης προσδιορίστηκε με την μέθοδο BET σε ανα-

λυτή Quantachrome NOVA 1200, χρησιμοποιώντας το μοντέλο Barrett–Joyner–Halenda (BJH). Οι μετρήσεις με την μέθοδο BET πραγματοποιούνται σε ξηρά δείγματα. Η αναγωγή των μεγεθών στα αντίστοιχα υγρά δείγματα έγινε λαμβάνοντας υπόψη τον συντελεστή συρρίκνωσης 0.70. Το μέσο μέγεθος πόρων της ρητίνης βρέθηκε ίσο με 43.1 nm.

8.2.2 Παραγωγή των νανοσύνθετων υλικών – Δοκιμές αναγωγής Cr(VI)

Για την μετατροπή της Amberlyst από την αρχική της όξινη μορφή σε μορφή Na, εφαρμόστηκε προεπεξεργασία της ρητίνης με διάλυμα NaCl 1N σε αναλογία S/L 1:10. Στην συνέχεια, η παραγωγή των νανοσύνθετων υλικών ακολούθησε την διαδικασία των δύο σταδίων που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 7, δηλαδή ένα στάδιο προσρόφησης του Fe(III) στην ρητίνη από διαλύματα FeCl₃ και στην συνέχεια ανάμιξη της ρητίνης R-Fe με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού για να επιτευχθεί η αναγωγή του Fe(III) σε Fe(0).

Δοκιμάστηκαν τέσσερα διαφορετικά επίπεδα φόρτισης της ρητίνης με νανοσωματίδια σιδήρου, αυξάνοντας την συγκέντρωση του Fe(III) κατά το στάδιο της προσρόφησης. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν 4 επίπεδα συγκέντρωσης Fe(III), δηλ. 15, 30, 50 και 100 mmol /L. Η αναλογία βάρους της ρητίνης προς τον όγκο του υδατικού διαλύματος ήταν 1:10.

Η κινητική της αναγωγής Cr(VI) διερευνήθηκε με πειράματα παρτίδας. Όλες οι δοκιμές διεξήχθησαν με ανάμιξη 100 mL διαλύματος Cr(VI) με την κατάλληλη ποσότητα R-nFe σε φιάλες ανάδευσης των 250 mL. Τα αιωρήματα αναδεύτηκαν σε αναδευτήρα οριζόντιας κίνησης για 120 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου (23 ± 2 °C). Η δειγματοληψία έγινε στα 30, 60, 90 και 120 λεπτά και τα δείγματα αναλύθηκαν για Cr(VI). Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν εις διπλούν και αναφέρεται κάθε φορά η μέση τιμή.

Οι παράμετροι που μελετήθηκαν περιλαμβάνουν τον ρυθμό ανάδευσης (50-250 rpm), το μέγεθος σωματιδίων της R-nFe (διάμετρος 300, 388 και 462.5 μm), την αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου (0,10, 019 και 0,38 mM), την συγκέντρωση του Fe στην ρητίνη (0.15, 0.30, 0.50 και 0.61 mmol Fe ανά γραμμάριο υγρής ρητίνης), την ποσότητα της ρητίνης ανά λίτρο διαλύματος (20, 40, 60 g wR / L) και το pH του διαλύματος (3.6, 4.7 , 5.5 και 7.6). Η ρύθμιση του pH έγινε με τη χρήση κιτρικού νατρίου, κιτρικού οξέος και TRIS (τρις υδροξυμεθυλ -αμινο μεθάνιο).

Οι κεντρικές συνθήκες που διατηρούνται σταθερές όταν οι άλλες παράμετροι μεταβάλλονται είναι: ο ρυθμός ανάδευσης 200 rpm, το μέγεθος των η σωματιδίων 388 μm, η συγκέντρωση του χρωμίου 0.38 mM, η ποσότητα της ρητίνης 20 g/L, η συγκέντρωση του Fe στην ρητίνη 0.5 mmol/g και η τιμή του pH ίση με 5.5.

8.2.3 Μέθοδοι ανάλυσης

Η ανάλυση του Cr(VI) στα υδατικά διαλύματα πραγματοποιήθηκε χρωματομετρικά και οι μετρήσεις Fe και ολικού Cr με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 7.2.5.

Για τον χαρακτηρισμό των κόκκων της ρητίνης κατά τα διάφορα στάδια σύνθεσης και χρήσης του υλικού, χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές περίθλασης ακτίνων X (XRD), και ηλεκτρονι-

κή μικροσκοπία σάρωσης σε συνδυασμό με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (SEM-EDS), όπως και στην περίπτωση της Dowex (παρ. 7.2.5).

Στα δείγματα της Amberlyst πραγματοποιήθηκε επιπλέον παρατήρηση των μορφολογικών χαρακτηριστικών με την χρήση μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης, TEM (Jeol 2100 HR) σε 200 kV. Τα δείγματα της R-nFe, τα οποία είχαν εγκιβωτιστεί στην εποξική μήτρα, υποβλήθηκαν σε μικροτομή στον υπερμικροτόμο Leica EM UCT του Εργαστηρίου Πολυμερικών Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

8.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υλικών με χρήση της Amberlyst

8.3.1 Περιεκτικότητα σε Fe

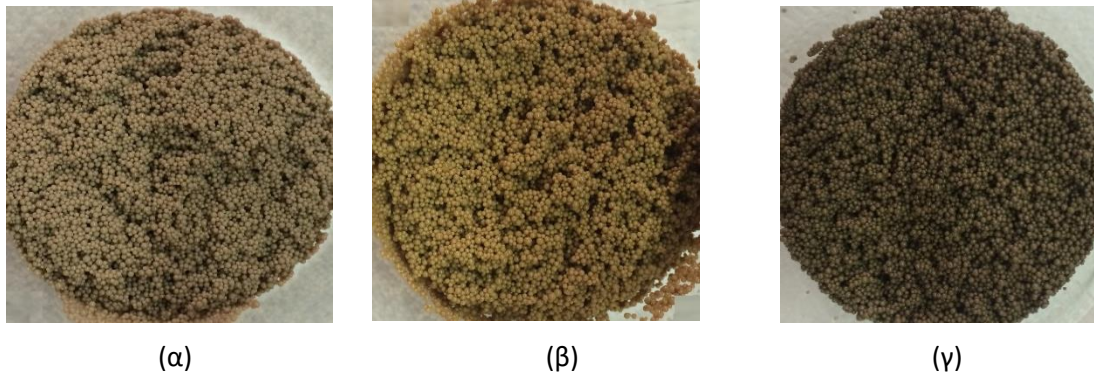
Η περιεκτικότητα σε σίδηρο στα δείγματα R-nFe που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων σύνθεσης παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.1. Όπως φαίνεται στον πίνακα στο πρώτο στάδιο σύνθεσης, η ρητίνη προσροφά σχεδόν όλη την ποσότητα του Fe(III), όταν η αρχική συγκέντρωση στο διάλυμα είναι μεταξύ 0.015 και 0.050 M. Στην υψηλότερη συγκέντρωση Fe(III) 0.10 M, προσροφήθηκαν μόνο 0.061 M Fe, υποδηλώνοντας ότι η μέγιστη ικανότητα της ρητίνης για την προσρόφηση του τρισθενούς σιδήρου ήταν ισοδύναμη με 0.61 mmol (1.83 meq) Fe(III) ανά γραμμάριο υγρής ρητίνης, αρκετά χαμηλότερη σε σύγκριση με την ονομαστική ιοντοανταλλακτική ικανότητα της ρητίνης (2.75 meq/g wR). Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των ρητινών R-Fe με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού, όλος ο σίδηρος παρέμεινε στη ρητίνη και η τελική περιεκτικότητα της R-nFe σε σίδηρο κυμαινόταν μεταξύ 0.15 και 0.61 mmol/g, όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.1.

Πίνακας 8.1 Περιεκτικότητα σιδήρου κατά τη διάρκεια της σύνθεσης της R-nFe

Αρχική συγκέντρωση Fe(III) στο διάλυμα στο στάδιο της προσρόφησης*	Τελική συγκέντρωση Fe(III) στο διάλυμα στο στάδιο της προσρόφησης *	Περιεκτικότητα Fe στην R-nFe μετά την επεξεργασία της με GT
mmol/L	mmol/L	mmol/g
15	0.03	0.15
30	0.08	0.30
50	0.93	0.50
100	38.75	0.61

*Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με ανάμιξη της ρητίνης με διάλυμα Fe(III) σε αναλογία S/L 1:10

Χαρακτηριστικές φωτογραφίες της ρητίνης στα διάφορα στάδια σύνθεσης δίνονται στο σχήμα 8.2. Υπάρχουν χρωματικές διαφοροποιήσεις, αν και λιγότερο έντονες από αυτές που είχαν παρατηρηθεί με τη ρητίνη Dowex (Σχ. 8.2).



Σχήμα 8.2 Απεικόνιση του υλικού στα διάφορα στάδια σύνθεσης: (α) αρχική ρητίνη R-Na, (β) ρητίνη με προσροφημένα ιόντα Fe(III), R-Fe, (γ) ρητίνη με νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου, R-nFe/GT.

8.3.2 Μέγεθος πόρων και ολικό πορώδες

Τα δείγματα ρητίνης R-nFe με διαφορετικά επίπεδα φόρτισης εξετάστηκαν με τη μέθοδο BET για προσδιοριστεί η επίπτωση της ενσωμάτωσης του νανοσιδήρου στο μέγεθος των πόρων και το ολικό πορώδες. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.2. Όπως φαίνεται στον Πίνακα η αύξηση της περιεκτικότητας του νανοσιδήρου στην R-nFe προκαλεί σημαντική μείωση του πορώδους από 0.415 σε 0.110 cm³ ανά g υγρής ρητίνης, καθώς και μείωση της μέσης διαμέτρου των πόρων από 43 nm στην αρχική ρητίνη σε 23-26 nm στα δείγματα ρητίνης με την υψηλότερη φόρτιση.

Πίνακας 8.2 Επίπτωση της ενσωμάτωσης του νανοσιδήρου στο ολικό πορώδες και στο μέσο μέγεθος πόρων των κόκκων της R-nFe.

Ολικός Fe στην R-nFe mmol/g	Fe(0) στην R-nFe mmol/g	Πορώδες cm ³ /g wR	Πορώδες cm ³ /cm ³ wR	Μέση διάμετρος πόρων nm
0	0	0.415	0.530	43.05
0.15	0.14	0.328	0.419	41.33
0.30	0.27	0.250	0.319	30.90
0.50	0.35	0.195	0.249	22.82
0.61	0.38	0.110	0.140	26.61

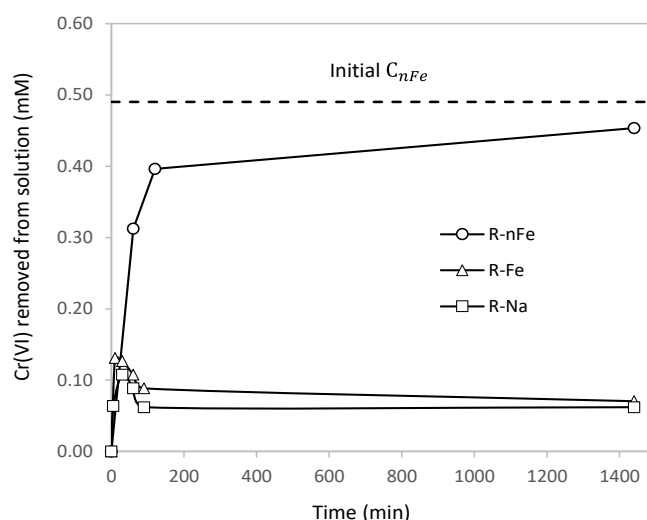
8.3.3 Διερεύνηση του σθένους του Fe έπειτα από την επεξεργασία με πράσινο τσάι

Για να διερευνηθεί αν ο προσροφημένος Fe(III) ανήχθηκε στη στοιχειακή του κατάσταση Fe(0), το δείγμα R-nFe με 0.50 mmol Fe/g υποβλήθηκε σε ανάλυση περίθλασης ακτίνων X για να εξετασθεί εάν ανιχνεύεται κρυσταλλική μορφή στοιχειακού σιδήρου Fe⁰. Ωστόσο, το ακτινογράφημα XRD δεν περιείχε την χαρακτηριστική κορυφή του Fe⁰ σε 2 θ = 44.9°, υπο-

δηλώνοντας ότι ο σίδηρος ήταν άμορφος. Η απουσία κρυσταλλικότητας του νανοσιδήρου που ενσωματώθηκε στην ρητίνη είχε επίσης παρατηρηθεί και με τη χρήση της Dowex (Κεφάλαιο 7).

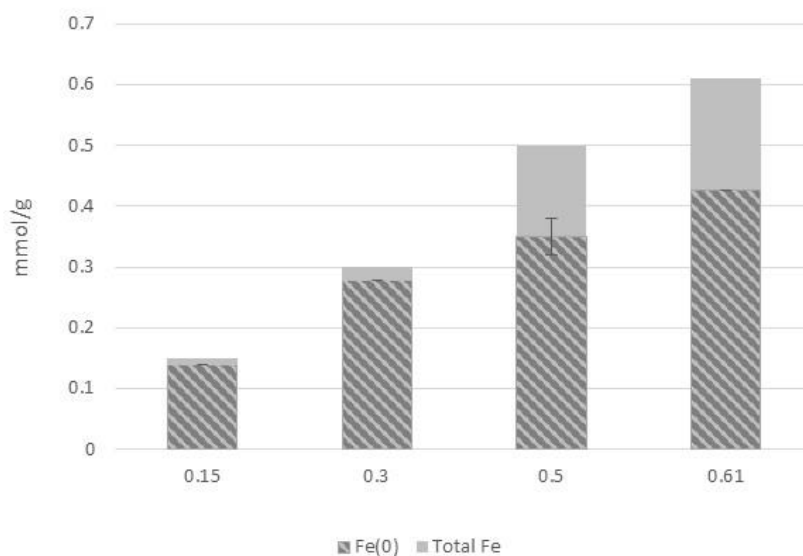
Στο ίδιο δείγμα πραγματοποιήθηκε δοκιμή αναγωγής Cr(VI) για να ελεγχθεί με βάση την στοιχειομετρία της αναγωγής το πιθανό σθένος του ενσωματωμένου σιδήρου. Ο λόγος στερεού/υγρού ήταν ίσος με 1 g (wR) /L, που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση nFe CnFe = 0.50 mmol ανά λίτρο διαλύματος. Η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) ήταν 1.51 mM. Παρόμοιες δοκιμές διεξήχθησαν με ανάμιξη δειγμάτων R-Fe (πριν από την επεξεργασία με GT) και R-Na με το ίδιο διάλυμα Cr(VI). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.2.

Όπως φαίνεται στο σχήμα, η ποσότητα του Cr(VI) που απομακρύνθηκε από το υδατικό διάλυμα μετά από 24 ώρες ήταν 0.45 mM παρουσία R-nFe και κυμάνθηκε μεταξύ 0.06 και 0.07 mM παρουσία των R-Fe και R-Na. Οι ρητίνες R-Fe και R-Na δεν μπορούν ούτε να προσροφούν ούτε να ανάγουν το Cr(VI). Ο μόνος δυνατός μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η απλή διάχυση του ανιόντος μέσα στους πόρους της ρητίνης λόγω της διαφοράς συγκέντρωσης μεταξύ της εσωτερικής και της εξωτερικής υδατικής φάσης. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση του Cr(VI) στην περίπτωση της ρητίνης R-nFe υποδηλώνει ότι εμπλέκεται ένας άλλος μηχανισμός. Ο πιο πιθανός μηχανισμός είναι η αναγωγή του Cr(VI) με μια ανηγμένη μορφή σιδήρου, είτε Fe(II) είτε Fe(0). Η ολική απομάκρυνση Cr(VI) είναι 0.45 mM. Ακόμη και αν διατηρήθηκαν 0.07 mM στο εσωτερικό πορώδες των κόκκων της ρητίνης με διάχυση, τα επιπλέον 0.38 mM απομακρύνθηκαν μέσω του σιδήρου. Η στοιχειομετρία των αντιδράσεων (7.2) και (7.3) δείχνει ότι η πιθανή μορφή του σιδήρου είναι Fe(0). Δεδομένου ότι έχουν αναχθεί τουλάχιστον 0.38 mM Cr(VI), σύμφωνα με την στοιχειομετρία της αντίδρασης (7.3) στο αρχικό αιώρημα R-nFe πρέπει να υπήρχαν τουλάχιστον 0.38 mM στοιχειακού σιδήρου Fe(0), ποσότητα που αντιστοιχεί στο 76% του ολικού σιδήρου (0.50 mM) στο αιώρημα. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι οι πολυφαινόλες του πράσινου τσαγιού είναι σε θέση να ανάγουν τον προσροφημένο Fe(III) στην στοιχειακή του κατάσταση σε ποσοστό τουλάχιστον 76%.



Σχήμα 8.3 Απομάκρυνση του Cr(VI) από την υδατική φάση όταν το διάλυμα έρχεται σε επαφή με τρεις τύπους ρητινών: ρητίνη ως έχει σε μορφή νατρίου (R-Na), ρητίνη με προσροφημένο Fe(III) 0.50 mmol/g (R-Fe) και ρητίνη μετά από επεξεργασία με πράσινο τσάι (R-nFe). Η αναλογία στερεού /υγρού είναι ίση με 1 g(wR)/L.

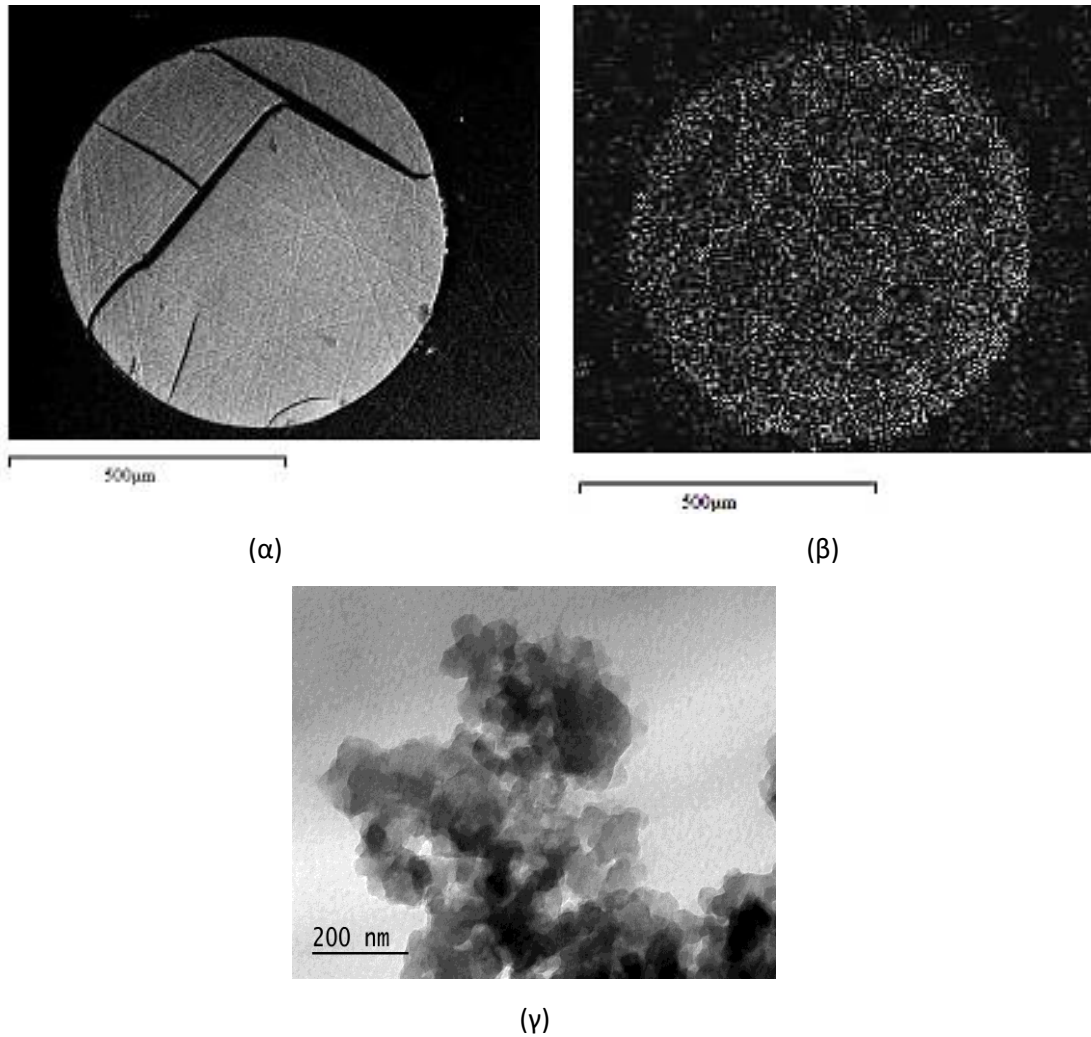
Αντίστοιχες δοκιμές για τον προσδιορισμό του σθένους του προσροφημένου Fe μετά την επεξεργασία με το πράσινο τσάι πραγματοποιήθηκαν σε όλα τα επίπεδα φόρτισης της ρητίνης, καθώς και σε τρεις επαναληπτικές παρτίδες φόρτισης της ρητίνης με 0.5 mmol Fe ανά g. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 8.4. Η περιεκτικότητα σε στοιχειακό νανοσίδηρο βρέθηκε ίση με 0.14, 0.28, 0.35±0.03 και 0.43 mmol/g στα δείγματα με ολικό σίδηρο 0.15, 0.30, 0.50 και 0.61 mmol/g αντίστοιχα.



Σχήμα 8.4 Αναγωγή του προσροφημένου Fe στην μηδενική βαθμίδα με το πράσινο τσάι, στα τέσσερα επίπεδα φόρτισης της ρητίνης

8.3.4 Παρατήρηση R-nFe σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και διέλευσης

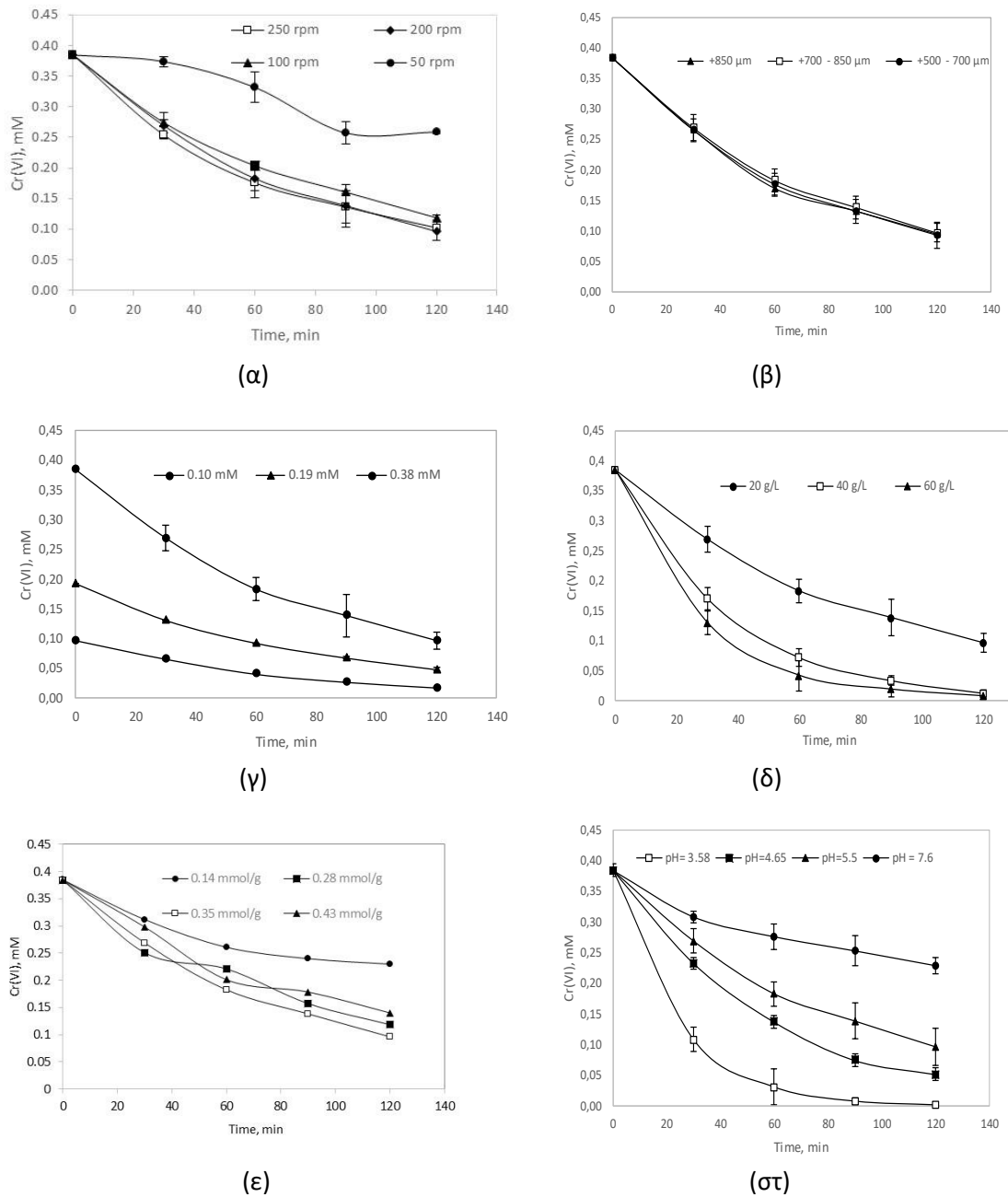
Η τομή ενός σφαιριδίου R-nFe, όπως παρατηρείται με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώσεως (SEM), παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.5α. Η χαρτογράφηση του Fe που περιέχεται στον κόκκο με βάση την ανάλυση EDS παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.5β. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρατηρείται ομοιόμορφη κατανομή του Fe σε ολόκληρη την τομή. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι ο ανηγμένος σίδηρος, Fe(0), παραμένει ομοιόμορφα διασκορπισμένος στο εσωτερικό των σφαιριδίων της ρητίνης, μετά το στάδιο της αναγωγής με το εκχύλισμα του GT. Η παρουσία του νανοσιδήρου στο εσωτερικό των κόκκων είχε παρατηρηθεί και στην περίπτωση της ρητίνης Dowex (&7.3.2), σε αντίθεση με τους Fu et al. (2013), οι οποίοι ανέφεραν ότι το nZVI σχηματίστηκε μόνο στην επιφάνεια των κόκκων. Στο Σχήμα 8.5(γ) παρουσιάζεται μια μικροφωτογραφία TEM ενός τμήματος του σφαιριδίου R-nFe. Τα νανοσωματίδια σιδήρου μπορούν να παρατηρηθούν στις σκοτεινές περιοχές, ενώ οι λευκές και οι γκριζες περιοχές αντιπροσωπεύουν τη ρητίνη υποστήριξης.



Σχήμα 8.5. (α) Μικροφωτογραφία SEM από τομή κόκκου της R-nFe. (β) Χαρτογράφηση του σιδήρου στην τομή (α) βασισμένη στην ανάλυση EDS. (γ) Εικόνα TEM από δείγμα της R-nFe που ελήφθη με υπερμικροτόμο.

8.4 Κινητική αναγωγής του Cr(VI)

Η εξέλιξη της συγκέντρωσης του Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα συναρτήσει του χρόνου για έξι σειρές δοκιμών παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.6.



Σχήμα 8.6 Εξέλιξη του Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου σε (α) διαφορετικές στροφές ανάδευσης, (β) διαφορετικό μέγεθος κόκκων, (γ) διαφορετική αρχική συγκέντρωση του Cr(VI), (δ) διαφορετικές ποσότητες ρητίνης, (ε) διαφορετική φόρτιση της ρητίνης με nZVI και (στ) διαφορετικές τιμές pH.

Η αναγωγή του Cr(VI) περιγράφεται από τον κινητικό νόμο πρώτης τάξης σε σχέση με το Cr(VI) με ικανοποιητική ακρίβεια σε όλες τις δοκιμές. Οι τιμές της κινητικής σταθεράς πρώτης τάξης, k_1 , και του συντελεστή συσχέτισης για όλα τα κινητικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.3

Πίνακας 8.3 Τιμές κινητικής σταθεράς και συντελεστή συσχέτισης για τον κινητικό νόμο πρώτης τάξης της αναγωγής του Cr(VI) με nZVI σε μακροπορώδη ρητίνη Amberlyst 15.

Ανάδευση, rpm	Μέγεθος κόκκου, μm	Αρχική συγ- κέντρωση Cr(VI), mM	Ποσότητα	Ποσότητα	pH	k_1, min^{-1}	R^2
			ρητίνης, C_R g/L	nZVI, C_{nFe} mmol/g			
200	388	0.38	20	0.35	5.5	0.0116	0.9975
50	388	0.38	20	0.35	5.5	0.0036	0.8302
100	388	0.38	20	0.35	5.5	0.0099	0.9954
250	388	0.38	20	0.35	5.5	0.0115	0.9844
200	300	0.38	20	0.35	5.5	0.0121	0.9967
200	463	0.38	20	0.35	5.5	0.0121	0.9914
200	388	0.38	40	0.35	5.5	0.0280	0.9983
200	388	0.38	60	0.35	5.5	0.0337	0.9941
200	388	0.10	20	0.35	5.5	0.0144	0.9990
200	388	0.19	20	0.35	5.5	0.0118	0.9979
200	388	0.38	20	0.14	5.5	0.0050	0.9977
200	388	0.38	20	0.28	5.5	0.0099	0.9771
200	388	0.38	20	0.43	5.5	0.0088	0.9739
200	388	0.38	20	0.35	3.6	0.0455	0.9944
200	388	0.38	20	0.35	4.7	0.0173	0.9955
200	388	0.38	20	0.35	7.6	0.0047	0.9325

Στο εξεταζόμενο σύστημα, τρεις είναι οι κύριες διεργασίες που μπορούν να καθορίσουν την κινητική της αντίδρασης: (i) η διάχυση του Cr(VI) από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς την εξωτερική επιφάνεια των σφαιριδίων ρητίνης, (ii) η διάχυση Cr(VI) μέσα στους πόρους της ρητίνης και (iii) η χημική αντίδραση μεταξύ του Cr(VI) και των ενσωματωμένων νανοσωματιδίων σιδήρου. Το πρώτο βήμα, δηλαδή η διάχυση από το μεγαλύτερο μέρος του διαλύματος στην εξωτερική επιφάνεια των σφαιριδίων, εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα της ανάδευσης η οποία καθορίζει το πάχος του οριακού στρώματος (stagnant film) γύρω από τα σωματίδια ρητίνης. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε μια αρχική σειρά πειραμάτων αυξάνοντας τον ρυθμό ανάδευσης από 50 έως 250 rpm.

Η εξέλιξη της συγκέντρωσης του Cr(VI) σε αυτή τη σειρά δοκιμών φαίνεται στο Σχήμα Σχ.8.6(α). Όπως φαίνεται στο σχήμα, η κινητική αναγωγής είναι αργή στις 50 rpm ($k_1 = 0.0036 \text{ min}^{-1}$) και γίνεται ταχύτερη όταν η ταχύτητα ανάδευσης αυξάνει σε 100 rpm και 200 rpm ($k_1 = 0.0099$ και 0.0116 min^{-1} αντίστοιχα). Η περαιτέρω αύξηση της ανάδευσης από 200 έως 250 rpm δεν βελτιώνει την κινητική. Αυτό υποδηλώνει ότι το βήμα της εξωτερικής διάχυσης δεν επηρεάζει την κινητική πάνω από το ρυθμό ανάδευσης των 200 rpm. Για το λόγο αυτό, τα πειράματα που ακολούθησαν πραγματοποιήθηκαν στις 200 rpm.

Όταν το στάδιο που καθορίζει τον ρυθμό είναι η διάχυση του Cr(VI) μέσα στους πόρους της ρητίνης, η κινητική της αντίδρασης εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων (Wiley et al., 1964). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.6(β), το μέγεθος των σφαιριδίων της ρητίνης δεν είχε καμία επίδραση στη κινητική της αντίδρασης. Το αποτέλεσμα αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το βραδύτερο στάδιο το οποίο καθορίζει τον συνολικό ρυθμό της αναγωγής του Cr(VI) είναι η χημική αντίδραση μεταξύ του Cr(VI) και του ενσωματωμένου nZVI. Εντούτοις, όπως έχει ήδη αναφερθεί η ταχύτητα της αντίδρασης μεταξύ των ελεύθερων νανοσωματιδίων ZVI και του Cr(VI) περιγράφεται από μία κινητική σταθερά της τάξης του 1 min^{-1} ανά mmol nFe ανά λίτρο διαλύματος (&7.4.5). Στα συγκεκριμένα πειράματα η ποσότητα του νανοσιδήρου αντιστοιχεί σε 7 mmol nFe ανά λίτρο διαλύματος και η ανηγμένη τιμή της κινητικής σταθεράς είναι ίση με 0.0017 min^{-1} , δηλαδή 588 φορές χαμηλότερη σε σύγκριση με τα ελεύθερα νανοσωματίδια. Η απόκλιση των πειραματικών αποτελεσμάτων από την αναμενόμενη συμπεριφορά, οδήγησε στην περαιτέρω διερεύνηση των μηχανισμών με βάση το λεπτομερέστερο μηχανιστικό μοντέλο που παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 9.

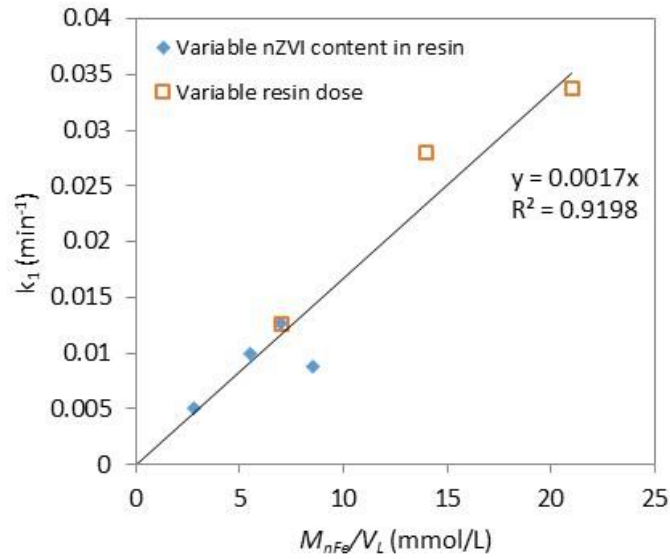
Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.6(γ). Οι τιμές του k_1 είναι παρόμοιες για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του χρωμίου (Πίνακας 8.3). Η μέση τιμή τους είναι 0.0126 min^{-1} και η τυπική απόκλιση $\pm 0.0016 \text{ min}^{-1}$.

Η επίδραση της ποσότητας της ρητίνης παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.6(δ) και η επίδραση της διαφορετικής φόρτισης nZVI στη ρητίνη φαίνεται στο Σχήμα 8.6(ε). Σε αυτές τις δύο σειρές πειραμάτων η κύρια μεταβαλλόμενη παράμετρος είναι η ποσότητα nZVI (M_{nFe} , mmol), η οποία είναι διαθέσιμη για την αναγωγή του Cr(VI) ανά λίτρο διαλύματος V_L :

$$\frac{M_{nFe}}{V_L} = C_{nFe} \cdot C_R \quad (8.1)$$

όπου C_{nFe} είναι η περιεκτικότητα nZVI στη ρητίνη (mmol/g) και C_R είναι η ποσότητα της ρητίνης στην μονάδα όγκου του υδατικού διαλύματος (g/L).

Στο Σχήμα 8.7, οι κινητικές σταθερές k_1 που υπολογίστηκαν από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικές ποσότητες ρητίνης και με διαφορετική φόρτιση της ρητίνης με nZVI παρουσιάζοντας συνάρτηση της ποσότητας M_{nFe}/V_L . Το σχήμα δείχνει ότι ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει σχεδόν γραμμικά με την ποσότητα nZVI ανά λίτρο διαλύματος. Εξαιρέση αποτελεί η περίπτωση της ρητίνης που φορτίζεται με τη μέγιστη ποσότητα nZVI, δηλ. 0.43 mmol/g. Σε αυτό το πείραμα η κινητική ήταν σχετικά πιο αργή, υποδηλώνοντας ότι τα νανοσωματίδια σιδήρου έχουν μπλοκάρει μερικώς τους πόρους της ρητίνης.



Σχήμα 8.7 Οι τιμές της κινητικής σταθεράς πρώτης τάξης k_1 (από τα πειράματα παρτίδας που διεξάχθηκαν με διαφορετική ποσότητα ρητίνης και διαφορετική φόρτιση ρητίνης με nZVI), παρουσιάζονται στο διάγραμμα συναρτήσεως της ποσότητας του nZVI ανά λίτρο διαλύματος (M_{nFe}/V_L).

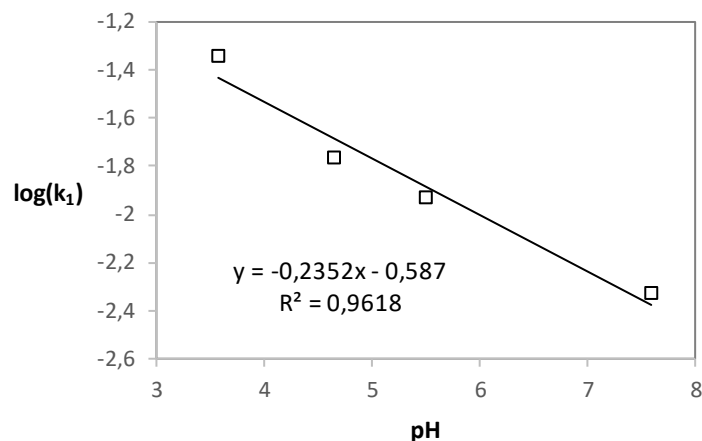
Οι τιμές k_1 συναρτήσεως του M_{nFe}/V_L ικανοποιούν μια γραμμική σχέση, με συντελεστή συσχέτισης R^2 ίσο με 0.92. Η κλίση της ευθείας είναι ίση με $0.0017 \text{ (mmol/L)}^{-1}\text{min}^{-1}$ και αντιπροσωπεύει την κινητική σταθερά δεύτερου βαθμού k_2 , εάν ο κινητικός νόμος της αναγωγής του Cr (VI) εκφράζεται σύμφωνα με την εξίσωση (8.4):

$$-\frac{dC_{Cr(VI)}}{dt} = k_2 \cdot C_{nFe} C_R \cdot C_{Cr(VI)} \quad (8.2)$$

όπου:

$$k_1 = k_2 \cdot C_{nFe} C_R \quad (8.3)$$

Τα πειράματα που διεξάγονται σε διαφορετικές τιμές pH παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.6(στ). Η κινητική αναγωγής είναι ταχύτερη στις πιο όξινες τιμές pH (3.6), γεγονός που συμφωνεί με προηγούμενες δημοσιευμένες εργασίες (Gheju, 2011), αλλά και με την κινητική της αναγωγής με χρήση της ρητίνης Dowex 50Wx2 που αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.3, όταν το pH αυξάνεται από 3.6 σε 7.6 η κινητική σταθερά πρώτης τάξεως k_1 μειώνεται από 0.0455 σε 0.0047 min^{-1} .



Σχήμα 8.8 Λογάριθμος της κινητικής σταθεράς πρώτης τάξης k_1 συναρτήσει του pH.

Ο δεκαδικός λογάριθμος του k_1 , $\log k_1$, συναρτήσει του pH παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.8. Τα πειραματικά δεδομένα ακολουθούν γραμμική συσχέτιση ($R^2=0.962$) με κλίση $n=-0.235$ και αποτέμνουσα -0.587 (Σχήμα 8.8).

Ο γενικός κινητικός νόμος που ενσωματώνει την επίδραση όλων των παραμέτρων που εξετάζονται δίνεται στην εξίσωση 8.4:

$$-\frac{dC}{dt} = k_3 \cdot C_R C_{nFe} \cdot C_{H^+}^{0.24} \cdot C \quad (8.4)$$

$$k_3 = 37 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{-1.24} \text{min}^{-1} \quad (8.5)$$

όταν τα C_R , C_{nFe} και C_{H^+} εκφράζονται σε g/L, mol/g και mol/L αντίστοιχα.

8.5 Προσδιορισμός του ελέγχοντος σταδίου με βάση το μέτρο Wagner

Όπως έχει αναφερθεί στις προηγούμενες ενότητες το μέτρο Wagner, M_W , μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αξιολογηθεί με βάση τα πειραματικά δεδομένα ποιο είναι το στάδιο που ελέγχει τον ρυθμό της αντίδρασης, δηλαδή η διάχυση στο εσωτερικό των πόρων όταν $M_W > 4$, ή η χημική αντίδραση $M_W < 0.15$. Η τιμή του κριτηρίου Wagner υπολογίζεται από την εξίσωση (8.6)

$$M_W = \left(\frac{R}{3} \right)^2 \frac{k_{2R} \rho_c}{D_e} = \left(\frac{R}{3} \right)^2 \frac{k_2 C_{nFe} \rho_c}{D_e} \quad (8.6)$$

Στα διαφορετικά επίπεδα φόρτισης της ρητίνης με νανοσίδηρο (C_{nFe}), μεταβάλλεται το εσωτερικό πορώδες (βλ. Πίνακα 8.2) και για το λόγο αυτό επηρεάζεται και η τιμή του συντελεστή διάχυσης D_e , όπως φαίνεται στην εξίσωση (8.7).

$$D_e = \frac{D_{AB} \phi_p \sigma_c}{\tilde{\tau}} \quad (8.7)$$

Λαμβάνοντας υπόψη τις διαφορετικές συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων και την τιμή $k_2 = 0.0017 \text{ (mmol/L)}^{-1} \text{ min}^{-1}$ υπολογίστηκαν οι τιμές του μέτρου Wagner που κυμαίνονται στο εύρος:

$$M_W = 0.6 - 5.5$$

Σε μια μόνο δοκιμή η τιμή του M_W είναι μεγαλύτερη του 4. Με βάση δηλαδή τις τιμές του μέτρου Wagner, οι περισσότερες δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες που αντιστοιχούν στην ενδιάμεση περιοχή, όπου και τα δύο φαινόμενα, διάχυση και χημική αντίδραση, επηρεάζουν τη συνολική ταχύτητα της απομάκρυνσης του Cr(VI) από το υδατικό διάλυμα.

8.6 Σύγκριση της αποτελεσματικότητας αναγωγής του χρωμίου με άλλα σύνθετα υλικά νανοσιδήρου

8.6.1 Μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης του Cr(VI)

Στον Πίνακα 8.4 παρουσιάζονται προηγούμενες μελέτες που χρησιμοποιούν παρόμοια νανοσύνθετα υλικά για την απομάκρυνση του Cr(VI) και συνοψίζονται τα αποτελέσματα της κάθε έρευνας όσον αφορά την μέγιστη απομάκρυνση του Cr(VI) εκφρασμένη σε mg Cr(VI) ανά γραμμάριο ενσωματωμένου νανοσιδήρου. Η υψηλότερη απομάκρυνση, 1000 mg Cr/g Fe, επιτεύχθηκε από τους Chen et al. (2015), χρησιμοποιώντας ανθρακοθερμικό nFe σε υπόστρωμα εμπορικού ενεργού άνθρακα. Σύμφωνα με τους ερευνητές μέρος μόνον της απομάκρυνσης (~40%) πραγματοποιήθηκε με αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) και το υπόλοιπο με απλή προσρόφηση του Cr(VI).

Ικανότητα απομάκρυνσης στο εύρος 400-620 mg/g Fe αναφέρθηκαν από τους Wu et al., (2015), Ramazanpour et al. (2015) και Fu et al. (2015), ενώ στους υπόλοιπους ερευνητές η απομάκρυνση κυμαίνονταν από 4.5 μέχρι 320 mg/g Fe. Σημειώνεται ότι σε όλες σχεδόν τις παραπάνω εργασίες για την σύνθεση του νανοσιδήρου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της αναγωγής με βοροϋδρίδιο.

Η μέγιστη απομάκρυνση Cr(VI) που μετρήθηκε στην παρούσα διατριβή είναι 650 mg/g Fe με υπόστρωμα Amberlyst και αναγωγικό παράγοντα το πράσινο τσάι και 830 mg/g nZVI με υπόστρωμα Dowex και γαλλικό οξύ. Τα αποτελέσματα αυτά εντάσσονται στις υψηλότερες τιμές, συγκριτικά με τις προηγούμενες μελέτες που αναφέρονται στον Πίνακα 8.4.

Πίνακας 8.4 Τιμές μέγιστης απομάκρυνσης του Cr(VI) με νανοσίδηρο ενσωματωμένο σε διάφορα υλικά υποστήριξης.

Τύπος ZVI	Μέγιστη απομάκρυνση Cr(VI), mg/g Fe	Βιβλιογραφία
Ανθρακοθερμικός nZVI σε εμπορικό ενεργό άνθρακα (AC)	1000	(Chen et al., 2015)
Ανθρακοθερμικός nZVI σε μεσοπορώδη άνθρακα ομοιόμορφης κατανομής (OMC)	320	(Dai et al., 2016)
BH-nZVI σε βιοεξανθρακώματα (BC) από άχυρα ρυζιού.	33	(Qian et al., 2017)

Τύπος ΖVI	Μέγιστη απομάκρυνση Cr(VI), mg/g Fe	Βιβλιογραφία
BH-nZVI σε BC από στελέχη καλαμποκιού	45.	(Dong et al., 2017)
BH-nZVI σε BC από <i>Astragalus membranaceus</i>	252	(Gao et al., 2018)
Ανθακορθερμικός nZVI σε μεσοπορώδη άνθρακα	76.2	(Shi et al., 2019)
BH-nZVI σε BC από άχυρα ρυζιού	140	(Qian et al., 2019)
BH-nZVI σε BC από βιολογική ιλύ	63.1	(Fan et al., 2019)
BH-nZVI σε μοντμοριλονίτη	125	(Li et al., 2010)
BH-nZVI σε μπεντονίτη	10	(Shi et al., 2011b)
BH-nZVI σε μοντμοριλονίτη	140	(Zhang et al., 2013)
BH-nZVI σε κίσηρις	307	(T. Liu et al., 2014)
BH-nZVI σε σεπιόλιθο	620	(Ramazanpour et al., 2015)
BH-nZVI σε σεπιόλιθο	610	(Fu et al., 2015)
BH-nZVI σε μοντμοριλονίτη	400	(Wu et al., 2015)
BH-nZVI σε μπεντονίτη	39	(Diao et al., 2016)
BH-nZVI σε μη πορώδη ρητίνη PolyFlo	4.56	(Ponder et al., 2000)
Εμπορικός nZVI σε κόκκους χιτοζάνης	5.36	(Liu et al., 2013)
BH-nZVI σε κατιονική ρητίνη πολυστυρενίου	20.44	(Fu et al., 2013)
BH-nZVI σε αλγινικά σφαιρίδια	16	(Huang et al., 2016)
BH-nZVI σε χούμος	59.4	(Fu et al., 2017)
BH-nZVI σε πετροβάμβακα	297	(Zhou et al., 2018)
GT-nZVI σε κατιονική ρητίνη (Amberlyst 15)	650	Παρούσα μελέτη
GA-nZVI σε κατιονική ρητίνη (Dowex 50X2)	830	Παρούσα μελέτη

8.6.2 Κινητική της απομάκρυνσης του Cr(VI)

Προηγούμενες μελέτες που χρησιμοποιούν παρόμοια νανοσύνθετα υλικά και παρέχουν λεπτομερή κινητικά δεδομένα για την αναγωγή του χρωμίου, είναι σχετικά περιορισμένες. Στις περισσότερες από αυτές τις δημοσιεύσεις η κινητική της αναγωγής περιγράφεται με βάση κινητικό νόμο πρώτης τάξης ως προς το Cr(VI) και αναφέρονται απλώς οι τιμές της σταθεράς πρώτης τάξης k_1 σε διάφορες δοσολογίες του νανοσύνθετου υλικού ή/και σε διάφορα επίπεδα φόρτισης του υλικού με νανοσίδηρου. Όπου ήταν δυνατόν έγινε κανονικοποίηση των τιμών λαμβάνοντας υπόψη την διαθέσιμη ποσότητα νανοσιδήρου ανά λίτρο διαλύματος.

Οι τιμές κινητικών σταθερών συνοψίζονται στον Πίνακα 8.5. Όπως φαίνεται στον πίνακα, οι ρυθμοί της αντίδρασης ανήκουν στην ίδια τάξη μεγέθους. Υπό όξινες συνθήκες, pH 2.7-4.0,

η σταθερά k_2 κυμαίνεται μεταξύ $5 \cdot 10^{-3}$ και $22 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}(\text{mmol nZVI/L})^{-1}$. Σε ουδέτερες και ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες, pH 7.5-9.0, η τιμή της σταθεράς κυμαίνεται στο εύρος $0.1-0.7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}(\text{mmol nZVI/L})^{-1}$.

Πίνακας 8.5 Τιμές κινητικής σταθεράς για την αναγωγή του Cr(VI) με nZVI ενσωματωμένο σε διάφορα υλικά υποστήριξης.

Τύπος ZVI	Κινητική σταθερά, $k_2 \times 10^{-3}$ ^(α) ($\text{mmol nZVI/L})^{-1} \text{ min}^{-1}$)	Εύρος pH	Βιβλιογραφία
BH-nZVI ^(β) σε μη πορώδη ρητίνη PolyFlo (20-30 μm)	4.9	2.7	(Ponder et al., 2000)
BH-nZVI σε μπεντονίτη	0.66 - 8.5	4-8	(Shi et al., 2011a)
BH-nZVI σε σεπιόλιθο	6.7 -16.2	3	(Ramazanpour et al., 2015)
BH-nZVI σε σεπιόλιθο	0.14 – 22.4	4-9	(Fu et al., 2015)
BH-nZVI σε αλγινικά σφαιρίδια	0.49	5.3	(Huang et al., 2016)
GT-nZVI σε κατιονική ρητίνη (Amberlyst 15)	0.5 - 4.6	3.5 - 7.5	Παρούσα μελέτη
GA-nZVI ^(γ) σε κατιονική ρητίνη (Dowex 50X2)	0.5 - 8.0	2.7 - 8.5	Παρούσα μελέτη

^(α) Οι τιμές k_2 από τις προηγούμενες δημοσιευμένες εργασίες, υπολογίστηκαν από την σταθερά πρώτης τάξης, μετά από κανονικοποίηση ανά mmol nZVI/L .

^(β) BH-nZVI αντιστοιχεί σε nZVI το οποίο παράγεται με τη μέθοδο του βοροϋδριδίου.

^(γ) GA-nZVI αντιστοιχεί σε nZVI το οποίο παράγεται από γαλλικό οξύ.

8.7 Συμπεράσματα

Στην ενότητα αυτών των δοκιμών χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα η μακροπορώδης κατιονική ρητίνη Amberlyst 15, με στόχο να διευκολυνθεί η διείδυση των μεγαλομορίων των φυτικών πολυφαινόλων κατά το στάδιο της αναγωγής των προσροφημένων κατιόντων Fe(III). Διαπιστώθηκε ότι οι πολυφαινόλες του πράσινου τσαγιού ήταν σε θέση να ανάγουν τον προσροφημένο Fe(III) στην στοιχειακή του κατάσταση σε ποσοστό τουλάχιστον 77.5%.

Δοκιμάστηκαν 4 διαφορετικά επίπεδα φόρτισης της ρητίνης με σίδηρο (0.15, 0.30, 0.50 και 0.61 mmol Fe ανά γραμμάριο ρητίνης) και παρατηρήθηκε ότι η αναγωγή στην στοιχειακή μορφή ήταν ίση με 0.14, 0.28, 0.35 και 0.43 mmol/g στα δείγματα με ολικό σίδηρο 0.15, 0.30, 0.50 και 0.61 mmol/g αντίστοιχα. Διαπιστώθηκε επίσης ότι η ενσωμάτωση του νανοσιδήρου προκάλεσε μείωση του πορώδους της ρητίνης, από 0.415 $\text{cm}^3/\text{g wR}$ στο αρχικό υλικό, σε 0.328 $\text{cm}^3/\text{g wR}$ στο χαμηλότερο επίπεδο φόρτισης και σταδιακά μέχρι 0.110 $\text{cm}^3/\text{g wR}$ στο υψηλότερο επίπεδο φόρτισης.

Η ρητίνη που φορτίστηκε με νανοσίδηρο χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία ρυπασμένων νερών από Cr(VI). Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν ο ρυθμός ανάδευσης (50-250 rpm), το μέγεθος σωματιδίων της R-nFe (διάμετρος 300, 388 και 462.5 μm), η αρχική συ-

γκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου (0.10, 0.19 και 0.38 mM), η συγκέντρωση του Fe στην ρητίνη (0.15, 0.30, 0.50 και 0.61 mmol Fe ανά γραμμάριο υγρής ρητίνης), η ποσότητα της ρητίνης ανά λίτρο διαλύματος (20, 40, 60 g wR / L) και το pH του διαλύματος (3.6, 4.7, 5.5 και 7.6).

Όλες οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με μεγάλη στοιχειομετρική περίσσεια nZVI ως προς το Cr(VI), έτσι ώστε η ποσότητα του νανοσιδήρου να παραμένει πρακτικά σταθερή καθόλη την διάρκεια της αντίδρασης. Με αυτόν τον τρόπο κατέστη δυνατό να μελετηθεί χωριστά η επίδραση της παρουσίας του νανοσιδήρου στην κινητική της αναγωγής. Διαπιστώθηκε ότι η αναγωγή ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ως προς το Cr(VI) και ότι η κινητική σταθερά είναι ανάλογη της ποσότητας της ρητίνης και της περιεκτικότητας σε νανοσίδηρο. Εξαρτάται επίσης από το pH, δηλαδή την ενεργότητα των υδρογονοκατιόντων, με υψηλότερες τιμές στα όξινα pH.

Από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης διαπιστώθηκε ότι η εξωτερική διάχυση των χρωμικών ανιόντων από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς τα σφαιρίδια της ρητίνης, δεν επηρεάζει την κινητική της αναγωγής για ταχύτητες ανάδευσης από 200 rpm και πάνω. Παρατηρήθηκε επίσης ότι η ταχύτητα της αναγωγής ήταν πανομοιότυπη και για τα τρία μεγέθη σφαιριδίων ρητίνης που εξετάστηκαν, γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι η κινητική δεν επηρεάζεται από το στάδιο της εσωτερικής διάχυσης μέσω των πόρων σε αντίθεση με την αναμενόμενη συμπεριφορά. Από την άλλη πλευρά, οι τιμές του μέτρου Wagner υποδεικνύουν ότι και τα δύο φαινόμενα συμβάλλουν στον παρατηρούμενο ρυθμό της αντίδρασης.

Για την πληρέστερη κατανόηση των μηχανισμών που υπεισέρχονται στο υπό μελέτη σύστημα αναπτύχθηκε το λεπτομερέστερο μηχανιστικό μοντέλο που παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 9.

9 Ανάπτυξη και εφαρμογή μαθηματικού μοντέλου διάχυσης-αντίδρασης στο νανοσύνθετο υλικό

9.1 Σκοπός της ενότητας εργασίας

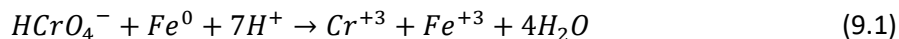
Στο κεφάλαιο αυτό αναπτύχθηκε ένα μοντέλο για να περιγράψει τη κινητική της αναγωγής, λαμβάνοντας υπόψη τις ακόλουθες αλληλένδετες διεργασίες: (α) τη διάχυση του ρύπου μέσα στο δίκτυο των πόρων, (β) τη χημική αντίδραση μεταξύ του ρύπου και του στοιχειακού σιδήρου, στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων που βρίσκονται ομοιογενώς διασκορπισμένα μέσα στα πορώδη σφαιρίδια, (γ) την εξάντληση του νανοσιδήρου με βάση το μοντέλο του συρρικνούμενου πυρήνα. Ο συντελεστής διάχυσης D_e και η κινητική σταθερά, k , καθορίστηκαν αρχικά προσαρμόζοντας τις εξισώσεις του μοντέλου σε ένα αρχικό σύνολο πειραματικών δεδομένων και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν για την πρόβλεψη της κινητικής υπό διαφορετικές πειραματικές συνθήκες.

9.2 Μαθηματικό μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης και χημικής αντίδρασης.

9.2.1 Διάχυση και χημική αντίδραση

Η διάχυση στο πορώδες των σωματιδίων με την ταυτόχρονη αντίδραση έχει περιγραφεί για καταλυτικές αντιδράσεις, όπου ένα αντιδρών A στην υγρή φάση διαχέεται μέσω των πόρων ενός στερεού καταλύτη και η αντίδραση λαμβάνει χώρα στα τοιχώματα των πόρων (Levenspiel 1999; Gilbert Froment, Juray DeWilde 2011). Στην περίπτωση μας η αντίδραση

λαμβάνει χώρα μεταξύ του εξασθενούς χρωμίου (το ρευστό αντιδρών Α) και των νανοσωματιδίων σιδήρου (αντιδρών Β), τα οποία ομοιογενώς διασκορπίζονται μέσα στους πόρους. Σε αντίθεση με την περίπτωση καταλυτικών αντιδράσεων, στο εξεταζόμενο σύστημα το αντιδρών Β καταναλώνεται. Σύμφωνα με την στοιχειομετρία της αντίδρασης 9.1, ένα γραμμομόριο Cr(VI) αντιδρά με ένα γραμμομόριο στοιχειακού σιδήρου:

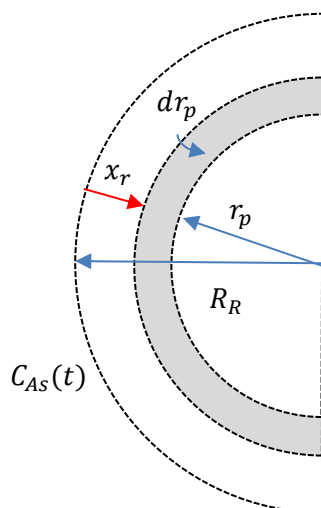


Όταν η αντίδραση λαμβάνει χώρα μέσα στους πόρους ταυτόχρονα με τη διάχυση, η διαδικασία δεν είναι αυστηρά διαδοχική και τα δύο φαινόμενα πρέπει να εξεταστούν από κοινού. Για διάχυση μέσω σφαιρικού σωματιδίου και αντίδραση πρώτης τάξης, η εξίσωση συνέχειας στις μεταβατικές συνθήκες για το Α μπορεί να εκφραστεί σύμφωνα με την εξίσωση 9.2α, η οποία καταλήγει στην απλούστερη μορφή 9.2β (Froment et al., 2011):

$$D_e \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial C_A}{\partial r_p} \right) - k''' C_A = \varphi \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (9.2\alpha)$$

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial r_p^2} + \frac{2}{r_p} \frac{\partial C_A}{\partial r_p} - \frac{k'''}{D_e} C_A = \frac{\varphi}{D_e} \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (9.2\beta)$$

όπου r_p : είναι η ακτινική απόσταση από το κέντρο του σωματιδίου (m), D_e : είναι ο συντελεστής διάχυσης στο πορώδες του σωματιδίου (m^2/s), k''' : είναι η κινητική σταθερά για αντίδραση πρώτης τάξης, όταν ο ρυθμός εκφράζεται χρησιμοποιώντας ως βάση τον όγκο του σωματιδίου της ρητίνης (s^{-1}) και φ είναι το πορώδες. Συγκεντρωτικός κατάλογος των συμβόλων δίνεται στο τέλος του Κεφαλαίου.



Σχήμα 9.1 Σχηματική αναπαράσταση του κόκκου της ρητίνης

Αντικαθιστούμε ως χωρική μεταβλητή την ακτινική απόσταση r_p από το κέντρο της σφαίρας με την απόσταση x_r από την επιφάνεια προς το κέντρο της σφαίρας:

$$x_r = R_R - r_p$$

Ισχύουν οι ισότητες:

$$\frac{\partial C_A}{\partial r_p} = -\frac{\partial C_A}{\partial x_r} \quad \text{και} \quad \frac{\partial^2 C_A}{\partial r_p^2} = \frac{\partial^2 C_A}{\partial x_r^2}$$

Οπότε η εξίσωση (9.2) γίνεται:

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial x_r^2} - \frac{2}{R_R - x_r} \frac{\partial C_A}{\partial x_r} - \frac{k'''}{D_e} C_A = \frac{\varphi}{D_e} \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (9.3)$$

Οι συνοριακές συνθήκες είναι:

$$\forall t, \quad x_r = 0 \ (r_p = R_R), \ C_A = C_{AS}(t) \quad \text{και} \quad x_r = R_R \ (r_p = 0), \ \frac{\partial C_A}{\partial x_r} = 0$$

Και οι αρχικές συνθήκες:

$$\forall x > 0, \quad t = 0, \ C_A = 0$$

$C_{AS}(t)$: η συγκέντρωση του A στο ρευστό στην εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου, η οποία μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου

Η αντίσταση για την εξωτερική μεταφορά μάζας του A από τον κύριο όγκο του υγρού προς την εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου θεωρείται αμελητέα. Για το λόγο αυτό, η συγκέντρωση της διαλελυμένης ουσίας A στην εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου, $C_{AS}(t)$, λαμβάνεται ίση με τη συγκέντρωση στο κύριο υδατικό διάλυμα.

9.2.2 Μοντέλο συρρικνούμενου πυρήνα

Στην προκειμένη περίπτωση η κινητική σταθερά k''' είναι μεταβαλλόμενο μέγεθος διότι εξαρτάται από την ποσότητα του nZVI (αντιδρών B) στο πορώδες σωματίδιο.

Εάν θεωρηθεί ότι ο ρυθμός εξάντλησης του B (nZVI) περιγράφεται με βάση του μοντέλο συρρικνούμενου πυρήνα, με έλεγχο στάδιο την χημική αντίδραση μεταξύ της επιφάνειας του B που δεν έχει αντιδράσει και της συγκέντρωσης του A στο ρευστό, τότε ισχύει:

$$r_x = k_S''' S_{Bx} C_{Bx} \rho_R \cdot C_{Ax} \quad (9.4)$$

$$k''' = k_S''' S_{Bx} C_{Bx} \rho_R \quad (9.5)$$

r_x : ο ρυθμός κατανάλωσης του A στην ακτινική θέση x_r σε χρόνο t ($\text{mol}/\text{m}^3/\text{s}$).

k_S''' : η κινητική σταθερά ανά μονάδα επιφάνειας nZVI στη μονάδα όγκου των σωματιδίων ρητίνης [$(\text{m}^2/\text{m}^3)^{-1}\text{s}^{-1}$]

S_{Bx} : η επιφάνεια των νανοσωματιδίων ZVI που δεν έχει ακόμη αντιδράσει ανά mol nZVI στην ακτινική θέση x_r (m^2/mol nZVI)

C_{Bx} : η παραμένουσα ποσότητα B (nZVI) στην ρητίνη στην ακτινική θέση x_r σε χρόνο t (mol/kg)

ρ_R : σωματιδιακή πυκνότητα του σφαιριδίων ρητίνης (kg/m^3)

C_{Ax} : η συγκέντρωση του A στην ακτινική θέση x_r σε χρόνο t (mol/m^3)

Η μελέτη των φορτισμένων σωματιδίων ρητίνης με SEM-EDS έδειξε ότι ο νανοσίδηρος είναι διεσπαρμένος ομοιόμορφα σε όλη τη μάζα της ρητίνης. Δηλαδή η αρχική φόρτιση της ρητίνης με nZVI C_{B0} δεν διαφοροποιείται ως προς την ακτινική θέση x_r . Επίσης γίνεται η υπόθεση ότι όλα τα νανοσωματίδια έχουν την ίδια αρχική ακτίνα R_B , η οποία καθορίζεται από την μέση ακτίνα των πόρων, π.χ. $R_B \sim 10$ nm. Ο αριθμός των νανοσωματιδίων n_B στη μονάδα όγκου της ρητίνης (m^{-3}) δεν θα μεταβάλλεται με την ακτινική θέση και τον χρόνο (παρά μόνον λόγω εξάντλησης του nZVI), και μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση:

$$n_B = \frac{C_{B0}}{\frac{4}{3}\pi R_B^3 \rho_B} \quad (\text{m}^{-3}) \quad (9.6)$$

Όπου:

ρ_B : η πυκνότητα του νανοσιδήρου nZVI (mol/m^3)

Η επιφάνεια των νανοσωματιδίων ZVI που δεν έχει ακόμη αντιδράσει ανά mol nZVI (m^2/mol nZVI), S_{Bx} , υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$S_{Bx} = \frac{n_B 4\pi r_{Bx}^2}{\frac{4}{3}\pi r_{Bx}^3 \rho_B} = \frac{3}{\rho_B r_{Bx}} \quad (9.7)$$

Όπου:

r_{Bx} : η ακτίνα των πυρήνων του nZVI στην ακτινική θέση x_r που δεν έχουν ακόμη αντιδράσει σε χρόνο t.

Η παραμένουσα ποσότητα B (nZVI) στην ρητίνη στην ακτινική απόσταση x_r σε χρόνο t (mol/kg), C_{Bx} , υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$C_{Bx} = n_B \rho_B \frac{4}{3}\pi r_{Bx}^3 = C_{B0} \frac{r_{Bx}^3}{R_B^3} \quad (9.8)$$

Από τη σχέση (9.8) μπορεί να υπολογιστεί η ακτίνα του μη αντιδράσαντος πυρήνα:

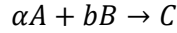
$$r_{Bx} = R_B \left(\frac{C_{Bx}}{C_{B0}} \right)^{1/3} \quad (9.9)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 9.4, 9.7, 9.8 και 9.9 προκύπτει:

$$r_x = k_S''' \frac{3C_{B0}}{\rho_B R_B} \left(\frac{C_{Bx}}{C_{B0}} \right)^{2/3} \rho_R \cdot C_{Ax} \quad (9.10)$$

9.2.3 Πρόσδος της αντίδρασης – Ισοζύγια μάζας

Θεωρώντας μια αντίδραση με την γενική στοιχειομετρία:



Ως πρόοδος της αντίδρασης ξ σε χρόνο t ορίζεται το μέγεθος: (αριθμός των mol του A που έχουν αντιδράσει)/(στοιχειομετρικό συντελεστή α) = (αριθμός των mol του β που έχουν αντιδράσει)/(στοιχειομετρικό συντελεστή b). Η έννοια της προόδου της αντίδρασης διευκολύνει την διατύπωση των ισοζυγίων μάζας. Συγκεκριμένα, η συνολική ποσότητα των δύο αντιδρώντων σε χρόνο t , N_A και N_B , υπολογίζεται από τις εξισώσεις:

$$N_A = N_{A0} - \alpha\xi \quad (9.11)$$

$$N_B = N_{B0} - b\xi \quad (9.12)$$

όπου N_{A0} και N_{B0} οι αρχικές ποσότητες των A και B (mol).

Στο εξεταζόμενο σύστημα οι στοιχειομετρικοί συντελεστές α και b είναι 1. Ισχύει επίσης ότι σε κάθε χρονική στιγμή η πρόοδος της αντίδρασης δεν είναι ομοιόμορφα κατανομημένη σε όλες τις ακτινικές θέσεις μέσα στα σωματίδια της ρητίνης. Είναι αναμενόμενο ότι στις θέσεις που βρίσκονται πιο κοντά στην επιφάνεια η αντίδραση έχει προχωρήσει περισσότερο σε σύγκριση με τις θέσεις που βρίσκονται προς το κέντρο. Εάν θεωρήσουμε ότι ένα σφαιρικό κέλυφος όγκου ΔV_x , σε ακτινική απόσταση x_r , μπορεί να προσομοιωθεί με έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (παρτίδας), τότε ο ρυθμός εξέλιξης της προόδου ξ_x στην απόσταση x_r για όλα τα σωματίδια ρητίνης στο σύστημα, n_R , περιγράφεται από την εξίσωση (9.13):

$$\frac{d\xi_x}{dt} = r_x \Delta V_x n_R \quad (9.13)$$

Για το σφαιρικό κέλυφος και τον αριθμό των σωματιδίων ρητίνης ισχύουν οι εξισώσεις:

$$\Delta V_x = 4\pi R_R^2 \left(1 - \frac{x_r}{R_R}\right)^2 dx_r \quad (9.14)$$

$$n_R = \frac{M_R}{\frac{4}{3}\pi R_R^3 \rho_R} \quad (9.15)$$

Όπου:

ΔV_x : ο όγκος σφαιρικού κελύφους πάχους dx_r σε ακτινική θέση x_r (m^3)

M_R : μάζα της ρητίνης στο σύστημα (kg)

ρ_R : σωματιδιακή πυκνότητα του σφαιριδίων ρητίνης (kg/m^3)

Με βάση τις εξισώσεις 9.14 και 9.15 η εξίσωση 9.13 γίνεται:

$$\frac{d\xi_x}{dt} = \frac{3M_R}{R_R \rho_R} r_x \left(1 - \frac{x_r}{R_R}\right)^2 dx_r \quad (9.13\alpha)$$

Ο συνολικός ρυθμός προόδου της αντίδρασης προκύπτει «αθροίζοντας» την πρόοδο σε όλα τα σφαιρικά κελύφη, όπως περιγράφεται από την εξίσωση 9.16.

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{3M_R}{R_R\rho_R} \int_0^{R_R} r_x \left(1 - \frac{x_r}{R_R}\right)^2 dx_r \quad (9.16)$$

Στην έκφραση της ταχύτητας r_x υπεισέρχονται οι συγκεντρώσεις C_{Ax} και C_{Bx} , όπως φαίνεται από την εξίσωση 9.10. Για την C_{Ax} πρέπει να γίνει η ταυτόχρονη επίλυση της διάχυσης (εξίσωση 9.3), ενώ η C_{Bx} , μπορεί να εκφραστεί μέσω της προόδου ξ_x στην ακτινική θέση x_r , από την εξίσωση (9.17):

$$C_{Bx} = C_{B0} - \frac{\xi_x}{M_{Rx}} = C_{B0} - \frac{\xi_x}{n_R\rho_R\Delta V_x} \quad (9.17)$$

όπου M_{Rx} η μάζα της ρητίνης του σφαιρικού κελύφους στην ακτινική θέση x_r .

Η συγκέντρωση του Α στον κύριο όγκο του διαλύματος σε κάθε χρονική στιγμή t υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη τα γραμμομόρια του Α που δεν έχουν ακόμη αντιδράσει με τα νανοσωματίδια σιδήρου, N_A , όπως υπολογίζονται από την εξίσωση 9.11, αλλά και τα γραμμομόρια που βρίσκονται εν διαλύσει στο πορώδες της ρητίνης:

$$C_{AS} = \frac{N_A - N_{Ap}}{V_L} \quad (9.18)$$

C_{AS} : η συγκέντρωση του διαλυτού συστατικού Α στον κύριο όγκο του διαλύματος, η οποία θεωρείται ίση με την συγκέντρωση στην επιφάνεια των σωματιδίων της ρητίνης (αμελητέα αντίσταση μεταφοράς διαμέσου του στάσιμου υδατικού στρώματος) (mol/m³)

V_L : όγκος υδατικού διαλύματος στο σύστημα (m³)

N_A : η συνολική ποσότητα του Α στο σύστημα σε χρόνο t (mol)

N_{Ap} : η ποσότητα του Α μέσα στα πορώδη σωματίδια σε όλες τις ακτινικές θέσεις σε χρόνο t (mol)

Η ποσότητα N_{Ap} προκύπτει «αθροίζοντας» τις ποσότητες σε όλα τα σφαιρικά κελύφη, όπως περιγράφεται από την εξίσωση 9.19.

$$N_{Ap} = n_R\varphi \int C_{Ax}\Delta V_x = \frac{3M_R}{R_R\rho_R}\varphi \int_0^{R_R} C_{Ax} \left(1 - \frac{x_r}{R_R}\right)^2 dx_r \quad (9.19)$$

9.2.4 Αδιαστατοποίηση μεταβλητών

Για να διευκολυνθεί η αριθμητική επίλυση του μοντέλου, τα κύρια μεγέθη, όπως συγκεντρώσεις, αποστάσεις κλπ., εκφράστηκαν με αδιάστατες μεταβλητές. Συγκεκριμένα για την ακτινική απόσταση x_r και τις συγκεντρώσεις C_A και C_B χρησιμοποιήθηκαν οι αδιάστατες μεταβλητές x , y και z , αντίστοιχα:

$$x = \frac{x_r}{R_R} \quad (9.20)$$

$$y = \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (9.21)$$

$$z = \frac{C_B}{C_{B0}} \quad (9.22)$$

Οι κύριες εξισώσεις του μοντέλου (9.3), (9.10), (9.13α) και (9.19) διαμορφώνονται ως εξής:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \frac{2}{1-x} \frac{\partial y}{\partial x} - \frac{k''' R_R^2}{D_e} y = \frac{\varphi R_R^2}{D_e} \frac{\partial y}{\partial t} \quad (9.23)$$

$$k''' = k_S''' \frac{3C_{B0}}{\rho_B R_B} \rho_R \cdot z_x^{2/3} \quad (9.24)$$

$$r_x = k_S''' \frac{3C_{B0}}{\rho_B R_B} \rho_R C_{A0} \cdot z_x^{2/3} y \quad (9.25)$$

$$\frac{d\xi_x}{dt} = \frac{3M_R}{\rho_R} r_x (1-x)^2 dx \quad (9.26)$$

$$N_{Ap} = \frac{3M_R}{\rho_R} \varphi C_{A0} \int_0^1 y(1-x)^2 dx \quad (9.27)$$

Οι συνοριακές συνθήκες γίνονται:

$$\forall t, \quad x = 0, \quad y = y_S(t) \quad \text{και} \quad x = 1, \quad \frac{\partial y}{\partial x} = 0$$

Και οι αρχικές συνθήκες:

$$\forall x > 0, \quad t = 0, \quad y = 0, \quad z = 1, \quad \xi = 0$$

$y_S(t)$: η αδιάστατη συγκέντρωση του Α στο ρευστό στην εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου, η οποία μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου

9.2.5 Επίλυση με πεπερασμένες διαφορές

Η επίλυση πραγματοποιήθηκε με αριθμητικές μεθόδους, λαμβάνοντας υπόψη ότι τα κύρια μεγέθη, όπως οι συγκεντρώσεις C_A και C_B , μεταβάλλονται τόσο με τον χρόνο t όσο και με την ακτινική θέση μέσα στα σφαιρικά σωματίδια. Έγιναν δηλαδή υπολογισμοί για διαδοχικούς χρόνους t_j , με βήμα Δt , και για διαδοχικές ακτινικές θέσεις x_i , με βήμα Δx .

$$x_i = x_0 + i\Delta x = i\Delta x \quad (9.28)$$

$$t_j = t_0 + j\Delta t = j\Delta t \quad (9.29)$$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι για τις μεταβολές στον χώρο χρησιμοποιήθηκε η αδιάστατη μεταβλητή $x = x_r/R_R$, το βήμα Δx καθορίστηκε έτσι ώστε η «αδιάστατη» ακτίνα των σφαιριδίων της ρητίνης $x = 1$ να χωρίζεται σε I ίσα τμήματα, δηλ.

$$\Delta x = \frac{1}{I} \quad (9.30)$$

Διαπιστώθηκε ότι ευσταθείς λύσεις προκύπτουν όταν το βήμα Δt ικανοποιεί την συνθήκη 9.31, όπως προβλέπεται και από τους Mitchel and Griffith (1980):

$$\Delta t \leq \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta x^2 R_R^2}{D_e / \varphi} \quad (9.31)$$

Για τον υπολογισμό της πρώτης και της δεύτερης παραγωγού ως προς x εφαρμόστηκαν οι εξισώσεις της κεντρικής διαφοράς:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{i,j} = \frac{y_{i+1,j} - y_{i-1,j}}{2\Delta x} \quad (9.32)$$

$$\left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}\right)_{i,j} = \frac{y_{i+1,j} - 2y_{i,j} + y_{i-1,j}}{\Delta x^2} \quad (9.33)$$

Η μερική παράγωγος του y ως προς τον χρόνο t_j υπολογίζεται από την εξίσωση (9.34)

$$\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_{i,j} = \frac{D_e}{\varphi R_R^2} \cdot \left\{ \left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}\right)_{i,j} - \frac{2}{1-x} \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{i,j} - \frac{k''' R_R^2}{D_e} y_{i,j} \right\} \quad (9.34)$$

Η αδιάστατη συγκέντρωση $y_{i,j+1}$ σε κάθε θέση x_i και σε χρόνο t_j υπολογίζεται από την εξίσωση (9.35):

$$y_{i,j+1} = y_{i,j} + \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_{i,j} \cdot \Delta t \quad (9.35)$$

Η πρόοδος της αντίδρασης $\xi_{i,j+1}$ σε χρόνο t_{j+1} για κάθε ακτινική θέση x_i στο σύνολο των σωματιδίων της ρητίνης (n_R) υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\xi_{i,j+1} = \xi_{i,j} + \Delta t_j \cdot \left(\frac{3M_R}{\rho_R} r_{i,j} (1-x_i)^2 \Delta x_i\right) \quad (9.36)$$

Η συνολική ποσότητα του A σε χρόνο t υπολογίζεται με βάση την εξίσωση (9.37):

$$N_{Aj} = N_{A0} - \sum_{i=1}^I \xi_{i,j} \quad (9.37)$$

Η ποσότητα του A μέσα στα πορώδη σωματίδια σε όλες τις ακτινικές θέσεις σε χρόνο t_j υπολογίζεται από την (9.38):

$$N_{Apj} = \frac{3M_R}{\rho_R} \varphi C_{A0} \sum_{i=1}^I y_{i,j} (1-x_i)^2 \Delta x \quad (9.38)$$

Η συγκέντρωση του Α μέσα στο διάλυμα αποτελεί το μέγεθος που μετράται πειραματικά και η τιμή της σε χρόνο t_j υπολογίζεται από την (9.39)

$$C_{AS,j} = \frac{N_{Aj} - N_{Apj}}{V_L} \quad (9.39)$$

Για την αριθμητική επίλυση χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό *Berkeley Madonna* (v. 9.1.18). Πρόκειται για ένα λογισμικό το οποίο αναπτύχθηκε στο Πανεπιστήμιο Berkeley από τους Robert Macey και George Oster, για την επίλυση διαφορικών εξισώσεων. Είναι εύκολο στην σύνταξη των εξισώσεων και φιλικό προς τον χρήστη και θεωρείται ένας από τους ταχύτερους επιλυτές διαφορικών εξισώσεων. Ο κώδικας που αναπτύχθηκε για το συγκεκριμένο μοντέλο δίνεται στο Παράρτημα Ι.

9.3 Προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων - Μεθοδολογία

9.3.1 Παράμετροι του μοντέλου

Οι κύριες παράμετροι του μοντέλου παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.1.

Πίνακας 9.1 Οι παράμετροι του μοντέλου

Παράμετρος	Μονάδες	Τιμές	Παρατηρήσεις
Πειραματικές συνθήκες			
V_L	m ³	0.001	
M_R	kg	<u>0.02</u> , 0.04, 0.06	
C_{A0}	mol/m ³	0.10, 0.19, <u>0.385</u>	
C_{B0}	mol/kg	0.14, 0.28, <u>0.35</u> , 0.43	Μετρήσεις (Κεφ.8)
R_R	m	3×10^{-4} , <u>3.88×10^{-4}</u> , 4.63 $\times 10^{-4}$	
Ιδιότητες από μετρήσεις, αναλύσεις και βιβλιογραφικά δεδομένα			
φ	--	0.140, <u>0.249</u> , 0.319, 0.419	Αναλύσεις BET, BJR, Πίνακας 8.2
ρ_R	kg/m ³	1278	Μέτρηση με μέθοδο ληκύθου
ρ_B	mol/m ³	140000	Βιβλιογραφικά δεδομένα: $\rho_B = 7.8 \text{ g/cm}^3$
R_B	m	10×10^{-9}	Από μέση διάμετρο πόρων (Πίνακας 8.2)
Παράμετροι προσαρμογής			
D_{e1}	m ² /s		Αρχική εκτίμηση: εξίσωση 7.23 και 9.40
k_S'''	m s ⁻¹		
M_T	--		

Οι παράμετροι μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις βασικές ομάδες:

Η πρώτη ομάδα σχετίζεται με τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές και περιλαμβάνουν τον όγκο του διαλύματος, V_L , την ποσότητα της ρητίνης, M_R , την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα, C_{A0} , την αρχική φόρτιση της ρητίνης σε νανοσίδηρο, C_{B0} , και την ακτίνα των σωματιδίων της ρητίνης, R_R .

Η δεύτερη ομάδα αφορά ιδιότητες οι οποίες προέκυψαν από μετρήσεις χαρακτηρισμού της ρητίνης ή/και βιβλιογραφικά δεδομένα. Στις ιδιότητες αυτές περιλαμβάνεται το πορώδες φ το οποίο προέκυψε από τις μετρήσεις BET και διαφοροποιείται ανάλογα με την φόρτιση της ρητίνης (Πίνακας 8.2). Η σωματιδιακή πυκνότητα της ρητίνης ρ_R προσδιορίστηκε με την μέθοδο της ληκύθου. Για την πυκνότητα του στοιχειακού νανοσιδήρου ρ_B χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικά δεδομένα (Charmichael, 1989). Για το μέγεθος των νανοσωματιδίων έγινε η υπόθεση ότι η ανάπτυξη τους περιορίζεται και καθορίζεται από το μέγεθος των πόρων. Στις κεντρικές συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι περισσότερες δοκιμές, η μέση διάμετρος των πόρων ήταν ίση με 23 nm (Πίνακας 8.2). Για τον λόγο αυτό θεωρήθηκε ότι μια μέση ακτίνα R_B ίση με 10 nm μπορεί να θεωρηθεί ως αντιπροσωπευτική του μεγέθους των νανοσωματιδίων.

Η τρίτη ομάδα αφορά τις παραμέτρους, οι τιμές των οποίων προσδιορίστηκαν με προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Πρόκειται για τον συντελεστή διάχυσης D_e και την κινητική σταθερά ανά μονάδα επιφάνειας των νανοσωματιδίων, k_s''' . Όπως φαίνεται από την εξίσωση 9.40 ο συντελεστής διάχυσης στο πορώδες στερεό είναι ανάλογος του πορώδους. Κατά την επίλυση του μοντέλου θεωρήθηκε ως παράμετρος προσαρμογής η ποσότητα $D_{e1} = D_e/\varphi$ η οποία ενσωματώνει τους άλλους όρους που αντιστοιχούν στην διαχυτότητα D_{AB} του Cr(VI) σε ελεύθερο ρευστό και σε χαρακτηριστικά της ανάπτυξης του δικτύου των πόρων, όπως ο παράγοντας συστολής, $\sigma_c \sigma_e$, και ο συντελεστής δαιδαλώδους, $\tilde{\tau}$. Ο συντελεστής διάχυσης των χρωμικών ανιόντων σε υδατικά διαλύματα έχει προσδιοριστεί από τους Li and Zhang (2007) και αντιστοιχεί σε $1.27 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Οι άλλες παράμετροι αποτελούν ιδιότητες του συγκεκριμένου υλικού που δεν είναι εύκολο να μετρηθούν.

$$D_e = \frac{D_{AB} \sigma_c}{\tilde{\tau}} \varphi = D_{e1} \varphi \quad (9.40)$$

Η κινητική σταθερά k_s''' της χημικής αντίδρασης στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων αποτελεί μια παράμετρο η οποία ουσιαστικά μπορεί να προσεγγιστεί μόνον μέσω προσαρμογής του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα.

9.3.2 Αρχική επίλυση με δύο παραμέτρους προσαρμογής. Προσδιορισμός των χαρακτηριστικών διάχυσης

Η αρχική επίλυση του μοντέλου πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας και τα δύο βασικά μεγέθη του μοντέλου, D_{e1} και k_s''' , ως παραμέτρους προσαρμογής. Συγκεκριμένα στην θέση της διάχυσης χρησιμοποιήθηκε ως παράμετρος προσαρμογής το μέτρο Thiele, το οποίο στο συγκεκριμένο σύστημα υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$M_T = \frac{R_R}{3} \sqrt{\frac{k'''}{D_e}} = \frac{R_R}{3} \sqrt{\frac{k_S''' 3C_{B0}\rho_R}{\rho_B R_B} \frac{1}{D_{e1}\phi}} \quad (9.41)$$

Η τιμή της D_{e1} υπολογίστηκε στην συνέχεια μέσω της εξίσωσης 9.41.

Η διάχυση επηρεάζει τον πειραματικά μετρούμενο ρυθμό της αντίδρασης, όταν είναι μεγάλο το μέγεθος των πορωδών σωματιδίων, και εάν το μέτρο Thiele είναι μεγαλύτερο του 4. Στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικά μεγέθη σφαιριδίων ρητίνης, $R_R=300$, 388 και 463 μm , παρατηρήθηκε παρόμοιος ρυθμός αναγωγής του Cr(VI). Αυτό σημαίνει ότι ακόμη και με το μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων που εξετάστηκε, η διάχυση δεν είναι το κυρίαρχο φαινόμενο, δηλαδή για $R_R=463 \mu\text{m}$, $M_T < 4$. Είναι επίσης γνωστό ότι η κινητική της αναγωγής του Cr(VI) με τα γυμνά νανοσωματίδια Fe είναι πολύ ταχύτερη, δηλαδή ούτε η καθαυτό χημική αντίδραση μεταξύ του νανοσιδήρου και του Cr(VI) καθορίζει αποκλειστικά τον παρατηρούμενο ρυθμό αντίδρασης, οπότε $M_T > 0.4$ (Κεφάλαιο 6, σχ. 6.4). Για τον λόγο αυτό η αρχική επίλυση του μοντέλου πραγματοποιήθηκε με προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα της δοκιμής με $R_R=463 \mu\text{m}$ και κατά την επίλυση του μοντέλου τέθηκε ο περιορισμός

$$0.4 < M_T < 4$$

Από την αρχική αυτή επίλυση προσδιορίστηκε ο συντελεστής D_{e1} η τιμή του οποίου διατηρήθηκε στη συνέχεια σταθερή.

9.3.3 Επιλύσεις με παράμετρο προσαρμογής την κινητική σταθερά k_S'''

Για όλες τις άλλες δοκιμές οι οποίες πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικό μέγεθος κόκκων ρητίνης, διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI) και διαφορετική δοσολογία R-nFe έγιναν επιλύσεις του μοντέλου με μόνη παράμετρο προσαρμογής την κινητική σταθερά k_S''' . Από το σύνολο των επιλύσεων προσδιορίστηκε μία μέση τιμή της κινητικής σταθεράς.

Σε όλες τις επιλύσεις το κριτήριο της βέλτιστης προσαρμογής που χρησιμοποιεί το Madonna είναι η ελαχιστοποίηση της ρίζας του μέσου τετραγωνικού σφάλματος (Root Mean Square Error, RMSE):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{J} \sum_{j=1}^J (C_{AS,j,calc} - C_{AS,j,exp})^2} \quad (9.42)$$

Όπου $C_{AS,j,exp}$ και $C_{AS,j,calc}$ είναι οι πειραματικές και οι υπολογιζόμενες τιμές του Cr(VI) στο διάλυμα στην χρονική στιγμή t_j . Το μοντέλο πραγματοποιεί υπολογισμούς με πολύ μικρό βήμα Δt , με συνέπεια να μην υπάρχουν πειραματικές τιμές για όλες αυτές τις χρονικές στιγμές. Το Madonna κατά την διαδικασία της βελτιστοποίησης προσεγγίζει τα μη διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα με γραμμική παλινδρόμηση μεταξύ των διαδοχικών διαθέσιμων μετρήσεων.

9.3.4 Επιλύσεις επικύρωσης του μοντέλου

Για το σύνολο των προηγούμενων δοκιμών έγιναν νέες επιλύσεις χρησιμοποιώντας την μέση τιμή των παραμέτρων k_S''' και D_{e1} και υπολογίστηκε εκ νέου η απόκλιση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών RMSE, έτσι ώστε να αποτυπωθεί η ακρίβεια των προβλέψεων του μοντέλου.

Στη συνέχεια ελέγχθηκε η ακρίβεια των προβλέψεων του μοντέλου σε δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες. Συγκεκριμένα έγιναν επιλύσεις για τις δοκιμές στις οποίες χρησιμοποιήθηκε ρητίνη με διαφορετική φόρτιση σε νανοσίδηρο.

Επιπλέον πραγματοποιήθηκε μια δοκιμή μακράς διάρκειας με στοιχειομετρική περίσσεια του χρωμίου έναντι του νανοσιδήρου, για να ελεγχθεί εάν το μοντέλο μπορεί να προβλέψει την εξέλιξη του φαινομένου στις συνθήκες εξάντλησης του νανοσιδήρου. Υπενθυμίζεται ότι όλες οι άλλες δοκιμές είχαν πραγματοποιηθεί με περίσσεια νανοσιδήρου.

9.4 Αρχική επίλυση. Προσδιορισμός παραμέτρων διάχυσης.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η αρχική επίλυση πραγματοποιήθηκε με προσαρμογή στα αποτελέσματα της δοκιμής με μέγεθος κόκκων ρητίνης $R_R=463$ μm και παραμέτρους προσαρμογής το μέτρο Thiele M_T και την ενδογενή κινητική σταθερά k_S''' . Οι τιμές βέλτιστης προσαρμογής ήταν αντίστοιχα:

$$M_T = 0.695$$

$$k_S''' = 1.82 \times 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

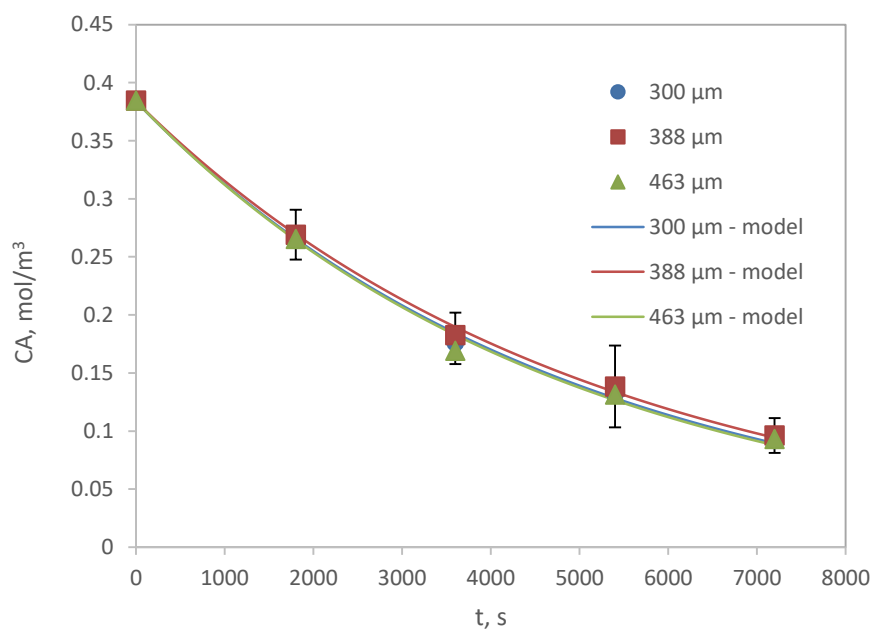
και με βάση την εξίσωση 9.41 υπολογίστηκε η τιμή του συντελεστή διάχυσης:

$$D_e = 8.59 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ και } D_{e1} = 3.45 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

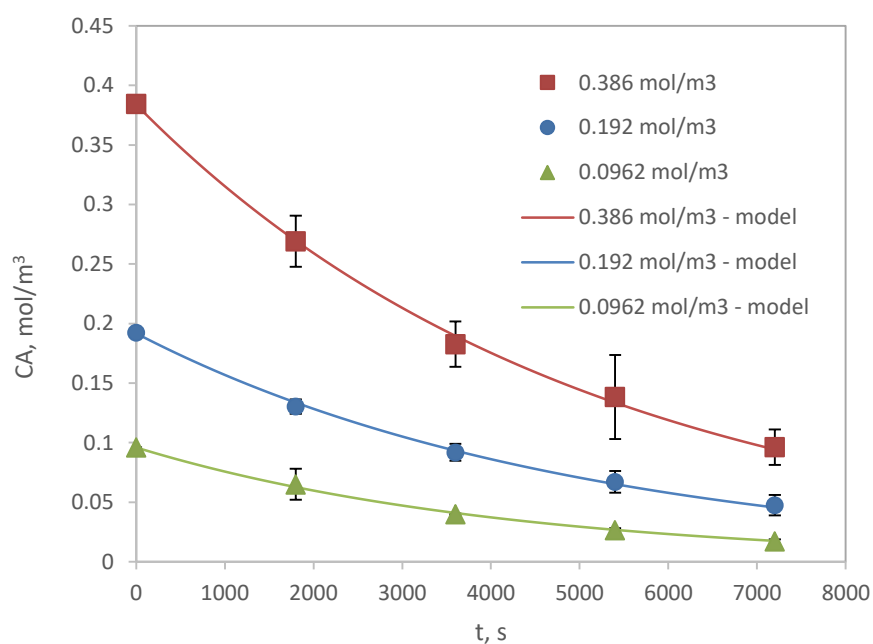
Σε σύγκριση με την τιμή του συντελεστή διάχυσης των χρωμικών στα υδατικά διαλύματα $1.27 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, η υπολογιζόμενη τιμή είναι λίγο μικρότερη και μπορεί να θεωρηθεί αποδεκτή δεδομένου ότι ενσωματώνει και την δυσκολία διάχυσης στο πορώδες. Όλες οι άλλες επιλύσεις πραγματοποιήθηκαν με σταθερή την τιμή του συντελεστή D_{e1} .

9.5 Αποτελέσματα προσομοίωσης με παράμετρο προσαρμογής την κινητική σταθερά k_S''' .

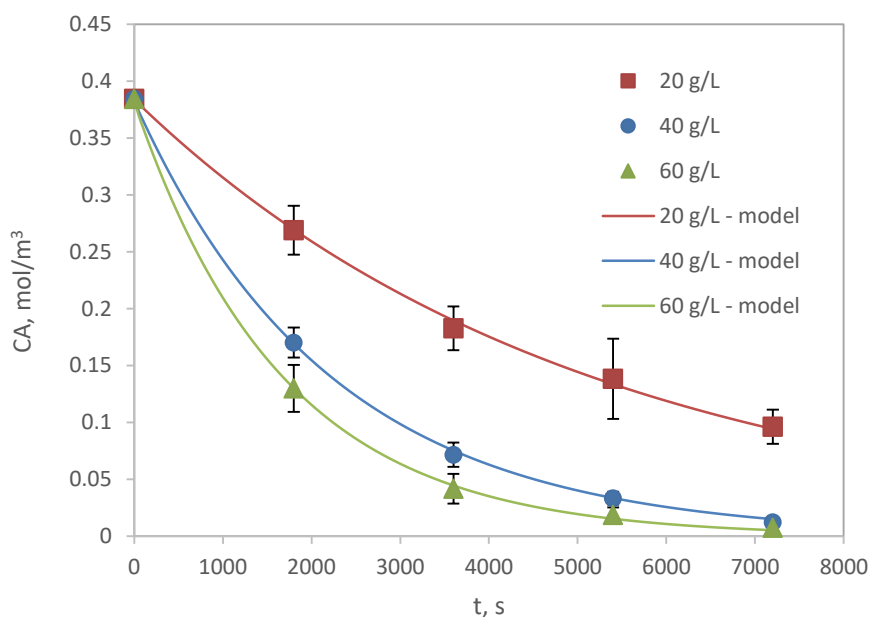
Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με παράμετρο προσαρμογής την κινητική σταθερά σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται στα σχήματα 9.2 για τα διαφορετικά μεγέθη κόκκων ρητίνης, 9.3 για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI) και 9.4 για τη διαφορετική ποσότητα R-nFe. Σε όλα τα σχήματα οι ράβδοι αντιπροσωπεύουν την απόκλιση πειραματικών μετρήσεων που έγιναν εις διπλούν.



Σχήμα 9.2 Προσομοίωση των δοκιμών με διαφορετικό μέγεθος κόκκων ρητίνης με παράμετρο προσαρμογής την κινητική σταθερά k_S''' .



Σχήμα 9.3 Προσομοίωση των δοκιμών με διαφορετική αρχική συγκέντρωση Cr(VI) με παράμετρο προσαρμογής την κινητική σταθερά k_S''' .



Σχήμα 9.4 Προσομοίωση των δοκιμών με διαφορετική ποσότητα R-nFe με παράμετρο προσαρμογής την κινητική σταθερά k_S''' .

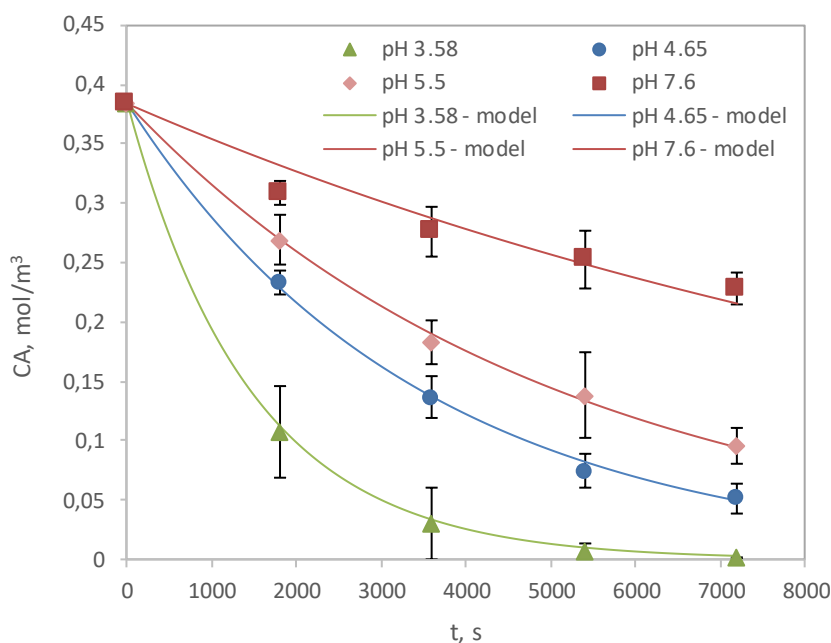
Όπως φαίνεται στα σχήματα 9.2 έως 9.4, οι υπολογιζόμενες τιμές βρίσκονται σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Η απόκλιση RMSE μεταξύ του μοντέλου και των πειραματικών δεδομένων παρουσιάζεται στον Πίνακα 9.2. Το RMSE σε σύγκριση με τη μέση τιμή των πειραματικών αποτελεσμάτων των συγκεντρώσεων για κάθε πείραμα, $(C_{A,max} + C_{A,min})/2$, αντιπροσωπεύει ένα χαμηλό ποσοστό, δηλαδή $< 7\%$. Οι τιμές της κινητικής σταθεράς, όπως προέκυψαν από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων παρουσιάζονται επίσης στον Πίνακα 9.2. Οι τιμές είναι παραπλήσιες με μέση τιμή ίση με $k_S''' = 1.73 \pm 0.15 \cdot 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$. Η τυπική απόκλιση είναι μικρότερη του 10% της μέσης τιμής, γεγονός το οποίο ενισχύει την εμπιστοσύνη στην δυνατότητα του μοντέλου να περιγράφει με ακρίβεια την εξέλιξη του φαινομένου.

Μια άλλη σειρά επιλύσεων διεξήχθη χρησιμοποιώντας την μέση τιμή της κινητικής σταθεράς. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 9.2 οι τιμές των αποκλίσεων RMSE μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών είναι μεγαλύτερες αντιπροσωπεύουν όμως και πάλι ένα μικρό ποσοστό της μέσης τιμής των πειραματικών αποτελεσμάτων, 3%-9%.

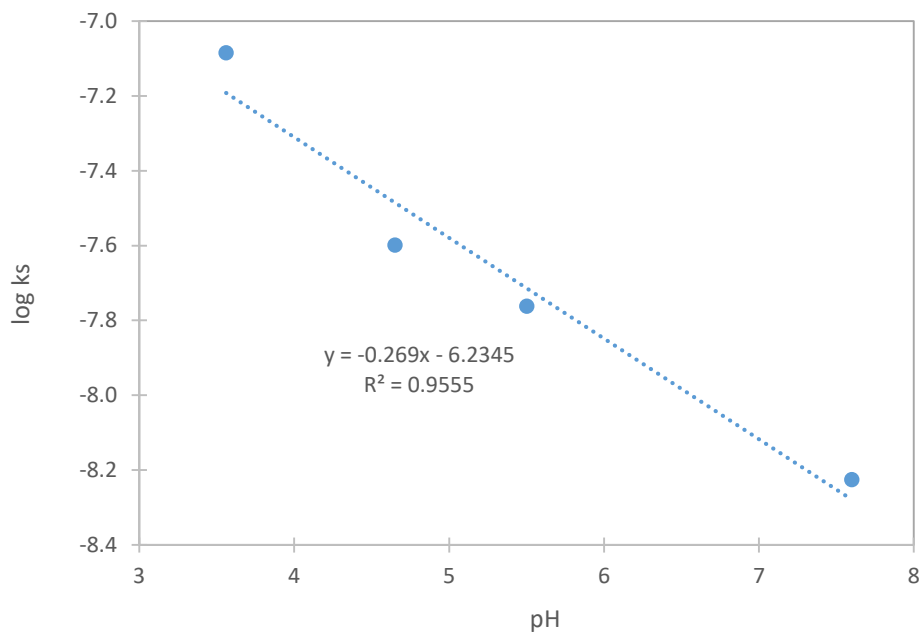
Πίνακας 9.2 Οι αποκλίσεις RMSE μεταξύ του μοντέλου και των πειραματικών δεδομένων κατά τις επιλύσεις με προσαρμογή της κινητικής σταθεράς k_S''' και χρησιμοποιώντας την μέση τιμή $k_S''' = 1.73 \cdot 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$.

Μέγεθος κόκκων (μm)	Δόση R-nFe (g R/L)	Αρχικό Cr(VI) ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)	Επιλύσεις με προσαρμογή k_S'''		Επιλύσεις με μέσο k_S'''
			RMSE* ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)	$k_S''' \times 10^{-8}$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	RMSE ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)
300	20	0.385	0.00395	1.56	0.01249
388	20	0.385	0.00863	1.59	0.01832
463	20	0.385	0.00579	1.82	0.00714
388	20	0.0962	0.00158	1.98	0.003155
388	20	0.192	0.00175	1.63	0.004067
388	40	0.385	0.0092	1.89	0.00789
388	60	0.385	0.0136	1.63	0.01723
			Μέσο k_S'''		1.73 \pm 0.15

Στο Σχήμα 9.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών σε διαφορετικά pH και οι υπολογιζόμενες καμπύλες με παράμετρο προσαρμογής την σταθερά k_S''' . Οι τιμές κυμαίνονται από $8.28 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ σε pH 3.6 έως $0.60 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ σε pH 7.6. Η εξάρτηση της σταθεράς από το pH παρουσιάζεται στο σχήμα 9.6.



Σχήμα 9.5 Προσομοίωση των δοκιμών με διαφορετικό pH διαλύματος με παράμετρο προσαρμογής την σταθερά k_S'''



Σχήμα 9.6 Εξάρτηση της σταθεράς k_s''' από το pH

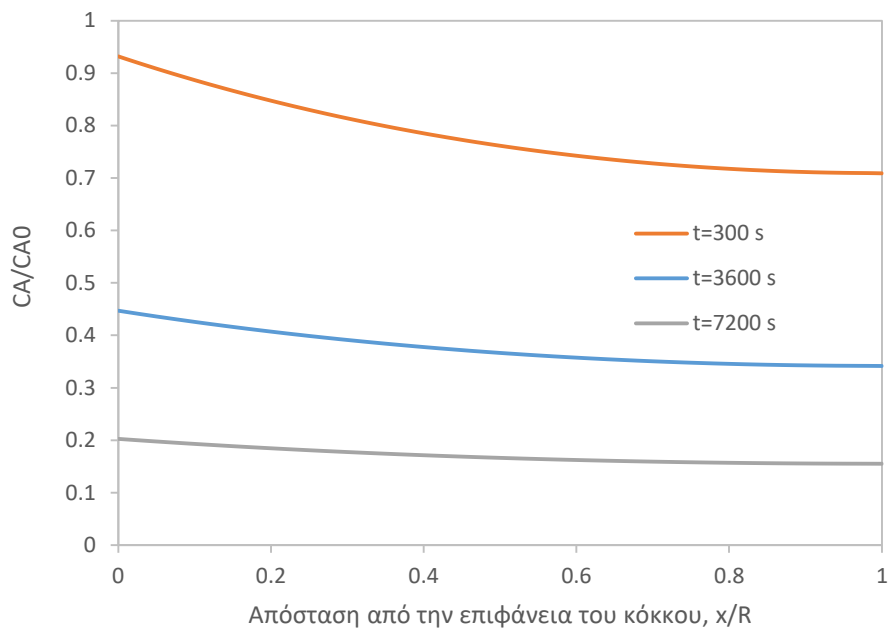
Σε σύγκριση με διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα, πρέπει να αναφερθεί ότι δεν υπάρχουν δημοσιευμένα αποτελέσματα για την τιμή της κινητικής σταθεράς *ανά μονάδα επιφάνειας νανοσωματιδίων Fe*. Στις εργασίες στις οποίες χρησιμοποιούνται νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου η περιγραφή της αναγωγής του χρωμίου περιγράφεται συνήθως με κινητική πρώτης τάξης ως προς το χρώμιο, χωρίς ενσωμάτωση της επίδρασης του νανοσιδήρου στον κινητικό νόμο. (βλ. και Κεφάλαιο 8). Μόνο σε ορισμένες εργασίες στις οποίες χρησιμοποιήθηκε σωματιδιακός στοιχειακός σίδηρος, λαμβάνεται υπόψη η επιφάνεια αντίδρασης. Μια χαρακτηριστική αντίστοιχη δημοσίευση είναι αυτή των Rivero-Huguet και Marshall (2009) οι οποίοι προσδιόρισαν την κινητική σταθερά της αναγωγής του Cr(VI) ανά μονάδα επιφάνειας σωματιδίων ZVI με διάμετρο 0.38 mm. Οι τιμές που προσδιόρισαν για την σταθερά k_s ήταν $1.12 \times 10^{-10} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ σε pH 6 και $7.78 \times 10^{-8} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ σε pH 2. Στην περιοχή των όξινων pH οι τιμές της κινητικής σταθεράς είναι παραπλήσιες με τη δική μας εργασία, ενώ στα ουδέτερα pH η k_s των Rivero-Huguet και Marshall είναι μια τάξη μεγέθους χαμηλότερη από αυτήν που υπολογίστηκε στο δικό μας σύστημα για τον νανοσίδηρο.

9.6 Διερεύνηση άλλων παραμέτρων με χρήση του μοντέλου

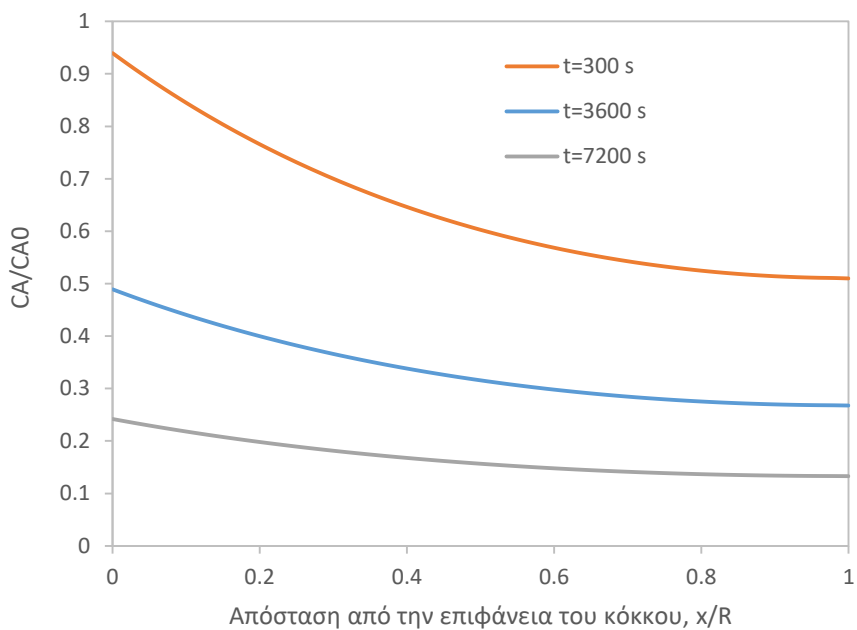
Η αδιάστατη συγκέντρωση του Cr(VI) συναρτηθεί της ακτινικής απόστασης μέσα στους κόκκους της ρητίνης σε διαφορετικές χρονικές στιγμές παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.7, για δύο μεγέθη κόκκων, $R=300 \mu\text{m}$ και $R=463 \mu\text{m}$. Είναι φανερό ότι λόγω της αντίστασης στην μεταφορά του Cr(VI) με διάχυση, η συγκέντρωση του μειώνεται σταδιακά από την επιφάνεια ($x/R=0$) προς το κέντρο ($x/R=1$). Το φαινόμενο είναι εντονότερο στους κόκκους της ρητίνης με την μεγαλύτερη διάμετρο.

Η χρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων του Cr(VI) σε διάφορες ακτινικές θέσεις μέσα στα σωματίδια της ρητίνης παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.8. Όπως φαίνεται στο σχήμα, στην περίπτωση των μικρών σωματιδίων ($R = 300 \mu\text{m}$) οι διαφορές των συγκεντρώσεων μεταξύ της επιφάνειας και του κέντρου σε κάθε χρονική στιγμή είναι μικρότερες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες διαφορές στα μεγαλύτερα σωματίδια ($R = 463 \mu\text{m}$).

Η διείσδυση του Cr(VI) στο εσωτερικό των κόκκων ($R=462.5 \mu\text{m}$) κατά τα αρχικά στάδια της αντίδρασης παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.9 (δεξί ένθετο διάγραμμα). Όπως φαίνεται στο σχήμα η αρχική διείσδυση ολοκληρώνεται σε χρόνο μικρότερο των 20 δευτερολέπτων. Στην συνέχεια η συγκέντρωση του Cr(VI) μειώνεται καθώς καταναλώνεται από την χημική αντίδραση της αναγωγής από τα νανοσωματίδια του στοιχειακού Fe.

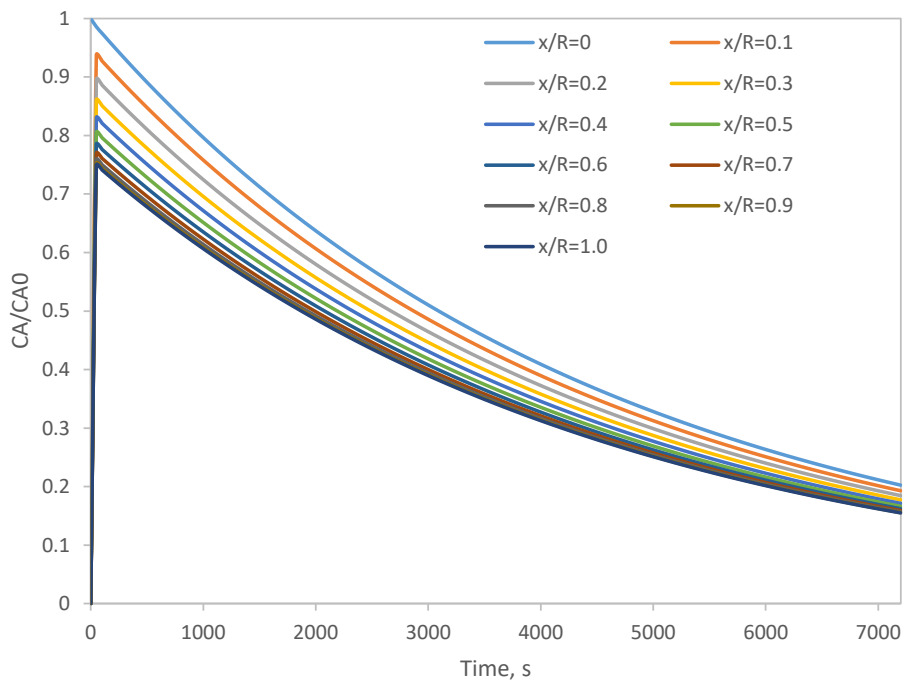


(α) $R = 300 \mu\text{m}$

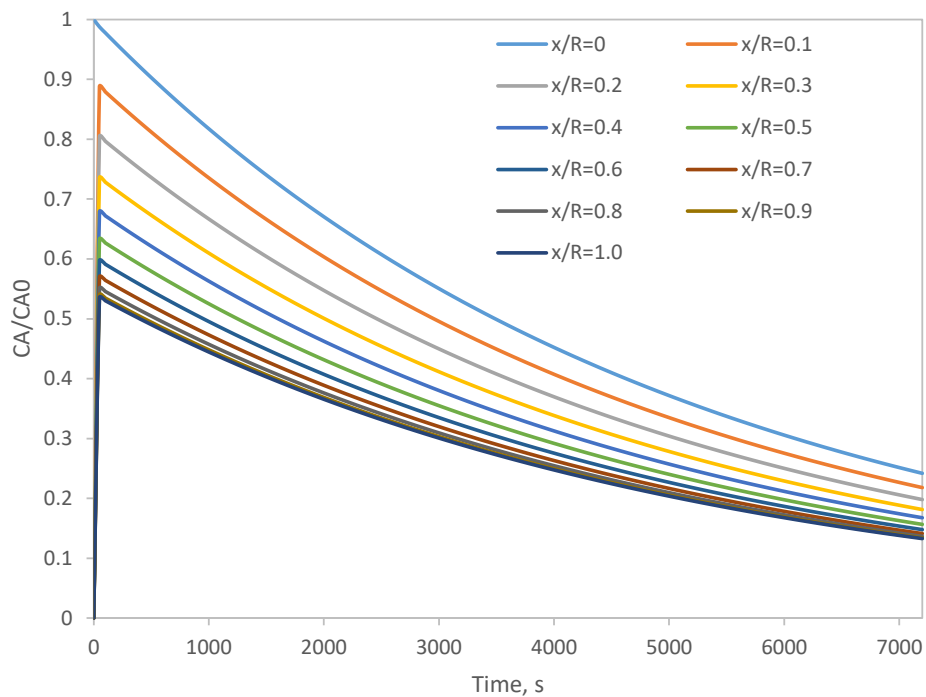


(β) $R = 463 \mu\text{m}$

Σχήμα 9.7 Συγκέντρωση του Cr(VI) συναρτήσει της ακτινικής απόστασης μέσα στους κόκκους της ρητίνης σε διαφορετικές χρονικές στιγμές σε (α) μικρό ($R=300 \mu\text{m}$) και σε (β) μεγάλο ($R=462.5 \mu\text{m}$) μέγεθος σωματιδίου.

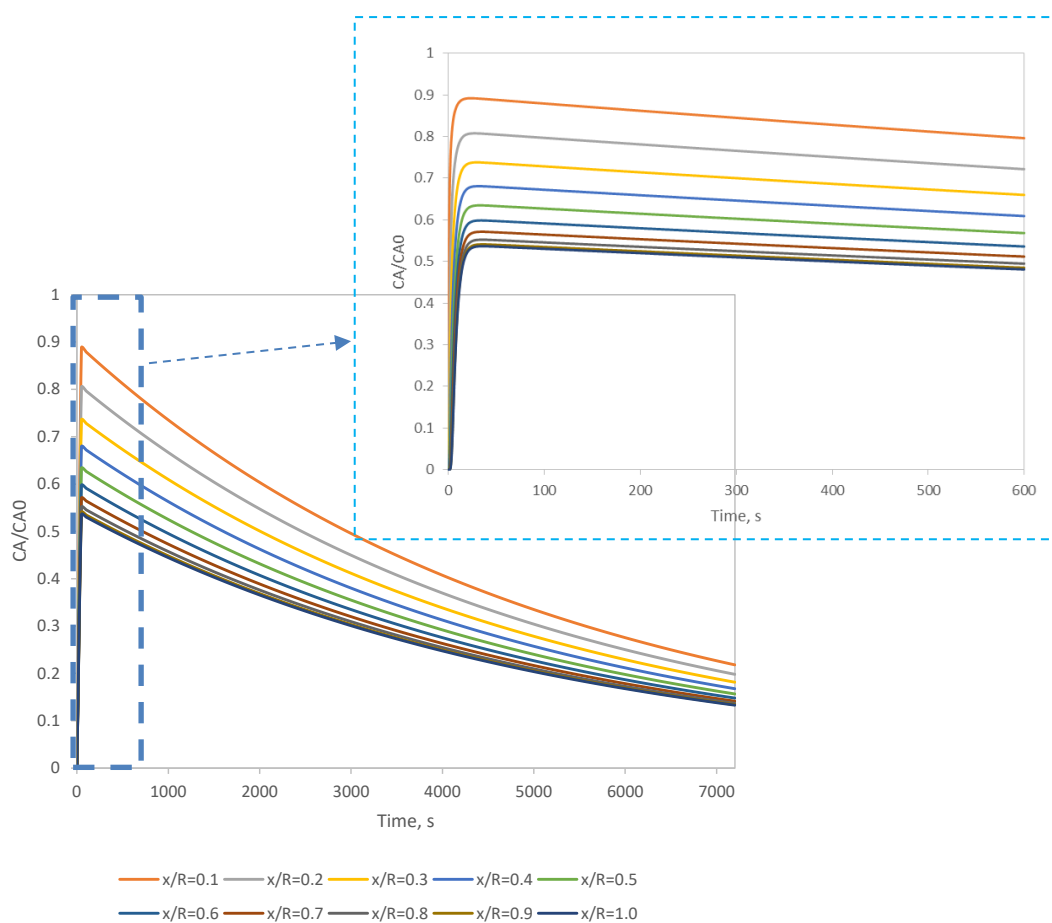


(α) $R = 300 \mu\text{m}$



(β) $R = 463 \mu\text{m}$

Σχήμα 9.8 Συγκέντρωση του Cr(VI) στην επιφάνεια ($x/R=0$) και σε διαφορετικές ακτινικές θέσεις μέσα στους κόκκους της ρητίνης συναρτήσει του χρόνου σε (α) μικρό ($R=300 \mu\text{m}$) και σε (β) μεγάλο ($R=462.5 \mu\text{m}$) μέγεθος σωματιδίου.



Σχήμα 9.9 Η διείδυση του Cr(VI) στο εσωτερικό των κόκκων ($R=462.5 \mu\text{m}$) κατά τα αρχικά στάδια της αντίδρασης (δεξί ένθετο διάγραμμα).

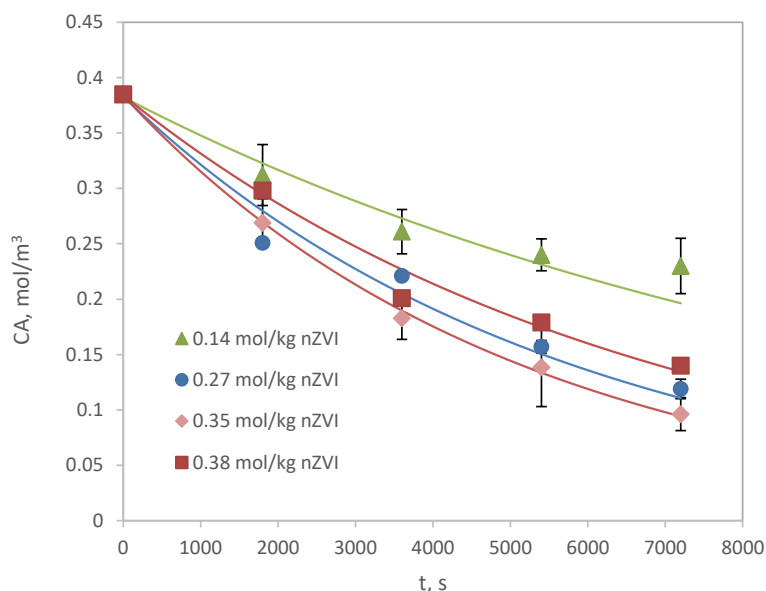
9.7 Προσομοίωση δοκιμών σε άλλες συνθήκες

Προκειμένου να εξεταστεί εάν το συγκεκριμένο μοντέλο έχει την ικανότητα πρόβλεψης της εξέλιξης του φαινομένου σε συνθήκες διαφορετικές από αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των παραμέτρων D_{e1} και k_s''' , πραγματοποιήθηκαν επιλύσεις του μοντέλου για συνθήκες που αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικές ομάδες δοκιμών. Συγκεκριμένα έγιναν επιλύσεις για τις δοκιμές με διαφορετική φόρτιση της ρητίνης σε nZVI και για τη δοκιμή που πραγματοποιήθηκε με περίσσεια Cr(VI).

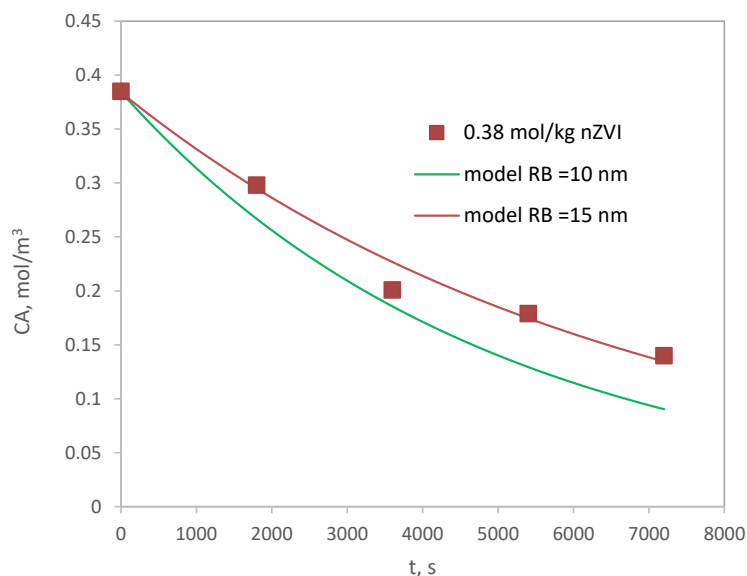
9.7.1 Δοκιμές με διαφορετική φόρτιση σε νανοσίδηρο

Στις συγκεκριμένες δοκιμές η φόρτιση της ρητίνης σε nZVI ήταν 0.14, 0.28, 0.35 και 0.38 mol/kg. Η διαφορετική φόρτιση είχε επίδραση και στο μέγεθος του πορώδους το οποίο ήταν αντίστοιχα 0.419, 0.318, 0.249 και 0.140. Οι επιλύσεις πραγματοποιήθηκαν με αυτές τις τιμές και με τιμές των $D_{e1} = 3.45 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ και $k_s''' = 1.73 \times 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ όπως αυτές προσδιορίστηκαν με προσαρμογή του μοντέλου στα προηγούμενα πειραματικά δεδομένα.

Η σύγκριση των υπολογιζόμενων τιμών και των πειραματικών δεδομένων φαίνεται στο Σχήμα 9.10. Η περιγραφή των πειραματικών δεδομένων από το μοντέλο είναι πολύ ικανοποιητική. Οι τιμές των σφαλμάτων RMSE κυμαίνονταν από 0.0087 έως 0.013 mol/m³ και αντιστοιχούν σε ποσοστά της τάξης 3%-5%, ως προς την μέση τιμή των συγκεντρώσεων του Cr(VI) στα πειράματα.



Σχήμα 9.10 Προσομοίωση των δοκιμών με διαφορετική συγκέντρωση νανοσιδήρου στο πορώδες της ρητίνης. Οι συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στις υπολογιζόμενες τιμές, με $R_B=15$ nm για την δοκιμή με 0.38 mol/kg nZVI και $R_B=10$ nm για όλες τις άλλες δοκιμές.



Σχήμα 9.11 Προσομοίωση της δοκιμής με φόρτιση nZVI 0.38 mol/kg, θεωρώντας ακτίνα νανοσωματιδίων $R=10$ nm και $R=15$ nm.

Πρέπει να αναφερθεί ότι όλοι οι υπολογισμοί έγιναν θεωρώντας ότι η ακτίνα των νανοσωματιδίων σιδήρου ήταν ίση με $R_B=10$ nm. Μόνον για την δοκιμή που πραγματοποιήθηκε με

την υψηλότερη φόρτιση νανοσιδήρου 0.38 mol/kg, η καμπύλη που παρουσιάζεται στο σχήμα 9.10 υπολογίστηκε για $R_B=15$ nm. Η διαφοροποίηση αυτή έγινε διότι η επίλυση με ακτίνα 10 nm, προέβλεπε ταχύτερη κινητική. Η σύγκριση των δύο επιλύσεων παρουσιάζεται στο σχήμα 9.11.

Η επιλογή μεγαλύτερης ακτίνας στην συγκεκριμένη δοκιμή μπορεί να δικαιολογηθεί και από το γεγονός ότι πρόκειται για τη δοκιμή με την μεγαλύτερη φόρτιση σε nZVI και το μικρότερο πορώδες.

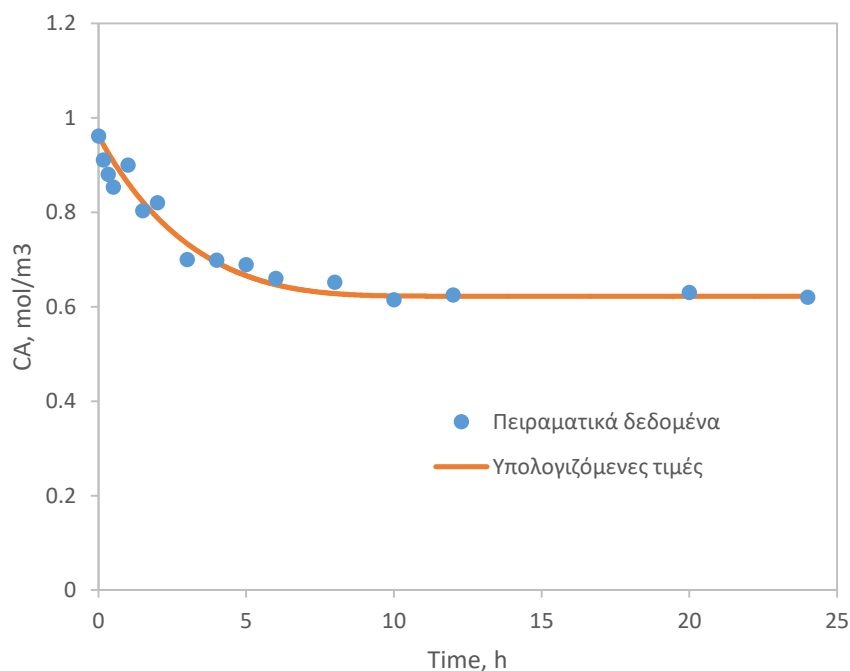
9.7.2 Δοκιμή με περίσσεια Cr(VI)

Όλες οι προηγούμενες δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με περίσσεια nZVI ως προς το Cr(VI). Για να ελεγχθεί εάν το μοντέλο μπορεί να περιγράψει την εξέλιξη της αντίδρασης όταν λαμβάνει χώρα εξάντληση των νανοσωματιδίων του στοιχειακού σιδήρου, πραγματοποιήθηκε μία δοκιμή με περίσσεια Cr(VI) ως προς τον νανοσίδηρο.

Τα πειράματα έγιναν με προσθήκη 1 g ρητίνης R-nFe με φόρτιση 0.35 mmol/g nZVI σε 1 λίτρο διαλύματος Cr(VI) 0.96 mM, παρουσία αδρανούς ηλεκτρολύτη NaCl 0.01 M σε pH η τιμή του οποίου κυμαίνονταν μεταξύ 3.2 και 3.3. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε αναδευόμενο αντιδραστήρα και ήταν μακράς διάρκειας, με λήψη δειγμάτων σε διάφορους χρόνους έως και 24 ώρες ώστε να γίνει παρακολούθηση της αναγωγής του χρωμίου.

Για να ληφθεί υπόψη η επίδραση του pH η τιμή της κινητικής σταθεράς k_s''' υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση της γραμμικής παλινδρόμησης που παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.6. Θεωρώντας την μέση τιμή pH=3.25, η k_s''' υπολογίστηκε ίση με $7.8 \times 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Στο Σχήμα 9.12 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της αναγωγής του χρωμίου συναρτήσει του χρόνου σε σύγκριση με τις υπολογιζόμενες τιμές. Η τιμή του σφάλματος RMSE μεταξύ πειραματικών μετρήσεων και υπολογιζόμενων τιμών είναι 0.0345 mol/m^3 , που αντιστοιχεί σε ποσοστό περίπου 4% ως προς τη μέση τιμή των μετρήσεων. Η προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων από το μαθηματικό μοντέλο είναι πολύ ικανοποιητική, γεγονός το οποίο ενισχύει την εμπιστοσύνη στην ακρίβεια των προβλέψεων του.



Σχήμα 9.12 Προσομοίωση της δοκιμής με περίσσεια Cr(VI) σε pH 3.25

9.8 Ανακεφαλαίωση

Στην ενότητα αυτή αναπτύχθηκε ένα μοντέλο για να περιγράψει την κινητική της αναγωγής, λαμβάνοντας υπόψη την διάχυση του ρύπου μέσα στο δίκτυο των πόρων αλλά και την χημική αντίδραση μεταξύ του ρύπου και του στοιχειακού σιδήρου, στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων που βρίσκονται ομοιογενώς διασκορπισμένα μέσα στα πορώδη σφαιρίδια και τέλος την εξάντληση του νανοσιδήρου με βάση το μοντέλο του συρρικνούμενου πυρήνα. Ο συντελεστής διάχυσης D_e και η κινητική σταθερά, k , καθορίστηκαν αρχικά προσαρμόζοντας τις εξισώσεις του μοντέλου σε ένα αρχικό σύνολο πειραματικών δεδομένων.

Αρχικά προσδιορίστηκαν ο συντελεστής διάχυσης D_e και η ποσότητα $D_{e1} = D_e/\varphi$ η οποία ενσωματώνει τους άλλους όρους που αντιστοιχούν στην διαχυτότητα D_{AB} του Cr(VI) σε ελεύθερο ρευστό και σε χαρακτηριστικά της ανάπτυξης του δικτύου των πόρων, όπως ο παράγοντας συστολής, σ_c , και ο συντελεστής δαιδαλώδους, $\tilde{\tau}$. Στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικά μεγέθη σφαιριδίων ρητίνης, $R_R=300, 388$ και $463 \mu\text{m}$, παρατηρήθηκε παρόμοιος ρυθμός αναγωγής του Cr(VI). Αυτό σημαίνει ότι ακόμη και με το μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων που εξετάστηκε, η διάχυση δεν είναι το κυρίαρχο φαινόμενο, δηλαδή για $R_R=463 \mu\text{m}$, $M_T < 4$.

Η αρχική επίλυση πραγματοποιήθηκε με προσαρμογή στα αποτελέσματα της δοκιμής με μέγεθος κόκκων ρητίνης $R_R=463 \mu\text{m}$ και παραμέτρους προσαρμογής το μέτρο Thiele M_T και την ενδογενή κινητική σταθερά k_S''' . Οι τιμές βέλτιστης προσαρμογής ήταν αντίστοιχα,

$M_T = 0.695$, $k_S''' = 1.82 \times 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ και $D_e = 8.59 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ και $D_{e1} = 3.45 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν επιλύσεις του μοντέλου με μόνη παράμετρο προσαρμογής την κινητική σταθερά k_S''' . Η κινητική σταθερά k_S''' της χημικής αντίδρασης στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων προσεγγίζεται μέσω προσαρμογής του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Από το σύνολο των επιλύσεων προσδιορίστηκε μία μέση τιμή της κινητικής σταθεράς ίση με $k_S''' = 1.73 \pm 0.15 \cdot 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Οι τιμές αυτές χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια για την πρόβλεψη της κινητικής υπό διαφορετικές πειραματικές συνθήκες.

Μια άλλη σειρά επιλύσεων διεξήχθη χρησιμοποιώντας την μέση τιμή της κινητικής σταθεράς. Οι τιμές των αποκλίσεων RMSE μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών είναι μεγαλύτερες αντιπροσωπεύουν όμως και πάλι ένα μικρό ποσοστό της μέσης τιμής των πειραματικών αποτελεσμάτων, 3%-9%. Μια ακόμα σειρά επιλύσεων διεξήχθη χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα των δοκιμών σε διαφορετικά pH και τις υπολογιζόμενες καμπύλες με παράμετρο προσαρμογής την σταθερά k_S''' . Οι τιμές κυμαίνονται από $8.28 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ σε pH 3.6 έως $0.60 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ σε pH 7.6.

Το μοντέλο χρησιμοποιήθηκε επίσης για την διερεύνηση της εξέλιξης των φαινομένων στο εσωτερικό των πόρων, φαινόμενα για τα οποία δεν υπάρχουν δεδομένα μακροσκοπικής παρατήρησης. Από τις επιλύσεις φάνηκε καθαρά η αντίσταση στην μεταφορά του Cr(VI) με διάχυση και η σταδιακή μείωση της συγκέντρωσής του από την επιφάνεια ($x/R=0$) προς το κέντρο ($x/R=1$). Το φαινόμενο είναι εντονότερο στους κόκκους της ρητίνης με την μεγαλύτερη διάμετρο. Φάνηκε επίσης ότι η αρχική διείσδυση του Cr(VI) στο πορώδες των κόκκων ολοκληρώνεται σε χρόνο μικρότερο των 20 δευτερολέπτων. Στην συνέχεια η συγκέντρωση του Cr(VI) μειώνεται καθώς καταναλώνεται από την χημική αντίδραση της αναγωγής από τα νανοσωματίδια του στοιχειακού Fe.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν επιλύσεις του μοντέλου για συνθήκες που αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικές ομάδες δοκιμών. Συγκεκριμένα έγιναν επιλύσεις για τις δοκιμές με διαφορετική φόρτιση της ρητίνης σε nZVI και για τη δοκιμή που πραγματοποιήθηκε με περίσσεια Cr(VI). Διαπιστώθηκε ότι το συγκεκριμένο μοντέλο έχει την ικανότητα πρόβλεψης της εξέλιξης του φαινομένου σε συνθήκες διαφορετικές από αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για τον αρχικό προσδιορισμό των παραμέτρων D_{e1} και k_S''' . Η προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων από το μοντέλο ήταν πολύ ικανοποιητική, γεγονός το οποίο ενισχύει την εμπιστοσύνη στην ακρίβεια των προβλέψεων του.

9.9 Συγκεντρωτικός κατάλογος συμβόλων

Παράμετρος	Ορισμός	Μονάδες
b	Στοιχειομετρικός συντελεστής ίσος με 1	
$C_{AS}(t)$	Συγκέντρωση του A στο ρευστό στην εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου, η οποία μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου	
C_{AS}	Συγκέντρωση του διαλυτού συστατικού A στον κύριο όγκο του διαλύματος	mol/m ³
C_{Ax}	Συγκέντρωση του A στην ακτινική θέση x_r σε χρόνο t	mol/m ³
C_{Bx}	Παραμένουσα ποσότητα B (nZVI) στην ρητίνη στην ακτινική θέση x_r σε χρόνο t	mol/kg
C_{B0}	Αρχική φόρτιση της ρητίνης με nZVI	mol/kg
D_{AB}	Διαχυτότητα του Cr(VI) σε ελεύθερο ρευστό	m ² /s
D_e	Συντελεστής διάχυσης στο πορώδες του σωματιδίου	m ² /s
I	Αριθμός ίσων τμημάτων στα οποία χωρίζεται η «αδιάστατη» ακτίνα των σφαιριδίων της ρητίνης $x = 1$	
k_S'''	Κινητική σταθερά ανά μονάδα επιφάνειας nZVI στη μονάδα όγκου των σωματιδίων ρητίνης	(m ² /m ³) ⁻¹ s ⁻¹
M_R	Μάζα της ρητίνης στο σύστημα	kg
M_{Rx}	Μάζα της ρητίνης του σφαιρικού κελύφους στην ακτινική θέση x_r	kg
M_T	Μέτρο Thiele	
N_A	Συνολική ποσότητα του A στο σύστημα σε χρόνο t	mol
N_{Ap}	Ποσότητα του A μέσα στα πορώδη σωματίδια σε όλες τις ακτινικές θέσεις σε χρόνο t	mol
N_B	Αρχική ποσότητα του B σε χρόνο t	
n_B	Αριθμός των νανοσωματιδίων ZVI στη μονάδα όγκου της ρητίνης	m ⁻³
n_R	Αριθμός των σωματιδίων ρητίνης στο σύστημα	
R_B	Αρχική ακτίνα των νανοσωματιδίων ZVI	m
RMSE	Ρίζα μέσου τετραγωνικού σφάλματος μεταξύ υπολογιζόμενων τιμών και πειραματικών μετρήσεων	mol·m ⁻³

Παράμετρος	Ορισμός	Μονάδες
R_R	Ακτίνα της σφαιριδίων της ρητίνης	m
r_{Bx}	Ακτίνα των πυρήνων του nZVI στην ακτινική θέση x_r που δεν έχουν ακόμη αντιδράσει σε χρόνο t.	
r_p	Ακτινική απόσταση από το κέντρο του σωματιδίου	m
r_x	Ρυθμός κατανάλωσης του A στην ακτινική θέση x_r σε χρόνο t	mol/m ³ /s
S_{Bx}	Επιφάνεια των νανοσωματιδίων ZVI που δεν έχει ακόμη αντιδράσει ανά mol nZVI στην ακτινική θέση x_r	m ² /mol nZVI
t_j	Διαδοχικοί χρόνοι	
V_L	Όγκος υδατικού διαλύματος στο σύστημα	m ³
V_P	Όγκος των σωματιδίων της ρητίνης	m ³
x_r	Απόσταση από την επιφάνεια προς το κέντρο της σφαίρας	m
x, y, z	Αδιάστατες μεταβλητές	
x_i	Αδιάστατη ακτινική απόσταση	
$y_S(t)$	Αδιάστατη συγκέντρωση του A στο ρευστό στην εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου, η οποία μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου	
α	Στοιχειομετρικός συντελεστής ίσος με 1	
ΔV_x	Όγκος σφαιρικού κελύφους πάχους dx_r σε ακτινική θέση x_r	m ³
Δt	Βήμα για διαδοχικούς χρόνους t_j	
Δx	Βήμα για διαδοχικές ακτινικές θέσεις x_i	
σ_C	Παράγοντας συστολής	
$\tilde{\tau}$	Συντελεστής δαιδαλώδους	
ξ	Πρόοδος της αντίδρασης σε χρόνο t	
ρ_B	Μοριακή πυκνότητα του nZVI	mol/m ³
ρ_R	Σωματιδιακή πυκνότητα του σωματιδίων ρητίνης	kg/m ³
φ	Πορώδες των σωματιδίων της ρητίνης	

10 Αξιολόγηση νανοσύνθετου υλικού σε συνθήκες ροής. Αρχικές δοκιμές

10.1 Σκοπός της ενότητας δοκιμών

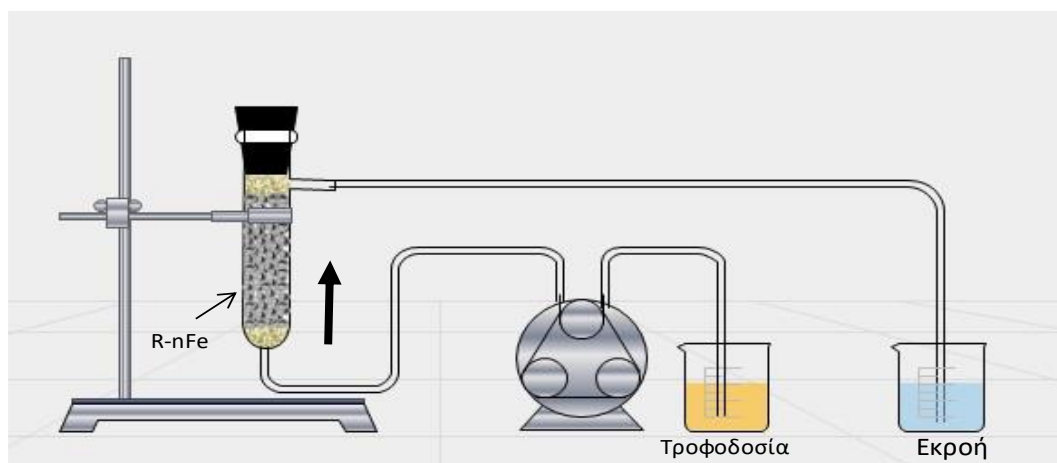
Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο εξετάστηκε η κινητική της αναγωγής του Cr(VI) όταν το υδατικό διάλυμα ρέει διαμέσου σταθερής κλίνης των νανοσυνθετων σφαιριδίων R-nFe (Amberlyst 15). Χρησιμοποιήθηκαν τρεις στήλες διαφορετικών μεγεθών που αντιστοιχούν σε διαφορετικό χρόνο παραμονής μεταξύ του διαλύματος και των κόκκων της ρητίνης, συγκεκριμένα 2.8, 12.4 και 21.0 λεπτά στην στήλη I, II και III αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι όλες σχεδόν οι προηγούμενες κινητικές μελέτες με παρόμοια σύνθετα υλικά nZVI περιλάμβαναν μόνο δοκιμές παρτίδας (Fu et al., 2014; Park et al., 2009; Shu et al., 2010; Xie et al., 2014). Μόνον μια πολύ πρόσφατη εργασία από τους Fan et al. (2019) περιλαμβάνει δοκιμές σε συνθήκες ροής.

10.2 Πειραματική διαδικασία

Στο Σχήμα 10.1 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στις συγκεκριμένες δοκιμές. Οι στήλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν στήλες πολυαιθυλενίου με διαφορετικές διαστάσεις η καθεμία. Τα χαρακτηριστικά των στηλών παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.1. Οι διαφορετικές διαστάσεις της κάθε στήλης αντιστοιχούν σε διαφορετικούς χρόνους επαφής μεταξύ του υδατικού διαλύματος και της ρητίνης R-nFe, δηλαδή στην στήλη I, II και III αναλογούν χρόνοι παραμονής 2.8, 12.4 και 21.0 λεπτά αντίστοιχα. Μία επιπλέον στήλη IV, με διαστάσεις παρόμοιες με τη Στήλη II, κατασκευάστηκε χρησιμοποιώντας πυριτική άμμο αντί ρητίνης R-nFe. Η στήλη IV χρησιμοποιήθηκε ως πείραμα αναφοράς για την αξιολόγηση των διαφορών μεταξύ των ιδιοτήτων μεταφοράς των ιόντων όταν μετακινούνται

μέσω ενός στρώματος σφαιριδίων ρητίνης με εκτεταμένο εσωτερικό πορώδες ή μέσω ενός στρώματος συμπαγών κόκκων όπως η πυριτική άμμος.

Το R-nFe και η πυριτική άμμος τοποθετήθηκαν σε στρώσεις και δονήθηκαν απαλά σε διάφορα στάδια για να εξασφαλιστεί η ομοιόμορφη κατανομή του υλικού στις στήλες. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιήθηκαν λεπτές στρώσεις από υαλοβάμβακα στην είσοδο και την έξοδο των στηλών για την ομοιόμορφη κατανομή των διαλυμάτων στη σταθερή κλίση. Κάθε στήλη συνδέθηκε με μια περισταλτική αντλία (Alitea, Σουηδία) και με μια δεξαμενή, η οποία περιείχε τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν για την τροφοδοσία των στηλών. Η είσοδος των διαλυμάτων τροφοδοσίας ακολούθησε ανοδική ροή με ρυθμό ροής ίσο με 1.2 mL/min. Αφού τοποθετήθηκε το υλικό, οι στήλες κορέστηκαν με απιονισμένο νερό (DW) για να επιτευχθεί σταθερός ρυθμός ροής. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 10.1 οι αριθμοί Reynolds που περιγράφουν την ροή διαμέσου σταθερής κλίνης σωματιδίων, Re_b , έχουν τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 0.02 και 0.12. Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν σε συνθήκες στρωτής ροής, $Re_b < 40$ (Wilson and Geankoplis, 1966).



Σχήμα 10.1 Σχηματική αναπαράσταση δοκιμών σε στήλες

Το αμέσως επόμενο διάλυμα τροφοδοσίας που εισήχθη στην κάθε στήλη ήταν το KBr, με αρχική συγκέντρωση Br ίση με 80 mg/L. Ο στόχος αυτού του σταδίου είναι να μελετηθούν τα χαρακτηριστικά μεταφοράς ενός αδρανούς ανιόντος, όπως το Br, κατά τη διάρκεια της κίνησής του διαμέσου της κλίνης R-nFe. Έπειτα, στις στήλες εισήχθη ένα διάλυμα που προσομοιώνει τα ρυπασμένα με Cr(VI) υπόγεια ύδατα, με συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 0.096 mM.

Στα δείγματα που συλλέγονταν από την εκροή των στηλών πραγματοποιούνταν μετρήσεις pH, ORP και προσδιορίζονταν η συγκέντρωση του βρωμίου στην φάση της διοχέτευσης του ιχνηθέτη, και του Cr(VI) στην συνέχεια. Σε ορισμένα δείγματα πραγματοποιήθηκαν επίσης αναλύσεις ολικού Fe (Fe_{tot}), του ολικού Cr (Cr_{tot}). Η συγκέντρωση του Br τα δείγματα της εκροής αναλύθηκε με την χρήση εκλεκτικού ηλεκτροδίου ιόντων σύμφωνα με την μέθοδο USEPA 9211.

Πίνακας 10.1 Χαρακτηριστικά και συνθήκες λειτουργίας των στηλών

Παράμετροι	R-nFe			Χαλαζιακής άμμου
	I	II	III	IV
Μάζα ρητίνης (ή πυρ. άμμου), M (g)	9	37.92	81.57	79.5
Διάμετρος στήλης, d (cm)	1.6	2.63	2.63	2.63
Ύψος κλίνης, L (cm)	5.2	8.2	16.4	8.6
Όγκος κλίνης, BV (cm ³)	10.5	44.5	89.1	46.7
Πυκνότητα, ρ _p (g/cm ³) ^(α)	1.278	1.278	1.278	2.503
Μέση διάμετρος σωματιδίων, d _p , mm	0.745	0.745	0.745	0.400
Φαινόμενη πυκνότητα, ρ _b (g/cm ³) ^(β)	0.861	0.851	0.916	1.702
Εξωτερικό πορώδες, θ ^(γ)	0.326	0.334	0.283	0.319
Μέγεθος όγκου πόρων, V _{PV} (cm ³) ^(δ)	3.41	14.88	25.27	14.92
Παροχή διαλύματος, Q (cm ³ /min)	1.2	1.2	1.2	1.2
Γραμμική ταχύτητα, v (cm/min) ^(ε)	1.82	0.66	0.78	0.69
Αριθμός Reynolds για ροή γύρω από σωματίδια, Re _p ^(στ)	0.0823	0.0304	0.0305	0.0163
Αριθμός Reynolds για ροή μέσω κλίνης σωματιδίων, Re _b ^(ζ)	0.122	0.0457	0.0425	0.0239

(α) Πυκνότητα ρ_p : προσδιορισμός με την μέθοδο της ληκύθου, (β) Φαινόμενη πυκνότητα: ρ_b=M/BV

(γ) Εξωτερικό πορώδες: θ=1-ρ_b/ρ_p (δ) V_{PV}=BV*θ. (ε) $v = Q / (\theta \cdot \frac{\pi d^2}{4})$, (στ) $Re_p = v\theta d_p / \nu$, (ζ) $Re_b = Re_p / (1 - \theta)$, όπου $\nu = 9 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ είναι το κινηματικό ιξώδες του νερού σε 25°C.

10.3 Καμπύλες διέλευσης αδρανών ανιόντων βρωμίου

Το βρώμιο αποτελεί ένα ανιόν το οποίο δεν αναμένεται να αντιδράσει χημικά με τον στοιχειακό σίδηρο που είναι ενσωματωμένος μέσα στους κόκκους της R-nFe. Η μεταφορά του βρωμίου, ως ιχνηθέτη, μελετήθηκε προκειμένου να αξιολογηθεί η κινητικότητα ενός αδρανούς ανιόντος διαμέσου των στηλών χωρίς την παρεμβολή χημικής αντίδρασης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 10.2. Ο άξονας X αντιστοιχεί στη συσσωρευτική ποσότητα διαλύματος που διέρχεται από την κλίνη και εκφράζεται ως αριθμός όγκων πόρου, N_{PV}. Αυτή η παράμετρος συσχετίζεται με τη διάρκεια της ροής, t, σύμφωνα με την εξίσωση 10.1:

$$N_{PV} = \frac{Q}{V_{PV}} \cdot t \quad (10.1)$$

όπου Q είναι η ογκομετρική παροχή και V_{PV} είναι το μέγεθος όγκου του πόρου.

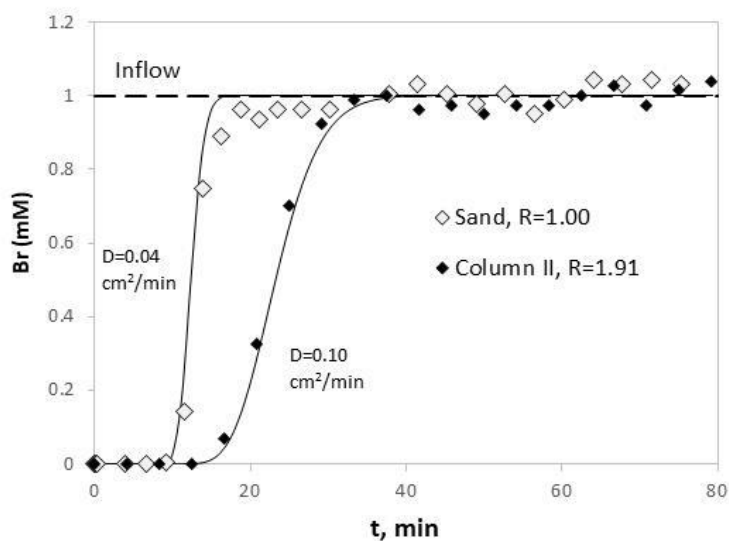
Η μεταφορά περιγράφεται εφαρμόζοντας την εξίσωση Συναγωγής – Διασποράς (1-D Convection Dispersion Equation, CDE) (εξίσωση 10.2):

$$R \frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dz^2} - v \frac{dC}{dz} - k_1' C \quad (10.2)$$

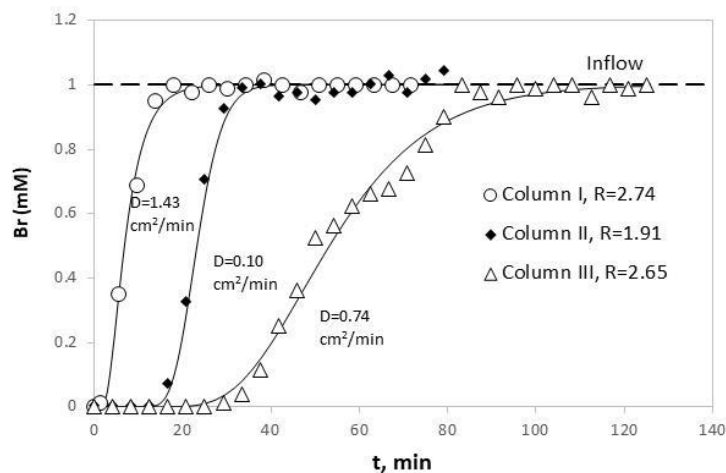
$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \quad (10.3)$$

$$K_d = \frac{C_s}{C} \quad (10.4)$$

Όπου C (mM/cm^3) είναι η συγκέντρωση του Br^- που αναλύθηκε στην υδατική φάση, v (cm/min) είναι η γραμμική ταχύτητα του διαλύματος, D (cm^2/min) είναι ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς, R είναι ο συντελεστής υστέρησης, K_d (cm^3/g) είναι ο συντελεστής κατανομής του Br^- μεταξύ της υδατικής και της στερεής φάσης, C_s (mM/g) είναι η συγκέντρωση του Br^- στο στερεό. Ο όρος $-k_1' C$ στην εξίσωση (10.2) περιγράφει την ελάττωση των ιόντων βρωμίου σύμφωνα με μια χημική ή βιολογική αντίδραση, υποθέτοντας ότι ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης.



(α)



(β)

Σχήμα 10.2 Σύγκριση των καμπυλών διέλευσης του Br (α) από την στήλη με χαλαζιακή άμμο και την στήλη με R-nFe ίδιων διαστάσεων και (β) από τις στήλες με R-nFe I, II και III διαφορετικών διαστάσεων. Οι συνεχόμενες γραμμές έχουν υπολογιστεί με βάση το μοντέλο 1-D CDE και χρήση του λογισμικού STANMOD.

Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τον κώδικα CXTFIT του λογισμικού STANMOD (Leij et al., 2012). Όταν δεν υπάρχει ένας μηχανισμός ικανός να διατηρήσει ένα διαλυτό συστατικό στην κλίση των στερεών, ο συντελεστής κατανομής K_d είναι ίσος με μηδέν και ο συντελεστής υστέρησης R είναι ίσος με 1. Σε αυτή την περίπτωση, η καμπύλη διέλευσης περιγράφεται χρησιμοποιώντας ως υπολογιζόμενη παράμετρο μόνο την διασπορά D. Αυτή είναι η περίπτωση της στήλης IV, όπου η κλίση αποτελείται από σωματίδια χαλαζιακής άμμου (Σχήμα 10.2α)

Για τις άλλες τρεις στήλες που περιέχουν, R-nFe, δεν ήταν δυνατό να περιγραφούν οι καμπύλες διέλευσης του Br χωρίς την εισαγωγή τιμής $R > 1$. Η καλύτερη προσαρμογή παρατηρήθηκε με $R = 2.74, 1.91$ και 2.65 για τις στήλες I, II και III αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες τιμές του K_d ήταν $0.66, 0.37$ και $0.51 \text{ cm}^3/\text{g}$. Σε αυτό το σύστημα τα ανιόντα του βρωμίου δεν συμπεριφέρθηκαν ως αδρανής ιχνηθέτης επειδή εισχώρησαν εν μέρει εντός του εσωτερικού πορώδους των σφαιριδίων της ρητίνης.

Η Amberlyst 15 συγκρατεί κυρίως κατιόντα μέσω δυνάμεων ηλεκτροστατικής έλξης από τις αρνητικά φορτισμένες σουλφονικές ομάδες. Δεν αναμένεται δηλαδή η έλξη των ανιόντων Br. Από την άλλη μεριά, ο στοιχειακός σίδηρος Fe(0), δεν αντιδρά με το Br. Συνεπώς ο μόνος πιθανός μηχανισμός που μπορεί να ερμηνεύσει τη μερική συγκράτηση του Br είναι ότι τα ανιόντα του Br μεταφέρονται με απλή διάχυση στο υδατικό διάλυμα που περιλαμβάνεται στο εσωτερικό πορώδες των κόκκων της ρητίνης.

10.4 Καμπύλες διέλευσης χρωμικών ανιόντων

Οι καμπύλες διέλευσης του Cr(VI) στις Στήλες I, II and III παρουσιάζονται στο Σχήμα 10.2. Όπως φαίνεται στο σχήμα, μετά από την αρχική μεταβατική περίοδο παρατηρείται μία

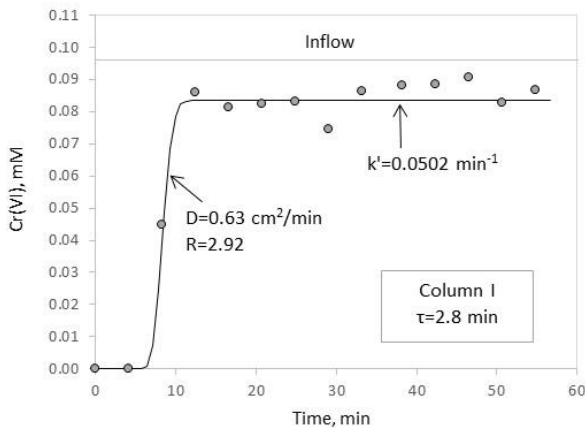
σταθερή συγκέντρωση των τιμών του Cr(VI) στην εκροή η οποία είναι ίση με 0.083 mM στη Στήλη I, 0.050 mM στη Στήλη II και 0.036 mM στη Στήλη III. Οι τιμές αυτές είναι κατά 0.013 mM, 0.046 mM και 0.060 mM χαμηλότερες σε σύγκριση με την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα εισροής (0.096 mM). Η εμφάνιση της σταθερής συγκέντρωσης υποδηλώνει ένα κινητικό περιορισμό για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές κατά την διάρκεια της διέλευσης του διαλύματος. Η συγκέντρωση στην εκροή, C_{ef} , σχετίζεται με την συγκέντρωση στην εισροή, C_{in} , σύμφωνα με την εξίσωση (10.7):

$$\ln\left(\frac{C_{ef}}{C_{in}}\right) = -k_1' \tau \quad (10.7)$$

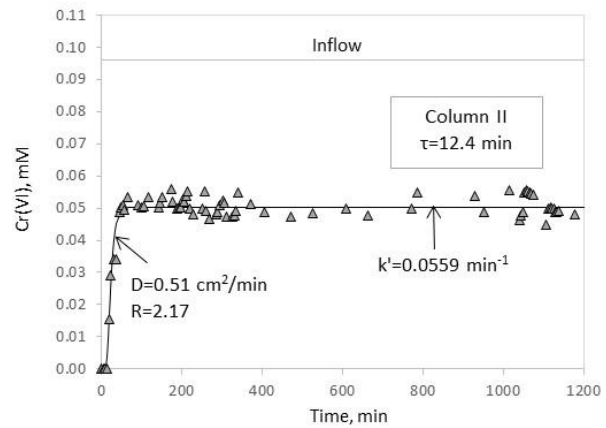
$$\tau = \frac{L}{v} \quad (10.8)$$

Όπου k_1' είναι η κινητική σταθερά της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξεως (Εξ. 10.2), τ είναι ο χρόνος παραμονής του διαλύματος σε επαφή με τους κόκκους της R-nFe στο εσωτερικό των Στηλών, L το μήκος της κλίνης R-nFe και v η γραμμική ταχύτητα. Ο χρόνος παραμονής τ υπολογίζεται σύμφωνα με την Εξίσωση 10.8, λαμβάνοντας υπόψιν τα χαρακτηριστικά των τριών στηλών (Πίνακας 10.1), και είναι ίσος με 2.8, 12.4 και 21.0 λεπτά για τις Στήλες I, II και III αντίστοιχα.

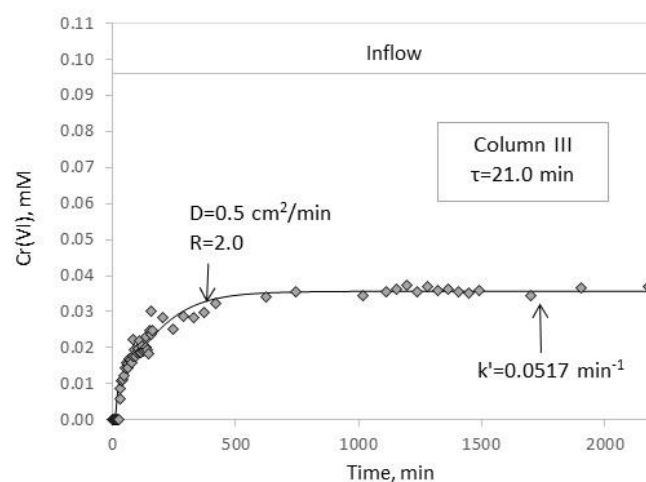
Η τιμή της κινητικής σταθεράς, k' , υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση 10.7 και βρέθηκε ίση με 0.0502 min^{-1} στη Στήλη I, 0.0559 min^{-1} στη Στήλη II και 0.0517 min^{-1} στη Στήλη III. Οι τρεις τιμές k' είναι παραπλήσιες. Με βάση αυτά τα πειράματα η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση της κινητικής σταθεράς είναι ίση με $k' = 0.0526 \pm 0.0023 \text{ min}^{-1}$.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 10.3 Καμπύλες διέλευσης του Cr(VI) στις Στήλες I (α), II (β) και III (γ). Η συνεχόμενες γραμμές υπολογίζονται με χρήση του μοντέλου 1-D CDE.

Λίγες είναι οι μελέτες που διερευνούν την κινητική της απομάκρυνσης του Cr(VI) υπό συνθήκες ροής, χρησιμοποιώντας το nZVI που έχει τοποθετηθεί σε πορώδη μέσα. Μια πρόσφατη μελέτη είναι αυτή των Fan et al. (2019), οι οποίοι χρησιμοποίησαν ένα νανοσύνθετο που αποτελείται από nZVI σε μήτρα βιοεξανθρακώματος. Από τα πειράματα στη στήλη, προσδιορίστηκε μια κινητική σταθερά πρώτης τάξης που κυμαίνεται μεταξύ 0.22 και 0.58 h⁻¹ (0.0037-0.0097 min⁻¹), η οποία είναι περίπου 10 φορές χαμηλότερη σε σύγκριση με την κινητική της αναγωγής στο δικό μας σύστημα.

Συγκεντρώσεις χρωμίου (VI) της τάξης των 100 µg/L έχουν ανιχνευθεί σε διάφορα υδατικά σώματα στην Ελλάδα και υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις ότι αυτά τα επίπεδα μπορεί να σχετίζονται κυρίως με τις γεωγενείς διεργασίες (Dermatas et al., 2015, Pyrgaki et al., 2019, Vasilίου et al., 2019). Αντίθετα, υψηλά επίπεδα ρύπανσης της τάξεως των 11.7 mg/L εμφανίζονται στην βιομηχανική περιοχή των Οινοφύτων και σχετίζονται με ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Pyrgaki et al., 2019).

Θεωρώντας μια εγκατάσταση σταθερής κλίνης γεμάτη με το νανοσύνθετο υλικό R-nFe και θέτοντας ως στόχο αποκατάστασης τη μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) κάτω από το επίπεδο των 10 µg/L, μπορούμε να υπολογίσουμε ότι το υδατικό ρεύμα πρέπει να παραμείνει σε επαφή με το R-nFe για 44 ή 135 λεπτά, εάν η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) είναι 100 ή 12000 µg/L αντίστοιχα (εξίσωση 10.7). Αυτά τα επίπεδα χρόνου επαφής είναι υψηλά για ένα συμβατικό φίλτρο, αλλά μπορούν να θεωρηθούν πιθανά εάν το R-nFe χρησιμοποιείται για τη λειτουργία ενός ενεργού διαπερατού φραγμού (PRB). Συγκεκριμένα, εάν τα υπόγεια ύδατα ρέουν με ταχύτητα ίση με 1 m/d και διέρχονται από ένα φράγμα γεμάτο με RnFe και πάχους 0.5 m, ο χρόνος επαφής θα είναι περισσότερο από 200 λεπτά, χρόνος ο οποίος είναι επαρκής για επίτευξη των επιθυμητών χαμηλών επιπέδων Cr(VI).

10.5 Σύγκριση με τα αποτελέσματα κινητικής στις δοκιμές παρτίδας

Η απόδοση της αναγωγής υπό συνθήκες ροής σε στήλες είναι χαμηλότερη σε σχέση με αυτό που αναμενόταν από τα πειράματα παρτίδας (Κεφάλαιο 8). Στις δοκιμές παρτίδας, διαπιστώθηκε ότι η αντίδραση μπορεί να περιγραφεί με μια κινητική πρώτης τάξης σε σχέση με τη συγκέντρωση του Cr(VI) και ότι η κινητική σταθερά k_1 είναι ανάλογη με την ποσότητα του νανοσιδήρου, οι οποίοι εκφράζονται από την εξίσωση (10.9) :

$$k_1 = k_2 \frac{C_{nFe} M_R}{V} \quad (10.9)$$

όπου C_{nFe} είναι η συγκέντρωση του nFe ανά γραμμάριο R-nFe, M_R η μάζα της R-nFe, $C_{nFe,s}$ και V ο όγκος του υδατικού διαλύματος. Η κινητική σταθερά k_2 εξαρτάται επίσης από το pH (βλ. Κεφάλαιο 8, Ενότητα 8.4). Σε pH 4.7, το οποίο μετρούνταν σε όλα σχεδόν τα δείγματα εκροής των στηλών, η τιμή του k_2 είναι ίση με 2.47×10^{-3} (mmol nFe/L διαλύματος) $^{-1} \text{min}^{-1}$.

Στην περίπτωση των πειραμάτων σε συνθήκες συνεχούς ροής, ο όγκος της υδατικής φάσης ισούται με τον όγκο των πόρων, V_{PV} και η μάζα M_R είναι η ποσότητα της ρητίνης μέσα σε κάθε στήλη (Πίνακας 10.1). Η ποσότητα του νανοσιδήρου στους κόκκους της ρητίνης (C_{SnFe}) ήταν ίση με 0.35 mmol/g για όλες τις στήλες. Εφαρμόζοντας την εξίσωση 10.9 με $k_2 = 2.47 \times 10^{-3}$ (mmol nFe/L διαλύματος) $^{-1} \text{min}^{-1}$, η κινητική σταθερά k_1 υπολογίστηκε μεταξύ 2.2 και 2.8 min^{-1} , ανάλογα με το διαφορετικό μέγεθος των στηλών. Οι τιμές αυτές είναι περίπου 42-53 φορές υψηλότερες σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα $k' = 0.0526 \text{ min}^{-1}$.

Σημειώνεται ότι η ποσότητα του στοιχειακού σιδήρου Fe(0) και στις τρεις στήλες βρίσκεται σε στοιχειομετρική περίσσεια ως προς την συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου το οποίο τροφοδοτείται σε αυτές. Συγκεκριμένα ο ολικός Fe(0) αντιστοιχεί σε 4.56, 19.23 και 41.37 mmoles στις τρεις στήλες και το Cr(VI) που έχει εισαχθεί στις στήλες είναι αντίστοιχα 0.01, 0.17 και 0.29 mmoles. Συνεπώς, η εξάντληση του στοιχειακού σιδήρου δεν παρεμβάλλεται και δεν μπορεί να ερμηνεύσει την παρατηρούμενη κινητική.

Η βραδύτερη κινητική στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου που παρατηρείται στις δοκιμές σε στήλες, υποδηλώνει ότι υπάρχει μία επιπλέον αντίσταση η οποία δεν παρεμβάλλεται κατά την διάρκεια της αντίδρασης υπό συνθήκες ανάδευσης. Μέρος αυτής της αντίστασης μπορεί να σχετίζεται με τη μεταφορά μάζας του Cr(VI) από την υδατική φάση στην εξωτερική επιφάνεια των κόκκων, μία διεργασία η οποία είναι συνήθως αμελητέα υπό συνθήκες ανάδευσης, αλλά μπορεί να είναι σημαντική υπό συνθήκες συνεχούς ροής.

10.6 Υπολογισμός συντελεστή μεταφοράς μάζας από τη υδατική φάση στην εξωτερική επιφάνεια των κόκκων στις δοκιμές στήλης

Εάν η ταχύτητα της αντίδρασης καθορίζεται πλήρως από την αντίσταση στην εξωτερική μεταφορά μάζας από την υδατική φάση προς την εξωτερική επιφάνεια των κόκκων της ρητίνης, τότε η φαινόμενη κινητική σταθερά 1^{ης} τάξης, k' (min^{-1}), συνδέεται με τον συντελεστή μεταφοράς μάζας, k_m ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$), μέσω της εξίσωσης

$$k' = k_m a \quad (10.10)$$

όπου a είναι η επιφάνεια των κόκκων της ρητίνης ανά μονάδα όγκου υδατικού διαλύματος σε cm^{-1} . Για σφαιρικά σωματίδια διαμέτρου d_p (cm) σε κλίνη με εξωτερικό πορώδες θ ισχύει $a = 6/d_p (1 - \theta)/\theta$.

Υπάρχουν διάφορες εμπειρικές εξισώσεις οι οποίες συσχετίζουν τον συντελεστή μεταφοράς μάζας με τις ιδιότητες του ρευστού και τις συνθήκες ροής δια μέσου σταθερής κλίνης σωματιδίων. Σύμφωνα με την δημοσίευση των Fedkiw and Newman (1982), στην περίπτωση χαμηλών αριθμών Reynolds, δηλ. $Re < 0.2$, ισχύει η εξίσωση:

$$Sh_b = 0.06 \cdot Pe_b \quad (10.11)$$

όπου Pe_b και Sh_b είναι οι αδιάστατοι αριθμοί Peclet και Sherwood για την ροή σε κλίνη, οι οποίοι ορίζονται από τις εξισώσεις 10.12 και 10.13 αντίστοιχα.

$$Pe_b = \frac{v}{\alpha D_{AB}} \quad (10.12)$$

$$Sh_b = \frac{k_m}{\alpha D_{AB}} \quad (10.13)$$

Οι τιμές των αριθμών Pe_b και Sh_b , καθώς και οι τιμές των k_m και $k_m a$ για τις τέσσερις στήλες παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.2. Όπως προαναφέρθηκε το γινόμενο $k_m a$ αντιστοιχεί στην τιμή της φαινόμενης κινητικής σταθεράς πρώτης τάξης, εάν η κινητική ελέγχεται από την εξωτερική μεταφορά μάζας. Οι τιμές που υπολογίζονται μέσω των παραπάνω εμπειρικών εξισώσεων κυμαίνονται από 6.4 μέχρι 18 min^{-1} είναι δηλαδή πάνω από δύο τάξεις μεγέθους υψηλότερες από τις τιμές που προσδιορίστηκαν πειραματικά.

Πίνακας 10.2. Υπολογιζόμενη σταθερά πρώτης τάξης στην περίπτωση ελέγχου της κινητικής από την εξωτερική μεταφορά μάζας με βάση τους αριθμούς Peclet και Sherwood κατά τη ροή στις τρεις στήλες με το ναοσύνθετο υλικό.

Παράμετροι	I	II	III
Αριθμός Reynolds κλίνης, Re_b	0.122	0.0457	0.0425
Επιφάνεια σωματιδίων ανά όγκο διαλύματος, a (cm^{-1})	167	161	204
Αριθμός Peclet κλίνης, Pe_b	14.4	5.39	5.02
Αριθμός Sherwood κλίνης, Sh_b	0.87	0.32	0.30
Συντελεστής μεταφοράς μάζας, k_m ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$)	11.0×10^{-6}	4.0×10^{-6}	4.7×10^{-6}
$k_m a$ (min^{-1})	18	6.4	10

Δεν είναι συνεπώς δυνατό να αποδοθεί η μείωση του ρυθμού αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου κατά την διάρκεια των δοκιμών στήλης στην ανάπτυξη συμπληρωματικής αντίστασης κατά την μεταφορά του χρωμίου από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς την επιφάνεια των κόκκων. Ένα άλλο ενδεχόμενο αποτελεί η παρεμπόδιση της διάχυσης των χρωμικών ανιόντων στο εσωτερικό των πόρων, λόγω της προηγούμενης διείσδυσης των βρωμικών ανιόντων. Σημειώνεται ότι η συγκέντρωση του διαλύματος των βρωμικών ανιόντων

αντιστοιχούσε σε 1 mM (80 mg/L). Μετά την πλήρωση του πορώδους των κόκκων της ρητίνης με τα βρωμικά ανιόντα, άρχισε η διοχέτευση του διαλύματος των Cr(VI) ανιόντων σε συγκέντρωση ίση με 0.096 mM, δηλαδή 10 φορές χαμηλότερη από την συγκέντρωση των βρωμιόντων. Η τάση των βρωμιόντων να διαχυθούν από το εσωτερικό των κόκκων προς το εξωτερικό διάλυμα δημιούργησε ένα αρνητικό ηλεκτρικό δυναμικό, το οποίο παρεμπόδιζε την διάχυση των χρωμικών προς την αντίθετη κατεύθυνση. Για να διερευνηθεί εάν αυτό το φαινόμενο μπορεί να ερμηνεύσει τις παρατηρούμενες αποκλίσεις σχεδιάστηκε μία νέα σειρά δοκιμών σε στήλες, οι οποίες παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο.

10.7 Συμπεράσματα

Η αποτελεσματικότητα του νανοσύνθετου υλικού στην αποκατάσταση νερών ρυπασμένων με Cr(VI) αξιολογήθηκε με τη διεξαγωγή δοκιμών συνεχούς ροής. Τα αποτελέσματα των δοκιμών σε στήλες έδειξαν ότι η απομάκρυνση του Cr(VI) ακολουθεί ένα κινητικό νόμο πρώτης τάξης και η τιμή της κινητικής σταθεράς βρέθηκε ίση με $0.0526 \pm 0.0023 \text{ min}^{-1}$.

Συγκριτικά με τα πειράματα παρτίδας η κινητική στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου που παρατηρήθηκε στις δοκιμές σε στήλες ήταν περίπου 50 φορές βραδύτερη από την αναμενόμενη. Εφαρμόζοντας τις διαθέσιμες εμπειρικές εξισώσεις που προτείνονται στην βιβλιογραφία για τις περιπτώσεις ροής σε κλίνη σωματιδίων, διαπιστώθηκε ότι αυτή η επιβράδυνση δεν μπορεί να αποδοθεί στο στάδιο της μεταφοράς του Cr(VI) από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς την εξωτερική επιφάνεια των κόκκων.

Ένα άλλο φαινόμενο στο οποίο μπορεί να οφείλεται η βραδύτερη κινητική είναι το γεγονός ότι προηγήθηκε δοκιμή ιχνηθέτησης με χρήση διαλύματος βρωμιόντων δεκαπλάσιας συγκέντρωσης, με συνέπεια την πλήρωση του εσωτερικού πορώδους των κόκκων με τα ιόντα βρωμίου. Κατά την διοχέτευση του διαλύματος Cr(VI), η τάση των βρωμιόντων να διαχυθούν από το εσωτερικό των κόκκων προς το εξωτερικό διάλυμα δημιούργησε ένα αρνητικό ηλεκτρικό δυναμικό, το οποίο παρεμπόδιζε την διάχυση των χρωμικών προς την αντίθετη κατεύθυνση. Στο επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζεται μια νέα σειρά δοκιμών στήλης που πραγματοποιήθηκε φροντίζοντας να εξασφαλισθεί η εξισορρόπηση της σύστασης της υδατικής φάσης στο εσωτερικό πορώδες των κόκκων και στο εξωτερικό πορώδες της κλίνης.

11 Δοκιμές σε συνθήκες ροής με χρήση αδρανούς ηλεκτρολύτη

11.1 Σκοπός ενότητας δοκιμών

Σκοπός αυτής της ενότητας ήταν η αξιολόγηση της κινητικής της αναγωγής Cr(VI) σε συνθήκες συνεχούς ροής, όταν έχει αποκατασταθεί εξισορρόπηση της συγκέντρωσης των ανιόντων στο υδατικό διάλυμα του εσωτερικού των κόκκων της ρητίνης με το διάλυμα που ρέει στο εξωτερικό πορώδες της κλίνης. Για να επιτευχθεί η συνθήκη αυτή οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με την χρήση NaCl σε συγκέντρωση 0.01 M ως αδρανούς ηλεκτρολύτη. Προηγήθηκε η διοχέτευση μιας ποσότητας διαλύματος αδρανούς ηλεκτρολύτη χωρίς Cr(VI) και ακολούθησε η τροφοδοσία της στήλης με διάλυμα που περιείχε Cr(VI) μαζί με τον ηλεκτρολύτη.

Μελετήθηκε επίσης η αποτελεσματικότητα του νανοςύνθετου υλικού για τον καθαρισμό νερών με μικτή ρύπανση. Ως αντιπροσωπευτική περίπτωση θεωρήθηκε η ταυτόχρονη παρουσία στα νερά Cr(VI) και Ni.

Τα αποτελέσματα του κεφαλαίου δημοσιεύτηκαν στο επιστημονικό περιοδικό *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* (Παράρτημα II (c)) και παρουσιάστηκαν στο 5^ο Διεθνές Συνέδριο για Πολυλειτουργικά, Υβριδικά και Νανοϋλικά και στο 16^ο Διεθνές Συνέδριο για την Επιστήμη και την Τεχνολογία Περιβάλλοντος (Παράρτημα III (d)).

11.2 Πειραματική διαδικασία

Η ρητίνη R-nFe τοποθετήθηκε σε στήλη πολυαιθυλενίου με διάμετρο 2.6 cm. Τα χαρακτηριστικά της στήλης παρουσιάζονται στον Πίνακα 11.1. Αρχικά, στην στήλη διοχετεύτηκε 1 λίτρο διαλύματος NaCl 0.01 M (ως αδρανής ηλεκτρολύτης). Ακολούθησε η διοχέτευση υδατικού διαλύματος που περιείχε 5.4 mg/L Cr(VI) και 0.01 M NaCl. Η ροή αυξήθηκε σταδια-

κά από 1.2 έως 20 mL/min, προκειμένου να καθοριστεί ο ελάχιστος απαιτούμενος χρόνος επαφής. Τα πειράματα ροής συνεχίστηκαν με την παροχή ενός διαλύματος μικτών ρύπων, δηλ. 5 mg/L Cr(VI) και 5 mg/L Ni. Στα δείγματα που παραλαμβάνονταν στην εκροή της στήλης γινόταν μέτρηση pH, και προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε Cr(VI) και στα διαλύματα μικτής ρύπανσης σε Cr(VI) και Ni.

Πίνακας 11.1 Ιδιότητες και συνθήκες λειτουργίας της στήλης V.

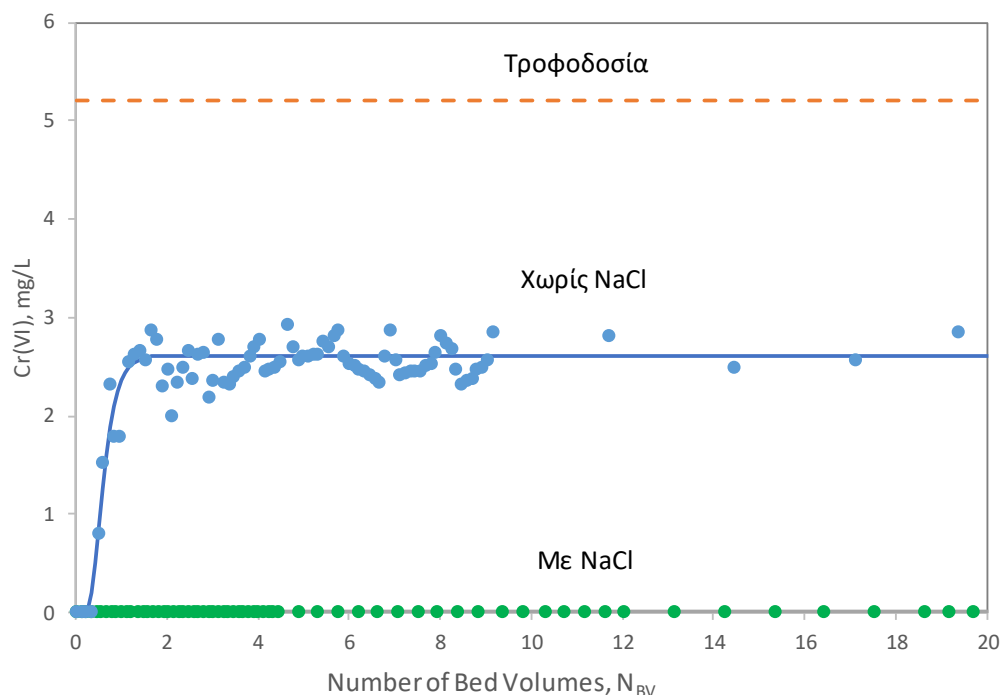
Παράμετροι	Τιμές
Μάζα της ρητίνης R-nFe, M (g)	36.13
Διάμετρος στήλης, d (cm)	2.63
Ύψος στήλης, L (cm)	8.4
Όγκος κλίνης, BV (cm ³)	45.6
Πορώδες, θ	0.347
Μέγεθος όγκου πόρων, V _{PV} (cm ³) ^(a)	15.84
Ρυθμός ροής διαλύματος, Q (cm ³ /min)	1.2-20
Γραμμική ταχύτητα πόρων, v (cm/min) ^(b)	0.64-10.6
Χρόνος επαφής, τ (min) ^(c)	13.2-0.8
Χρόνος επαφής κενής κλίνης, EBCT (min) ^(d)	38.0-2.3

(a) $V_{PV}=BV*\theta$, (b) $v = Q/(\theta \cdot \frac{\pi d^2}{4})$, (c) $\tau = V_{PV}/Q$, (d) $EBCT = BV/Q$

11.3 Μετρήσεις Cr(VI) στην εκροή της στήλης σε διαφορετικές ταχύτητες ροής

Η συγκέντρωση Cr(VI) στο διάλυμα που τροφοδοτήθηκε στη στήλη ήταν ίση με 5.2 mg/L. Στο Σχήμα 11.1 παρουσιάζεται η συγκέντρωση Cr(VI) στα δείγματα της εκροής κατά την αρχική λειτουργία της στήλης V, όταν χρησιμοποιήθηκε ογκομετρική παροχή 1.2 mL/min, ως συνάρτηση της ποσότητας του διαλύματος V_δ που διέρχεται μέσω της κλίνης, εκφραζόμενη ως αριθμός όγκων κλίνης¹ $N_{BV} = V_\delta/BV$. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζεται συγκριτικά η συγκέντρωση του Cr(VI) στην εκροή της στήλης II (Κεφάλαιο 10), που είχε τα ίδια χαρακτηριστικά με την παρούσα στήλη V, με κύρια διαφορά ότι δεν είχε ακολουθηθεί διαδικασία εξισορρόπησης της συγκέντρωσης των ανιόντων στο εσωτερικό και το εξωτερικό των πόρων.

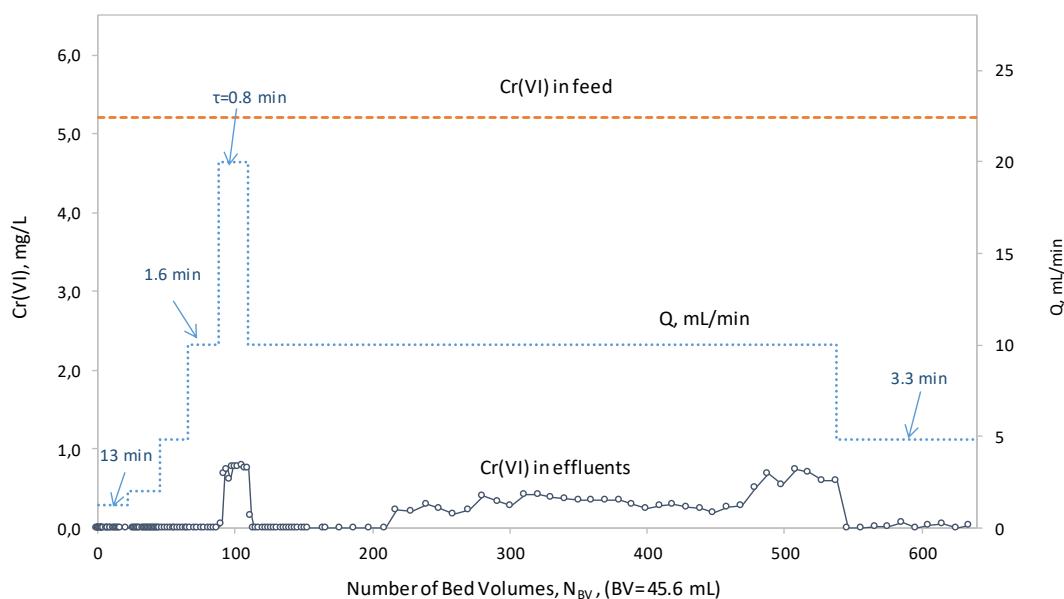
¹ Η αναγωγή της ποσότητας του διαλύματος σε αριθμό όγκων κλίνης είναι μια σύμβαση που ακολουθείται συχνά κατά την μελέτη της λειτουργίας εγκαταστάσεων κλίνης για την επεξεργασία νερών, διότι διευκολύνει την διαστασιολόγησή τους.



Σχήμα 11.1 Συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα εκροής της στήλης V της οποίας η τροφοδοσία περιείχε NaCl κατά την αρχική λειτουργία που πραγματοποιήθηκε με παροχή 1.2 mL/min. Σύγκριση με την αντίστοιχη στήλη II (Κεφάλαιο 10) που τροφοδοτήθηκε με διάλυμα Cr(VI) χωρίς NaCl.

Είναι φανερό ότι η στήλη V ήταν πλήρως αποτελεσματική ως προς την απομάκρυνση των χρωμικών, δεδομένου ότι δεν ανιχνεύτηκε καθόλου Cr(VI) στην εκροή καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας της στήλης στις συγκεκριμένες συνθήκες, δηλαδή κατά τη διοχέτευση ποσότητας διαλύματος 1000 mL (περίπου 21 όγκων κλίνης) με ροή 1.2 mL/min. Από την σύγκριση γίνεται φανερό ότι για την καλή λειτουργία της κλίνης είναι σημαντικό να εξασφαλίζεται κατάλληλα η εξισορρόπηση των συγκεντρώσεων μεταξύ του εσωτερικού και εξωτερικού πορώδους της κλίνης.

Η αρχική ογκομετρική παροχή αντιστοιχούσε σε χρόνο παραμονής του διαλύματος τ μέσα στη στήλη ίσο με 13.2 min. Για να διαπιστωθεί εάν το νανοσύνθετο υλικό μπορεί να λειτουργήσει αποτελεσματικά με μικρότερους χρόνους παραμονής, πραγματοποιήθηκε σταδιακή αύξηση της ροής σε 2, 5, 10 και 20 mL/min, που αντιστοιχούν σε χρόνους παραμονής $\tau = 8, 3, 1.6$ και 0.8 min. Οι επιπτώσεις της μείωσης του χρόνου παραμονής στην συγκέντρωση του Cr(VI) στην εκροή φαίνονται στο σχήμα 11.2. Μετρήσιμες ποσότητες Cr(VI), εμφανίστηκαν μόνον όταν η ταχύτητα ροής αυξήθηκε στα 20 mL/min (χρόνος επαφής 0.8 λεπτά). Το Cr(VI) στην εκροή είχε συγκέντρωση ίση με 0.75 ± 0.06 mg / L και η τιμή αυτή παρέμεινε σταθερή σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας της στήλης στον συγκεκριμένο ρυθμό ροής.



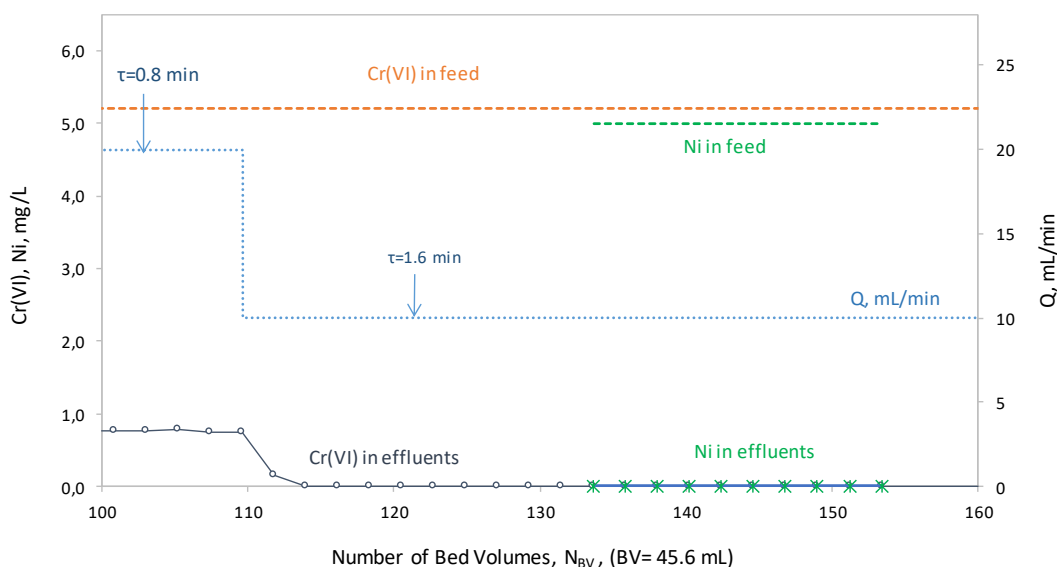
Σχήμα 11.2 Συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα της εκροής υπό διαφορετικές ταχύτητες ροής συναρτήσει της ποσότητας του διαλύματος που τροφοδοτείται στη στήλη, V , εκφραζόμενη ως αριθμός όγκων κλίνης N_{BV} ($V_{\delta} = N_{BV} \cdot BV$)

Όταν η ροή μειώθηκε ξανά από 20 σε 10 mL/min ($\tau = 1.6$ min), η συγκέντρωση του Cr(VI) στην έξοδο έπεσε και πάλι κάτω από το όριο ανίχνευσης για 100 ακόμα N_{BV} . Στη συνέχεια παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης του Cr(VI) από 0.22 μέχρι 0.74 mg/L κατά τη διοχέτευση ποσότητας διαλύματος που αντιστοιχούσε σε όγκους κλίνης από 210 μέχρι 540. Όταν η παροχή μειώθηκε από 10 σε 5 mL/min, η συγκέντρωση του Cr(VI) μειώθηκε κάτω από την τιμή 0.05 mg/L για 100 επιπλέον BV.

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 11.2 προκύπτει ότι η στήλη έχει επεξεργαστεί μια ποσότητα διαλύματος ισοδύναμη με 640 όγκους κλίνης χωρίς εμφάνιση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) στην εκροή. Λαμβάνοντας υπόψη την περιεκτικότητα της κλίνης R-nFe σε nZVI, η θεωρητική ικανότητα της στήλης για την επεξεργασία ενός διαλύματος με συγκέντρωση Cr(VI) 5.2 mg/L, θα ισοδυναμούσε με περισσότερους από 2700 όγκους κλίνης, υπό την προϋπόθεση ότι ο χρόνος επαφής θα διατηρούνταν επαρκώς υψηλός και χωρίς βέβαια να λαμβάνεται υπόψη η ενδεχόμενη κατανάλωση του nZVI από άλλες παράπλευρες αντιδράσεις.

11.4 Απομάκρυνση Ni από τα διαλύματα μικτής ρύπανσης

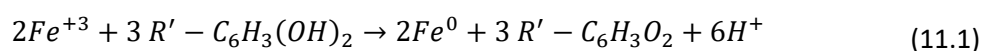
Διαλύματα μικτής ρύπανσης δηλ. Cr(VI) 5.2 mg/L και Ni 5 mg/L, διοχετεύτηκαν στην στήλη, μεταξύ των 134 και 154 όγκων κλίνης. Ο ρυθμός ροής ήταν σταθερός και ίσος με 10 mL/min. Στα δείγματα της εκροής δεν ανιχνεύθηκαν Cr(VI) και Ni κατά τη ροή 1000 mL διαλύματος, υποδεικνύοντας ότι το νανοσύνθετο υλικό μπορεί να είναι εξίσου αποτελεσματικό στην περίπτωση μικτής ρύπανσης (Σχήμα 11.3).



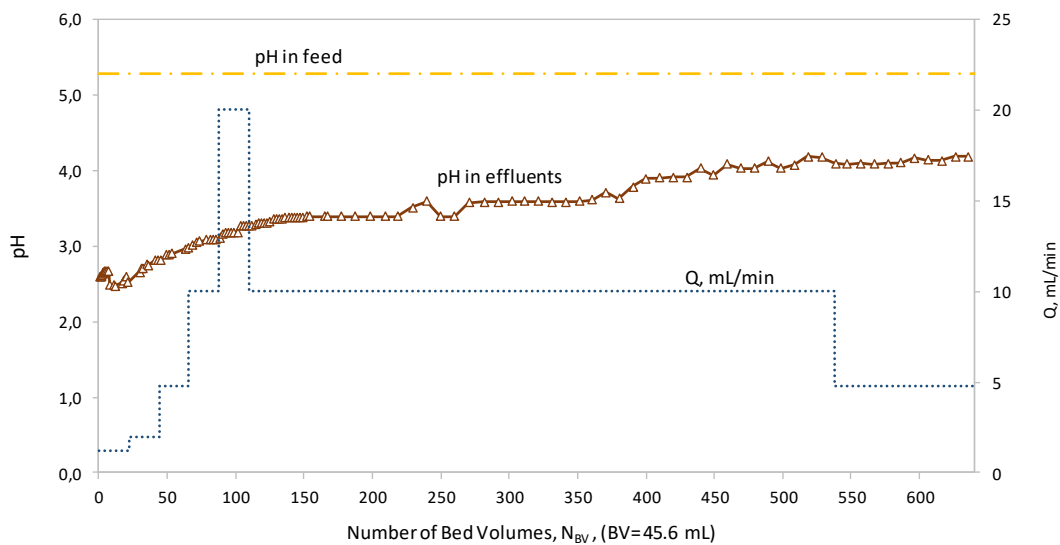
Σχήμα 11.3 Αποτελέσματα της επεξεργασίας του διαλύματος μικτής ρύπανσης, κατά την διοχέτευση Cr(VI) 5.2 mg/L και Ni 5 mg/L στην τροφοδοσία.

11.5 Εξέλιξη του pH

Στο Σχήμα 11.4, παρουσιάζονται οι τιμές του pH στο διάλυμα της εκροής συναρτήσει της ποσότητας του διαλύματος που τροφοδοτείται στη στήλη. Όπως φαίνεται στο σχήμα στα αρχικά στάδια της λειτουργίας της στήλης, το pH στα δείγματα της εξόδου ήταν πολύ όξινο, δηλαδή μειώθηκε από 5.3 του διαλύματος τροφοδοσίας σε 2.5. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σύνθεσης της R-nFe, στο στάδιο της αναγωγής των προσροφημένων Fe(III) από τις πολυφαινόλες, παράγεται οξύτητα όπως φαίνεται στην αντίδραση (11.1). Συνεπώς στις θέσεις ανταλλαγής κατιόντων, ο τρισθενής σίδηρος αντικαθίσταται από τα αντίστοιχα γραμμοϊσοδύναμα H⁺.



Καθώς διέρχεται το διάλυμα τροφοδοσίας από την κλίνη, τα κατιόντα Na⁺ που περιέχει ανταλλάσσονται με τα H⁺ και αυτό προκαλεί την οξίνιση της εκροής. Κατά τη διάρκεια λειτουργίας της στήλης, το pH της εκροής αυξήθηκε από 2.5 σε 4.2, στο τέλος του πειράματος.



Σχήμα 11.4. Οι τιμές του pH στο διάλυμα της εκροής υπό διαφορετικές ταχύτητες ροής συναρτήσει της ποσότητας του διαλύματος που τροφοδοτείται στη στήλη, V , εκφραζόμενη ως αριθμός όγκων κλίνης N_{BV} ($V_{\delta} = N_{BV} \cdot BV$)

11.6 Κινητική απομάκρυνσης του Cr(VI) κατά την ροή διαμέσου της κλίνης

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 10, όταν ανιχνεύεται χρώμιο (VI) στην εκροή, η κινητική της απομάκρυνσής του μπορεί να περιγραφεί από έναν κινητικό νόμο πρώτης τάξης ως προς το Cr(VI), και η κινητική σταθερά k_1' μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση:

$$\ln\left(\frac{C_{ef}}{C_{in}}\right) = -k_1' \tau \quad (11.2)$$

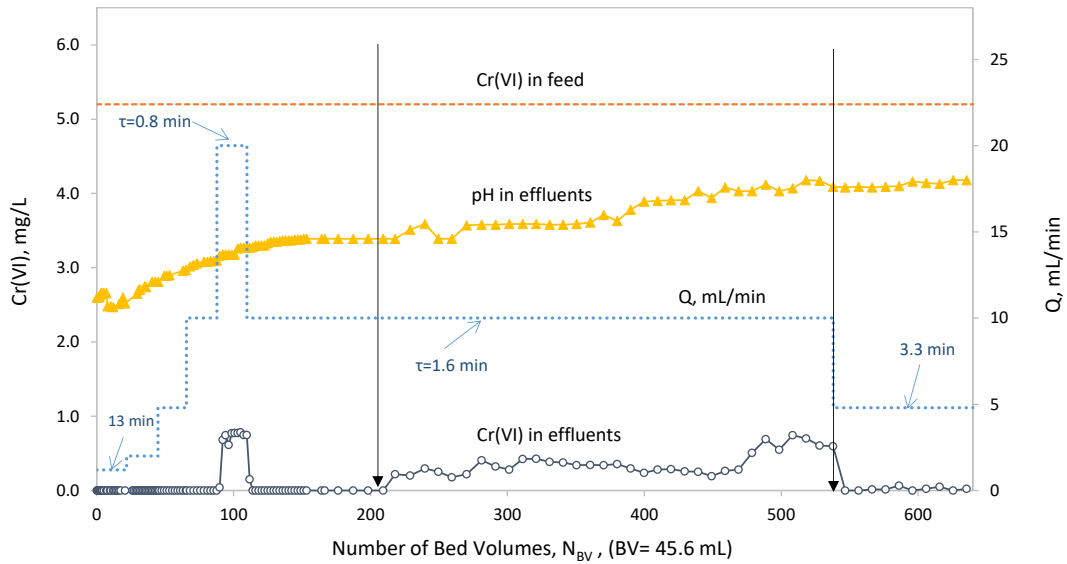
Cr(VI) ανιχνεύτηκε στην εκροή μεταξύ των 210 και 540 όγκων κλίνης, κατά την διάρκεια της λειτουργίας της στήλης με σταθερό χρόνο παραμονής $\tau=1.6$ min, και μάλιστα οι συγκεντρώσεις του ήταν διαρκώς αυξανόμενες. Το γεγονός ότι αυξάνονται οι συγκεντρώσεις C_{ef} σημαίνει, σύμφωνα με την εξίσωση (11.2), ότι μειώνονται οι τιμές της σταθεράς k_1' . Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην παράλληλη σταδιακή αύξηση του pH, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο σχήμα 11.5. Για αυτή την περίοδο μεταξύ 210 και 540 όγκων κλίνης υπολογίστηκαν οι τιμές της k_1' και στην συνέχεια οι τιμές της σταθεράς k_2' μέσω της οποίας λαμβάνεται υπόψη η διαθέσιμη ποσότητα nZVI μέσα στη στήλη:

$$k_1' = k_2' \frac{C_{nFe} M_R}{V_{PV}} \quad (11.3)$$

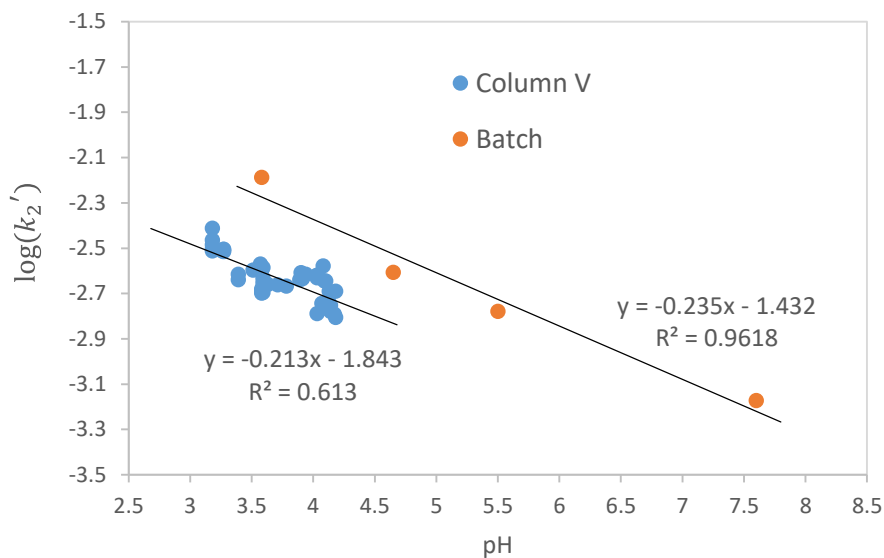
όπου C_{nFe} είναι τα mmoles του nFe ανά γραμμάριο R-nFe, M_R η μάζα της R-nFe στη στήλη $C_{nFe,s}$ και V_{PV} ο όγκος του υδατικού διαλύματος στη στήλη.

Στο σχήμα 11.6 παρουσιάζονται οι τιμές της σταθεράς k_2' συναρτήσει του pH και συγκρίνονται με τις αντίστοιχες τιμές k_2 των δοκιμών παρτίδας. Όπως φαίνεται στο σχήμα οι τιμές

της σταθεράς στην στήλη είναι χαμηλότερες σε σύγκριση με τις τιμές στις δοκιμές υπό ανάδευση, οι μεταβολές όμως συναρτήσει του pH ακολουθούν σχεδόν παράλληλη τάση.



Σχήμα 11.5. Επισημάνση της περιοχής των πειραματικών αποτελεσμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της κινητικής σταθεράς 1^{ης} τάξης.



Σχήμα 11.6. Οι τιμές της σταθεράς k_2' σε λογαριθμική κλίμακα συναρτήσει του pH στην στήλη V σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές των δοκιμών παρτίδας.

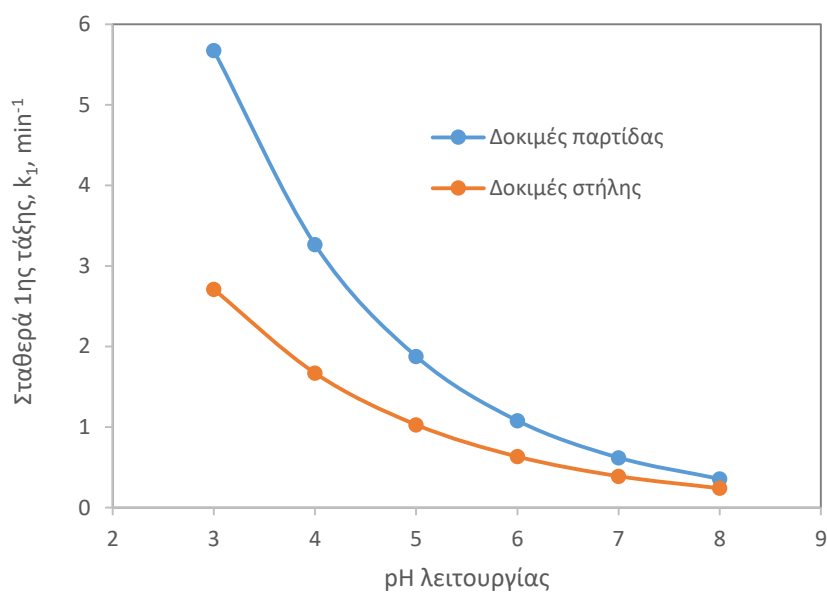
Οι εξισώσεις που περιγράφουν την εξάρτηση της σταθεράς πρώτης τάξης (σε min^{-1}) από την ενεργότητα των υδρογονοκατιόντων είναι η 11.4 για τις συνθήκες ροής διαμέσου κλίνης και η 11.5 για τις συνθήκες αναδεύσεως στις δοκιμές παρτίδας:

$$k_1' = 0.0144 \cdot \frac{C_{nFe} M_R}{V_{PV}} \cdot \{H^+\}^{0.21} \text{ min}^{-1} \quad (11.4)$$

$$k_1 = 0.0370 \cdot \frac{C_{nFe} M_R}{V} \cdot \{H^+\}^{0.24} \text{ min}^{-1} \quad (11.5)$$

όταν η συγκέντρωση του C_{nFe} στην ρητίνη εκφράζεται σε mmol/g , η αναλογία της ρητίνης $RnFe$ προς την υδατική φάση, M_R/V ή M_R/V_{PV} , σε g/L , και η ενεργότητα των υδρογονοκατιόντων σε mol/L .

Στις συνθήκες ροής μέσω κλίνης, μια τυπική τιμή του παράγοντα $C_{nFe}(M_R/V_{PV})$ αντιστοιχεί περίπου σε 800 mmol/L . Με αυτή την τιμή υπολογίστηκαν οι τιμές της σταθεράς k_1 από την εξίσωση (11.5), δηλαδή όπως θα προέκυπταν με βάση μόνον τις δοκιμές παρτίδας, και από την εξίσωση (11.4), δηλαδή λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των δοκιμών στήλης. Οι υπολογισμοί έγιναν για διάφορα pH από 3 μέχρι 8 και παρουσιάζονται στο σχήμα 11.7.



Σχήμα 11.7. Οι τιμές της σταθεράς 1^{ης} τάξης για συνθήκες ροής διαμέσου κλίνης συναρτήσει του pH με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών παρτίδας και των δοκιμών στήλης.

Οι υπολογισμοί με βάση τις δοκιμές παρτίδας υπερεκτιμούν τις τιμές της σταθεράς σε σύγκριση με τους αντίστοιχους υπολογισμούς των δοκιμών στήλης κατά έναν παράγοντα που κυμαίνεται από 2.1 σε pH 3 μέχρι 1.5 σε pH 8. Οι παρατηρούμενες αποκλίσεις όμως είναι σημαντικά μικρότερες από τις αποκλίσεις της τάξης 40-50 που είχαν παρατηρηθεί στις δοκιμές στήλης της προηγούμενης ενότητας (βλ. &10.5).

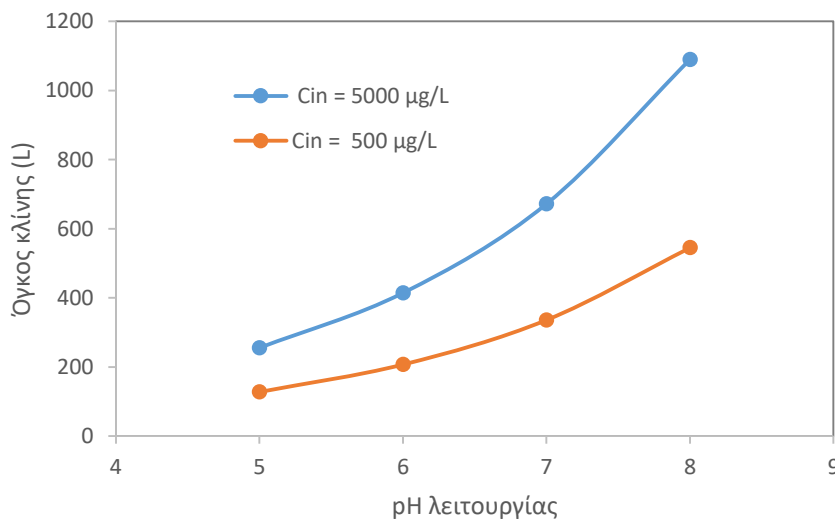
11.7 Διαστάσεις εγκαταστάσεων κλίνης για την επεξεργασία ρυπασμένων υπόγειων νερών

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικοί υπολογισμοί διαστασιολόγησης μιας εγκατάστασης κλίνης για την επεξεργασία ρυπασμένων υπόγειων νερών με τις παρακάτω υποθέσεις:

- Επεξεργασία των νερών για σκοπούς άρδευσης
- Επιδιωκόμενη τελική συγκέντρωση Cr(VI) μικρότερη από 50 µg/L.
- Παροχή της αρδευτικής γεώτρησης ίση με: $Q=20$ L/min

Οι υπολογισμοί έγιναν λαμβάνοντας υπόψη ότι τα φυσικά νερά έχουν pH μεταξύ 5 και 8 και θεωρώντας ότι η λειτουργία της στήλης θα ισορροπήσει τελικά στο pH των φυσικών νερών. Για την επίπτωση του pH στην κινητική της απομάκρυνσης χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση 11.4.

Εξετάσθηκε μία περίπτωση υψηλής ρύπανσης με συγκέντρωση Cr(VI) ίση με 5000 µg/L και μία περίπτωση χαμηλότερης ρύπανσης με συγκέντρωση ίση με 500 µg/L. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 1.8. Όπως φαίνεται στο σχήμα, για την επεξεργασία νερών με παροχή 20 L/min και με ελαφρώς όξινο pH, ο ελάχιστος απαιτούμενος όγκος κλίνης είναι περίπου 130 λίτρα για την περίπτωση της σχετικά χαμηλής ρύπανσης και 260 λίτρα για την περίπτωση της υψηλής ρύπανσης. Η κινητική της απομάκρυνσης επιβραδύνεται σημαντικά στα υψηλότερα pH. Για αυτό το λόγο, ο απαιτούμενος όγκος κλίνης σε pH=8 αντιστοιχεί σε 550 L και 1100 L, για τις περιπτώσεις της χαμηλής και της υψηλής ρύπανσης αντίστοιχα.



Σχήμα 11.8. Ο απαιτούμενος όγκος κλίνης για την επεξεργασία νερών με δύο επίπεδα ρύπανσης συναρτήσε του pH των νερών. Επιλύσεις για παροχή $Q=20$ L/min και μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) κάτω από 50 µg/L.

11.8 Σύγκριση με την βιβλιογραφία

Η τεχνολογία παραγωγής νανοσύνθετων υλικών, με ενσωμάτωση nZVI σε πορώδες υπόστρωμα, είναι πολύ πρόσφατη. Ενώ υπάρχουν αρκετές δημοσιεύσεις με αποτελέσματα δοκιμών υπό ανάδευση, υπάρχει μία μόνον δημοσίευση των Fan et al. (2019) με αποτελέσματα δοκιμών στήλης. Οι ερευνητές αυτοί χρησιμοποίησαν σαν πορώδες υπόστρωμα βιοεξανθράκωμα, όπου λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα φαινόμενα προσρόφησης και αναγωγής, και περιέγραψαν τα αποτελέσματα τους χρησιμοποιώντας κλασσικά μοντέλα προσρόφησης. Στις δοκιμές στήλης χρησιμοποίησαν το μοντέλο Yoon-Nelson μέσω του οποίου προσδιόρισαν τιμές κινητικής σταθεράς πρώτης τάξης, οι οποίες κυμαίνονται από 0.22 h^{-1} μέχρι 0.59 h^{-1} (3.7×10^{-3} έως $9.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Οι τιμές αυτές είναι σημαντικά χαμηλότερες (από 20 έως 750 φορές) σε σύγκριση με τις τιμές της σταθεράς k^1 που υπολογίζονται από την εξίσωση 11.4 και κυμαίνονται από 0.24 έως 2.7 min^{-1} (για ένα εύρος pH από 3 ως 8).

Όσον αφορά άλλα εμπορικά προϊόντα και τεχνολογίες που έχουν εφαρμοσθεί για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από νερά, ενδιαφέρον παρουσιάζει η δημοσίευση των McGuire et al. (2006). Οι ερευνητές αξιολόγησαν διάφορα συστήματα επεξεργασίας νερών σε πιλοτική κλίμακα. Συγκεκριμένα πραγματοποίησαν δοκιμές με διάφορους εμπορικούς τύπους ισχυρώς και ασθενώς ανιοντικών ρητινών, καθώς και με εμπορικούς τύπους ενεργού άνθρακα και ζεόλιθου. Στις δοκιμές τους χρησιμοποίησαν υπόγειο νερό από την περιοχή San Fernando Valley των ΗΠΑ, στο οποίο προσέθεσαν Cr(VI) ώστε να επιτευχθεί συγκέντρωση 100 mg/L . Ο στόχος καθαρισμού των νερών ήταν να μειωθεί η συγκέντρωση κάτω από τα 5 mg/L . Δύο ισχυρώς ανιοντικές ρητίνες λειτούργησαν αποτελεσματικά για την επεξεργασία 1500 και 3500 όγκων κλίνης αντίστοιχα, με χρόνους παραμονής κενής κλίνης (EBCT, Empty bed contact time) $1-2 \text{ min}$ και $3-4 \text{ min}$. Λαμβάνοντας υπόψη την συγκέντρωση Cr(VI) στο νερό, υπολογίζεται ότι οι δύο ισχυρώς κατιονικές ρητίνες είχαν ικανότητα αποτελεσματικής απομάκρυνσης του Cr(VI) ίση με 150 και 350 mg ανά L κλίνης. Μια ασθενώς ανιοντική ρητίνη είχε καλύτερες επιδόσεις, με ικανότητα αποτελεσματικής απομάκρυνσης του Cr(VI) ίση με $3800 \text{ mg Cr(VI)/(L κλίνης)}$ και με χρόνο παραμονής EBCT $2-3 \text{ min}$. Η κλίνη του ενεργού άνθρακα είχε ικανότητα απομάκρυνσης $60 \text{ mg Cr(VI)/(L κλίνης)}$ με EBCT 5 min . Με τον ζεόλιθο απομακρύνθηκαν αποτελεσματικά $62 \text{ mg Cr(VI)/(L κλίνης)}$, αλλά χρειαζόταν πολύ υψηλός χρόνος παραμονής της τάξης των 30 min (EBCT).

Η κλίνη νανοσύνθετου υλικού που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή λειτούργησε με πολύ υψηλότερη συγκέντρωση Cr(VI) στην τροφοδοσία, 5200 mg/L , και φάνηκε ότι μπορεί να επεξεργαστεί αποτελεσματικά ποσότητα μεγαλύτερη των 640 όγκων κλίνης, αρκεί ο πραγματικός χρόνος επαφής να είναι ίσος ή μεγαλύτερος των 3.3 min . Δηλαδή η ικανότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) είναι τουλάχιστον $3300 \text{ mg Cr(VI)/(L κλίνης)}$.

Σημειώνεται ότι η σχέση μεταξύ χρόνου παραμονής κενής κλίνης και πραγματικού χρόνου επαφής είναι η ακόλουθη:

$$EBCT = \frac{\tau}{\theta} \quad (11.6)$$

όπου θ το πορώδες της στήλης. Στην συγκεκριμένη περίπτωση $\theta=0.347$. Ισχύει επίσης ότι απαιτούμενος χρόνος επαφής εξαρτάται από την συγκέντρωση του Cr(VI) στην τροφοδοσία και από την συγκέντρωση στόχο της επεξεργασίας:

$$\tau = \frac{\ln(C_{in}/C_{ef})}{k_1'} \quad (11.7)$$

Για μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) από 100 μg/L κάτω από 5 μg/L και για μια μέση τιμή της σταθεράς $k_1' = 1 \text{ min}^{-1}$, ο απαιτούμενος χρόνος επαφής είναι $\tau=3 \text{ min}$ και ο αντίστοιχος χρόνος κενής κλίνης EBCT= 8.6 min.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω οι επιδόσεις του νανοσύνθετου υλικού που παρασκευάστηκε στο πλαίσιο αυτής της διατριβής είναι συγκρίσιμες με τα πιο αποτελεσματικά εμπορικά υλικά, όσον αφορά την απομάκρυνση του Cr(VI), ενώ επιβεβαιώθηκε και η ικανότητά του για την ταυτόχρονη απομάκρυνση και άλλων ρύπων με διαφορετικό χημισμό, όπως το Ni. Οι εξειδικευμένες ρητίνες, όπως οι ασθενώς ανιοντικές ρητίνες που εμφάνισαν υψηλές επιδόσεις στην μελέτη των McGuire et al. (2006), δεν μπορούν να αντιμετωπίσουν αντίστοιχα προβλήματα μικτής ρύπανσης.

11.9 Συμπεράσματα

Η αποτελεσματικότητα του νανοσύνθετου υλικού σε συνθήκες ροής αξιολογήθηκε με δοκιμές στήλης φροντίζοντας να εξασφαλισθεί η εξισορρόπηση της συγκέντρωσης ανιόντων στο υδατικό διάλυμα του εσωτερικού των κόκκων με το διάλυμα που ρέει στο εξωτερικό πορώδες της κλίνης.

Η στήλη διατηρήθηκε σε λειτουργία μέχρι τη διοχέτευση ποσότητας διαλύματος ίσης με 640 όγκους κλίνης, και μελετήθηκε η αποτελεσματικότητά της συναρτήσει του χρόνου παραμονής του διαλύματος μέσα στην κλίνη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι μπορεί να λειτουργήσει αποτελεσματικά, με πλήρη απομάκρυνση του Cr(VI) από την αρχική συγκέντρωση 5200 μg/L σε επίπεδα χαμηλότερα του ορίου ανίχνευσης (<6 μg/L), όταν ο χρόνος παραμονής είναι μεγαλύτερος των 3.3 min. Διαπιστώθηκε επίσης ότι η κλίνη μπορεί να επεξεργαστεί αποτελεσματικά νερά με μικτή ρύπανση, όπως Cr(VI) και Ni, δεδομένου ότι επιτεύχθηκε απομάκρυνση και των δύο ρύπων κάτω από τα όρια ανίχνευσης.

Από τα πειράματα αυτής της ενότητας προέκυψε επίσης ότι το pH του υδατικού διαλύματος μεταβάλλεται κατά την διέλευση από την στήλη και ότι η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης του Cr(VI) είναι συνάρτηση τόσο του χρόνου παραμονής του διαλύματος μέσα στη στήλη, όσο και του pH λειτουργίας. Το διάλυμα που διοχετευόταν στην στήλη είχε pH =5.3. Η διέλευση δια μέσου της στήλης είχε σαν συνέπεια την οξίνισή του. Το αρχικό pH της εκροής ήταν 2.5 και αυξήθηκε μέχρι του pH 4.2 στο τέλος του πειράματος, δηλαδή μετά την διοχέτευση ποσότητας διαλύματος ίσης με 640 όγκους κλίνης. Η οξίνιση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την διαδικασία παραγωγής του νανοσύνθετου υλικού παράγονται υδρογονοκατιόντα τα οποία συγκρατούνται στους κόκκους της ρητίνης και αντικαθίστανται σταδιακά από τα κατιόντα Na^+ , του αδρανούς ηλεκτρολύτη.

Η στήλη λειτούργησε αποτελεσματικά χωρίς να ανιχνευτεί Cr(VI) στην εκροή ακόμη και για μικρούς χρόνους παραμονής μέχρι 1.6 min, όσο το pH της εκροής παρέμενε μικρότερο από 3.4. Στην συνέχεια όμως, όταν το pH αυξήθηκε πάνω από αυτή την τιμή, άρχισε να ανιχνεύεται Cr(VI) με αυξανόμενες συγκεντρώσεις αν και ο χρόνος παραμονής του διαλύματος διατηρούνταν σταθερός σε $\tau=1.6 \text{ min}$. Διαπιστώθηκε θετική συσχέτιση των μετρούμενων συ-

γκεντρώσεων Cr(VI) στην εκροή με τις τιμές pH. Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ημι-εμπειρική εξίσωση, στην οποία ενσωματώθηκαν οι βασικές παράμετροι λειτουργίας της κλίνης. Στις παραμέτρους αυτές περιλαμβάνονται χαρακτηριστικά της κλίνης, όπως αναλογία ρητίνης προς υδατική φάση και φόρτιση της ρητίνης σε nZVI, το pH των νερών, και ο χρόνος παραμονής των νερών στην κλίνη.

Με βάση τα αποτελέσματα των παραπάνω δοκιμών έγιναν ενδεικτικοί υπολογισμοί διαστασιολόγησης για την επεξεργασία νερών σε δύο περιπτώσεις ρύπανσης με εξασθενές χρώμιο, μια περίπτωση υψηλής ρύπανσης (5000 μg/L) και μια περίπτωση χαμηλότερης ρύπανσης (500 μg/L), και με στόχο την μείωση της συγκέντρωσης Cr(VI) κάτω από το όριο των 50 μg/L. Προέκυψε ότι, για την επεξεργασία νερών με παροχή 20 L/min και με ελαφρώς όξινο pH=5, ο ελάχιστος απαιτούμενος όγκος κλίνης είναι περίπου 130 λίτρα για την περίπτωση της σχετικά χαμηλής ρύπανσης και 260 λίτρα για την περίπτωση της υψηλής ρύπανσης. Η κινητική της απομάκρυνσης επιβραδύνεται σημαντικά στα υψηλότερα pH. Για αυτό το λόγο, ο απαιτούμενος όγκος κλίνης σε pH=8 αντιστοιχεί σε 550 L και 1100 L, για τις περιπτώσεις της χαμηλής και της υψηλής ρύπανσης αντίστοιχα.

Από τη σύγκριση με διαθέσιμα δημοσιευμένα στοιχεία προέκυψε ότι οι επιδόσεις του νανοσύνθετου υλικού που παρασκευάστηκε στο πλαίσιο αυτής της διατριβής είναι συγκρίσιμες με τα πιο αποτελεσματικά εμπορικά υλικά, όσον αφορά την απομάκρυνση του Cr(VI), ενώ στα σημαντικά πλεονεκτήματά του περιλαμβάνεται η ικανότητά του για την ταυτόχρονη απομάκρυνση και άλλων ρύπων, όπως το Ni.

12 Συμπεράσματα – Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

12.1 Συμπεράσματα

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής ήταν η παραγωγή ενός νανοσύνθετου υλικού που να συνδυάζει την δραστικότητα του στοιχειακού νανοσιδήρου για μεγάλο εύρος ρύπων με την δυνατότητα αξιοποίησης του υλικού σε διατάξεις σταθερής κλίνης. Για την σύνθεση αυτού του υλικού μελετήθηκε η ενσωμάτωση του νανοσιδήρου σε ένα πορώδες υπόστρωμα. Για τον ρόλο του υποστρώματος αξιολογήθηκαν δύο τύποι κατιονικής ρητίνης, μια ρητίνη τύπου γέλης (Dowex 50WX2) και μια μακροπορώδης ρητίνη (Amberlyst 15). Η κύρια διαφορά μεταξύ των δύο ρητινών ήταν το μέσο μέγεθος των πόρων, το οποίο αντιστοιχούσε σε 2 nm περίπου για την περίπτωση της ρητίνης γέλης και 40 nm για την μακροπορώδη ρητίνη.

Η αποτελεσματικότητα του νανοσύνθετου υλικού για τον καθαρισμό ρυπασμένων νερών αξιολογήθηκε χρησιμοποιώντας ως τυπικό ρύπο το εξασθενές χρώμιο. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές παρτίδας (batch), με τους κόκκους του νανοσύνθετου υλικού σε υδατικό διάλυμα υπό ανάδευση, και προσδιορίστηκε η επίδραση των σημαντικότερων παραμέτρων στην κινητική της αναγωγής του Cr(VI). Στο πιο επιτυχές υλικό πραγματοποιήθηκαν επίσης δοκιμές στήλης για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας του σε συνθήκες ροής δια μέσου σταθερής κλίνης σωματιδίων.

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα της διατριβής συνοψίζονται στη συνέχεια.

Ενσωμάτωση nZVI σε κατιονική ρητίνη τύπου γέλης (Dowex 50X2)

Για την ενσωμάτωση nZVI στην πορώδη μήτρα της Dowex 50WX2, εφαρμόστηκε ένα αρχικό στάδιο προσρόφησης κατιόντων Fe(III). Στη συνέχεια για την αναγωγή του προσροφημένου Fe(III) σε στοιχειακό Fe(0) χρησιμοποιήθηκαν ένα διάλυμα φυτικής και ένα διάλυμα συνθε-

τικής πολυφαινόλης, δηλαδή εκχύλισμα πράσινου τσαγιού και γαλλικό οξύ αντίστοιχα. Διαπιστώθηκε ότι το πράσινο τσάι δεν ήταν αποτελεσματικό, λόγω του σχετικά μεγάλου μεγέθους των μορίων των φυτικών πολυφαινολών, σε σύγκριση με το μέγεθος των πόρων της ρητίνης. Αντίθετα τα μόρια του γαλλικού οξέως μπόρεσαν να διεισδύσουν στους πόρους της ρητίνης και να ανάγουν τα προσροφημένα κατιόντα Fe(III) στη στοιχειακή τους κατάσταση Fe(0). Οι αναλύσεις SEM-EDS έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια ZVI παρέμειναν ομοιόμορφα διεσπαρμένα μέσα στη μήτρα των σφαιριδίων της ρητίνης.

Στην συνέχεια εφαρμόζοντας την μέθοδο αναγωγής με γαλλικό οξύ παράχθηκε μία ποσότητα κόκκων ρητίνης φορτισμένων με νανοσίδηρο, η οποία χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της αναγωγής του Cr(VI). Οι παράμετροι που ερευνήθηκαν ήταν η συγκέντρωση του Cr(VI) με τιμές συγκεντρώσεων 5-25 mg/L, η ποσότητα της ρητίνης (5-30 g ρητίνης/ L) και οι τιμές pH από 2.7 έως 8.5.

- Διαπιστώθηκε ότι η αναγωγή ακολουθεί κινητικό νόμο πρώτης τάξης σε σχέση με το Cr(VI) και με τον ενσωματωμένο νανοσίδηρο. Η επίδραση της συγκέντρωσης των πρωτονίων στη κινητική της αναγωγής μπορεί να περιγραφεί με την κλασματική τάξη $n=0.24$.
- Η ενέργεια ενεργοποίησης βρέθηκε ίση με $E_A = 32.4$ kJ/mol. Η τιμή αυτή υπερβαίνει την ενέργεια ενεργοποίησης των φαινομένων διάχυσης (~20 kJ/mol) αλλά είναι χαμηλότερη από την E_A που θεωρείται το τυπικό όριο των χημικών αντιδράσεων (~55 kJ/mol). Φαίνεται δηλαδή ότι και τα δύο φαινόμενα, δηλ. διάχυση και χημική αντίδραση, επηρεάζουν την συνολική ταχύτητα απομάκρυνσης του Cr(VI) από το υδατικό διάλυμα.
- Αντίστοιχα συμπεράσματα προέκυψαν από τον υπολογισμό του μέτρου Wagner, η τιμή του οποίου βρέθηκε ίση με $M_W = 0.76$ και βρίσκεται στην ενδιάμεση περιοχή. Υπερβαίνει δηλαδή την τιμή $M_W = 0.15$ που αποτελεί το ανώτατο όριο όταν η ταχύτητα καθορίζεται πλήρως από την χημική αντίδραση και υπολείπεται της τιμής $M_W = 4$ που είναι το κατώτατο όριο όταν επικρατούν τα φαινόμενα διάχυσης.
- Από τις δοκιμές αναγέννησης, διαπιστώθηκε ότι η φορτισμένη με nZVI ρητίνη διατήρησε την αποτελεσματικότητά της ως προς την αναγωγή του Cr(VI) μετά από τρεις κύκλους αναγέννησης.

Ενσωμάτωση nZVI σε κατιονική μακροπορώδη ρητίνη (Amberlyst 15). Δοκιμές υπό ανάδευση

Χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα η μακροπορώδης κατιονική ρητίνη Amberlyst 15, με στόχο να διευκολυνθεί η διείσδυση των μεγαλομορίων των φυτικών πολυφαινολών κατά το στάδιο της αναγωγής των προσροφημένων κατιόντων Fe(III). Δοκιμάστηκαν 4 διαφορετικά επίπεδα φόρτισης της ρητίνης με σίδηρο (0.15, 0.30, 0.50 και 0.61 mmol Fe ανά γραμμάριο ρητίνης) και παρατηρήθηκε ότι η αναγωγή στην στοιχειακή μορφή ήταν ίση με 0.14, 0.28, 0.35 και 0.43 mmol/g στα δείγματα με ολικό σίδηρο 0.15, 0.30, 0.50 και 0.61 mmol/g αντίστοιχα. Η ρητίνη που φορτίστηκε με νανοσίδηρο χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία ρυπασμένων νερών από Cr(VI). Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν ο ρυθμός ανάδευσης (50-250 rpm), το μέγεθος σωματιδίων της R-nFe (διάμετρος 300, 388 και 462.5 μm), η αρχι-

κή συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου (0.10, 0.19 και 0.38 mM), η συγκέντρωση του Fe στην ρητίνη (0.15, 0.30, 0.50 και 0.61 mmol Fe ανά γραμμάριο υγρής ρητίνης), η ποσότητα της ρητίνης ανά λίτρο διαλύματος (20, 40, 60 g wR / L) και το pH του διαλύματος (3.6, 4.7, 5.5 και 7.6). Όλες οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με μεγάλη στοιχειομετρική περίσσεια nZVI ως προς το Cr(VI), έτσι ώστε η ποσότητα του νανοσιδήρου να παραμένει πρακτικά σταθερή καθόλη την διάρκεια της αντίδρασης. Με αυτόν τον τρόπο κατέστη δυνατό να μελετηθεί χωριστά η επίδραση της παρουσίας του νανοσιδήρου στην κινητική της αναγωγής. Τα κύρια συμπεράσματα από αυτή την ενότητα των δοκιμών ήταν τα ακόλουθα.

- Οι πολυφαινόλες του πράσινου τσαγιού ήταν σε θέση να ανάγουν τον προσροφημένο Fe(III) στην στοιχειακή του κατάσταση σε ποσοστό τουλάχιστον 70%.
- Η ενσωμάτωση του νανοσιδήρου προκάλεσε μείωση του πορώδους της ρητίνης, από 0.415 cm^3 ανά g υγρής ρητίνης (wR) στο αρχικό υλικό, σε $0.328 \text{ cm}^3/\text{g}$ wR στο χαμηλότερο επίπεδο φόρτισης και σταδιακά μέχρι $0.110 \text{ cm}^3/\text{g}$ wR στο υψηλότερο επίπεδο φόρτισης.
- Διαπιστώθηκε ότι η αναγωγή ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ως προς το Cr(VI) και ότι η κινητική σταθερά είναι ανάλογη της ποσότητας της ρητίνης και της περιεκτικότητας σε νανοσίδηρο. Εξαρτάται επίσης από το pH, και η επίδραση των υδρογονοκατιόντων μπορεί να περιγραφεί με την κλασματική τάξη $n=0.24$, όπως και στην περίπτωση της Dowex.
- Από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης διαπιστώθηκε ότι η εξωτερική διάχυση των χρωμικών ανιόντων από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς τα σφαιρίδια της ρητίνης, δεν επηρεάζει την κινητική της αναγωγής για ταχύτητες ανάδευσης από 200 rpm και πάνω.
- Παρατηρήθηκε ότι το μέγεθος των κόκκων της ρητίνης δεν επηρεάζει την ταχύτητα της αναγωγής, γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι η κινητική δεν επηρεάζεται από το στάδιο της εσωτερικής διάχυσης μέσω των πόρων. Εντούτοις οι τιμές του μέτρου Wagner M_w κυμαίνονταν στο εύρος 0.6 - 5.5 υποδεικνύοντας ότι και τα δύο φαινόμενα, διάχυση στους πόρους και χημική αντίδραση, συμβάλλουν στον παρατηρούμενο ρυθμό της αντίδρασης.

Ανακεφαλαιώνοντας τα κύρια συμπεράσματα από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με τους δύο τύπους ρητίνης αναφέρονται τα εξής:

Η μέγιστη απομάκρυνση Cr(VI) που μετρήθηκε κατά την διάρκεια των δοκιμών ήταν 650 mg/g Fe με υπόστρωμα Amberlyst και αναγωγικό παράγοντα το πράσινο τσάι και 830 mg/g Fe με υπόστρωμα Dowex και γαλλικό οξύ. Τα αποτελέσματα αυτά εντάσσονται στις υψηλότερες τιμές σε σύγκριση με προηγούμενες δημοσιευμένες εργασίες.

Διαπιστώθηκε ότι η κινητική της αναγωγής του Cr(VI) είναι πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση του Cr(VI) και ως προς την διαθέσιμη ποσότητα του νανοσιδήρου και επιβραδύνεται αυξανόμενου του pH. Οι τιμές της κινητικής σταθεράς ήταν παραπλήσιες και για τους δύο τύπους νανοσύνθετων υλικών που εξετάστηκαν, και κυμαίνονταν από $0.5 \cdot 10^{-3}$ έως $8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ανά mmol/L διαθέσιμου νανοσιδήρου, σε ελαφρώς αλκαλικά pH (7.5-8.5) και όξινα pH (2.7-3.5) αντίστοιχα.

Ανάπτυξη και εφαρμογή μαθηματικού μοντέλου διάχυσης-αντίδρασης στο νανοσύνθετο υλικό

Για την πληρέστερη κατανόηση των μηχανισμών που υπεισέρχονται στο υπό μελέτη σύστημα αναπτύχθηκε λεπτομερέστερο μηχανιστικό μοντέλο, στο οποίο η κινητική της αναγωγής περιγράφεται λαμβάνοντας υπόψη τα ακόλουθα φαινόμενα:

(i) διάχυση του ρύπου μέσα στο δίκτυο των πόρων, (ii) επιφανειακή χημική αντίδραση μεταξύ του ρύπου και των νανοσωματιδίων στοιχειακού σιδήρου που βρίσκονται ομοιογενώς διασκορπισμένα μέσα στα πορώδη σφαιρίδια, και (iii) εξάντληση του νανοσιδήρου με βάση το μοντέλο του συρρικνούμενου πυρήνα.

Οι κύριες παράμετροι του μοντέλου ήταν ο συντελεστής διάχυσης του Cr(VI) διαμέσου των πόρων D_e (m²/s) και η κινητική σταθερά της χημικής αντίδρασης k_S''' (m/s) ανά μονάδα επιφάνειας του στοιχειακού νανοσιδήρου. Οι παράμετροι αυτές προσδιορίστηκαν αρχικά προσαρμόζοντας τις εξισώσεις του μοντέλου σε ένα αρχικό σύνολο πειραματικών δεδομένων και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν για την πρόβλεψη της κινητικής υπό διαφορετικές πειραματικές συνθήκες.

Στο σύστημα που μελετήθηκε δεν παρατηρήθηκε επιβράδυνση της κινητικής ακόμη και με το μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων ρητίνης που εξετάστηκε. Για τον λόγο αυτό, η αρχική προσέγγιση της τιμής των δύο παραμέτρων D_e και k_S''' έγινε με προσαρμογή των αποτελεσμάτων του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα της δοκιμής με το μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων, $R_R = 463$ μm, και θέτοντας ως περιορισμό για την τιμή του μέτρου Thiele το όριο $M_T < 4$. Σημειώνεται ότι το μέτρο Thiele, M_T , συνδυάζει τις δύο παραμέτρους, D_e και k_S''' , λαμβάνοντας ταυτόχρονα υπόψη την επίδραση του μεγέθους των κόκκων του πορώδους υλικού. Όταν έχει τιμή μεγαλύτερη του 4, το μέγεθος των κόκκων επηρεάζει με τρόπο αντιστρόφως ανάλογο την πειραματικά μετρούμενη ταχύτητα της αντίδρασης. Από την αρχική αυτή προσέγγιση προσδιορίστηκε η τιμή του συντελεστή διάχυσης $D_e = 0.86 \times 10^{-9}$ m²·s⁻¹. Σε σύγκριση με την τιμή της ελεύθερης διαχυτότητας των χρωμικών στα υδατικά διαλύματα 1.27×10^{-9} m²·s⁻¹, η υπολογιζόμενη τιμή είναι λίγο μικρότερη και μπορεί να θεωρηθεί αποδεκτή δεδομένου ότι ενσωματώνει και την δυσκολία διάχυσης στο πορώδες.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν επιλύσεις του μοντέλου διατηρώντας σταθερή την τιμή του συντελεστή διάχυσης και με μόνη παράμετρο προσαρμογής την κινητική σταθερά k_S''' . Για τις επιλύσεις αυτές χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα 7 δοκιμών, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικά μεγέθη κόκκων ρητίνης, διαφορετικά επίπεδα αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) και διαφορετική ποσότητα φορτισμένης ρητίνης. Από το σύνολο των επιλύσεων προσδιορίστηκε μια μέση τιμή της κινητικής σταθεράς ίση με $k_S''' = (1.73 \pm 0.15) \cdot 10^{-8}$ m·s⁻¹.

Σε όλες τις δοκιμές, οι αποκλίσεις μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών αντιπροσώπευαν ένα ποσοστό σφάλματος που κυμαίνονταν από 3% έως 9%.

Σε επόμενο στάδιο ελέγχθηκε η ακρίβεια προβλέψεων του μοντέλου με επιλύσεις προσομοίωσης των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες. Συγκεκριμένα έγιναν επιλύσεις για τις δοκιμές στις οποίες χρησιμοποιήθηκε ρητίνη με δια-

φορετική φόρτιση σε νανοσίδηρο. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε μια δοκιμή μακράς διάρκειας με στοιχειομετρική περίσσεια του χρωμίου έναντι του νανοσιδήρου, για να ελεγχθεί εάν το μοντέλο μπορεί να προβλέψει την εξέλιξη του φαινομένου στις συνθήκες εξάντλησης του νανοσιδήρου. Υπενθυμίζεται ότι όλες οι άλλες δοκιμές είχαν πραγματοποιηθεί με περίσσεια νανοσιδήρου. Η προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων από το μοντέλο ήταν πολύ ικανοποιητική, με αποκλίσεις που κυμαίνονταν στο εύρος 3-5%, γεγονός το οποίο ενισχύει την εμπιστοσύνη στην ακρίβεια των προβλέψεων του.

Το μοντέλο χρησιμοποιήθηκε επίσης για την διερεύνηση της εξέλιξης των φαινομένων στο εσωτερικό των πόρων, φαινόμενα για τα οποία δεν υπάρχουν δεδομένα μακροσκοπικής παρατήρησης. Από τις επιλύσεις φάνηκε καθαρά η αντίσταση στην μεταφορά του Cr(VI) με διάχυση και η σταδιακή μείωση της συγκέντρωσής του από την επιφάνεια προς το κέντρο των κόκκων της ρητίνης. Το φαινόμενο είναι εντονότερο στους κόκκους της ρητίνης με την μεγαλύτερη διάμετρο. Φάνηκε επίσης ότι η αρχική διείσδυση του Cr(VI) στο πορώδες των κόκκων ολοκληρώνεται σε χρόνο μικρότερο των 20 δευτερολέπτων. Στην συνέχεια η συγκέντρωση του Cr(VI) στο εσωτερικό των πόρων μειώνεται καθώς καταναλώνεται από την χημική αντίδραση της αναγωγής από τα νανοσωματίδια του στοιχειακού Fe.

Αξιολόγηση νανοσύνθετου υλικού σε συνθήκες ροής. Αρχικές δοκιμές

Η αποτελεσματικότητα του νανοσύνθετου υλικού στην αποκατάσταση νερών ρυπασμένων με Cr(VI) αξιολογήθηκε με τη διεξαγωγή δοκιμών συνεχούς ροής δια μέσου σταθερής κλίνης των σωματιδίων του υλικού. Τα αποτελέσματα των δοκιμών σε στήλες έδειξαν ότι η απομάκρυνση του Cr(VI) είναι ανάλογη του χρόνου παραμονής του διαλύματος στη στήλη και μπορεί να περιγραφεί με ένα κινητικό νόμο πρώτης τάξης. Η τιμή της κινητικής σταθεράς προσδιορίστηκε ίση με $0.0526 \pm 0.0023 \text{ min}^{-1}$.

- Συγκριτικά με τα πειράματα παρτίδας η κινητική στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου που παρατηρήθηκε στις δοκιμές σε στήλες ήταν περίπου 50 φορές βραδύτερη από την αναμενόμενη. Εφαρμόζοντας τις διαθέσιμες εμπειρικές εξισώσεις που προτείνονται στην βιβλιογραφία για τις περιπτώσεις ροής σε κλίνη σωματιδίων, διαπιστώθηκε ότι αυτή η επιβράδυνση δεν μπορεί να αποδοθεί στο στάδιο της μεταφοράς του Cr(VI) από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς την εξωτερική επιφάνεια των κόκκων.

Ένα άλλο φαινόμενο στο οποίο μπορεί να οφείλεται η βραδύτερη κινητική είναι το γεγονός ότι προηγήθηκε δοκιμή ιχνηθέτησης με χρήση διαλύματος βρωμιόντων δεκαπλάσιας συγκέντρωσης, με συνέπεια την πλήρωση του εσωτερικού πορώδους των κόκκων με τα ιόντα βρωμίου. Κατά την διοχέτευση του διαλύματος Cr(VI), η τάση των βρωμιόντων να διαχυθούν από το εσωτερικό των κόκκων προς το εξωτερικό διάλυμα δημιούργησε ένα αρνητικό ηλεκτρικό δυναμικό, το οποίο παρεμπόδιζε την διάχυση των χρωμικών προς την αντίθετη κατεύθυνση. Για να ελεγχθεί αυτή η υπόθεση πραγματοποιήθηκε νέα σειρά δοκιμών στήλης φροντίζοντας να εξασφαλισθεί η εξισορρόπηση της σύστασης της υδατικής φάσης στο εσωτερικό πορώδες των κόκκων και στο εξωτερικό πορώδες της κλίνης.

Δοκιμές σε συνθήκες ροής με χρήση αδρανούς ηλεκτρολύτη

Η αποτελεσματικότητα του νανοσύνθετου υλικού σε συνθήκες ροής αξιολογήθηκε με δοκιμές στήλης φροντίζοντας να εξασφαλισθεί η εξισορρόπηση της συγκέντρωσης ανιόντων στο υδατικό διάλυμα του εσωτερικού των κόκκων με το διάλυμα που ρέει στο εξωτερικό πορώδες της κλίνης. Για να επιτευχθεί η συνθήκη αυτή οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με υδατικά διαλύματα τα οποία περιείχαν NaCl ως αδρανή ηλεκτρολύτη σε συγκέντρωση 0.01 M. Η συγκέντρωση αυτή ήταν περίπου 100 φορές υψηλότερη από την συγκέντρωση των χρωμικών ανιόντων.

Η στήλη διατηρήθηκε σε λειτουργία μέχρι τη διοχέτευση ποσότητας διαλύματος ίσης με 640 όγκους κλίνης, και μελετήθηκε η αποτελεσματικότητά της συναρτήσει του χρόνου παραμονής του διαλύματος μέσα στην κλίνη.

- Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι μπορεί να λειτουργήσει αποτελεσματικά, με πλήρη απομάκρυνση του Cr(VI) από την αρχική συγκέντρωση 5200 μg/L σε επίπεδα χαμηλότερα του ορίου ανίχνευσης (<6 μg/L), όταν ο χρόνος παραμονής είναι μεγαλύτερος των 3.3 min. Διαπιστώθηκε επίσης ότι η κλίνη μπορεί να επεξεργαστεί αποτελεσματικά νερά με μικτή ρύπανση, όπως Cr(VI) και Ni, δεδομένου ότι επιτεύχθηκε απομάκρυνση και των δύο ρύπων κάτω από τα όρια ανίχνευσης.
- Από τα πειράματα αυτής της ενότητας προέκυψε ότι το pH του υδατικού διαλύματος μεταβάλλεται κατά την διέλευση από την στήλη και ότι η αποτελεσματικότητά της απομάκρυνσης του Cr(VI) είναι συνάρτηση τόσο του χρόνου παραμονής του διαλύματος μέσα στη στήλη, όσο και του pH λειτουργίας. Το διάλυμα που διοχετευόταν στην στήλη είχε pH =5.3. Η διέλευση δια μέσου της στήλης είχε σαν συνέπεια την οξίνισή του. Το αρχικό pH της εκροής ήταν 2.5 και αυξήθηκε μέχρι του pH 4.2 στο τέλος του πειράματος, δηλαδή μετά την διοχέτευση ποσότητας διαλύματος ίσης με 640 όγκους κλίνης. Η οξίνιση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την διαδικασία παραγωγής του νανοσύνθετου υλικού παράγονται υδρογονοκατιόντα τα οποία συγκρατούνται στους κόκκους της ρητίνης και αντικαθίστανται σταδιακά από τα κατιόντα Na⁺, του αδρανούς ηλεκτρολύτη.
- Η στήλη λειτούργησε αποτελεσματικά χωρίς να ανιχνευτεί Cr(VI) στην εκροή ακόμη και για μικρούς χρόνους παραμονής μέχρι 1.6 min, όσο το pH της εκροής παρέμενε μικρότερο από 3.4. Στην συνέχεια όμως, όταν το pH αυξήθηκε πάνω από αυτή την τιμή, άρχισε να ανιχνεύεται Cr(VI) με αυξανόμενες συγκεντρώσεις αν και ο χρόνος παραμονής του διαλύματος διατηρούνταν σταθερός σε τ=1.6 min. Διαπιστώθηκε θετική συσχέτιση των μετρούμενων συγκεντρώσεων Cr(VI) στην εκροή με τις τιμές pH. Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ημι-εμπειρική εξίσωση, στην οποία ενσωματώθηκαν οι βασικές παράμετροι λειτουργίας της κλίνης. Στις παραμέτρους αυτές περιλαμβάνονται χαρακτηριστικά της κλίνης, όπως αναλογία ρητίνης προς υδατική φάση και φόρτιση της ρητίνης σε nZVI, το pH των νερών, και ο χρόνος παραμονής των νερών στην κλίνη.
- Με βάση τα αποτελέσματα των παραπάνω δοκιμών έγιναν ενδεικτικοί υπολογισμοί διαστασιολόγησης για την επεξεργασία νερών σε δύο περιπτώσεις ρύπανσης με εξασθενές χρώμιο, μια περίπτωση υψηλής ρύπανσης (5000 μg/L) και μια περίπτωση χαμηλότερης ρύπανσης (500 μg/L), και με στόχο την μείωση της συγκέντρωσης Cr(VI) κά-

τω από το όριο των 50 $\mu\text{g/L}$. Προέκυψε ότι, για την επεξεργασία νερών με παροχή 20 L/min και με ελαφρώς όξινο $\text{pH}=5$, ο ελάχιστος απαιτούμενος όγκος κλίνης είναι περίπου 130 λίτρα για την περίπτωση της σχετικά χαμηλής ρύπανσης και 260 λίτρα για την περίπτωση της υψηλής ρύπανσης. Η κινητική της απομάκρυνσης επιβραδύνεται σημαντικά στα υψηλότερα pH . Για αυτό το λόγο, ο απαιτούμενος όγκος κλίνης σε $\text{pH}=8$ αντιστοιχεί σε 550 L και 1100 L, για τις περιπτώσεις της χαμηλής και της υψηλής ρύπανσης αντίστοιχα.

Από τη σύγκριση με διαθέσιμα δημοσιευμένα στοιχεία προέκυψε ότι οι επιδόσεις του νανოსύνθετου υλικού που παρασκευάστηκε στο πλαίσιο αυτής της διατριβής είναι συγκρίσιμες με τα πιο αποτελεσματικά εμπορικά υλικά όσον αφορά την απομάκρυνση του Cr(VI) , όπως π.χ. με ορισμένες ανιοντικές ρητίνες, ενώ στα σημαντικά πλεονεκτήματά του περιλαμβάνεται η ικανότητά του για την ταυτόχρονη απομάκρυνση και άλλων ρύπων, όπως τα κατιόντα Ni, αλλά και άλλων οργανικών και ανόργανων ρύπων, λόγω των πολλαπλών μηχανισμών δράσης του ενσωματωμένου νανοσιδήρου.

12.2 Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας

Στη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής δημιουργήθηκαν πολλά νέα ερωτήματα και αναδείχτηκαν ερευνητικές κατευθύνσεις που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Αναφέρονται ενδεικτικά τα ακόλουθα:

- Αναζήτηση εναλλακτικής πηγής πολυφαινολών κατά τη σύνθεση nZVI, έτσι ώστε να αποφευχθεί το αυξημένο κόστος της χρήσης του πράσινου τσαγιού. Μία εναλλακτική λύση είναι η χρήση παραπροϊόντων πλούσιων σε πολυφαινόλες, για παράδειγμα γεωργικά απόβλητα εσπεριδοειδών, περικάρπια ή φύλλα βελλανιδιάς κοκ.
- Αναζήτηση εναλλακτικής πορώδους μήτρας κατά τη σύνθεση nZVI, σε αντικατάσταση της ρητίνης, π.χ. αξιολόγηση της καταλληλότητας φυσικών υλικών όπως κίσηρης, ζεόλιθος, περλίτης κλπ.
- Αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας του νανοςύνθετου υλικού σε φυσικά νερά έτσι ώστε να εκτιμηθεί η απόδοση του παρουσία και άλλων ιόντων όπως Ca, Mg, θεικών, ανθρακικών κλπ.
- Αξιολόγηση της απόδοσης για την απομάκρυνση κλασικών οργανικών ρύπων, όπως χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, παρασιτοκτόνα, χρωστικές ουσίες, πετρελαιοειδή κ.ά.
- Διερεύνηση της απόδοσης του υλικού για την απομάκρυνση ουσιών που έχουν χαρακτηριστεί ως αναδυόμενοι ρύποι, και η παρουσία τους στα αστικά απόβλητα και τους υδάτινους αποδέκτες οφείλεται στην εκτεταμένη χρήση προϊόντων προσωπικής υγιεινής, φαρμάκων, καλλυντικών, απορρυπαντικών κλπ.

Βιβλιογραφία

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

- Abbassi, R., Kumar, A., Kumar, N., Huang, S., Jaffe, P.R., 2013. Modeling and optimization of dye removal using “ green ” clay supported iron nano-particles. *Ecol. Eng.* 61, 366–370. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.09.040>
- Abrams, I.M., Millar, J.R., 1997. A history of the origin and development of macroporous ion-exchange resins. *React. Funct. Polym.* 35, 7–22. [https://doi.org/10.1016/s1381-5148\(97\)00058-8](https://doi.org/10.1016/s1381-5148(97)00058-8)
- Ahmad, H.B., Abbas, Y., Hussain, M., Akhtar, N., Ansari, T.M., Zuber, M., Zia, K.M., Arain, S.A., 2014. Synthesis and application of alumina supported nano zero valent zinc as adsorbent for the removal of arsenic and nitrate. *Korean J. Chem. Eng.* 31, 284–288. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0219-0>
- Alidokht, L., Khataee, A.R., Reyhanitabar, A., Oustan, S., 2011. Reductive removal of Cr (VI) by starch-stabilized Fe 0 nanoparticles in aqueous solution. *DES* 270, 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.028>
- Alipour, V., Nasser, S., Nodehi, R.N., Mahvi, A.H., Rashidi, A., 2014. Preparation and application of oyster shell supported zero valent nano scale iron for removal of natural organic matter from aqueous solutions. *J. Environ. Heal. Sci. Eng.* 12, 1–8. <https://doi.org/10.1186/s40201-014-0146-y>
- Antipas, G.S.E., 2013. Molecular orbital interactions in glass-forming Zr 70 Cu 30 liquid quasicrystals. *J. Alloys Compd.* 578, 565–570. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.179>
- Arancibia-Miranda, N., Baltazar, S.E., García, A., Muñoz-Lira, D., Sepúlveda, P., Rubio, M.A., Altbir, D., 2016. Nanoscale zero valent supported by Zeolite and Montmorillonite: Template effect of the removal of lead ion from an aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 301, 371–380. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.007>
- Arshadi, M., Abdolmaleki, M.K., Mousavinia, F., Foroughifard, S., Karimzadeh, A., 2017. Nano

- modification of NZVI with an aquatic plant *Azolla filiculoides* to remove Pb (II) and Hg (II) from water : Aging time and mechanism study. *J. Colloid Interface Sci.* 486, 296–308. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.10.002>
- Arshadi, M., Foroughifard, S., Etemad Gholtash, J., Abbaspourrad, A., 2015. Preparation of iron nanoparticles-loaded *Spondias purpurea* seed waste as an excellent adsorbent for removal of phosphate from synthetic and natural waters. *J. Colloid Interface Sci.* 452, 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.04.019>
- Babuponnusami, A., Muthukumar, K., 2014. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 557–572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- Berge, N.D., Ramsburg, C.A., 2009. Oil-in-water emulsions for encapsulated delivery of reactive iron particles. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5060–5066. <https://doi.org/10.1021/es900358p>
- Bhowmick, S., Chakraborty, S., Mondal, P., Van Renterghem, W., Van den Berghe, S., Roman-Ross, G., Chatterjee, D., Iglesias, M., 2014. Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism. *Chem. Eng. J.* 243, 14–23. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.049>
- Blute, N.K., 2006. of Hexavalent Chromium Removal 134–143.
- Bravo, L., 2009. Polyphenols: Chemistry, Dietary Sources, Metabolism, and Nutritional Significance. *Nutr. Rev.* 56, 317–333. <https://doi.org/10.1111/j.1753-4887.1998.tb01670.x>
- Bringué, R., Ramírez, E., Iborra, M., Tejero, J., Cunill, F., 2013. Influence of acid ion-exchange resins morphology in a swollen state on the synthesis of ethyl octyl ether from ethanol and 1-octanol. *J. Catal.* 304, 7–21. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.03.006>
- Busch, J., 2015. Investigations on mobility of carbon colloid supported nanoscale zero-valent iron (nZVI) for groundwater remediation. PhD Diss. Thesis.
- Carmichael (ed.) R.S., *CRC Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals*, CRC Press, Boca Raton, FL, (1989)
- Chakrabarti, A., Sharma, M.M., 1993. Cationic ion exchange resins as catalyst. *React. Polym.* 20, 1–45. [https://doi.org/10.1016/0923-1137\(93\)90064-M](https://doi.org/10.1016/0923-1137(93)90064-M)
- Chang, Y., Ting, Y.H., Zha, Y.G.F., 2014. Aluminum Pillared Palygorskite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron for Removal of Cu (II), Ni (II) From Aqueous Solution 6727–6736. <https://doi.org/10.1007/s13369-014-1229-x>
- Chanthapon, N., Sarkar, S., Kidkhunthod, P., Padungthon, S., 2018. Lead removal by a reusable gel cation exchange resin containing nano-scale zero valent iron. *Chem. Eng. J.* 331, 545–555. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.133>
- Chen, S.S., Hsu, H. Der, Li, C.W., 2004. A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal. *J. Nanoparticle Res.* 6, 639–647. <https://doi.org/10.1007/s11051-004-6672-2>
- Chen, W.F., Pan, L., Chen, L.F., Wang, Q., Yan, C.C., 2014. Dechlorination of hexachlorobenzene by nano zero-valent iron/activated carbon composite: Iron loading, kinetics and pathway. *RSC Adv.* 4, 46689–46696. <https://doi.org/10.1039/c4ra06760f>
- Chen, W.F., Yan, C.C., Wang, Q., Pan, L., Chen, L.F., 2015. Carbothermal synthesis of activated carbon-supported nano zero valent iron: effects of temperature, characterization, and reactivity. *Desalin. Water Treat.* 57, 9520–9529.

<https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1029531>

- Chen, Z.X., Jin, X.Y., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R., 2011. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *J. Colloid Interface Sci.* 363, 601–607. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.057>
- Chen, Zhengxian, Wang, T., Jin, X., Chen, Zuliang, Megharaj, M., Naidu, R., 2013. Multifunctional kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron used for the adsorption and degradation of crystal violet in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 398, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.02.020>
- Chrysochoou, M., McGuire, M., Dahal, G., 2012. Transport characteristics of green-tea nanoscale zero valent iron as a function of soil mineralogy. *Chem. Eng. Trans.* 28, 121–126. <https://doi.org/10.3303/CET1228020>
- Chrysochoou, M., Oakes, J., Dyar, M.D., 2018. Investigation of iron reduction by green tea polyphenols. *Appl. Geochemistry* 97, 263–269. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.08.026>
- City Chlor (2013), In Situ Chemical Reduction using Zero Valent Iron injection - A technique for the remediation of source zones, Final Report, Project financed by INTERREG IVB. <https://www.citychlor.eu>
- Crane, R.A., Scott, T.B., 2012. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *J. Hazard. Mater.* 211–212, 112–125. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.073>
- Dai, Y., Hu, Y., Jiang, B., Zou, J., Tian, G., Fu, H., 2016. Carbothermal synthesis of ordered mesoporous carbon-supported nano zero-valent iron with enhanced stability and activity for hexavalent chromium reduction. *J. Hazard. Mater.* 309, 249–258. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.013>
- Del Bianco, L., Hernado, A., Navarro, E., Bonetti, E., Pasquin, L., 1998. Structural configuration and magnetic effects in as-milled and annealed nanocrystalline iron. *Le J. Phys. IV* 08, Pr2-107-Pr2-110. <https://doi.org/10.1051/jp4:1998225>
- Deng, J., Dong, H., Zhang, C., Jiang, Z., Cheng, Y., Hou, K., Zhang, L., Fan, C., 2018. Separation and Purification Technology Nanoscale zero-valent iron / biochar composite as an activator for Fenton-like removal of sulfamethazine. *Sep. Purif. Technol.* 202, 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.048>
- Dermatas D., Mpouras T, Papassiopi N., Mystrioti C., Toli A., Panagiotakis I., 2018, Chapter 3,p27 “Adsorption of Groundwater pollutants by iron nanomaterials”, *Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment* 1st Edition, New York.
- Dermatas, D., Mpouras, T., Chrysochoou, M., Panagiotakis, I., Vatsaris, C., Linardos, N., Theologou, E., Boboti, N., Xenidis, A., Papassiopi, N., & Sakellariou, L. (2015). Origin and concentration profile of chromium in a Greek aquifer. *Journal of Hazardous Materials*, 281, 35–46. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.050>.
- Diao, Z.H., Xu, X.R., Jiang, D., Kong, L.J., Sun, Y.X., Hu, Y.X., Hao, Q.W., Chen, H., 2016. Bentonite-supported nanoscale zero-valent iron/persulfate system for the simultaneous removal of Cr(VI) and phenol from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 302, 213–222. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.062>
- Ding, C., Cheng, W., Nie, X., Yi, F., Xiang, S., 2018. Reactivity of carbonized fungi supported nanoscale zero-valent iron toward U (VI) in fl uenced by naturally occurring ions. *J. Ind. Eng. Chem.* 61, 236–243. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.021>

- Dong, H., Deng, J., Xie, Y., Zhang, C., Jiang, Z., Cheng, Y., Hou, K., Zeng, G., 2017. Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 332, 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.002>
- Elovitz, M.S., Fish, W., 1995. Redox Interactions of Cr(VI) and Substituted Phenols: Products and Mechanism. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1933–1943. <https://doi.org/10.1021/es00008a010>
- Ezzatahmedi, N., Ayoko, G.A., Millar, G.J., Speight, R., Yan, C., Li, J., Li, S., Zhu, J., Xi, Y., 2017. Clay-supported nanoscale zero-valent iron composite materials for the remediation of contaminated aqueous solutions: A review. *Chem. Eng. J.* 312, 336–350. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.154>
- Fan Z, Zhang Q, Gao B, et al (2019) Removal of hexavalent chromium by biochar supported nZVI composite: Batch and fixed-bed column evaluations, mechanisms, and secondary contamination prevention. *Chemosphere* 217:85–94. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.009
- Fang, Y., Wen, J., Zeng, G., Shen, M., Cao, W., Gong, J., Zhang, Y., 2018. From nZVI to SNCs: development of a better material for pollutant removal in water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 6175–6195. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1143-3>
- Fedkiw, P.S., Newman, J., 1982. Mass-transfer coefficients in packed beds at very low reynolds numbers 25, 935–943. <https://doi.org/10.1007/BF00610974>
- Fei X. et al., 2012. Degradation of bromamine acid by nanoscale zero-valent iron (nZVI) supported on sepiolite Xuening Fei, Lingyun Cao, Lifeng Zhou, Yingchun Gu and Xiaoyang Wang. *Water Sci. Technol.* 2539–2545. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.478>
- Fogler, H.S., 2006. *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Bioprocess Engineering.
- Froment, G., DeWilde, J., Bischoff, K., 2011. *Chemical Reactor Analysis and Design*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc, Hamilton Printing Company, Texas A&M University, University of Delaware Jersey, Université Catholique de Louvain, Belgium.
- Fu, F., Ma, J., Xie, L., Tang, B., Han, W., Lin, S., 2013. Chromium removal using resin supported nanoscale zero-valent iron. *J. Environ. Manage.* 128, 822–827. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.044>
- Fu, F.L., Dionysiou, D.D., Liu, H., 2014. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *J. Hazard. Mater.* 267, 194–205. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.062>
- Fu, R., Yang, Y., Xu, Z., Zhang, X., Guo, X., Bi, D., 2015. The removal of chromium (VI) and lead (II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S-NZVI). *Chemosphere* 138, 726–734. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.051>
- Fu, R., Zhang, X., Xu, Z., Guo, X., Bi, D., Zhang, W., 2017. Fast and highly efficient removal of chromium (VI) using humus-supported nanoscale zero-valent iron: Influencing factors, kinetics and mechanism. *Sep. Purif. Technol.* 174, 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.10.058>
- Fuoco, D., 2012. A New Method for Characterization of Natural Zeolites and Organic Nanostructure Using Atomic Force Microscopy. *Nanomaterials* 2, 79–91. <https://doi.org/10.3390/nano2010079>
- Gao, J., Yang, L., Liu, Y., Shao, F., Liao, Q., Shang, J., 2018. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Scavenging of Cr (VI) from aqueous solutions by sulfide-modified

- nanoscale zero-valent iron supported by biochar. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 91, 449–456. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.06.033>
- Gheju, M., 2011. Hexavalent chromium reduction with zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems, *Water, Air, and Soil Pollution*. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0812-y>
- Gilbert Froment, Juray DeWilde, and K.B., 2011. *Chemical Reactor Analysis and Design*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc, Hamilton Printing Company, Texas A&M University, University of Delaware Juray, Université Catholique de Louvain, Belgium.
- Gilliland E., Bixler, H. and O'Connell (1971). Catalysis of sucrose inversion in ion exchange resins. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 10, No. 2, 185-191.
- Gosu, V., Gurjar, B.R., Zhang, T.C., Asce, F., Surampalli, R.Y., Asce, D.M., 2016. Oxidative Degradation of Quinoline Using Nanoscale Zero-Valent Iron Supported by Granular Activated Carbon. *J. Environ. Eng.* 4, 1–11. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000981](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000981).
- Harland, C.E., 1994. *Ion Exchange - Theory and Practice*, 2nd ed, Ion Exchange - Theory and Practice. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Hasan, Z., Jhung, S.H., 2015. Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions. *J. Hazard. Mater.* 283, 329–339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.046>
- He, F., Zhao, D., Liu, J., Roberts, C.B., 2007. Stabilization of Fe - Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 29–34. <https://doi.org/10.1021/ie0610896>
- Helfferich, F., Plesset, M., 1957. Ion Exchange Kinetics; A nonlinear diffusion problem. *Off. Nav. Res.* 220.
- Herlekar, M., Barve, S., Kumar, R., 2014. Plant-Mediated Green Synthesis of Iron Nanoparticles. *J. Nanoparticles* 2014, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2014/140614>
- Hess, P.H., Parker, P.H., 1966. Polymers for stabilization of colloidal cobalt particles. *J. Appl. Polym. Sci.* 10, 1915–1927. <https://doi.org/10.1002/app.1966.070101209>
- Hoag, G.E., Collins, J.B., Holcomb, J.L., Hoag, J.R., Nadagouda, M.N., Varma, R.S., 2009. Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *J. Mater. Chem.* 19, 8671. <https://doi.org/10.1039/b909148c>
- Hoch, L.B., Mack, E.J., Hydutsky, B.W., Hershman, J.M., Skluzacek, J.M., Mallouk, T.E., 2008. Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of hexavalent chromium. *Environ. Sci. Technol.* 42, 2600–2605. <https://doi.org/10.1021/es702589u>
- Honetschlaegerova, L., Janouskovicova, P., Kubal, M., Sofer, Z., 2015. Enhanced colloidal stability of nanoscale zero valent iron particles in the presence of sodium silicate water glass. *Environ. Technol.* 36, 358–365. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.977825>
- Horzum, N., Demir, M.M., Nairat, M., Shahwan, T., 2013. Chitosan fiber-supported zero-valent iron nanoparticles as a novel sorbent for sequestration of inorganic arsenic Nesrin. *RSC Adv.* 7828–7837. <https://doi.org/10.1039/c3ra23454a>
- Hosseini, S.M., Tosco, T., 2015. Integrating NZVI and carbon substrates in a non-pumping reactive wells array for the remediation of a nitrate contaminated aquifer. *J. Contam. Hydrol.* 179, 182–195. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2015.06.006>

- Hua, M., Jiang, Y., Wu, B., Pan, B., Zhao, X., Zhang, Q., 2013. Fabrication of a new hydrous Zr (IV) oxide-based nanocomposite for enhanced Pb (II) and Cd (II) removal from waters. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 12135–12142.
- Huang, J.F., Li, Y.T., Wu, J.H., Cao, P.Y., Liu, Y.L., Jiang, G.B., 2016. Floatable, macroporous structured alginate sphere supporting iron nanoparticles used for emergent Cr(VI) spill treatment. *Carbohydr. Polym.* 146, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.035>
- Huang, Q., Liu, W., Peng, P., Huang, W., 2013. Reductive dechlorination of tetrachlorobisphenol A by Pd/Fe bimetallic catalysts. *J. Hazard. Mater.* 262, 634–641. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.015>
- Hubicki, Z., Kołodyńska, D., 2012. Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods. <https://doi.org/10.5772/2925>
- Hynes, Michael J., and Máirtín Ó Coinceanainn. "The kinetics and mechanisms of the reaction of iron (III) with gallic acid, gallic acid methyl ester and catechin." *Journal of Inorganic Biochemistry* 85.2 (2001): 131-142.
- Ihsanullah, Abbas, A., Al-Amer, A.M., Laoui, T., Al-Marri, M.J., Nasser, M.S., Khraisheh, M., Atieh, M.A., 2016. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Sep. Purif. Technol.* 157, 141–161. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.039>
- Jamei, M.R., Khosravi, M.R., Anvaripour, B., 2014. A novel ultrasound assisted method in synthesis of NZVI particles. *Ultrason. Sonochem.* 21, 226–233. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.04.015>
- Janzen, C., and Roth, P., 2001, Formation and Characteristics of Fe₂O₃ Nano-Particles in Doped Low Pressure H₂/O₂/Ar Flames, Institut für Verbrennung und Gasdynamik, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, Germany, from, *Combustion and Flame* 125, pp 1150 –1161, The Combustion Institute, Elsevier Science Inc.
- Jiang, X., Ouyang, Z., Zhang, Z., Yang, C., Li, X., Dang, Z., 2018. Mechanism of glyphosate removal by biochar supported nano-zero-valent iron in aqueous solutions. *Colloids Surfaces A* 547, 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.03.041>
- Jiang, Z., Lv, L., Zhang, W., Du, Q., Pan, B., Yang, L., Zhang, Q., 2011. Nitrate reduction using nanosized zero-valent iron supported by polystyrene resins: Role of surface functional groups. *Water Res.* 45, 2191–2198. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.01.005>
- Jin, X., Chen, Zuliang, Chen, Zhengxian, Zhou, R., 2015. Synthesis of kaolin supported nanoscale zero-valent iron and its degradation mechanism of Direct Fast Black G in aqueous solution. *Mater. Res. Bull.* 61, 433–438. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.10.057>
- Jin, X., Zhuang, Z., Yu, B., Chen, Zhengxian, Chen, Zuliang, 2016. Functional chitosan-stabilized nanoscale zero-valent iron used to remove acid fuchsine with the assistance of ultrasound. *Carbohydr. Polym.* 136, 1085–1090. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.002>
- Kakavandi, B., Takdastan, A., Pourfadakari, S., 2019. Heterogeneous catalytic degradation of organic compounds using nanoscale zero-valent iron supported on kaolinite : Mechanism , kinetic and feasibility studies. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 96, 329–340. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.11.027>
- Karak, N., 2018. Fundamentals of Nanomaterials and Polymer Nanocomposites,

- Kerkez, D. V., Tomašević, D.D., Kozma, G., Bečelić-Tomin, M.R., Prica, M.D., Rončević, S.D., Kukovec, Á., Dalmacija, B.D., Kónya, Z., 2014. Three different clay-supported nanoscale zero-valent iron materials for industrial azo dye degradation: A comparative study. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45, 2451–2461. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.04.019>
- Khalil, A.M.E., Eljamal, O., Amen, T.W.M., Sugihara, Y., Matsunaga, N., 2017. Optimized nano-scale zero-valent iron supported on treated activated carbon for enhanced nitrate and phosphate removal from water. *Chem. Eng. J.* 309, 349–365. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.080>
- Kim, S.A., Kamala-Kannan, S., Lee, K.J., Park, Y.J., Shea, P.J., Lee, W.H., Kim, H.M., Oh, B.T., 2013. Removal of Pb(II) from aqueous solution by a zeolite-nanoscale zero-valent iron composite. *Chem. Eng. J.* 217, 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.097>
- Kocur, C.M., O'Carroll, D.M., Sleep, B.E., 2013. Impact of nZVI stability on mobility in porous media. *J. Contam. Hydrol.* 145, 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2012.11.001>
- Komarneni, S., 1992. Nanocomposites. *J. Mater. Chem.* 2, 1219–1230.
- Krauss, C. and Spinks, J. (1954) Temperature coefficients for self-diffusion in solution. *Canadian Journal of Chemistry.* VOL. 32, 71-78
- Kumar, S., Jain, S., 2013. History , Introduction , and Kinetics of Ion Exchange Materials. *J. Chem.* 2013. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1155/2013/957647>
- Laumann, S., Micić, V., Hofmann, T., 2014. Mobility enhancement of nanoscale zero-valent iron in carbonate porous media through co-injection of polyelectrolytes. *Water Res.* 50, 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.11.040>
- Leij, F.J., Toride, N., Genuchten, M. Van, Simunek, J., 2012. STANMOD: Model use, calibration, and Validation. *Trans.* 55, 1353–1366.
- Levenspiel, O., 1999. *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed, Ind. Eng. Chem. Res. John Wiley & Sons New York Chichester Weinheim Brisbane Singapore Toronto. <https://doi.org/10.1021/ie990488g>
- Li, A., Tai, C., Zhao, Z., Wang, Y., Zhang, Q., Jiang, G., Hu, J., 2007. Debromination of decabrominated diphenyl ether by resin-bound iron nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6841–6846. <https://doi.org/10.1021/es070769c>
- Li, G., Xu, Q., Jin, X., Li, R., Dharmarajan, R., Chen, Z., 2018. Enhanced adsorption and Fenton oxidation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution using organobentonite supported nZVI. *Sep. Purif. Technol.* 197, 401–406. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.032>
- Li, H., Cao, H., Li, Y., Zhang, Y., 2007. Mass transport model of Cr (VI) through contaminated soil under the effect of external electric field 07, 919–925.
- Li, J., Li, Y., Meng, Q., 2010. Removal of nitrate by zero-valent iron and pillared bentonite 174, 188–193. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.035>
- Li, S., Yan, W., Zhang, W., 2009. Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with precision milling. *Green Chem.* 11, 1618. <https://doi.org/10.1039/b913056j>
- Li, X., Zhang, W., 2007. Sequestration of Metal Cations with Zerovalent Iron Nanoparticles A Study with High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS). *J. Phys. Chem. C* 111, 6939–6946. <https://doi.org/10.1021/jp0702189>

- Li, X., Zhao, Y., Xi, B., Meng, X., Gong, B., Li, R., Peng, X., Liu, H., 2017. Decolorization of Methyl Orange by a new clay-supported nanoscale zero-valent iron: Synergetic effect, efficiency optimization and mechanism. *J. Environ. Sci. (China)* 52, 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.03.022>
- Li, X.Q., Elliott, D.W., Zhang, W.X., 2006. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 31, 111–122. <https://doi.org/10.1080/10408430601057611>
- Li, Y., Zhang, Y., Li, J., Zheng, X., 2011. Enhanced removal of pentachlorophenol by a novel composite: Nanoscale zero valent iron immobilized on organobentonite. *Environ. Pollut.* 159, 3744–3749. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.016>
- Li, Z., Dong, H., Zhang, Y., Li, J., Li, Y., 2017. Enhanced removal of Ni (II) by nanoscale zero valent iron supported on Na-saturated bentonite. *J. Colloid Interface Sci.* 497, 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.02.058>
- Li, Z., Wang, L., Meng, J., Liu, X., Xu, J., Wang, F., Brookes, P., 2018. Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron: New findings on simultaneous adsorption of Cd (II), Pb (II), and As (III) in aqueous solution and soil. *J. Hazard. Mater.* 344, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.036>
- Lin, Y., Chen, Zhengxian, Chen, Zuliang, Megharaj, M., Naidu, R., 2014. Decoloration of acid violet red B by bentonite-supported nanoscale zero-valent iron: Reactivity, characterization, kinetics and reaction pathway. *Appl. Clay Sci.* 93–94, 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.020>
- Lin, Y.H., Tseng, H.H., Wey, M.Y., Lin, M. Der, 2010. Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media. *Sci. Total Environ.* 408, 2260–2267. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.01.039>
- Liu, C., Li, X., Ma, B., Qin, A., He, C., 2014. Removal of water contaminants by nanoscale zero-valent iron immobilized in PAN-based oxidized membrane. *Appl. Surf. Sci.* 321, 158–165. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.202>
- Liu, F., Yang, J.H., Zuo, J., Ma, D., Gan, L., Xie, B., Wang, P., Yang, B., 2014. Graphene-supported nanoscale zero-valent iron: Removal of phosphorus from aqueous solution and mechanistic study. *J. Environ. Sci. (China)* 26, 1751–1762. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.06.016>
- Liu, T., Wang, Z.L., Yan, X., Zhang, B., 2014. Removal of mercury (II) and chromium (VI) from wastewater using a new and effective composite: Pumice-supported nanoscale zero-valent iron. *Chem. Eng. J.* 245, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.011>
- Liu, T., Yang, X., Wang, Z.L., Yan, X., 2013. Enhanced chitosan beads-supported Fe⁰-nanoparticles for removal of heavy metals from electroplating wastewater in permeable reactive barriers. *Water Res.* 47, 6691–6700. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.006>
- Lofrano, G., Carotenuto, M., Libralato, G., Domingos, R.F., Markus, A., Dini, L., Gautam, R.K., Baldantoni, D., Rossi, M., Sharma, S.K., Chattopadhyaya, M.C., Giugni, M., Meric, S., 2016. Polymer functionalized nanocomposites for metals removal from water and wastewater: An overview. *Water Res.* 92, 22–37. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.033>
- Lorenzo, J.M., Munekata, P.E.S., 2016. Phenolic compounds of green tea: Health benefits and technological application in food. *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* <https://doi.org/10.1016/j.apjtb.2016.06.010>

- Lu, H.J., Wang, J.K., Ferguson, S., Wang, T., Bao, Y., Hao, H.X., 2016. Mechanism, synthesis and modification of nano zerovalent iron in water treatment. *Nanoscale* 8, 9962–9975. <https://doi.org/10.1039/c6nr00740f>
- Luo, S., Qin, P., Shao, J., Peng, L., Zeng, Q., Gu, J.D., 2013. Synthesis of reactive nanoscale zero valent iron using rectorite supports and its application for Orange II removal. *Chem. Eng. J.* 223, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.088>
- Machado, S., Grosso, J.P., Nouws, H.P.A., Albergaria, J.T., Delerue-Matos, C., 2014. Utilization of food industry wastes for the production of zero-valent iron nanoparticles. *Sci. Total Environ.* 496, 233–240. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.058>
- Machado, S., Pinto, S.L., Grosso, J.P., Nouws, H.P.A., Albergaria, J.T., Delerue-Matos, C., 2013. Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Sci. Total Environ.* 445–446, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.033>
- Malow, T.R., Koch, C.C., Miraglia, P.Q., Murty, K.L., 1998. Compressive mechanical behavior of nanocrystalline Fe investigated with an automated ball indentation technique. *Mater. Sci. Eng. A* 252, 36–43. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00661-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00661-3)
- Mcguire MJ, Blute NK, Seidel C, et al (2006) Pilot-scale studies Removal of Hexavalent Chromium from drinking water. 134–143
- Mitchell, A. R., and D. F. Griffiths, *The Finite Difference Method in Partial Differential Equations*, Wiley, Chichester (1980).
- Müller, N.C., Nowack, B., 2010. Nano zero valent iron—The solution for water and soil remediation. *Rep. Obs.* 1–34.
- Mystrioti C., Papassiopi N., Xenidis A., Dermatas D., Chrysochoou M., 2015b. Column study for the evaluation of the transport properties of polyphenol-coated nanoiron, *Journal of Hazardous Materials* **281**: 64–69.
- Mystrioti, C., Papassiopi, N., Xenidis, A., 2014. “Application of Iron Nanoparticles Synthesized by Green Tea for the Removal of Hexavalent Chromium in Column Tests. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 2, 28-36.
- Mystrioti, C., Sparis, D., Papassiopi, N., Xenidis, A., Dermatas, D., & M. Chrysochoou, M. 2015a. Assessment of Polyphenol Coated Nano Zero Valent Iron for Hexavalent Chromium Removal from Contaminated Waters. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 94, 302-307.
- Mystrioti, C., Xanthopoulou, T.D., Tsakiridis, P.E., Papassiopi, N., Xenidis, A., 2016. Comparative evaluation of five plant extracts and juices for nanoiron synthesis and application for hexavalent chromium reduction. *Sci. Total Environ.* 539, 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.091>
- Nadagouda, M.N., Castle, A.B., Murdock, R.C., Hussain, S.M., Varma, R.S., 2010. In vitro biocompatibility of nanoscale zerovalent iron particles (NZVI) synthesized using tea polyphenols. *Green Chem.* 12, 114–122. <https://doi.org/10.1039/B921203P>
- Nairat, M., Shahwan, T., Eroğlu, A.E., Fuchs, H., 2015. Incorporation of iron nanoparticles into clinoptilolite and its application for the removal of cationic and anionic dyes. *J. Ind. Eng. Chem.* 21, 1143–1151. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.027>
- Naja, G., Halasz, A., Thiboutot, S., Ampleman, G.U.Y., 2008. Degradation of (RDX) Using Zerovalent Iron Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4364–4370.

- Nakayama Tadachika, Yong-Ho Choa, T.A.Y. and K.N., 1998. The Iron Oxide Nanocrystalline Manufactured by IGC-PECS Process. *J. Japan Soc. Powder Powder Metall.* 45, 1207–1210. https://doi.org/10.2497/jjspm.65.index65_1
- Němeček, J., Lhotský, O., Cajthaml, T., 2014. Nanoscale zero-valent iron application for in situ reduction of hexavalent chromium and its effects on indigenous microorganism populations. *Sci. Total Environ.* 485–486, 739–747. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.105>
- Njagi, E.C., Huang, H., Stafford, L., Genuino, H., Galindo, H.M., Collins, J.B., Hoag, G.E., Suib, S.L., 2011. Biosynthesis of iron and silver nanoparticles at room temperature using aqueous sorghum bran extracts. *Langmuir* 27, 264–271. <https://doi.org/10.1021/la103190n>
- Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., Sarathy, V., Baer, D.R., Amonette, J.E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J.C., Matson, D.W., Penn, R.L., Driessen, M.D., 2005. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environ. Sci. Technol.* 39, 1221–1230. <https://doi.org/10.1021/es049190u>
- O’Carroll D, Sleep B. et al., 2012. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Advances in Water Resources*, 51, 104–122
- O’Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., Kocur, C., 2013. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Adv. Water Resour.* 51, 104–122. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.02.005>
- O’Connor, T.A., Gruner, B.A., Gehrke, J.C., Watling, S.M., Gehrke, C.W., 1996. In vitro binding of iron with the cation-exchange resin sodium polystyrene sulfonate. *Ann. Emerg. Med.* 28, 504–507. [https://doi.org/10.1016/S0196-0644\(96\)70113-0](https://doi.org/10.1016/S0196-0644(96)70113-0)
- Oh, Y.J., Song, H., Shin, W.S., Choi, S.J., Kim, Y.H., 2007. Effect of amorphous silica and silica sand on removal of chromium(VI) by zero-valent iron. *Chemosphere* 66, 858–865. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.034>
- Owlad M, Aroua M. et al., 2009. Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater. *Water Air Soil Pollution* 200, 59–77
- Pan, Bingjun, Qiu, H., Pan, Bingcai, Nie, G., Xiao, L., Lv, L., Zhang, W., Zhang, Q., Zheng, S., 2010. Highly efficient removal of heavy metals by polymer-supported nanosized hydrated Fe(III) oxides: Behavior and XPS study. *Water Res.* 44, 815–824. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.027>
- Pang, Z., Liu, Y., Luo, J., Lei, Y., 2013. Influence factors on removal of cadmium by montmorillonite supported nano zero-valent iron 809, 539–542. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.807-809.539>
- Pang, Z., Yan, M., Jia, X., Wang, Z., Chen, J., 2014. Debromination of decabromodiphenyl ether by organo-montmorillonite- supported nanoscale zero-valent iron : Preparation , characterization and influence factors. *J. Environ. Sci.* 26, 483–491. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60419-2](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60419-2)
- Papassiopi, N., Zaharia, C., Xenidis, A., Adam, K., Liakopoulos, A., Romaidis, I., 2014. Assessment of contaminants transport in a watershed affected by acid mine drainage , by coupling hydrological and geochemical modeling tools. *Miner. Eng.* 64, 78–91. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.04.002>
- Park, H., Park, Y.-M., Oh, S.-K., You, K.-M., Lee, S.-H., 2009. Enhanced reduction of nitrate by supported nanoscale zero-valent iron prepared in ethanol-water solution. *Environ.*

- Technol. 30, 261–7. <https://doi.org/10.1080/09593330802596705>
- Ponder, S.M., Darab, J.G., Mallouk, T.E., 2000. Remediation of Cr (VI) and Pb (II) Aqueous Solutions Using Supported , Nanoscale Zero-valent Iron 34, 2564–2569. <https://doi.org/10.1021/es9911420>
- Powell, R.M., Puls, R.W., Blowes, D.W., Vogan, J.L., Gillham, R.W., Powell, P.D., Schultz, D., Sivavee, T., Landis, R., 1998. Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation. *Epa/600/R-98/125* 113. <https://doi.org/EPA/600/R-98/125>
- Prasad Rao, J., Gruenberg, P., Geckeler, K.E., 2015. Magnetic zero-valent metal polymer nanoparticles: Current trends, scope, and perspectives. *Prog. Polym. Sci.* 40, 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.07.002>
- Pyrgaki K., Argyraki A., Kelepertzis S., Botsou F., Megremi I., Karavoltzos S., Mpouras T., Dasenakis E., Hatzaki M., Dermatas D. (2019) A DPSIR Approach to Selected Cr(VI) Impacted Groundwater Bodies within Attica and Eastern Sterea Ellada River Basin Districts. 16th International Conference on Environmental Science and Technology.
- Qian, L., Shang, X., Zhang, B., Zhang, W., Su, A., Chen, Y., Ouyang, D., Han, L., Yan, J., Chen, M., 2019. Enhanced removal of Cr(VI) by silicon rich biochar-supported nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere* 215, 739–745. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.030>
- Qian, L., Zhang, W., Yan, J., Han, L., Chen, Y., Ouyang, D., Chen, M., 2017. Nanoscale zero-valent iron supported by biochars produced at different temperatures: Synthesis mechanism and effect on Cr(VI) removal. *Environ. Pollut.* 223, 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.077>
- Qian, P., Schoenau, J.J., 2002. Practical applications of ion exchange resins in agricultural and environmental soil research. *Can. J. Soil Sci.* 82, 9–21. <https://doi.org/10.4141/S00-091>
- Qiu, H., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., 2012. Effect of sulfate on Cu(II) sorption to polymer-supported nano-iron oxides: Behavior and XPS study. *J. Colloid Interface Sci.* 366, 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.09.070>
- Qiu, X., Fang, Z., Yan, X., Gu, F., Jiang, F., 2012. Emergency remediation of simulated chromium (VI)-polluted river by nanoscale zero-valent iron: Laboratory study and numerical simulation. *Chem. Eng. J.* 193–194, 358–365. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.067>
- Quideau, S., Deffieux, D., Douat-Casassus, C., Pouységu, L., 2011. Plant polyphenols: Chemical properties, biological activities, and synthesis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50, 586–621. <https://doi.org/10.1002/anie.201000044>
- Quinn, J., Geiger, C., Clausen, C., Brooks, K., Coon, C., O’Hara, S., Krug, T., Major, D., Yoon, W.S., Gavaskar, A., Holdsworth, T., 2005. Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 39, 1309–1318. <https://doi.org/10.1021/es0490018>
- Ramazanpour, A., Hojati, S., Azimi, A., Farzadian, M., 2015. Enhanced hexavalent chromium removal from aqueous solution using a sepiolite-stabilized zero-valent iron nanocomposite: Impact of operational parameters and artificial neural network modeling. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 49, 172–182. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.11.011>
- Rivero-, Hugué, M., Marshall, W.D., 2009. Chemosphere Influence of various organic molecules on the reduction of hexavalent chromium mediated by zero-valent iron.

- Chemosphere 76, 1240–1248. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.05.040>
- Salam, M.A., Fageeh, O., Al-Thabaiti, S.A., Obaid, A.Y., 2015. Removal of nitrate ions from aqueous solution using zero-valent iron nanoparticles supported on high surface area nanographenes. *J. Mol. Liq.* 212, 708–715. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.09.029>
- Salisbury, F.B. and Ross, C., *Plant physiology*, 4th eds. Wadsworth Publ. Co., USA (1992).
- Santhosh, C., Velmurugan, V., Jacob, G., Jeong, S.K., Grace, A.N., Bhatnagar, A., 2016. Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chem. Eng. J.* 306. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.053>
- Schrick, B., Hydutsky, B.W., Blough, J.L., Mallouk, T.E., 2004. Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. *Chem. Mater.* 16, 2187–2193. <https://doi.org/10.1021/cm0218108>
- Shang, J., Zong, M., Yu, Y., Kong, X., Du, Q., Liao, Q., 2017. Removal of chromium (VI) from water using nanoscale zerovalent iron particles supported on herb-residue biochar. *J. Environ. Manage.* 197, 331–337. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.085>
- Shi, J., Long, C., Li, A., 2016. Selective reduction of nitrate into nitrogen using Fe-Pd bimetallic nanoparticle supported on chelating resin at near-neutral pH. *Chem. Eng. J.* 286, 408–415. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.054>
- Shi, J., Yi, S., He, H., Long, C., Li, A., 2013. Preparation of nanoscale zero-valent iron supported on chelating resin with nitrogen donor atoms for simultaneous reduction of Pb²⁺ and NO₃⁻. *Chem. Eng. J.* 230, 166–171. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.088>
- Shi, L. na, Zhang, X., Chen, Z. liang, 2011a. Removal of Chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Water Res.* 45, 886–892. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.025>
- Shi, L., Lin, Y.-M., Zhang, X., Chena, Z., 2011b. Synthesis , characterization and kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 171, 612–617. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.038>
- Shi, L.J., Wang, J., Wang, W., Teng, W., Zhang, W., 2019. ScienceDirect Stabilization of nanoscale zero-valent iron in water with mesoporous carbon (nZVI @ MC). *J. Environ. Sci.* 81, 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.02.010>
- Shu, H.Y., Chang, M.C., Chen, C.C., Chen, P.E., 2010. Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution. *J. Hazard. Mater.* 184, 499–505. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.064>
- Singh, R., Misra, V., Singh, R.P., 2012. Removal of hexavalent chromium from contaminated ground water using zero-valent iron nanoparticles. *Environ. Monit. Assess.* 184, 3643–3651. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2213-5>
- Soliemanzadeh, A., Fekri, M., 2017a. Synthesis of clay-supported nanoscale zero-valent iron using green tea extract for the removal of phosphorus from aqueous solutions. *Chinese J. Chem. Eng.* 25, 924–930. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.12.006>
- Soliemanzadeh, A., Fekri, M., 2017b. The application of green tea extract to prepare bentonite-supported nanoscale zero-valent iron and its performance on removal of Cr(VI): Effect of relative parameters and soil experiments. *Microporous Mesoporous Mater.* 239, 60–69. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.09.050>
- Stefaniuk, M., Oleszczuk, P., Ok, Y.S., 2016. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From

- synthesis to environmental applications. *Chem. Eng. J.* 287, 618–632. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.046>
- Su, H., Fang, Z., Tsang, P.E., Zheng, L., Cheng, W., Fang, J., Zhao, D., 2016. Remediation of hexavalent chromium contaminated soil by biochar-supported zero-valent iron nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 318, 533–540. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.07.039>
- Sung, H.J., Feitz, A.J., Sedlak, D.L., Waite, T.D., 2005. Quantification of the oxidizing capacity of nanoparticulate zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 39, 1263–1268. <https://doi.org/10.1021/es048983d>
- Tandon, P.K., Shukla, R.C., Singh, S.B., 2013. Removal of Arsenic (III) from Water with Clay-Supported Zerovalent Iron Nanoparticles Synthesized with the Help of Tea Liquor. <https://doi.org/10.1021/ie400702k>
- Tang, W.Z., Chen, R.Z., 1996. Decolorization Kinetics and Mechanisms of Commercial Dyes by H2O2/Iron Powder System. *Chemosphere, Elsevier Sci. Ltd* 32, 947–958.
- Tao, N.R., Sui, M.L., Lu, J., Lua, K., 1999. Surface nanocrystallization of iron induced by ultrasonic shot peening. *Nanostructured Mater.* 11, 433–440. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(99\)00324-4](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00324-4)
- Theng, B.K.G., 1970. Interactions of clay minerals with organic polymers. Some practical applications. *Clays Clay Miner.* 18, 357–362. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1970.0180608>
- Tirafferri, A., Chen, K.L., Sethi, R., Elimelech, M., 2008. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum. *J. Colloid Interface Sci.* 324, 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.064>
- Trujillo-reyes, J., Peralta-vidua, J.R., Gardea-torresdey, J.L., 2014. Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation : Are they a useful solution for worldwide pollution ? *J. Hazard. Mater.* 280, 487–503. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.029>
- Unal, S.Y., Eroglu, A.E., Shahwan, T., 2013. Removal of aqueous rare earth elements (REEs) using nano-iron based materials. *J. Ind. Eng. Chem.* 19, 898–907. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.11.005>
- Üzüm, Ç., Shahwan, T., Eroğlu, A.E., Hallam, K.R., Scott, T.B., Lieberwirth, I., 2009. Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu²⁺ and Co²⁺ ions. *Appl. Clay Sci.* 43, 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.030>
- Vasileiou, E, Papazotos, P, Dimitrakopoulos D, Perraki, M (2019). Expounding the origin of chromium in groundwater of the Sarigkiol basin, Western Macedonia, Greece: a cohesive statistical approach and hydrochemical study. *Environ Monit Assess* 191:509.
- Vos, F., Crespy, V., Chaffaut, L., Mennen, L., Knox, C., Neveu, V., 2010. Original Article Phenol-Explorer : an online comprehensive database on polyphenol contents in foods 2010, 1–9. <https://doi.org/10.1093/database/bap024>
- Wan, T., Wang, Y.C., Feng, F., 2006. Preparation of titanium dioxide/polyacrylate nanocomposites by sol-gel process in reverse micelles and in situ photopolymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 102, 5105–5112. <https://doi.org/10.1002/app.24166>
- Wang, C.B., Zhang, W.X., 1997. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2154–2156.

<https://doi.org/10.1021/es970039c>

- Wang, J., Liu, B.G., Li, C.T., Zhou, A.C., 2015a. Zero-Valent Iron Nanoparticles (NZVI) Supported by Kaolinite for Cu II and Ni II Ion Removal by Adsorption : Kinetics , Thermodynamics , and Mechanism 1305–1315.
- Wang, J., Liu, G., Li, T., Zhou, C., 2015b. Physicochemical studies toward the removal of Zn(ii) and Pb(ii) ions through adsorption on montmorillonite-supported zero-valent iron nanoparticles. *RSC Adv.* 5, 29859–29871. <https://doi.org/10.1039/c5ra02108a>
- Wang, J., Liu, G., Zhou, C., Li, T., Liu, J., 2014. Synthesis , characterization and aging study of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and its application for Ni (II) adsorption. *Mater. Res. Bull.* 60, 421–432. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.09.016>
- Wang, S., Gao, B., Li, Y., Creamer, A.E., He, F., 2017. Adsorptive removal of arsenate from aqueous solutions by biochar supported zero-valent iron nanocomposite: Batch and continuous flow tests. *J. Hazard. Mater.* 322, 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.052>
- Wang, W., Cheng, Y., Kong, T., Cheng, G., 2015. Iron nanoparticles decoration onto three-dimensional graphene for rapid and efficient degradation of azo dye. *J. Hazard. Mater.* 299, 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.010>
- Wasim, S., Latif, M., Bhatti, T.M., 2015. Hydrometallurgy Removal of Cr (VI) using iron nanoparticles supported on porous cation-exchange resin. *Hydrometallurgy* 157, 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.07.013>
- Wei, A., Ma, J., Chen, J., Zhang, Y., Song, J., Yu, X., 2018. Enhanced nitrate removal and high selectivity towards dinitrogen for groundwater remediation using biochar-supported nano zero-valent iron. *Chem. Eng. J.* 353, 595–605. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.127>
- Wiley, J., Hepburn, K., Levenspiel, O., 1964. *Chemical Reaction Engineering, Chemical Engineering Science.* [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(64\)85017-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(64)85017-X)
- Wilson, E.J., Geankoplis, C.J., 1966. Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds 5, 9–14.
- Wu, L., Liao, L., Lv, G., Qin, F., 2015. Stability and pH-independence of nano-zero-valent iron intercalated montmorillonite and its application on Cr (VI) removal. *J. Contam. Hydrol.* 179, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2015.05.001>
- Xi, Y., Megharaj, M., Naidu, R., 2011. Applied Clay Science Dispersion of zerovalent iron nanoparticles onto bentonites and use of these catalysts for orange II decolourisation. *Appl. Clay Sci.* 53, 716–722. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.06.010>
- Xie, B., Zuo, J., Gan, L., Liu, F., Wang, K., 2014. Cation exchange resin supported nanoscale zero-valent iron for removal of phosphorus in rainwater runoff. *Front. Environ. Sci. Eng.* 8, 463–470. <https://doi.org/10.1007/s11783-013-0575-3>
- Yang, F., Zhang, S., Sun, Y., Cheng, K., Li, J., Tsang, D.C.W., 2018. Bioresource Technology Fabrication and characterization of hydrophilic corn stalk biochar- supported nanoscale zero-valent iron composites for efficient metal removal. *Bioresour. Technol.* 265, 490–497. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.029>
- Yang, J., Zhu, M., Wang, X., Alvarez, P.J.J., Liu, K., 2015. Poly(vinylidene fluoride) membrane supported nano zero-valent iron for metronidazole removal: Influences of calcium and bicarbonate ions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 49, 113–118.

<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.11.033>

- Yang, X., Shen, X., Jing, M., Liu, R., Lu, Y., Xiang, J., 2014. Removal of heavy metals and dyes by supported nano zero-valent iron on barium ferrite microfibers. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14, 5251–5257. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8687>
- Yuan, N., Zhang, G., Guo, S., Wan, Z., 2016. Enhanced ultrasound-assisted degradation of methyl orange and metronidazole by rectorite-supported nanoscale zero-valent iron. *Ultrason. Sonochem.* 28, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.06.029>
- Zhang, H., Deng, R., Wang, H., Kong, Z., Dai, D., Jing, Z., Jiang, W., Hou, Y., 2016. Reduction of bromate from water by zero-valent iron immobilized on functional polypropylene fiber. *Chem. Eng. J.* 292, 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.010>
- Zhang, H., Jin, Z.H., Han, L., Qin, C.H., 2006. Synthesis of nanoscale zero-valent iron supported on exfoliated graphite for removal of nitrate. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 16. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(06\)60207-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60207-0)
- Zhang, X., Lin, S., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R., 2011. Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb²⁺ from aqueous solution: Reactivity, characterization and mechanism. *Water Res.* 45, 3481–3488. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.010>
- Zhang, X., Lin, S., Chen, Z.L., Megharaj, M., Naidu, R., 2011. Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb²⁺ from aqueous solution: reactivity, characterization and mechanism. *Water Research* 45, 3481-3488
- Zhang, X., Lin, S., Lu, X.Q., Chen, Z.L., 2010. Removal of Pb(II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron. *Chem. Eng. J.* 163, 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.056>
- Zhang, Y., Li, Y., Li, J., Hu, L., Zheng, X., 2011a. Enhanced removal of nitrate by a novel composite: Nanoscale zero valent iron supported on pillared clay. *Chem. Eng. J.* 171, 526–531. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.022>
- Zhang, Y., Li, Y., Zheng, X., 2011b. Removal of atrazine by nanoscale zero valent iron supported on organobentonite. *Sci. Total Environ.* 409, 625–630. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.10.015>
- Zhang, Y.Y., Jiang, H., Zhang, Y., Xie, J.F., 2013. The dispersity-dependent interaction between montmorillonite supported nZVI and Cr(VI) in aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 229, 412–419. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.031>
- Zhao, X., Liu, W., Cai, Z., Han, B., Qian, T., Zhao, D., 2016. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *Water Res.* 100, 245–266. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.019>
- Zhao, X., Lv, L., Pan, B., Zhang, W., Zhang, S., Zhang, Q., 2011. Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review. *Chem. Eng. J.* 170, 381–394. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.071>
- Zhou, L., Li, R., Zhang, G., Wang, D., Cai, D., Wu, Z., 2018. Zero-valent iron nanoparticles supported by functionalized waste rock wool for efficient removal of hexavalent chromium. *Chem. Eng. J.* 339, 85–96. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.132>
- Zhou, Y., Gao, B., Zimmerman, A.R., Cao, X., 2014. Biochar-supported zerovalent iron reclaims silver from aqueous solution to form antimicrobial nanocomposite. *Chemosphere* 117, 801–805. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.057>

- Zhou, Z., Ruan, W., Huang, H., Shen, C., Yuan, B., Huang, C.H., 2016. Fabrication and characterization of Fe/Ni nanoparticles supported by polystyrene resin for trichloroethylene degradation. *Chem. Eng. J.* 283, 730–739. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.076>
- Zhu, H., Jia, Y., Wu, X., Wang, H., 2009. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 172, 1591–1596. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.031>
- Zou, Y., Wang, Xiangxue, Khan, A., Wang, P., Liu, Y., Alsaedi, A., Hayat, T., Wang, Xiangke, 2016. Environmental Remediation and Application of Nanoscale Zero- Valent Iron and Its Composites for the Removal of Heavy Metal Ions: A Review. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01897>

Ελληνόγλωσση Βιβλιογραφία

Μυστριώτη Χριστιάνα, 2014, “Σύνθεση και χρήση νανοϋλικών για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων”. Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Διευθύνσεις στο Διαδίκτυο

www.phenol-explorer.eu

Παραρτήματα

(I) Κώδικας που αναπτύχθηκε για το λογισμικό Berkeley Madonna (v. 9.1.18)

METHOD RK4
STARTTIME = 0
STOPTIME=7200
DT =0.0025 {Time in seconds}
DTOUT=50 {Output time interval}
MR=0.02 {kg}
VL=0.001 {m ³ }
CB0=0.35 {mol/kg}
CA0=0.385 {mol/m ³ }
roR=1278 {kg/m ³ }
f=0.249
De1=3.450e-9 {m ² /s}
b=1
kS=1.73e-8 {m ³ /m ² /s}
RR=0.0003875 {m}
RB=10.0e-9 {m}

roB=1.4e5 {kg/m^3}
{Calculated parameters}
De=De1*f MT=RR/3*sqrt(kS*3*CB0*roR/(roB*RB)/De) nR=MR/(4/3*PI*RR^3*roR) NB0=CB0*MR{mol} nB=CB0/(4/3*PI*RB^3*roB) {m^-3} NA0=CA0*VL {mol} l=50 {number of DX} DX=1/l {m}
{Equations}
{Positions}
x[0]=0 x[1..50]=(i)*DX
{Volume Differential}
DV[0]=0 DV[1..50]=4*PI*RR^3*DX*(1-x[i])^2
{Variables}
{Conversion Rate}
INIT Jij[0]=0 INIT Jij[1..50]=0
{Dimensionless concentration of Reactant B}
Zij[0]=0 Zij[1..49]=IF (1-b*Jij[i]/(CB0*nR*roR*Dv[i]))>0 THEN 1-b*Jij[i]/(CB0*nR*roR*Dv[i]) ELSE 0 Zij[50]=Zij[49]
{Dimensionless concentration of Reactant A}
INIT Yij[0]=1 INIT Yij[1..50]=0 INIT Yij[51]=0 INIT YDisplay=1
{Moles of reactant A in resin}

$\text{NAP}_{ij}[0]=0$ $\text{NAP}_{ij}[1..49]=nR \cdot \text{CA0} \cdot \text{Y}_{ij}[i] \cdot f \cdot \text{DV}[i]$ $\text{NAP}_{ij}[50]=\text{NAP}_{ij}[49]$ $\text{NAP}_{\text{tot}j}=\text{ARRAYSUM}(\text{NAP}_{ij}[*])$
{Rate of Reaction}
$r_{ij}[0]=0$ $r_{ij}[1..50]=kS \cdot (3 \cdot \text{CBO}/(\text{roB} \cdot \text{RB})) \cdot \text{roR} \cdot \text{CA0} \cdot (\text{Z}_{ij}[i]^{2/3}) \cdot \text{Y}_{ij}[i]$
{Partial Derivatives of Y (x,x²,t)}
$\text{YX}[1..49]=(\text{Y}_{ij}[i+1]-\text{Y}_{ij}[i-1])/(2 \cdot \text{DX})$ $\text{YXX}[1..49]=(\text{Y}_{ij}[i+1]-2 \cdot \text{Y}_{ij}[i]+\text{Y}_{ij}[i-1])/(\text{DX}^2)$ $\text{YT}[1..49]=\text{De}/(f \cdot \text{RR}^2) \cdot (\text{YXX}[i]-2/(1-x[i]) \cdot \text{YX}[i]-r_{ij}[i]/\text{De} \cdot (\text{RR}^2/\text{CA0}))$
{Partial Derivatives of y (x,x²,t) at x=R}
$\text{YX}[50]=0 \text{ ;}{2\text{nd boundary condition}}$ $\text{YXX}[50]=(-\text{Y}_{ij}[50]+\text{Y}_{ij}[49])/(\text{DX}^2)$ $\text{YT}[50]=\text{De}/(f \cdot \text{RR}^2) \cdot (\text{YXX}[50]-r_{ij}[50]/\text{De} \cdot (\text{RR}^2/\text{CA0}))$
{Dimensionless concentration of Reactant A, at next time step}
$\text{Y}_{\text{calc}}[1..50]=\text{Y}_{ij}[i]+\text{YT}[i] \cdot \text{DT}$ $\text{NEXT } \text{Y}_{ij}[1..50]=\text{IF } (\text{Y}_{\text{calc}}[i])>0 \text{ THEN } (\text{Y}_{\text{calc}}[i]) \text{ ELSE } 0$ $\text{NEXT } \text{Y}_{ij}[0]=\text{IF } ((\text{NA0}-\text{ARRAYSUM}(\text{NAP}_{ij}[*])-\text{ARRAYSUM}(\text{J}_{ij}[*]))/(\text{VL} \cdot \text{CA0})) >0 \text{ THEN } (\text{NA0}-\text{ARRAYSUM}(\text{NAP}_{ij}[*])-\text{ARRAYSUM}(\text{J}_{ij}[*]))/(\text{VL} \cdot \text{CA0}) \text{ ELSE } 0$ $\text{NEXT } \text{Y}_{\text{Display}}=\text{Y}_{ij}[0]$ $\text{CADisplay}=\text{Y}_{\text{Display}} \cdot \text{CA0}$ $\text{CA}[1..50]=\text{Y}_{ij}[i] \cdot \text{CA0}$
{Next Conversion Rate}
$\text{NEXT } \text{J}_{ij}[1..50]=\text{J}_{ij}[i]+\text{DT} \cdot \text{DV}[i] \cdot nR \cdot r_{ij}[i]$

(II) Δημοσιεύσεις σε Επιστημονικά Περιοδικά

- a) **Aikaterini Toli**, Konstantina Chalastara, Christiana Mystrioti, Anthimos Xenidis, Nymphodora Papassiopi. "Incorporation of zero valent iron nanoparticles in the matrix of cationic resin beads for the remediation of Cr(VI) contaminated waters". Environmental Pollution 214, 419–429, July 2016. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.04.034.
- b) **Aikaterini Toli**, A. Varouxaki, Ch. Mystrioti, A. Xenidis, N. Papassiopi. "Green Synthesis of Resin Supported Nanoiron and Evaluation of Efficiency for the Remediation of

Cr(VI) Contaminated Groundwater by Batch Tests". Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 101, 711-717. DOI: 10.1007/s00128-018-2425-2

- c) **Aikaterini Toli**, Ch. Mystrioti, A. Xenidis, N. Papassiopi. "Continuous flow process for Cr(VI) removal from aqueous solutions using resin supported zero-valent iron". Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology DOI: 10.1007/s00128-020-02843-8

(III) Παρουσιάσεις σε συνέδρια

- a) **Aik.Toli**, L. Karavanas , Ch. Mystrioti, N. Papassiopi "Kinetics of chromate reduction by nano zero valent iron incorporated in a porous matrix" 15th International Conference on Environmental Science and Technology CEST2017, 31 August-2 September 2017, Rhodes, Greece
- b) **A.Toli**, K. Chalastara, C. Mystrioti, A. Xenidis, N. Papassiopi, 'Fixation of nanoscale iron (nFe) on resin granules for environmental applications', 5th International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE) & SECOTOX Conference, Mykonos Island, Greece, 2015
- c) **Aik.Toli**, M.Alexopoulou, Ch. Mystrioti, A. Xenidis, N. Papassiopi. "Removal of Cr(VI) from contaminated waters by using green iron nanocomposite material- Batch and Column tests". 5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials. 6-10 March 2017 Lisbon, Portugal
- d) **A. Toli**, Mystrioti C, Xenidis A., Papassiopi N. "Removal of Cr(VI) under flow conditions using a green nano-iron loaded resin" 16th International Conference on Environmental Science and Technology, CEST 2019, 4-7 September 2019, Rhodes, Greece.
- e) **A. Toli**, M. Alexopoulou, Ch. Mystrioti, A. Xenidis, N. Papassiopi "Column tests for evaluating the remediation of Cr(VI) contaminated waters using resin supported nanoiron" 13th International Conference on Protection and Restoration of the Environment, Mykonos island, Greece, 2016