



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων σε κλίνη
νανοσύνθετων υλικών. Επίδραση pH και σύστασης της
υδατικής φάσης.**

ΑΥΓΟΥΣΤΙΔΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

Επιβλέπουσα: Νυμφοδώρα Παπασιώπη,
Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα, Μάρτιος, 2021

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα «Επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων σε κλίνη νανοσύνθετων υλικών. Επίδραση pH και σύστασης της υδατικής φάσης» πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Στο πλαίσιο της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα καταρχήν να ευχαριστήσω θερμά την συνάδελφο και διδάκτορα, Μυστριώτη Χριστιάνα για την καθοριστική συμβολή, καθοδήγηση και υπομονή της καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής. Σε κάθε περίπτωση φέρει μεγάλο μερίδιο στο αποτέλεσμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας και της δουλειάς που έγινε, αφού βρισκόταν καθημερινά δίπλα μου και χωρίς εκείνη δεν θα ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθούν τα πειράματα και οι εργασίες που εκτελέστηκαν στο εργαστήριο, καθώς και η συγγραφή της εργασίας. Παράλληλα, την καθηγήτριά μου και επιβλέπουσα της διπλωματικής εργασίας κ. Παπασιώπη, για την ανάθεση του θέματος, την οργάνωση όλων των πειραμάτων, την υποστήριξη, τη βοήθεια και την καθοδήγηση της. Την ευχαριστώ επίσης για το χρόνο που διέθεσε για τη μελέτη και τη διόρθωση της εργασίας, καθώς και για την υπομονή και κατανόηση της. Η συνεχής διαθεσιμότητα και στήριξη που επέδειξαν και οι δυο καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής και γενικότερα, είναι άξια σεβασμού και ευχαριστίας από πλευράς μου.

Επιπλέον, σημαντική ήταν και η συμβολή της διδάκτορος Τόλη Αικατερίνης, η οποία ήταν πάντα πρόθυμη να προσφέρει τη βοήθειά της, και έπαιξε σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη των πειραμάτων και τελικά στην ανάλυση των αποτελεσμάτων. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω και όλα τα παιδιά της επιστημονικής ομάδας και το προσωπικό του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας για την άψογη συνεργασία τους καθ' όλη τη διάρκεια της παρουσίας μου.

Τέλος, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ και να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου, Κώστα, Γεωργία και Στέλλα, για την υποστήριξη και την κατανόηση που έδειξαν, τόσο κατά τη διάρκεια της φοίτησης μου όσο και κατά τα

σχολικά μου χρόνια, ώστε να καταφέρω να εκπληρώσω τον στόχο μου. Την Κάρμεν για την στήριξη, κατανόηση αλλά και τις “επιστημονικές” συμβουλές της, την φίλη μου Σύλια για τις προφεσόρικες δικές της συμβουλές και όλους τους φίλους που με συντροφεύουν μέχρι σήμερα.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	1
Περίληψη	9
Abstract.....	10
Εισαγωγή.....	11
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	15
1. Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) και οι επιπτώσεις του.....	15
1.1. Ιστορική αναδρομή και γενικά στοιχεία για το χρώμιο	15
1.2. Χημεία του χρωμίου	17
1.3. Χρήσεις του χρωμίου	21
1.4. Επιπτώσεις χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία.....	22
1.5. Παρουσία χρωμίου στο περιβάλλον.....	24
1.5.1. Φυσικά ορυκτά Cr(VI)	26
1.5.2. Χρώμιο στην ατμόσφαιρα	26
1.5.3. Χρώμιο στο νερό.....	27
1.5.4. Χρώμιο στα εδάφη.....	29
1.6. Ρύπανση νερών από εξασθενές χρώμιο και μέθοδοι απομάκρυνσης	31
2. Στοιχειακός νανοσίδηρος (nZVI)	33
2.1. Ιστορική αναδρομή και γενικά στοιχεία για τον στοιχειακό σίδηρο	33
2.2. Μέθοδοι σύνθεσης νανοσιδήρου.....	34
2.2.1. Φυσικές μέθοδοι σύνθεσης	35
2.2.2. Χημικές μέθοδοι σύνθεσης	36
2.3. Δομή νανοσιδήρου	39
2.4. Τα νανοσωματίδια του σιδήρου (nZVI) ως μέσο καθαρισμού των υδάτων 41	
2.4.1. Κινητικότητα του νανοσιδήρου (nZVI) στα υδατικά διαλύματα.....	43
2.4.2. Υδατική διάβρωση του σιδήρου.....	43
2.5. Επικινδυνότητα του nZVI	45
2.5.1. Περιβαλλοντική συμπεριφορά.....	46
2.5.2. Μετασχηματισμός και αποδόμηση.....	47

2.5.3.	Έκθεση οργανισμών σε nZVI και βιοσυσσώρευση.....	47
2.5.1.	Επίδραση σε υδρόβιους και εδαφικούς οργανισμούς	49
2.5.2.	Η επίδραση του nZVI σε φυτικούς οργανισμούς	49
2.5.3.	Επίδραση του nZVI σε κύτταρα θηλαστικών.....	50
2.5.4.	Εκτίμηση τοξικότητας του nZVI	50
2.6.	Αξιοποίηση νανοσιδήρου (nZVI) σε νανοσύνθετα υλικά	50
3.	Φαινόλες.....	52
3.1.	Ιδιότητες φαινόλων.....	53
3.2.	Αντιοξειδωτική δράση φαινολών	54
3.3.	Απόσπαση φαινολών από τους φυτικούς ιστούς.....	55
3.3.1.	Είδη και περιεκτικότητα πολυφαινολών στο φυτικό προϊόν που χρησιμοποιήθηκε (πράσινο τσάι).	56
3.4.	Επίδραση φαινολών στον σίδηρο (Fe).....	57
3.4.1.	Δημιουργία χηλικών συμπλόκων	58
3.4.2.	Αναγωγή Fe(III) σε Fe(II)	59
4.	Ιοντοανταλλαγή.....	60
4.1.	Το φαινόμενο της Ιοντοανταλλαγής.....	60
4.2.	Μέσα ιονανταλλαγής.....	62
4.2.1.	Κατηγορίες συνθετικών ιοντοανταλλακτικών ρητινών.....	64
	Ανιοντοανταλλακτικές ρητίνες.....	64
	Κατιοντοανταλλακτικές ρητίνες	65
5.	Προηγούμενη έρευνα στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας	67
5.1.	Σύνθεση αιωρημάτων nZVI με φυτικές πολυφαινόλες για την αποκατάσταση υπόγειων υδροφορέων.....	67
5.2.	Παραγωγή νανοϋλικών με ενσωμάτωση nZVI σε πορώδες υπόστρωμα για την επεξεργασία ρυπασμένων νερών	68
5.3.	Ανοικτά ερευνητικά ερωτήματα στην τεχνολογία του νανοσύνθετου υλικού	69
	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	71
6.	Υλικά και Μέθοδοι	71
6.1.	Υλικά.....	71

6.2.	Χαρακτηρισμός Κατιονικής ρητίνης.....	71
6.3.	Σύνθεση ρητίνης RnFe	72
6.4.	Χαρακτηρισμός νερού.....	72
6.5.	Πειράματα στηλών.....	73
6.6.	Δειγματοληψία και αναλύσεις.....	76
7.	Αποτελέσματα – Αξιολόγηση	77
7.1.	Χαρακτηρισμός νερού.....	77
7.2.	Στήλη I	78
7.3.	Στήλη II	81
7.4.	Στήλη III	83
7.5.	Επίδραση του pH στην απομάκρυνση του Cr (VI)	86
7.6.	Επίδραση της σύστασης του διαλύματος τροφοδοσίας στην απόδοση του νανοσύνθετου RnFe.....	90
7.7.	Η απόδοση του RnFe για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.....	93
8.	Συμπεράσματα	94
	Βιβλιογραφία	97

Σχήμα 1. Louis-Nikolas Vauquelin (www.google.com).....	15
Σχήμα 2. Τα ίχνη χρωμίου δίνουν τα έντονα χρώματα στους πολύτιμους λίθους.....	16
Σχήμα 3. Μετάλλευμα χρωμίτη, $FeCr_2O_4$	16
Σχήμα 4. Φάσμα χρωμάτων χρωμίου.....	17
Σχήμα 5. Δομή χρωμικού και διχρωμικού ανιόντος.....	20
Σχήμα 6. (Αριστερά) Κροκοϊτης ή χρωμικός μόλυβδος σπάνιο ορυκτό εξασθενούς χρωμίου, (Δεξιά) Χρωμικό κάλιο	20
Σχήμα 7. α) Εξαρτήματα με επίστρωση χρωμικού ψευδαργύρου και β) λουτρό επιχρωμίωσης (chrome plating bath).....	22
Σχήμα 8. Φωτογραφίες από επιφανειακά νερά του ποταμού Ασώπου, όπου έχουν μετρηθεί υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI).....	29
Σχήμα 9. Κατανομή ολικού χρωμίου στα εδάφη της Ευρώπης (Salminen, 2005)	30
Σχήμα 10. Αναπαράσταση τυπικής δομής πυρήνα – κελύφους των νανοσωματιδίων του σιδήρου (nZVI), και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα (Μυστριώτη, 2014)..	40
Σχήμα 11. Δομική μονάδα φλαβονοειδών (Perron & Broumaghim, 2009)	52
Σχήμα 12. Ιδιότητες φαινολών (Quideau et al., 2011).	53
Σχήμα 13. Δημιουργία χηλικής ένωσης φαινόλης και Fe^{2+} (Dai et al, 2010).	54
Σχήμα 14. Σύμπλοκα ανθοκυανίνων με μέταλλα (M) όπου M μπορεί να είναι είτε Fe(III) είτε Al(III). (Bayer et al., 1966).	58
Σχήμα 15. Συμπλοκοποίηση σιδήρου από κατεχόλες σε οκταεδρική δομή (Perron et al., 2009).	59
Σχήμα 16. Μηχανισμός αναγωγής Fe(III) σε Fe(II) από πυρογαλλόλη (Hynes et al., 2001).	59
Σχήμα 17. Γενική σύνθεση ρητινών (Harland C.E., 1994).....	63
Σχήμα 18. Κατηγορίες σύνθετων ιοντοανταλλακτικών ρητινών	66
Σχήμα 19. Πειραματική διάταξη	74
Σχήμα 20. Προεπεξεργασία με NaCl 0,01 M. Εξέλιξη του pH.	80
Σχήμα 21. Επεξεργασία ρυπασμένου νερού με Cr(VI). Εξέλιξη του pH στην εκροή της στήλης.....	80
Σχήμα 22. Επεξεργασία ρυπασμένου νερού με Cr(VI). Εξέλιξη του Cr(VI) στην εκροή της στήλης.....	80
Σχήμα 23. Προεπεξεργασία με NaOH 0,1 M και έκπλυση της παραμένουσας αλκαλικότητας με WWTE. Εξέλιξη του pH	82

Σχήμα 24. Εξέλιξη του pH κατά την παροχή νερού (WWTE) ρυπασμένου με Cr(VI) στη Στήλη II	82
Σχήμα 25. Εξέλιξη του Cr(VI) στη στήλη II.	82
Σχήμα 26. Εξέλιξη του pH κατά την προεπεξεργασία της κλίνης με νερό βρύσης.	85
Σχήμα 27. Επεξεργασία λυμάτων (WWTP) ρυπασμένων με Cr(VI). Εξέλιξη του pH στην εκροή.....	85
Σχήμα 28. Επεξεργασία λυμάτων ρυπασμένων με Cr(VI). Εξέλιξη του Cr(VI) στην εκροή	85
Σχήμα 29. Οι τιμές της σταθεράς k_2' σε λογαριθμική κλίμακα ως συνάρτηση του pH σε στήλες, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές των δοκιμών παρτίδας με αναδευόμενα αιωρήματα RnFe	89

Πίνακας 1. Καταστάσεις οξείδωσης χρωμίου.	19
Πίνακας 2. Επίπεδα χρωμίου στα περιβαλλοντικά μέσα και στα τρόφιμα (Τόλη, 2008).	25
Πίνακας 3. Τοξικότητα του nZVI σε διαφόρους οργανισμούς (Stefaniuk and Oleszczuk, 2015).	48
Πίνακας 4. Φαινόλες που περιέχονται στο εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (www.phenol-explorer.eu)	57
Πίνακας 5. Ιδιότητες στηλών	74
Πίνακας 6. Ποιότητα νερού βρύσης (TW) και λυμάτων 3βάθμιας επεξεργασίας (WWTE).	77
Πίνακας 7. Ποιότητα των λυμάτων στις στήλες II και III (αναλύσεις μετάλλων με AAS-FE).....	93
Πίνακας 8. Περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα (mg/L) στο διάλυμα τροφοδοσίας και στις εκροές κατά την παροχή ενός διαλύματος με μικτή ρύπανση στη στήλη III.	94

Περίληψη

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία μελετήθηκε και αξιολογήθηκε η απόδοση ενός νανοσύνθετου υλικού (RnFe), το οποίο αποτελείται από νανοσωματίδια σιδήρου (nZVI) και μια κατιονική ανταλλακτική ρητίνη, για αναγωγή εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) και απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα ρεύματα νερού. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε στήλες και μελετήθηκε η επίδραση του pH και της σύστασης της υδατικής φάσης στην απόδοση του νανοσύνθετου υλικού. Για την προσομοίωση της σύστασης φυσικών νερών και τυπικών ρευμάτων υδατικών αποβλήτων στις δοκιμές χρησιμοποιήθηκαν (i) NaCl ως αδρανής ηλεκτρολύτης για απλή ρύθμιση της ιοντικής ισχύος, (ii) νερό βρύσης και (iii) απόβλητα τριτογενούς επεξεργασίας μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων.

Η κινητική απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) βρέθηκε να είναι πολύ ταχύτερη σε όξινα pH. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, υπολογίστηκε ότι για την απομάκρυνση του Cr(VI) ο απαιτούμενος χρόνος επαφής του διαλύματος με τα σωματίδια RnFe είναι 6,5 φορές μεγαλύτερος σε pH 7 από ό,τι σε pH 4. Τα αποτελέσματα επίσης ανέδειξαν το ρόλο των ανταγωνιστικών ιόντων στην απόδοση του RnFe. Κατά τη λειτουργία της στήλης με έναν αδρανή ηλεκτρολύτη, όπως το NaCl, η κλίνη RnFe αφαίρεσε μια ποσότητα Cr(VI) ισοδύναμη με 4200 mg/kg. Όταν η στήλη τροφοδοτήθηκε με ρεύμα νερού που περιείχε σχετικά υψηλά επίπεδα νιτρικών, το RnFe απομάκρυνε αποτελεσματικά μόνο 190 mg/kg Cr(VI), λόγω της ανταγωνιστικής καταπόνησης νανοσιδήρου για τη αναγωγή των νιτρικών. Το νανοσύνθετο βρέθηκε επίσης να είναι πολύ αποτελεσματικό για την ταυτόχρονη απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που εξετάστηκαν, δηλ. Cu, Zn, Ni, Cd και Pb.

Abstract

The present study involves the evaluation of a nanocomposite material (RnFe), consisting of nano zero valent iron (nZVI) and a cation exchange resin, for the removal of Cr(VI) and heavy metals from contaminated water streams. The experimental work was carried out by conducting column tests and the investigated parameters included the residence time of the solution inside the column, as well as the effect of pH and of the composition of the background solution. Three types of aqueous solutions were used in order to simulate the composition of natural waters and typical aquatic effluents: (i) NaCl as inert electrolyte for simple control of ionic strength, (ii) tap water and (iii) tertiary effluents of a waste water treatment plant (WWTP). The kinetics of Cr(VI) removal was found to be much faster at acidic pHs. Based on the experimental results it was calculated that the required contact time of the permeating solution with the RnFe beads for Cr(VI) removal is 6.5 times longer at pH 7 than at pH 4. The results also revealed the role of competing ions on the performance of RnFe. During the operation of the column with the inert electrolyte, NaCl, the RnFe bed removed an amount of Cr(VI) equivalent to 4200 mg/kg. When the column was fed with a water stream containing relatively high levels of nitrates, the RnFe removed efficiently only 190 mg/kg Cr(VI), due to the competitive consumption of nanoiron for the reduction of nitrates. The nanocomposite was found to be very efficient for the simultaneous removal of tested heavy metals, i.e., Cu, Zn, Ni, Cd and Pb.

Εισαγωγή

Οι πηγές καθαρού νερού είναι ζωτικής σημασίας για τον άνθρωπο και το οικοσύστημα. Ωστόσο, η ποιότητα των υδατικών πηγών επιδεινώνεται με την πάροδο των ετών κυρίως λόγω βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Επιπλέον, η ποσότητα του διαθέσιμου νερού μειώνεται ακόμη και σε χώρες που διαθέτουν πολλούς υδάτινους πόρους, λόγω υπερπληθυσμού και διαφόρων αναγκών σε νερό. Οι αυξανόμενες ανάγκες για πόσιμο νερό, γεωργία, οικιακούς και βιομηχανικούς σκοπούς, επιβάλλουν την ανάγκη επαναχρησιμοποίησης υδατικών αποβλήτων, μετά των κατάλληλο καθαρισμό τους.

Ένα σημαντικό σε όγκο ρεύμα αποβλήτων είναι τα αστικά λύματα και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής τους αποτελεί αντικείμενο εντατικής έρευνας διεθνώς. Πάνω από το 80% των λυμάτων παγκοσμίως δεν υποβάλλεται σε επεξεργασία και απορρίπτεται απευθείας στο περιβάλλον (OHE 2017). Αυτή η πρακτική, έχει αρνητικές κοινωνικές, περιβαλλοντικές και οικονομικές συνέπειες. Τα αστικά λύματα αποτελούνται κυρίως από νερό με χαμηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων και διαλυμένων οργανικών και ανόργανων στερεών. Περιέχει επίσης μια ποικιλία ανόργανων συστατικών από οικιακές και βιομηχανικές πηγές, συμπεριλαμβανομένων ορισμένων δυνητικά τοξικών βαρέων μετάλλων, όπως αρσενικό, κάδμιο, χρώμιο, νικέλιο, χαλκό, μόλυβδο, υδράργυρο, ψευδάργυρο κ.λπ. Τα βαρέα μέταλλα είναι γνωστό, ότι είναι τοξικά, μεταλλαξιγόνα και δεν είναι βιοαποδομήσιμα που σημαίνει ότι μπορούν να συσσωρευτούν σε ζώντες οργανισμούς ή μπορεί να υπάρχουν σε φυτοτοξικά επίπεδα και ως εκ τούτου η επαναχρησιμοποίηση λυμάτων στις γεωργικές δραστηριότητες δεν θα ήταν δυνατή (FAO 2001).

Η διαδικασία επεξεργασίας λυμάτων πραγματοποιείται μέσω βιοχημικής και χημικής οξείδωσης των αποβλήτων, κυρίως για την αφαίρεση οργανικών ενώσεων και για την απολύμανση από παθογόνα. Οι τρέχουσες τεχνολογίες επεξεργασίας λυμάτων, όπως η χημική καθίζηση, η διήθηση και η απολύμανση (UV + χλωρίωση), δεν είναι αποτελεσματικές για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Επίσης, αυτές οι

τεχνολογίες παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα, όπως το υψηλό ενεργειακό κόστος, για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές. Για το λόγο αυτό, είναι απαραίτητο να αναπτυχθούν αποτελεσματικότερες τεχνολογίες, με χαμηλότερο περιβαλλοντικό και ενεργειακό αποτύπωμα.

Ένα πολύ αποτελεσματικό μέσο για καθαρισμό ρυπασμένων υδάτων και εδαφών, είναι ο σίδηρος μηδενικού σθένους (ZVI). Ο νανοσίδηρος (nZVI), είναι πιο αποτελεσματικός σε σύγκριση με τον στοιχειακό σίδηρο (ZVI) κλίμακας μικρομέτρων ή χιλιοστομέτρων, λόγω του μικρού μεγέθους σωματιδίων, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της υψηλής δραστηριότητάς του (Mystrioti et al. 2020, Gheju 2018). Κατά τη χρήση του αιωρήματος nZVI σε έργα περιβαλλοντικής αποκατάστασης, προέκυψαν σταδιακά διάφορα προβλήματα, όπως η ταχεία συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων, η δυσκολία αποτελεσματικής διασποράς στο υπέδαφος, η πιθανή οικοτοξικότητα κ.λπ. Την ίδια στιγμή τα νανοσωματίδια είναι πολύ δύσκολο να διαχωριστούν από την υδατική φάση μετά την ολοκλήρωση του καθαρισμού νερού, ενώ δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εγκαταστάσεις σταθερής κλίσης, π.χ. φίλτρα νερών, ενεργά διαπερατά φράγματα κ.λπ. Για να ξεπεραστούν αυτές οι δυσκολίες, έχουν αναπτυχθεί διάφορες εναλλακτικές μέθοδοι, οι περισσότερες από τις οποίες βασίζονται στην δέσμευση ή την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων σε ένα κατάλληλο υπόστρωμα, δηλαδή, τη δημιουργία ενός «νανοσύνθετου» υλικού.

Τα νανοσωματίδια σιδήρου μπορούν να ενσωματωθούν σε μια ποικιλία υποστρωμάτων. Οι δομικές και φυσικοχημικές τους διαφορές (π.χ. διαστάσεις, επιφάνεια, φορτίο επιφανείας, χημική σταθερότητα κ.λπ.) επηρεάζουν άμεσα τις φυσικοχημικές ιδιότητες των νανοσύνθετων και την αποτελεσματικότητά τους (Fang et al. 2018). Έχει χρησιμοποιηθεί μια μεγάλη ποικιλία υλικών σαν πορώδης μήτρα για την ενσωμάτωση του nZVI, όπως μορφές άνθρακα και φυσικά ή συνθετικά πολυμερή. Οι κατιοανταλλακτικές ρητίνες είναι ένα ενδιαφέρον πορώδες υπόστρωμα για την προσκόλληση νανοσωματιδίων σιδήρου με ένα επιπλέον πλεονέκτημα, δηλαδή την ικανότητα συγκράτησης κατιονικών ρύπων (Zhao et al. 2011).

Στην πλειονότητα των δημοσιευμένων εργασιών, η αποτελεσματικότητα των νανοσύνθετων υλικών για τον καθαρισμό ρυπασμένων υδάτων, έχει αξιολογηθεί μόνον με πειράματα παρτίδας σε συνθήκες αναδευόμενου αιωρήματος. Είναι πολύ περιορισμένες οι εργασίες που περιλαμβάνουν δοκιμές σε στήλες για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας του υλικού σε συνθήκες ροής του ρυπασμένου διαλύματος δια μέσου κλίνης σωματιδίων του νανοσύνθετου υλικού. Τα πειραματικά αποτελέσματα από τις δοκιμές στηλών αποτελούν την ασφαλέστερη βάση για την αξιολόγηση της τεχνολογίας και για τον σχεδιασμό εγκαταστάσεων φίλτρων σε μαγαλύτερη κλίμακα.

Επιπλέον, σε όλες τις δημοσιευμένες εργασίες, τα υδατικά διαλύματα αποτελούνταν από απιονισμένο νερό που περιείχε μόνο τους εξεταζόμενους ρύπους. Ωστόσο, τα φυσικά νερά ή τα διάφορα ρεύματα υδατικών αποβλήτων περιέχουν πολλά άλλα κατιόντα και ανιόντα που μπορεί να ανταγωνίζονται τους ρύπους-στόχους με διάφορους τρόπους, π.χ. για θέσεις προσρόφησης στο υπόστρωμα ή για την αναγωγική δράση του nZVI.

Αυτή η εργασία είχε σκοπό να διερευνήσει την δυνατότητα αξιοποίησης ενός νανοσύνθετου υλικού με βάση το nZVI για την επεξεργασία ρευμάτων νερού αντιπροσωπευτικών των φυσικών υδάτων και των επεξεργασμένων αστικών λυμάτων. Το νανοσύνθετο αποτελείται από νανοσωματίδια σιδήρου ενσωματωμένα σε μια κατιονική ρητίνη (RnFe) και συντέθηκε με την εφαρμογή μιας φιλικής προς το περιβάλλον διαδικασίας σύνθεσης που περιλαμβάνει την αναγωγή των προσροφημένων κατιόντων σιδήρου από πολυφαινόλες πράσινου τσαγιού (Toli et al. 2016 και 2018). Η απόδοση του νανοσύνθετου nZVI υπό συνθήκες ροής αξιολογήθηκε με διεξαγωγή δοκιμών στηλών και χρήση του Cr(VI) ως τυπικού ρύπου που απομακρύνεται μέσω αναγωγής. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε στήλες και οι παράμετροι που διερευνήθηκαν περιλάμβαναν το pH, τον χρόνο παραμονής του διαλύματος στην στήλη και την σύσταση του διαλύματος. Εκτός από το Cr(VI), η απόδοση του νανοσύνθετου εξετάστηκε επίσης για ένα μείγμα βαρέων μετάλλων, που περιλάμβανε τα στοιχεία Cu, Zn, Ni, Cd και Pb.

Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης συμπεριλήφθηκαν σε εργασία η οποία έγινε δεκτή για δημοσίευση στο περιοδικό Chemosphere:

A. Toli, C. Mystrioti, I. Avgoustidis, N. Papassiopi, 2021. "Fixed-bed flow experiments with supported green nZVI for the remediation of contaminated waters: effect of pH and background solution composition" accepted for publication in Chemosphere.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) και οι επιπτώσεις του

1.1. Ιστορική αναδρομή και γενικά στοιχεία για το χρώμιο

Η ιστορία του χρωμίου ξεκίνησε όταν στα ορυχεία Beresof στα Ουράλια Όρη το 1761 ο Johann Gottlob ανακάλυψε ένα πορτοκαλί-κόκκινο ορυκτό το οποίο ονομάστηκε «κόκκινος μόλυβδος της Σιβηρίας». Αρχικά αναγνωρίστηκε ως ένωση μολύβδου με βασικά συστατικά το σελήνιο και το σίδηρο, παρόλα αυτά στην συνέχεια η επανεξέτασή του έδειξε ότι το μέταλλευμα τελικά ήταν κροκοΐτης (χρωμικός μόλυβδος) με χημικό τύπο $PbCrO_4$ (Testa and Jacobs, 2004). Το 1770, στην συνεργασία του Peter Simon Pallas με τον Lehmann ανακαλύφθηκε ότι από το συγκεκριμένο ορυκτό θα μπορούσε να παρασκευαστεί μέσω της κονιορτοποίησης μια φωτεινή κίτρινη χρωστική ουσία. Έτσι, η χρήση του κόκκινου μολύβδου της Σιβηρίας χρησιμοποιήθηκε ευρέως ως χρωστική ουσία. Μερικά χρόνια αργότερα ο Louis-Nicolas Vauquelin (Σχήμα 1), Γάλλος χημικός, κατάφερε να παράξει οξειδίο του χρωμίου αναμειγνύοντας κροκοΐτη με υδροχλωρικό οξύ.



Σχήμα 1. Louis-Nikolas Vauquelin (www.google.com).

Το 1798, ο Vauquelin ανακάλυψε ότι θερμαίνοντας το οξειδίο μπορεί να απομονώσει το μεταλλικό χρώμιο. Επίσης, εντόπισε ίχνη χρωμίου σε πολύτιμους λίθους, όπως το ρουμπίνι, το ζαφείρι και το σμαράγδι (Σχήμα 2).



Σχήμα 2. Τα ίχνη χρωμίου δίνουν τα έντονα χρώματα στους πολύτιμους λίθους

Μερικά χρόνια μετά την ανακάλυψη του χρωμίου ο Γερμανός χημικός Tassaert, ανακάλυψε ότι το χρώμιο βρίσκεται σε ένα μέταλλευμα που σήμερα γνωρίζουμε ως χρωμίτη, FeCr_2O_4 (Σχήμα 3).



Σχήμα 3. Μέταλλευμα χρωμίτη, FeCr_2O_4

Λόγω της χρωστικής ικανότητας του, τον 18^ο αιώνα, το χρώμιο χρησιμοποιήθηκε κατεξοχήν ως συστατικό χρωμάτων με κύρια κοιτάσματα από την Ρωσία έως ότου, το 1827 να βρεθεί μεγαλύτερο κοιτάσμα χρωμίτη στην πολιτεία του Μέριλαντ, στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής μετατρέποντάς τις στον μεγαλύτερο παραγωγό προϊόντων χρωμίου. Στην συνέχεια των χρόνων, ανακαλύφθηκαν σημαντικά κοιτάσματα χρωμίου σε διάφορες άλλες περιοχές όπως η Προύσα της Τουρκίας, ενώ το 1906 άρχισε η εξόρυξη FeCr_2O_4 στην Ινδία και στη Νότιο Αφρική. Πέρα από την εφαρμογή του ως χρωστική ουσία, το χρώμιο βρήκε εφαρμογή στη βυρσοδεψία, στην

παραγωγή πυρίμαχων υλικών και μεταγενέστερα, όταν και αναπτύχθηκαν οι επιμεταλλώσεις, στην διεργασία της ηλεκτραπόθεσης (Testa and Jacobs, 2004).

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το χρώμιο παρουσιάζει διάφορες βαθμίδες οξείδωσης, κάθε μια από τις οποίες εμφανίζει διαφορετικές απορροφήσεις στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος προσδίδοντας έτσι διαφορετικά χρώματα στις ενώσεις του. Για τον λόγο αυτόν ονομάστηκε chromium (χρώμιο), παίρνοντας έτσι την ονομασία του από την ελληνική λέξη χρώμα. Πιο συγκεκριμένα, αναφέροντας κάποιες μορφές αλάτων φαίνεται πως τα χρώματα καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα. Το χρωμικό κάλιο (K_2CrO_4) έχει κίτρινο χρώμα, ενώ το διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$) έχει κόκκινο χρώμα, ανάλογα με την συγκέντρωση του διαλύματος. Το τριοξείδιο του χρωμίου ή χημικός ανυδρίτης (CrO_3) συναντάται με ένα σκούρο μωβ χρώμα.



Σχήμα 4. Φάσμα χρωμάτων χρωμίου

1.2. Χημεία του χρωμίου

Το χρώμιο χαρακτηρίζεται από την μεταλλική του λάμψη, καθώς και από την μεγάλη ανθεκτικότητά του στη διάβρωση η οποία προκύπτει από την οξείδωσή του. Ειδικότερα, όταν γίνει η αντίδραση της επιφάνειας του μετάλλου με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας θα σχηματιστεί ένα στρώμα οξειδίου του τρισθενούς χρωμίου (Cr_2O_3). Αυτό το στρώμα είναι πυκνό, σκληρό και μη-πορώδες κι έτσι αποτρέπει περαιτέρω αντίδραση με το οξυγόνο, αφού ο κύριος όγκος του μετάλλου έχει αδρανοποιηθεί.

Σε θερμοκρασίες υψηλές ($400^{\circ}C$) και πιέσεις μεταξύ 200 και 300 atm το χρώμιο αντιδρά με τα αλογόνα. Κατά την αντίδρασή του με το χλώριο, το βρώμιο και το ιώδιο σχηματίζονται ενώσεις που δημιουργούν έντονα χρώματα. Το μεταλλικό χρώμιο διαλυτοποιείται σε διαλύματα υδροχλωρικού και θεικού οξέος, ενώ δεν υπάρχει

αντίδραση με το νιτρικό οξύ λόγω πιθανής παθητικοποίησης της επιφάνειάς του από τα χρωμικά οξείδια.

Οξειδωτικές καταστάσεις χρωμίου

Οι οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου κυμαίνονται από -2 έως +6 (Πίνακας 1). Τα είδη των ενώσεων που μπορεί να σχηματίσει στο περιβάλλον έχουν άμεση συσχέτιση με τις διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσής του, ενώ οι οξειδωτικές καταστάσεις -2, -1, 0 και +1 απαντώνται συνήθως σε συνθετικές ενώσεις χρωμίου με οργανικά μόρια, όπως για παράδειγμα χρωμικά καρβονύλια και οργανομεταλλικά σύμπλοκα.

Τρεις είναι οι πιο συχνές οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου στη φύση:

- i. Το στοιχειακό χρώμιο που συμβολίζεται ως Cr(0), ένα αργυρότεφρο μέταλλο με υψηλό σημείο τήξεως, άοσμο, μη πτητικό που δεν συναντάται συχνά στη φύση καθώς οξειδώνεται πολύ γρήγορα σε επαφή με το οξυγόνο. Ωστόσο έχει αναφερθεί η ύπαρξη στοιχειακού χρωμίου σε διαμάντια και μετεωρίτες.
- ii. Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), είναι η πιο σταθερή μορφή στην φύση και συναντάται ως ορυκτό.
- iii. Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), είναι η δεύτερη πιο σταθερή μορφή στην φύση, άλλα συναντάται σπάνια και είναι κατά κύριο λόγο αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων.

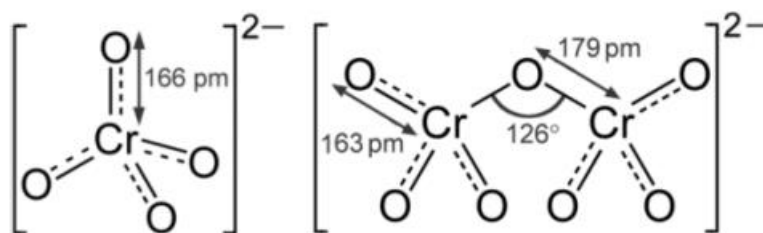
Στην φύση, η επικρατέστερη μορφή χρωμίου είναι η τρισθενής, καθώς είναι η σταθερότερη. Οι υπόλοιπες μορφές, τείνουν να μετατρέπονται σε τρισθενής όταν έρχονται σε επαφή με το φυσικό περιβάλλον.

Πίνακας 1. Καταστάσεις οξείδωσης χρωμίου.

Οξειδωτική Κατάσταση	Όνομα- Παράδειγμα	Χημικός Τύπος
-2	Καρβονύλιο του χρωμικού (-II) νατρίου	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$
-1	Καρβονύλιο του χρωμικού(-I) νατρίου	$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$
0	Στοιχειακό Χρώμιο	Cr^0
	Καρβονύλιο του χρωμίου (0)	$\text{Cr}(\text{CO})_6$
+1	Διπυριδικό χρώμιο (=L)	$[\text{Cr}(\text{L})_3]$
	Οξείδιο του χρωμίου (II)	CrO
+2	Φθοριούχο χρώμιο (II)	CrF_2
	Χλωριούχο χρώμιο (II)	CrCl_2
	Θειούχο χρώμιο (II)	CrS
	Οξείδιο του χρωμίου (III)	Cr_2O_3
+3	Φθοριούχο χρώμιο (III)	CrF_3
	Χλωριούχο χρώμιο (III)	CrCl_3
	Υδροξείδιο του χρωμίου(III)	$\text{Cr}(\text{OH})_3$
+4	Οξείδιο του χρωμίου (IV)	CrO_2
	Φθοριούχο χρώμιο (IV)	CrF_4
+5	Χρωμικό βάριο	BaCrO_4
	Πενταφθοριούχο χρώμιο	CrF_5
+6	Χρωμικό βάριο	BaCrO_4
	Χρωμικό ανιόν	CrO_4^{2-}

Ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, Cr(VI)

Το χρώμιο συναντάται κυρίως σε τρισθενή μορφή, υπάρχουν όμως και μερικές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου όπως τα χρωμικά και διχρωμικά άλατα.



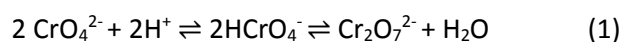
Σχήμα 5. Δομή χρωμικού και διχρωμικού ανιόντος

Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, μπορούν να διακριθούν σε υδατοδιαλυτές, όπως το χρωμικό και το διχρωμικό νάτριο (Na_2CrO_4 και $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), το χρωμικό και το διχρωμικό κάλιο (K_2CrO_4 και $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), και τις αδιάλυτες ενώσεις στο νερό, όπως το χρωμικό βάριο (BaCrO_4) και ο χρωμικός μόλυβδος (PbCrO_4). Γενικά, έχουν από κίτρινο ως πορτοκαλί και βαθύ κόκκινο χρώμα.



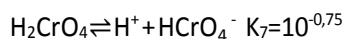
Σχήμα 6. (Αριστερά) Κροκοΐτης ή χρωμικός μόλυβδος σπάνιο ορυκτό εξασθενούς χρωμίου, (Δεξιά) Χρωμικό κάλιο

Μια χαρακτηριστική αντίδραση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) είναι η ισορροπία των χρωμικών και διχρωμικών ιόντων όπου τα κίτρινα χρωμικά ιόντα με οξύνηση μετατρέπονται αντιστρεπτά σε πορτοκαλόχρωμα διχρωμικά ιόντα:



Άλλη αξιοσημείωτη αντίδραση των διχρωμικών ιόντων είναι με υπεροξείδιο του υδρογόνου σε όξινο διάλυμα, όπου μπορεί να παραχθεί μια υπεροξειδική ένωση του χρωμίου αρκετά έντονη. Ο πιθανός χημικός της τύπος είναι $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$, και συνήθως χρησιμοποιείται για την ανίχνευση διχρωμικών ιόντων και υπεροξειδίου του υδρογόνου σε αραιά υδατικά διαλύματα.

Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) σχηματίζει διάφορες ενώσεις των οποίων οι σχετικές αναλογίες εξαρτώνται από το pH και τη συνολική συγκέντρωση του Cr(VI). Σε πολύ όξινα pH το Cr(VI) συναντάται υπό μορφή H_2CrO_4 , το οποίο ανήκει στα ισχυρά οξέα.



Σε $pH > 1$ οι αποπρωτονιωμένες μορφές είναι αυτές που κυριαρχούν, ενώ όταν το αυτό ισούται με 7 μόνο τα ιόντα CrO_4^{2-} υπάρχουν στο διάλυμα σε όλες τις συγκεντρώσεις. Σε pH από 1 έως 6 το $HCrO_4^-$ κυριαρχεί μέχρι τις συγκεντρώσεις 10^{-2} M.

1.3. Χρήσεις του χρωμίου

Η πλειονότητα του χρωμίου που καταναλώνεται από την βιομηχανία αποσκοπεί στην παραγωγή ανοξειδωτου χάλυβα. Η προσθήκη του χρωμίου σε ένα ποσοστό της τάξεως του 13% (κατ' ελάχιστο), το οποίο μπορεί να αυξηθεί μέχρι 30%, δίνει στους χρωμιοχάλυβες μεγαλύτερη αντοχή στην διάβρωση και στην οξείδωση συγκριτικά με τους αντίστοιχους κοινούς. Σχηματίζεται μια αδρανή επικάλυψη Cr_2O_3 η οποία δεν προσβάλλεται από τον αέρα και το νερό και ταυτόχρονα είναι εξαιρετικά λεπτή ώστε να μην χάνει την λάμψη του (Ashby & Jones, 1998).

Οι χρήσεις του χρωμίου ανάλογα με το ποσοστό τους είναι οι εξής:

- Μεταλλουργία (67-75%)

Παραγωγή σιδηροχρωμίου, χρωμιοχάλυβα, κραμάτων (Fe-Ni / Cu-Cr)

- Πυρίμαχα υλικά (11 – 18%)

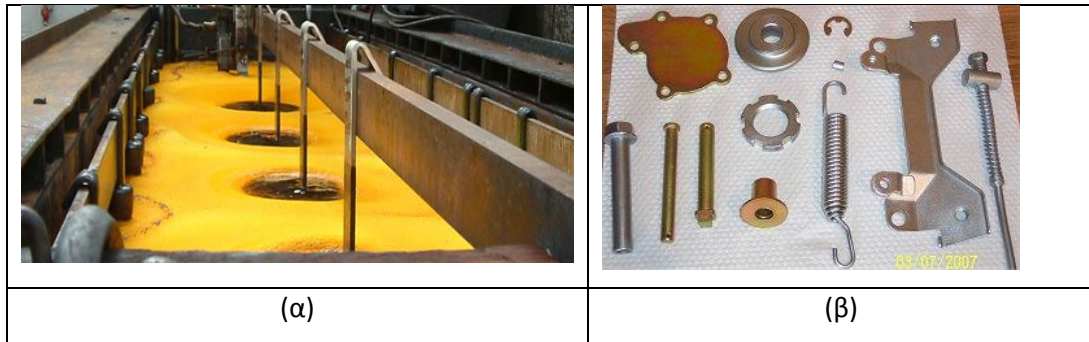
(π.χ. πυρίμαχα τούβλα με Mg)

- Χημική βιομηχανία (11 – 15%)

(χρωμιούχα άλατα, επιχρωμιώσεις, χρωματουργία, υφαντουργία κ.α.)

- Άμμοι χυτηρίων (3%)

(0.2 – 0.4 mm) (στα χυτήρια αντί ζirkονίου)



Σχήμα 7. α) Εξαρτήματα με επίστρωση χρωμικού ψευδαργύρου και β) λουτρό επιχρωμίωσης (chrome plating bath)

Η ευρεία χρήση του χρωμίου στην βιομηχανία έχει ως συνέπεια, την σοβαρή ρύπανση των φυσικών οικοσυστημάτων και αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, καθώς το χρώμιο διαφεύγει σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα βιομηχανικά απόβλητα (Mohan & Pittman, 2006), καθιστώντας αναγκαία την εφαρμογή των μεθόδων και των τεχνολογιών απορρύπανσης που ήδη υπάρχουν, καθώς και την ανάπτυξη νέων.

1.4. Επιπτώσεις χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία

Σύμφωνα με πολλές μελέτες που έχουν λάβει χώρα στο παρελθόν και λόγω εμφάνισης ασθενειών σε περιοχές όπου το χρώμιο μετρήθηκε σε αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις, έχει συσχετισθεί η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου με αρνητικές επιδράσεις στον άνθρωπο. Το εξασθενές χρώμιο έχει κατηγορηθεί για τοξικότητα και για μεταλλαξιογόνο δράση τόσο στον άνθρωπο, όσο και στο οικοσύστημα και στους ζωντανούς οργανισμούς.

Η συνήθης έκθεση των ανθρώπων στο χρώμιο, περιορίζεται στη τρισθενή μορφή του η οποία μπορεί να βρεθεί σε διάφορα τρόφιμα και λιγότερο στο πόσιμο νερό. Ακόμη δυσκολότερη θεωρείται η πρόσληψη μέσω του αέρα καθώς η ρύπανση του αέρα εντοπίζεται μόνο σε περιοχές γύρω από εργοστάσια όπου αυτό χρησιμοποιείται.

Υπό κανονικές συνθήκες, ένας ενήλικας θα πρέπει να προσλαμβάνει καθημερινά συγκεντρώσεις χρωμίου της τάξεως 0,03-0,1 mg, εκ των οποίων το 90% προέρχεται από τα τρόφιμα και το υπόλοιπο από το νερό. Αντ' αυτού, δεν συμβαίνει το ίδιο με τα βρέφη που τρέφονται μόνο με γάλα αποτελούμενο από νερό και σκόνη, από το

οποίο και λαμβάνουν όλα τα απαραίτητα συστατικά. Έτσι εξηγείται και η άποψη που έχει διατυπωθεί κατά καιρούς ότι ενώ το νερό θεωρείται ασφαλές για τους ενήλικες, κάτι τέτοιο δεν ισχύει και για τα βρέφη (EPA, 1986)

Επιπτώσεις του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI))

Καθώς λοιπόν το μεταλλικό χρώμιο θεωρείται βιολογικά αδρανές και η τυπική έκθεση του ανθρώπου σε τρισθενές χρώμιο θεωρείται ασφαλής για την υγεία, αξίζει να επικεντρωθούμε στις ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου που είναι υπεύθυνες για την πλειονότητα των επιπτώσεων του χρωμίου.

Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) μπορεί να εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω του αέρα, του φαγητού ή του νερού που το περιέχει. Το Cr(VI) βρίσκεται επίσης στη σκόνη των σπιτιών, καθώς και στο χώμα και μπορεί να καταποθεί ή να εισπνευστεί. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, από τις διάφορες μορφές χρωμίου, το Cr(VI) είναι το πιο τοξικό. Ορισμένες ενώσεις Cr(VI) έχουν βρεθεί να είναι καρκινογόνες για τους ανθρώπους, και συγκεκριμένα, τα μέχρι σήμερα στοιχεία δείχνουν ότι η ασθένεια αυτή παρατηρείται συνήθως στον πνεύμονα και στην ρινική κοιλότητα και εξαρτάται από τις υψηλές τιμές έκθεσης, οι οποίες μπορούν να ανιχνευθούν σε ένα βιομηχανικό περιβάλλον.

Το Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει ένα ευρύ φάσμα άλλων επιπτώσεων στην υγεία. Η εισπνοή υψηλών συγκεντρώσεων ορισμένων ενώσεων Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καταρροή, φτέρνισμα, κνησμό, ρινορραγίες, έλκη, και τρύπες στο ρινικό διάφραγμα.

Βραχυπρόθεσμα, υψηλό επίπεδο εισπνοής μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητες ενέργειες στον αναπνευστικό σύστημα, συμπεριλαμβανομένων ελκών, ερεθισμών του ρινικού βλεννογόνου και τρύπες στο ρινικό διάφραγμα. Κατάποση πολύ υψηλών δόσεων Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει βλάβες στα νεφρά και στο ήπαρ, ναυτία, ερεθισμό του γαστρεντερικού συστήματος, έλκη στομάχου, ακόμα και θάνατο. Δερματικές εκθέσεις μπορεί να προκαλέσουν έλκη του δέρματος ή αλλεργικές αντιδράσεις (το Cr(VI) είναι το πιο αλλεργιογόνο μέταλλο μετά το νικέλιο).

Συνοπτικά, και σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν, οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου μπορούν να χαρακτηριστούν ως καρκινογόνες, μεταλλαξιογόνες, βλαπτικές ως προς το περιβάλλον και την αναπαραγωγή, οξειδωτικές και τέλος ισχυρά τοξικές.

1.5. Παρουσία χρωμίου στο περιβάλλον

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, η πιο συνηθισμένη μορφή του χρωμίου που συναντάται στην φύση είναι το τρισθενές χρώμιο (Cr(III)). Αντιθέτως, όταν συναντάται σε μορφή μεταλλικού ή εξασθενούς συνήθως θεωρείται αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων και βιομηχανικής ρύπανσης. Σε διάφορες μελέτες που έχουν γίνει κατά καιρούς, εμφανίζονται λεπτομερώς η παρουσία και η κατανομή του χρωμίου στα διάφορα περιβάλλοντα (J.Kotaš & Stasicka, 2000; Rowbotham et al., 2000, Ellis et al., 2002, Salminen, 2005, Krystek & Ritsema, 2007, IARC, 2012). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2 (Τόλη, 2008) η έμφαση δίνεται στο ολικό χρώμιο λόγω περιορισμένων μετρήσεων του εξασθενούς χρωμίου. Στις επόμενες παραγράφους γίνεται αναφορά στην παρουσία και κατανομή του εξασθενούς χρωμίου σε φυσικά ορυκτά, αέρα, νερά, εδάφη και τρόφιμα σύμφωνα με τα υπάρχοντα σχετικά δεδομένα.

Πίνακας 2. Επίπεδα χρωμίου στα περιβαλλοντικά μέσα και στα τρόφιμα (Τόλη, 2008).

Μέσο	Ολικό Cr	Cr(VI)	Σχόλιο	Αναφορά
<i>Αέρας (ng/m³)</i>				
Απομακρυσμένες περιοχές	0,005-1,1			[1]
Αστικές περιοχές	5,2-160			[1]
Αστικές περιοχές	<2,0-7,3	0,4-1,5	Cr(VI) ~ 10-20% ολ. Cr	[2]
Αστικές, περιαστικές και αγροτικές	5-525		Cr(VI) ~ 33% ολ. Cr	[3]
Κοντά σε πύργους ψύξης	50			[1]
Κοντά σε χυτήρια	32-312	0,5-20,3	Cr(VI) ~ 0,5-7% ολ. Cr	[2]
<i>Νερό (μg/l)</i>				
Απομακρυσμένο επιφανειακό νερό	<5			[1]
Επιφανειακό πόσιμο	<5-17			[1]
Νερό βρύσης	0,4-8			[1]
Ρυπασμένο υπόγειο νερό	220			[1]
Νερό σε πύργους ψύξης	2500-2750			[1]
Υπόγεια νερά σε βιομηχανική περιοχή	<5- 180	<10-156	Περιοχή Ασωπού, σε 122 θέσεις	[4]
Δίκτυα υδροδότησης κοντά σε βιομηχανικές δραστηριότητες	<1-79	<4-76	Περιοχές Ωρωπού, Οινοφύτων, Θήβας	[5]
<i>Έδαφος (mg/kg)</i>				
Φλοιός γης	90			[6]
Έδαφος (ΗΠΑ)	37		Μέση τιμή, 1319 δειγμ.	[3]
Έδαφος (Ευρώπη)	60		Διάμεση τιμή, 848 δειγμ.	[6]
Έδαφος (Ελλάδα)	222		Διάμεση τιμή, 41 δειγμ	[6]

Μέσο	Ολικό Cr	Cr(VI)	Σχόλιο	Αναφορά
Ιζήματα ποταμών (Ευρώπη)	63		Διάμεση τιμή, 852	[6]
Ιζήματα ποταμών (Ελλάδα)	271		δειγμ Διάμεση τιμή, 41 δειγμ	[6]
<i>Τρόφιμα (mg/kg), ποτά (μg/l)</i>				
Τα περισσότερα τρόφιμα	0,02-0,51		Υψηλότερο στα όξινα	[1]
Κρασί	0,45			[1]
Μπίρα	0,3			[1]
Αλκοολούχα ποτά	0,135			[1]

1.5.1. Φυσικά ορυκτά Cr(VI)

Τα μόνα γνωστά ορυκτά που περιέχουν εξασθενές χρώμιο και έχουν βρεθεί στην φύση είναι ο κροκοϊτης με χημικό τύπο $PbCrO_4$ και ο λοπεζίτης με χημικό τύπο $K_2Cr_2O_7$.

1.5.2. Χρώμιο στην ατμόσφαιρα

Η ύπαρξη του χρωμίου στην ατμόσφαιρα μπορεί να βρίσκεται είτε σε στερεή είτε υγρή κατάσταση. Σύμφωνα με τους Seigneur και Constantinou (1995), οι οποίοι μελέτησαν την παρουσία του χρωμίου στην ατμόσφαιρα, παρατήρησαν, ότι το 60-70% του συνολικού προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές, ενώ το υπολειπόμενο (30-40%) προκύπτει από φυσικές πηγές.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 2, οι τιμές των συγκεντρώσεων του ολικού χρωμίου στον αέρα είναι πολύ χαμηλές σε περιοχές μακριά από πηγές ρύπανσης, και φτάνουν και 525 ng/m^3 σε αστικές περιοχές ή κοντά σε ρυπαίνουσες δραστηριότητες, ενώ οι συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου που μετρήθηκαν βρίσκονται μεταξύ $0,4-20,3 \text{ ng/m}^3$. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι κύριες ανθρωπογενείς δραστηριότητες που σχετίζονται με το χρώμιο περιλαμβάνουν βιομηχανίες μεταλλουργίας, παραγωγή πυρίμαχων τούβλων, επιμεταλλώσεις, καύση καυσίμων και τέλος παραγωγή χημικών του χρωμίου κυρίως χρωμικά και διχρωμικά άλατα,

χρωστικές ουσίες, τριοξείδιο του χρωμίου και άλατά του. Άλλες λιγότερο σημαντικές, πιθανές πηγές ατμοσφαιρικού χρωμίου είναι η τσιμεντοβιομηχανία, η παραγωγή φωσφορικού οξέως μέσω θερμικής κατεργασίας και η καύση απορριμμάτων και ιλύος (Nriagu et al. 1988). Αυτό παρατηρείται ξεκάθαρα και στον Πίνακα 2, όπου οι περιοχές με τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά έχουν αισθητή διαφορά στις τιμές των συγκεντρώσεων του ολικού χρωμίου, καθώς και σε αυτών του εξασθενούς χρωμίου.

1.5.3. Χρώμιο στο νερό

Το νερό είναι μια από τις αφθονότερες ενώσεις στη φύση, που καλύπτει σχεδόν τα $\frac{3}{4}$ της επιφάνειας της γης (Τσέζος & Χατζηκιοσεγιάν, 2009). Παρά την αφθονία του οι παράγοντες που περιορίζουν την διαθέσιμη ποσότητά του για ανθρώπινη χρήση είναι πολλοί. Περισσότερο από το 97% της συνολικής ποσότητας του νερού περιέχεται στους ωκεανούς, στις αλμυρές λίμνες και θάλασσες, πράγμα που το καθιστά ακατάλληλο για πολλές χρήσεις. Υπολογίζοντας ότι από το υπόλοιπο 3% λίγο περισσότερο από το 2% βρίσκεται δεσμευμένο σαν πάγος στα πολικά παγόβουνα και, σαν υγρασία στην ατμόσφαιρα και στο χώμα, οι κοινωνίες για τη ζωή και για τις διάφορες τεχνικές και αγροτικές δραστηριότητες εξαρτώνται από ένα μικρό ποσοστό, μικρότερο του 1%, που βρίσκεται κυρίως σε λίμνες, ποτάμια, καθώς και σε σχετικά εύκολα εκμεταλλεύσιμα υπόγεια υδροφόρα στρώματα. Η πλήρης ανακύκλωση των υπόγειων υδάτων αργεί πολύ. Κατά την διάρκεια της συμπύκνωσης, ένα ποσοστό του νερού μπορεί να αποκτήσει προσμίξεις είτε φυσικές είτε ανθρωπογενών ρυπογόνων δραστηριοτήτων, απ' τα βιομηχανικά και οικιακά απόβλητα ή τα χημικά που χρησιμοποιούνται στη γεωργία.

Το χρώμιο στα νερά προέρχεται από φυσικές πηγές, όπως η αποσάθρωση των χρωμιούχων πετρωμάτων, οι βροχοπτώσεις, το ατμοσφαιρικό νέφος και οι απορροές από τα επίγεια συστήματα (Kosta and Stasicka, 1999).

Οι συγκεντρώσεις του σε μη ρυπασμένα νερά είναι πολύ χαμηλές, και κατά κύριο λόγο ανιχνεύονται <5 mg/L, εκτός από κάποιες χαρακτηριστικές περιπτώσεις

περιοχών που υπάρχουν φυσικά πετρώματα με υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου, όπως για παράδειγμα ηφαιστειογενή υπερβασικά πετρώματα.

Η συγκέντρωση και το είδος του χρωμίου που υπάρχει στα απόβλητα είναι άμεσα εξαρτώμενο από τον χαρακτήρα των βιομηχανικών διεργασιών που το χρησιμοποιούν. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, πολύ σημαντικό ρόλο στην ύπαρξη χρωμίου είναι οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Η ύπαρξη του χρωμίου στο νερό μπορεί να είναι είτε ως Cr(III) είτε ως Cr(VI). Η αναλογία των δύο αυτών μορφών χρωμίου είναι εξαρτώμενη από τις διεργασίες που εκτυλίσσονται και περιλαμβάνουν τις διαδικασίες της χημικής και φωτοχημικής οξειδωαναγωγής του χρωμίου, τις αντιδράσεις καταβύθισης, διαλυτοποίησης, προσρόφησης ή εκρόφησης. Ιδιαίτερη σημασία έχει ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου στα βιομηχανικά αλλά και στα αστικά υγρά απόβλητα, όπου συχνά ανιχνεύονται υψηλές συγκεντρώσεις του. Οι υψηλές αυτές συγκεντρώσεις είναι δυνατό να επηρεάσουν και τη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων (κυρίως την νιτροποίηση και απονιτροποίηση), ειδικά σήμερα όπου υπάρχει τάση συνεπεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων σε μονάδες ενεργούς ιλύος (activated sludge) (Stasinakis et al., 2003).

Στο υδάτινο περιβάλλον, το διαλυτό χρώμιο βρίσκεται σε ισορροπία με το χρώμιο που είναι προσροφημένο με διάφορα είδη στερεών σωματιδίων που βρίσκονται σε ιζήματα του πυθμένα ποταμών, λιμνών και θαλασσών. Η διάρκεια παραμονής του ολικού χρωμίου σε ποταμούς και λίμνες είναι ανάλογη με το βαθμό της ρύπανσης και κυμαίνεται από 5 έως 18 χρόνια (U.S. Department of health and human services, 2009). Από τις δύο οξειδωτικές βαθμίδες του Cr, το Cr(III), είναι αυτό κυρίως που έχει την τάση να καταβυθίζεται ή να προσροφάται και για τον λόγο αυτό θεωρείται ως σχετικά αδρανές, μη βιοδιαθέσιμο και μειωμένης τοξικότητας ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς. Αντίθετα το Cr(VI) χαρακτηρίζεται πιο ευκίνητο στο υδάτινο περιβάλλον, παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο. Επίσης είναι ισχυρά τοξικό και οι τιμές τοξικότητας LC50 (LC50: Lethal Concentration 50, η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους) του Cr(VI) σε διάφορους μικροοργανισμούς κυμαίνονται από 0,032 - 6,4 mg/L.



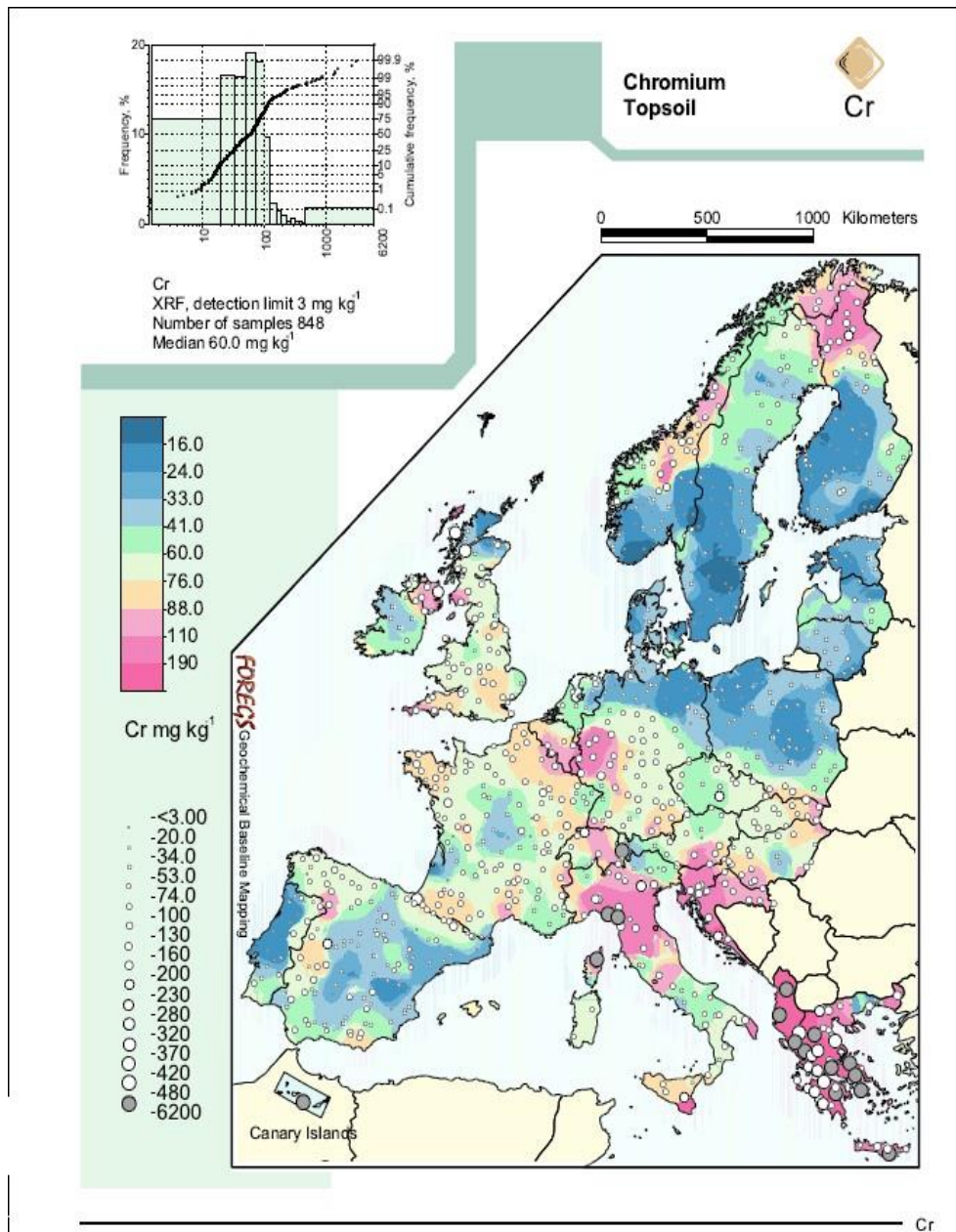
Σχήμα 8. Φωτογραφίες απο επιφανειακά νερά του ποταμού Ασώπου, όπου έχουν μετρηθεί υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI).

1.5.4. Χρώμιο στα εδάφη

Οι ρύποι που μπορεί να βρίσκονται σε μια περιοχή σχετίζονται τόσο με τις σημερινές δραστηριότητες, όσο και με δραστηριότητες και χρήσεις γης κατά το παρελθόν. Η παρουσία των βαρέων μετάλλων στο έδαφος οφείλεται συχνά σε μεταλλευτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες, όπου περιλαμβάνουν την επεξεργασία μεταλλευμάτων στα οποία ο συγκεκριμένος ρύπος αποτελεί είτε το κύριο προς ανάκτηση στοιχείο είτε το δευτερεύον στοιχείο που παραμένει στα υπολείμματα επεξεργασίας. Δραστηριότητες εκτός των μεταλλευτικών, που ενδέχεται να προκαλέσουν ρύπανση των εδαφών από το χρώμιο είναι η συντήρηση ξύλου, τα χρώματα, τα επιμεταλλωτήρια, η διάθεση βιολογική λάσπης, καθώς και η εναπόθεση της τέφρας από την καύση των γαιανθράκων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (Παπασιώπη & Πασπαλιάρης, 2008).

Στα φυσικά εδάφη, το χρώμιο εμφανίζεται συχνότερα ως αδιάλυτο $\text{Cr}(\text{OH})_{3aq}$ ή αλλιώς με την τρισθενή μορφή του Cr(III). Παρ' όλα αυτά, αναφέρονται περιπτώσεις ανίχνευσης και Cr(VI) σε εδάφη στα οποία επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες (IARC, 2012). Σύμφωνα με τον πίνακα 2 η μέση συγκέντρωση ολικού χρωμίου στο στερεό φλοιό της γης εκτιμάται ότι ανέρχεται σε 90 mg/kg. Η μέση και διάμεση τιμή στα εδάφη των ΗΠΑ και της Ευρώπης προσδιορίστηκε σε 37 mg/kg και 60 mg/kg αντίστοιχα (IARC, 2012, Salminen 2005). Τα εδαφικά δείγματα που συλλέχθηκαν στην Ελλάδα στο πλαίσιο της δημιουργίας του Γεωχημικού Άτλαντα της Ευρώπης (Salminen 2005), έδειξαν ότι στην Ελλάδα υπάρχουν σημαντικά υψηλότερες

συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου συγκριτικά με τις υπόλοιπες ευρωπαϊκές χώρες (Σχήμα 9). Συγκεκριμένα, η διάμεση τιμή των 41 δειγμάτων της Ελλάδας ήταν 222 mg/kg, ενώ η διάμεση τιμή των 848 δειγμάτων από 26 χώρες ήταν 60 mg/kg. Αυτό θα μπορούσε να καταλογοισθεί στην έντονη παρουσία βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων που κατέχει η Ελλάδα, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου.



Σχήμα 9. Κατανομή ολικού χρωμίου στα εδάφη της Ευρώπης (Salminen, 2005)

1.6. Ρύπανση νερών από εξασθενές χρώμιο και μέθοδοι απομάκρυνσης

Η παρουσία του τρισθενούς κι εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον σχετίζεται πολλές φορές με τον μεγάλο αριθμό βιομηχανικών διεργασιών, όπως για παράδειγμα η παραγωγή σιδήρου και χάλυβα. Το εξασθενές χρώμιο θεωρείται ένας από τους περισσότερο τοξικούς και καρκινογόνους παράγοντες για το νερό. Μία μέθοδος επεξεργασίας ρυπασμένων νερών με εξασθενές χρώμιο είναι η χημική αναγωγή, η οποία στοχεύει στην αναγωγή του Cr(VI) προς το τρισθενές χρώμιο Cr(III). Το τρισθενές χρώμιο είναι πιο σταθερό, λιγότερο τοξικό και σχηματίζει αδιάλυτα άλατα που καταβυθίζονται ως ιζήματα. Για να επιλεγθεί η κατάλληλη μέθοδος επεξεργασίας ρυπασμένων νερών, είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθεί ένας άρτιος χαρακτηρισμός τους. Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει τρία βασικά βήματα:

- i. Ανίχνευση της τοξικότητας της περιοχής ενδιαφέροντος,
- ii. Χαρακτηρισμός του χώρου και των ιδιοτήτων του ρύπου με την βοήθεια δειγματοληψιών για την εκτίμηση του είδους και της έκτασης της ρύπανσης
- iii. αξιολόγηση της εξέλιξης της ρύπανσης σε συνδυασμό με την κατανόηση των υδρογεωλογικών χαρακτηριστικών της περιοχής, καθώς και την γνώση των ιδιοτήτων των ρύπων.

Αφού η ανίχνευση ολοκληρωθεί με επιτυχία, και τα δεδομένα αναλυθούν, ακολουθεί η τελική επιλογή της τεχνολογίας ή ο συνδυασμός τεχνολογιών για την επίτευξη ενός από τους παρακάτω στόχους:

- i. μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου σύμφωνα με τα νομοθετημένα όρια ή τα προσδιορισμένα όρια για την συγκεκριμένη περιοχή
- ii. μείωση της μάζας του ρύπου
- iii. μείωση της διακινδύνευσης

Η επιτυχημένη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) είναι άμεσα συσχετισμένη από τον σχηματισμό του τρισθενούς Cr(III). Οι υπάρχουσες διαθέσιμες μέθοδοι για την απομάκρυνση του χρωμίου παρουσιάζονται παρακάτω:

- Ρόφηση σε υλικά όπως ο ενεργός άνθρακας (gettering): Η παρουσία του ενεργού άνθρακα συμβάλει στην αποτελεσματική απομάκρυνση των διαλυμένων οργανικών συστατικών ακόμα και σε απόβλητα χαμηλών συγκεντρώσεων. Η απομάκρυνση αυτή γίνεται με το μηχανισμό της προσρόφησης.
- Ρόφηση σε ζεόλιθους (sorptive flotation): Δέσμευση ιόντων βαρέων μετάλλων με την χρήση ζεόλιθων
- Βιορρόφηση: Χρήση της ικανότητας πρόσληψης μεταλλικών ιόντων κάποιων μικροοργανισμών, καθώς και των μηχανισμών αδρανοποίησης τους όταν τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις κι επομένως είναι τοξικά. Το φαινόμενο αυτό, που παρουσιάζεται τόσο σε ζωντανά κύτταρα όσο και σε μη-ζώσα βιομάζα, ονομάζεται βιορρόφηση.
- Ιονανταλλαγή: Μία απ' τις πιο διαδεδομένες μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων η οποία βασίζεται στην ικανότητα μερικών υλικών και ορυκτών, όπως οι ριτίνες και οι ζεόλιθοι αντίστοιχα, να δεσμεύουν εκλεκτικά διάφορα ιόντα. Η συγκεκριμένη μέθοδος επιτυγχάνεται με χρήση στηλών πληρωμένων με ιονανταλλάκτη.
- Αναγωγική καταβύθιση (με χημικά αντιδραστήρια)
- Φυτορρόφηση και έμμεση αναγωγή από προϊόντα διάσπασης των φυτών

Όπως γίνεται αντιληπτό, η επίτευξη ικανοποιητικής αποδοτικότητας της τεχνολογίας που θα χρησιμοποιηθεί ώστε αυτή να κριθεί επιτυχημένη, είναι εξαρτώμενη από πολλούς παράγοντες όπως: η ίδια η τεχνολογία που θα χρησιμοποιηθεί, η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, καθώς και άλλοι παράγοντες των ρυπασμένων νερών που πιθανόν μπορούν να παρέμβουν στην διαδικασία.

2. Στοιχειακός νανοσίδηρος (nZVI)

2.1. Ιστορική αναδρομή και γενικά στοιχεία για τον στοιχειακό σίδηρο

Από αρχαιοτάτων χρόνων ο σίδηρος είναι γνωστός για την χρήση του σαν υλικό κατασκευών, εργαλείων και σκευών. Μεταγενέστερα βέβαια, έγινε γνωστή η καταλυτική δράση των μετάλλων για την παραγωγή χλωριούχων οργανικών ενώσεων σε καθαρούς διαλύτες. Τις τελευταίες δεκαετίες όμως, αναδείχθηκε η ιδιαίτερη σημασία του σιδήρου και η χρησιμότητά του στον τομέα της Περιβαλλοντικής μηχανικής. Αυτό συνέβη όταν οι ερευνητές Sweeny και Fischer ανακάλυψαν την ικανότητα του στοιχειακού σιδήρου να ανάγει φυτοφάρμακα και οργανικές χλωριούχες ενώσεις σε υδατικά διαλύματα. Παρόλα αυτά, εκείνη την εποχή η εδαφική ρύπανση δεν ήταν ένα σοβαρό πρόβλημα για την επιστημονική κοινότητα, καθώς δεν είχε γίνει ακόμη αντιληπτή, με αποτέλεσμα να μην δοθεί μεγάλη σημασία στα αποτελέσματα των Sweeny και Fischer. Το 1980, μέσω μιας έρευνας που πραγματοποιήθηκε, παρατηρήθηκε ότι ρυπασμένα διαλύματα τα οποία έρχονται σε επαφή με μέταλλα στη στοιχειακή τους μορφή παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων. Οι Gillham και O' Hannesin (1994) διαπίστωσαν ότι αυτό οφείλονταν στην χημική αναγωγή.

Γενικά στοιχεία για τον στοιχειακό σίδηρο (ZVI)

Κάποια μέταλλα, όπως ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος, το νικέλιο και το αλουμίνιο, όταν βρίσκονται στην μηδενική τους οξειδωτική βαθμίδα, έχουν την ιδιότητα να λειτουργούν πολύ αποτελεσματικά ως αναγωγικά μέσα για την αποκατάσταση των ρυπασμένων υπόγειων υδάτων. Η περίπτωση του στοιχειακού σιδήρου (Zero Valent Iron (ZVI)) είναι αξιοσημείωτη, καθώς είναι ένα αναγωγικό μέσο πολύ δραστικό. Ο στοιχειακός σίδηρος διακρίνεται για την αναγωγική του δράση και δρα σαν δότης ηλεκτρονίων, καθώς μπορεί να ανάγεται σε δισθενής (Fe^{2+}) και τρισθενής σίδηρος (Fe^{3+}) (O' Carrol et al, 2012). Στην περίπτωση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), η μεταφορά ηλεκτρονίων από τα άτομα του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) προς τον

στοιχειακό σίδηρο (ZVI) έχει ως αποτέλεσμα την αναγωγή του χρωμίου από εξασθενές σε τρισθενές.

Τα τελευταία χρόνια, έχει αποκτήσει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον η χρήση νανομετάλλων στην περιβαλλοντική μηχανική για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων. Ο στοιχειακός σίδηρος σε νανοκλίμακα (nZVI) αποτελεί ένα νανουλικό που έχει μελετηθεί πολύ για τη σύνθεση και χρήση του στην αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων σιδήρου κυμαίνεται από 1-100 nm. Αυτή η μείωση του μεγέθους του νανοσιδήρου σε σχέση με τον στοιχειακό σίδηρο σε μικροκλίμακα, παρουσιάζει ιδιότητες, όπως:

- Αύξηση της ειδικής επιφάνειας, ενεργές θέσεις αντίδρασης
- Αύξηση της κινητικότητάς του σε πορώδη υλικά
- Υψηλή δραστηριότητα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι, παρόλο που η αποτελεσματικότητα του στοιχειακού σιδήρου (ZVI) ενισχύεται σημαντικά όταν είναι σε νανοκλίμακα, υπάρχουν αρκετές δυσκολίες που προκύπτουν σχετικά με την διαχείριση και την μεταφορά των νανοσωματιδίων στο περιβάλλον (Toli et al., 2016).

2.2. Μέθοδοι σύνθεσης νανοσιδήρου

Γενικά, τα νανοσωματίδια μπορούν να συντεθούν με φυσικές και χημικές μεθόδους. Ο τρόπος παρασκευής τους σχετίζεται με τις ιδιότητες που θα αποκτήσουν. Τα νανοσωματίδια για παράδειγμα ίδιας χημικής σύστασης δεν είναι απαραίτητο ότι θα έχουν ίδιο χρόνο ζωής ή δραστηριότητα (US EPA, 2009).

Ενώ οι μέθοδοι για την σύνθεση των νανοϋλικών ποικίλουν (χημική εναπόθεση υπό ατμό, συμπύκνωση μέσω αδρανών αερίων, απόσπαση μέσω παλμικού laser, δημιουργία σπιθών, εναπόθεση συμπυκνώματος αερίων, θερμική διάσπαση, θερμική αναγωγή συμπλόκων οξειδίων, υδρογόνωση των μεταλλικών συμπλόκων και υδατική αναγωγή των σιδηρούχων αλάτων, για την περίπτωση των νανοσωματιδίων σιδήρου οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν είναι διαφορετικής

τεχνικής, όπως η ηχοχημική μέθοδος, η ηλεκτροχημική μέθοδος, η μέθοδος αναγωγής της αέριας φάσης και τέλος η μέθοδος αναγωγής της υγρής φάσης.

Κατά την διάρκεια της επαφής και αντίδρασής τους με τον αέρα ή το νερό, η παρασκευή των σωματιδίων με κάποια από τις προαναφερθείσες μεθόδους μπορεί να προσδώσει ταχύτητα στα σωματίδια. Ωστόσο, οι διαφορές είναι πιθανές σε ότι αφορά το μέγεθος του σωματιδίου, την επιφάνειά τους, τον βαθμό της κρυσταλλικότητάς τους και το πάχος του κελύφους οξειδίου.

Στην συνέχεια δίνεται έμφαση στην κατανόηση της λειτουργίας των φυσικών και χημικών μεθόδων σύνθεσης:

2.2.1. Φυσικές μέθοδοι σύνθεσης

Οι φυσικές τεχνικές μέθοδοι σύνθεσης, ονομάζονται κι αλλιώς από την κορυφή προς τα κάτω (top-down) και η χρησιμοποίησή τους κατά κύριο λόγο αποσκοπεί στην οικονομική παραγωγή νανοσωματιδίων σε μεγάλες ποσότητες. Ένα μακροσκοπικό στερεό χωρίζεται σε πολλά επιμέρους μικρότερα τεμαχίδια, λειτουργεί ως πρόδρομη ένωση. Η θερμοκρασία και η χρονική διάρκεια της διεργασίας είναι καθοριστικά για το μέσο μέγεθος των σωματιδίων. Παρακάτω αναφέρονται μερικές από τις πιο γνωστές φυσικές μεθόδους σύνθεσης:

- Συμπύκνωση αδρανούς αερίου
- Εκτεταμένη πλαστική παραμόρφωση
- Μηχανική άλεση σε σφαιρόμυλο
- Λουτρό υπερήχων
- Λειοτρίβηση
- Απόξεση
- Ανόπτηση σε αυξημένες θερμοκρασίες

Ωστόσο, με τη συγκεκριμένη μέθοδο δεν μπορούν να παρασκευασθούν σύνθετες ενώσεις, όπως είναι τα διμεταλλικά νανοσωματίδια καθορισμένης στοιχειομετρίας.

2.2.2. Χημικές μέθοδοι σύνθεσης

Οι χημικές τεχνικές μέθοδοι σύνθεσης, ονομάζονται κι αλλιώς από τη βάση προς τα πάνω (bottom-up). Κατά την διάρκεια της χημικής αντίδρασης σε ένα διάλυμα σιδήρου με ένα αναγωγικό μέσο, ο διαλελυμένος σίδηρος μετατρέπεται σε nZVI (Kerekes et al., 2002). Σε αυτές τις μεθόδους σύνθεσης περιλαμβάνονται:

- Η θερμική διάσπαση πεντακαρβονικού σιδήρου $Fe(CO)_5$ σε οργανικούς διαλύτες,
- Η ηλεκτροαπόθεση (electrodeposition) με παλμικό ρεύμα,
- Η αναγωγή υγρής φάσης ή αναγωγή με βοροϋδρίδιο
- Η υδροθερμική σύνθεση.

Σε αντίθεση με τις φυσικές μεθόδους, οι χημικές έχουν την ικανότητα να μην δημιουργούν δομικές ατέλειες.

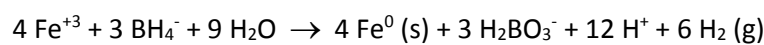
Παραγωγή νανοσιδήρου με βοροϋδρίδιο

Η υγρή χημική αναγωγή διαλύματος με βοροϋδρίδιο, θεωρείται μια από τις πιο διαδεδομένες χημικές μεθόδους σύνθεσης των νανοσωματιδίων του σιδήρου. Κατά την διάρκεια της διαδικασίας, παρασκευάζονται μεταλλικά νανοσωματίδια με την προσθήκη ισχυρού αναγωγικού μέσου, σε υδατικό διάλυμα μεταλλικών ιόντων. Η συγκεκριμένη μέθοδος προτιμάται λόγω της ευκολίας της (χρήση δύο μόνο αντιδραστηρίων), αλλά και γιατί παρασκευάζεται πιο δραστικός νανοσίδηρος (Hoch, Laura 2008). Ωστόσο, το βοροϋδρίδιο του νατρίου μπορεί να εκραγεί καθώς συμβαίνει η αναγωγή, απελευθερώνοντας υδρογόνο, γεγονός που έχει φέρει αβεβαιότητα σχετικά με την ασφάλειά της μεθόδου (Li et al., 2006). Αξίζει να σημειωθεί, ότι η μέθοδος αυτή βρήκε για πρώτη φορά εφαρμογή στο Πανεπιστήμιο Lehigh που αποσκοπούσε στην διεξαγωγή πειραματικών δοκιμών με nZVI.

Η παραγωγή νανοσωματιδίων σιδήρου μπορεί να γίνει με δύο εναλλακτικές πηγές σιδήρου :

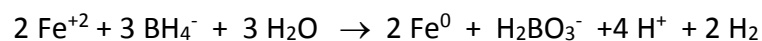
- Χρησιμοποιώντας τριχλωριούχο σίδηρο, FeCl₃, και προσθέτοντας στάγδην το βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH₄), ως αναγωγικό μέσο. Το βοροϋδρίδιο του νατρίου, προστίθεται σε ένα διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου (FeCl₃ 6H₂O). Στην μέθοδο αυτή, η ποσότητα του βοροϋδριδίου πρέπει να είναι επταπλάσια αυτής που προβλέπεται από την στοιχειομετρική αναλογία, έτσι ώστε να αναχθεί ο τρισθενής σίδηρος σε στοιχειακό, με συνέπεια το υψηλό κόστος της μεθόδου.

Η αντίδραση που περιγράφει την αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου δίνεται παρακάτω:



- Χρησιμοποιώντας δισθενή θειικό σίδηρο FeSO₄, και προσθέτοντας το βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH₄), ως αναγωγικό μέσο. Η συγκεκριμένη μέθοδος αποσκοπεί στην αποφυγή των παρεμβολών από τα ανιόντα χλωρίου, και συγκεκριμένα του τριχλωριούχου σιδήρου στην περίπτωση που περιέχει ανιόντα χλωρίου και ο προς επεξεργασία ρύπος. Εκεί, προστίθεται ο βοροϋδρίδιος του νατρίου σε ένα διάλυμα δισθενούς θειικού σιδήρου (FeSO₄ 7H₂O).

Η αντίδραση που περιγράφει την αναγωγή του στοιχειακού σιδήρου δίνεται παρακάτω:



Στην μέθοδο αυτή, η ποσότητα του βοροϋδριδίου πρέπει να είναι 3,5 περίπου φορές μεγαλύτερη αυτής που απαιτείται από την στοιχειομετρική αναλογία (Li et al., 2006).

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η μέθοδος αναγωγής με βοροϋδρίδιο, παράγει εξαιρετικά δραστικά σωματίδια, τα οποία όμως είναι συχνά πολύ διασκορπισμένα, και το μέγεθός τους κυμαίνεται από δεκάδες έως εκατοντάδες νανόμετρα. Είναι επίσης επιρρεπή σε συσσωμάτωση, ενώ το κόστος των αντιδραστηρίων, καθώς και η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αερίου υδρογόνου,

καθιστούν δύσκολη τη βιομηχανική εφαρμογή αυτής της μεθόδου (Τουρναβίτου, Χανιά 2014).

Σύνθεση με φυτικά εκχυλίσματα

Λόγω πολλών περιορισμών των συμβατικών μεθόδων, η εστίαση της έρευνας έχει μετατοπιστεί τελευταία προς την ανάπτυξη καθαρών και φιλικά προς το περιβάλλον πρωτόκολλων σύνθεσης. Τα νανοσωματίδια μπορούν να βιοσυντεθούν («πράσινη» σύνθεση), με βάση τη χρήση φυτικών εκχυλισμάτων τα οποία προκαλούν την αναγωγή μεταλλικών κατιόντων στα αντίστοιχα μεταλλικά νανοσωματίδια μηδενικού σθένους. Η «πράσινη» σύνθεση δεν είναι μόνο φιλική προς το περιβάλλον, αλλά και φθηνή. Επειδή δεν υπάρχει ανάγκη χρήσης υψηλής θερμοκρασίας, πίεσης ή πρόσθετης εισόδου ενέργειας, είναι ευκολότερη η εφαρμογή της σε μεγάλη κλίμακα. Η «πράσινη» σύνθεση για παραγωγή nZVI εφαρμόστηκε για πρώτη φορά από την VeruTEK και την EPA των ΗΠΑ. Η μέθοδος περιελάμβανε την παρασκευή ενός πολυφαινολικού διαλύματος με θέρμανση φυτικών εκχυλισμάτων (καφές, πράσινο τσάι, μαύρο τσάι, λεμόνι, βάλσαμο, σόργο, πίτουρο, σταφύλι κλπ.) σε νερό σε θερμοκρασία κοντά στο σημείο βρασμού. Το εκχύλισμα που παρασκευάστηκε με αυτόν τον τρόπο διαχωρίστηκε από το φυτικό υπόλειμμα και στη συνέχεια αναμίχθηκε με διάλυμα Fe^{2+} . Τα ιόντα σιδήρου με την παρουσία πολυφαινολών ανάχθηκαν σε nZVI. Αυτός ο τρόπος «πράσινης» σύνθεσης για την παραγωγή νανοσωματιδίων σιδήρου θεωρείται ως η πιο φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία και είναι ακόμη ευρέως χρησιμοποιούμενος και αναπτυσσόμενος. Άλλες νέες μέθοδοι π.χ. υδροθερμική σύνθεση με εκχυλίσματα φυτών, ή σύνθεση με βιομάζα φυτού κλπ., είναι πιο συχνές στη σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου.

Η χρήση βρώσιμων φυτικών πόρων, όπως αφεψήματα, χυμοί κλπ., για την σύνθεση νανοσιδήρου έχει υψηλό κόστος και μπορεί να θεωρηθεί υπερβολική σπατάλη υλικών υψηλής διατροφικής αξίας. Ένας πιθανός τρόπος να αποφευχθεί αυτό είναι η χρήση αγρό-αποβλήτων π.χ. απόβλητα φύλλων ευκαλύπτου ή εκχυλίσματα από διάφορα υπολείμματα (φλούδα, σάρκα) φρούτων όπως λεμόνια, μανταρίνια, λάιμ ή πορτοκάλια.

Μία άλλη μέθοδος για την παραγωγή μεταλλικών νανοσωματιδίων είναι η αξιοποίηση κατάλληλων μικροοργανισμών. Εντούτοις τα φυτικά εκχυλίσματα ανάγουν τα μεταλλικά ιόντα σε μικρότερο χρόνο σε σύγκριση με τα μικρόβια. Ανάλογα με τον τύπο του φυτού και την συγκέντρωση φυτοχημικών, τα νανοσωματίδια συντίθενται εντός λίγων λεπτών ή ωρών, ενώ οι μέθοδοι με βάση τους μικροοργανισμούς απαιτούν μεγαλύτερο χρόνο. Άλλο σημαντικό μειονέκτημα της σύνθεσης νανοσωματιδίων με μεσολάβηση μικροβίων είναι ο υποχρεωτικός περιορισμός των ασηπτικών συνθηκών, ο οποίος απαιτεί εκπαιδευμένο προσωπικό, και αυξάνει το κόστος παραγωγής σε μεγάλη κλίμακα.

Η πράσινη σύνθεση nZVI με την αξιοποίηση φυτικών εκχυλισμάτων ξεκίνησε το 2009 από τους Hoag et al. οι οποίοι δημοσίευσαν ένα άρθρο για σύνθεση nZVI από πράσινο τσάι (*Camelia Synesis*). Χρησιμοποίησαν το αιώρημα αυτό για την αποδόμηση της βρωμοθυμόλης. Από τότε, έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι (Machado, S.L. Pinto, et al., 2013; Wang et al., 2014; Mystrioti et al., 2015; H. Xin et al., 2016; Lin et al., 2017; Toli et al., 2016 και 2018 για την «πράσινη» σύνθεση nZVI από φυτικά εκχυλίσματα, για την απομάκρυνση και την υποβάθμιση αρκετών ρύπων, συμπεριλαμβανομένων του αρσενικού (Manquían Cerda et al., 2017), διαφόρων χρωστικών (Rosales, Sanromán and Dias-Ferreira, 2017), του φωσφόρου (Saif, Tahir and Chen, 2016), μετάλλων όπως Ni(II) και Cu(II) (Poguberovi et al., 2016) , αλλά και για την αποδόμηση φαρμάκων (π.χ. ιβουπροφαίνη), νιτρικών, και ιόντων Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα ή στην επεξεργασία λυμάτων.

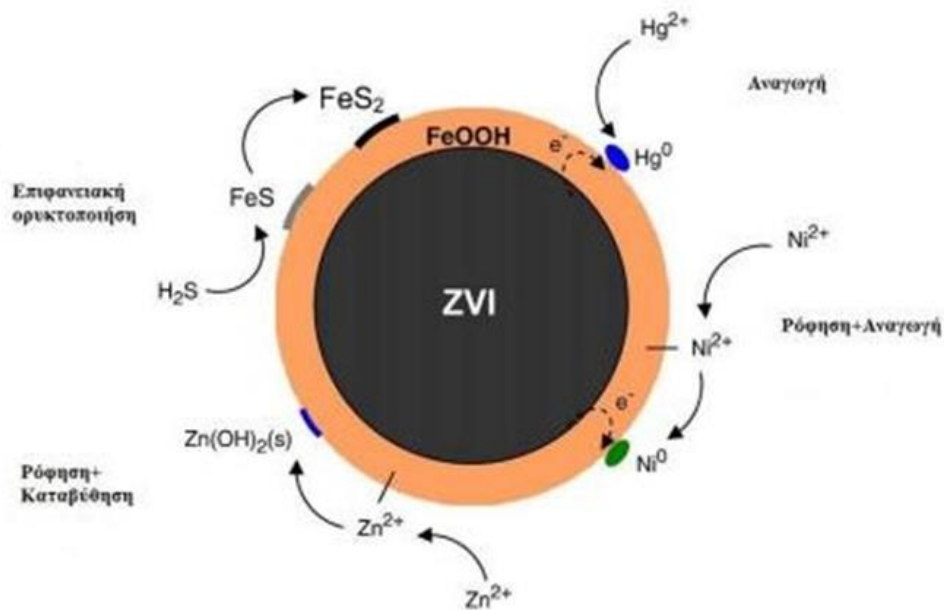
2.3. Δομή νανοσιδήρου

Είναι γεγονός ότι η εξέλιξη και χρήση του μεταλλικού νανοσιδήρου τα τελευταία χρόνια, τον έχει καταστήσει σε ένα από τα πιο ελπιδοφόρα αναγωγικά μέσα. Τα σωματίδια του μεταλλικού νανοσιδήρου (nZVI) είναι τυπικά μικρότερα από 100nm σε διάμετρο και παράλληλα 10-1000 φορές πιο δραστικός, συγκρινόμενος με τον κοκκώδη μεταλλικό σίδηρο. Όταν επέλθει η διάβρωση του στοιχειακού σιδήρου, μαζί

με τον δισθενή, τείνουν να σχηματίσουν ένα διάλυμα τρισθενούς σιδήρου, μαζί με το σχηματισμό αέριου υδρογόνου, αλλά και σε οξειδία του σιδήρου ως 23 προϊόντα καταβύθισης. Συνήθως, τα προϊόντα αυτά είναι τα υδροξειδία του σιδήρου [Fe(OH)₂ και Fe(OH)₃], ο αιματίτης (Fe₂O₃), ο γκαιτίτης (FeOOH), και ο φερρουδρίτης (Fe₅HO₈·4H₂O).

Εφόσον λοιπόν τα οξειδία του σιδήρου καλύπτουν την επιφάνεια των νανοσωματιδίων σιδήρου, δημιουργείται ένα απαραίτητο περίβλημα γύρω από τους κόκκους (Crane and Scott, 2012). Το περίβλημα αυτό, σχηματίζεται σε όλα τα νανοσωματίδια του σιδήρου στα υδατικά διαλύματα λόγω της αντίδρασής τους με το νερό και το οξυγόνο (Li et al.).

Λόγω όλων όσων προαναφέρθηκαν, τα σωματίδια του nZVI θα παρουσιάσουν μια τυπική δομή πυρήνα-κελύφους με πυρήνα μεταλλικού σιδήρου και κέλυφος από οξειδία και υδροξειδία (μαγνητίτη (Fe₃O₄), γκαιτίτη (α-FeOOH) και βουσίτη (FeO).



Σχήμα 10. Αναπαράσταση τυπικής δομής πυρήνα – κελύφους των νανοσωματιδίων του σιδήρου (nZVI), και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα (Μυστριώτη, 2014)

Η μεταφορά των ηλεκτρονίων επιτρέπεται με δυο τρόπους: είτε με άμεση μεταφορά από το μέταλλο μέσω διαφόρων ατελειών, όπως είναι τα κοιλώματα και οι οπές, είτε με έμμεση, διαμέσου της ζώνης αγωγιμότητας. Τα νανοσωματίδια του σιδήρου, λόγω

της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους μετατρέπονται σε εν δυνάμει χρήσιμα σαν προσροφητικά υλικά (Crane and Scott,2012). Σημαντικό ρόλο επίσης σε αυτό, διαδραματίζει και το εξωτερικό στρώμα υδροξειδίου, το οποίο λειτουργεί σαν προσροφητικό μέσο για την εξυγίανση διάφορων ρύπων, μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων (Li et al.,2005).

2.4. Τα νανοσωματίδια του σιδήρου (nZVI) ως μέσο καθαρισμού των υδάτων

Τα τελευταία χρόνια, έχει παρατηρηθεί ραγδαία αύξηση των επιπέδων ρύπανσης, όχι μόνο του εδάφους, αλλά ταυτόχρονα και των υδάτων, επιφανειακών και υπογείων. Η ρύπανση αυτή επηρεάζει τα οικοσυστήματα, τη βιοποικιλότητα και την ανθρώπινη υγεία (Mystrioti et al., 2014).

Η κυριότερη πηγή παροχής νερού για ανθρώπινη χρήση θεωρείται το υπόγειο νερό, όσον αφορά την ύδρευση, την άρδευση και τη βιομηχανία, ενώ ταυτόχρονα, τα οικοσυστήματα τροφοδοτούνται με γλυκό νερό. Επίσης, οι ανθρώπινες δραστηριότητες, η υπερεκμετάλλευσή του, και παράλληλα η θέση του στο υπέδαφος, προκαλούν αξιοσημείωτες περιβαλλοντικές πιέσεις (Tentes and Damigos, 2015). Συνεπώς, η ρύπανση των υδάτων, καθώς και η υποβάθμισή τους αποτελεί ένα μείζον σημασίας πρόβλημα.

Στις έρευνες που πραγματοποιήθηκαν για την εύρεση λύσης και αντιμετώπιση του προβλήματος, παρατηρήθηκε ότι τα νανουλικά ή αλλιώς τα διάφορα νανοσωματίδια παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο, αφού λόγω του μεγέθους τους βρέθηκε ότι διαθέτουν διακριτές χημικές, καταλυτικές, ηλεκτρονικές, μαγνητικές, μηχανικές και άλλες ιδιότητες (Jortner and Rao, 2002). Έτσι, τα τελευταία χρόνια, έχουν γίνει σημαντικά βήματα προς την εύρεση νέων μεθόδων επεξεργασίας των ρυπασμένων υδάτων (Panacek et al., 2006).

Όπως αναφέρθηκε, τα νανοσωματίδια, λόγω της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας, καθώς και της υψηλής δραστηριότητάς τους, προτιμώνται σε σύγκριση με τα ίδια υλικά μακροσκοπικής κλίμακας. Επίσης, το κολλοειδές τους μέγεθος, καθώς και το πλεονέκτημά τους, ιδιαίτερα για την εξοικονόμηση κόστους, ότι ακόμα και στην περίπτωση χρήσης υλικού μικρότερης μάζας, η δραστηριότητα μπορεί να διατηρηθεί, τα μετατρέπει σε κατάλληλα για επί τόπου έγχυση σε οποιοδήποτε βάθος του υδροφόρου ορίζοντα (Masciangioli and Zhang, 2003).

Τα νανοσωματίδια σιδήρου θα πρέπει να παρουσιάζουν κάποιες ιδιότητες-προϋποθέσεις για να θεωρούνται κατάλληλα για την επί τόπου αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων, όπως:

- Μεγάλη δραστηριότητα για την ελάττωση της ρύπανσης,
- Επαρκή διάρκεια ζωής,
- Χαμηλή τοξικότητα, και τέλος,
- Επαρκής κινητικότητα μέσα σε πορώδη υλικά.

Ο νανοσίδηρος μπορεί να εφαρμοσθεί για την επί τόπου έγχυση (in situ) στον υδροφόρο με τη μορφή κολλοειδούς αιωρήματος για την άμεση αποκατάσταση μιας πηγής ρύπανσης σε περιοχές με υψηλή ρύπανση (hotspots) και όχι μόνο με σκοπό τον καθαρισμό διαφόρων διαλυμένων ρύπων (Mystrioti et al., 2014). Επίσης, έχει αποδειχθεί, ότι τα σωματίδια σιδήρου αυτού του μεγέθους (nZVI), είναι αποτελεσματικά σε ένα μεγάλο εύρος ρύπων όπως τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα, οι χλωριωμένοι οργανικοί διαλύτες, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), και τα μεταλλικά ιόντα. Το κόστος, ο χρόνος, η αποδοτικότητα της αποκατάστασης, καθώς και οι δευτερογενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις, είναι κριτήρια τα οποία θα πρέπει να αναλύονται πριν από κάθε εφαρμογή αποκατάστασης ρυπασμένων υδάτων με την χρήση νανοσιδήρου (nZVI).

2.4.1. Κινητικότητα του νανοσιδήρου (nZVI) στα υδατικά διαλύματα

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η υψηλή δραστηριότητα των νανοσωματιδίων σιδήρου είναι μία από τις βασικές ιδιότητες που θα πρέπει αυτά να έχουν, ώστε να θεωρούνται κατάλληλα για την επί τόπου αποκατάσταση των ρυπασμένων υδάτων. Σύμφωνα με έρευνες, η κινητικότητα των νανοσωματιδίων nZVI περιορίζεται αρκετά σε πορώδη μέσα, όπως το έδαφος. Έτσι, σε τέτοιες συνθήκες, όπου η κινητικότητά τους είναι περιορισμένη, η δραστηριότητά τους, σε μακροσκοπικό επίπεδο, μειώνεται αρκετά το χρονικό διάστημα κατά το οποίο πραγματοποιείται η επεξεργασία των υδάτων. Όταν ο νανοσίδηρος δεν παρουσιάζει υψηλή κινητικότητα, η διαδικασία αποκατάστασης περιορίζεται σε αποστάσεις μερικών μόλις μέτρων (Phenrat et al., 2009). Οι τρεις κύριοι μηχανισμοί που επηρεάζουν την κινητικότητα των νανοσωματιδίων σιδήρου αναλύονται στην συνέχεια (Schrack et al., 2004):

- Η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων σιδήρου, η οποία συνήθως προκαλεί ασθενή κολλοειδή σταθερότητα,
- Ο σχηματισμός προϊόντων μεγάλου μεγέθους, τα οποία κατά κύριο λόγο καταβυθίζονται, λόγω της οξειδωσης των σωματιδίων και,
- Η απομάκρυνση των νανοσωματιδίων από την υδατική φάση, όταν αυτά έρθουν σε επαφή και αλληλοεπιδράσουν με τα στερεά σωματίδια του εδάφους

Η τροποποίηση της επιφάνειας των σωματιδίων μπορεί να επιλύσει τα τρία παραπάνω προβλήματα και να μειώσει τις συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων, ώστε αυτά να παραμείνουν σε διασπορά και αιώρηση στα υδατικά διαλύματα για μεγάλη χρονική περίοδο. Έτσι, μπορεί να επιτευχθεί η μεταφορά τους σε αποστάσεις αρκετών μέτρων από τις επί τόπου εγχύσεις στις ρυπασμένες περιοχές (Kocur, 2012).

2.4.2. Υδατική διάβρωση του σιδήρου

Με τον όρο διάβρωση εννοούμε κάθε αυθόρμητη αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων και των κραμάτων που οδηγεί σε απώλεια υλικού, και η προέλευση μπορεί

να είναι ηλεκτροχημικής, χημικής, μηχανικής, ή βιολογικής φύσης (Διεθνή Επιτροπή Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφάλων Κατασκευών).

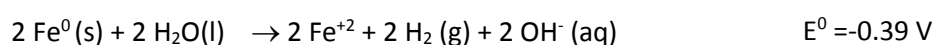
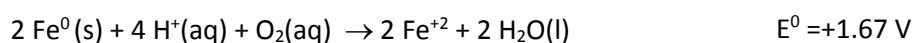
Η διάβρωση, είναι ένα θερμοδυναμικά αυθόρμητο φαινόμενο, το οποίο δεν μπορεί να αποφευχθεί. Παρ' όλ' αυτά, υπάρχουν μέθοδοι με τις οποίες θα μπορούσε να ελεγχθεί.

Ο σίδηρος μηδενικού φορτίου (Fe^0), το χρονικό διάστημα κατά το οποίο παραμένει στο νερό, θα οξειδωθεί και θα αποσυντεθεί με ευκολία, μέσω μιας ηλεκτροχημικής διεργασίας η οποία περιλαμβάνει δυο αντιδράσεις, την ανοδική και την καθοδική. Στην πρώτη, ο σίδηρος μηδενικού φορτίου (Fe^0), διαλύεται στο υδατικό μέσο σχηματίζοντας ευδιάλυτα προϊόντα ή αδιάλυτα οξείδια και υδροξείδια σιδήρου. Στην δεύτερη, υφίσταται η οξειδοαναγωγή ευαίσθητων στοιχείων.

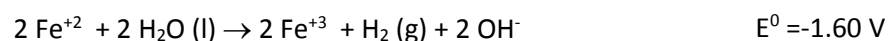
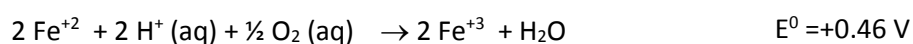
Η διαβρωτική διαδικασία είναι συνδεδεμένη με δυο κύριους παράγοντες:

- Το διαλελυμένο οξυγόνο (DO-Dissolved Oxygen), σε ότι αφορά τις αερόβιες συνθήκες και,
- Το νερό (H_2O), για τις αναερόβιες.

Όταν η βάση είναι το διαλελυμένο οξυγόνο (DO), η αντίδραση ευνοείται όταν συγκριθεί με αυτήν που έχεις για βάση το νερό, με αποτέλεσμα την παραγωγή του δισθενούς σιδήρου (Fe^{+2}).



Εάν υπάρχει αυξημένη παρουσία των οξειδωτικών παραγόντων μετά τις αντιδράσεις, ο δισθενής σίδηρος (Fe^{+2}), θα μπορούσε να υποστεί και περαιτέρω οξείδωση, ώστε να γίνει τρισθενής (Fe^{+3}).



Το H_2 είναι ένας αναγωγικός παράγοντας πολύ ισχυρός. Εάν, διοχετεύσουμε ένα υλικό σε κάποιον υπόγειο υδροφορέα ενώ παράλληλα αυξήσουμε την ποσότητα του νανοσιδήρου (nZVI), θα ακολουθήσει μια ταχεία κατανάλωση του διαλελυμένου οξυγόνου (DO) μέσω των παραπάνω αντιδράσεων. Στην συνέχεια, θα πραγματοποιηθεί μια παραγωγή αερίου H_2 κάτω από την επίδραση ισχυρών αναγωγικών συνθηκών, η οποία με την σειρά της θα προκαλέσει την έμμεση αναγωγή των ρύπων.

2.5. Επικινδυνότητα του nZVI

Λόγω του ότι η χρήση των νανοσωματιδίων (nZVI) γίνεται με απευθείας έγχυση στα υδατικά συστήματα, υπάρχει μια ανησυχία σε σχέση με την επικινδυνότητά τους. Πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με την επικινδυνότητα του νανοσιδήρου (nZVI) στις μελέτες τους (Aitken et al., 2009). Παρ' ολ' αυτά, η αλήθεια είναι, πως η έρευνα σχετικά με τις επιπτώσεις του νανοσιδήρου στην ανθρώπινη υγεία, αλλά και στο ίδιο το περιβάλλον, δεν είναι αρκετά ικανοποιητική. Για αυτόν τον λόγο, οι μελέτες των επιδράσεων του nZVI, θα πρέπει να γίνονται ανά περίπτωση. Επίσης, λόγω του μικρού τους μεγέθους το οποίο τα χαρακτηρίζει, καθώς και της υψηλής οξειδοαναγωγικής τους δράσης, θεωρούνται ως πολύ δραστικά και για τον λόγο αυτόν κρίνεται αναγκαία η διερεύνηση των κινδύνων που μπορεί να προκαλούν στους ζωντανούς οργανισμούς.

Εάν θέλουμε να κατατάξουμε μια ουσία ως προς την επικινδυνότητά της στο περιβάλλον, αρκεί να συνυπολογίσουμε κάποιες βασικές παραμέτρους, όπως (Bardos et al., 2011):

- Ο χρόνος ζωής της ουσίας στο περιβάλλον,
- Η μεταφορά της ουσίας στον δέκτη,
- Η τοξικότητά της

Χρόνος ζωής της ουσίας στο περιβάλλον

Ο χρόνος ζωής των νανοσωματιδίων σιδήρου (nZVI), δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλος και σύμφωνα με έρευνες κυμαίνεται από 4 έως και 8 εβδομάδες (Zhang et al., 2003), αφού κατά την διάρκεια της διαδρομής τους θα συμμετάσχουν σε πολλές παράλληλες αντιδράσεις και θα καταναλωθούν από άλλες ουσίες, πριν μπορέσουν να έρθουν σε επαφή με τους ρύπους.

Μεταφορά της ουσίας στον δέκτη

Τα νανοσωματίδια σιδήρου (nZVI), δημιουργούν γρήγορα συσσωματώματα με αποτέλεσμα η κινητικότητά τους να είναι αρκετά περιορισμένη. Τα νανοσωματίδια σιδήρου μπορούν να μετακινηθούν μόλις λίγα εκατοστά από το σημείο έγχυσης στο υπέδαφος (O' Carroll et al., 2012). Σε μία σύγκριση μεταξύ των φρέσκων σωματιδίων nZVI, των εν μέρει οξειδωμένων (ηλικίας >11μηνών) και των οξειδίων νανομαγνητίτη, η πρώτη κατηγορία παρουσιάζει μεγαλύτερη τοξικότητα από την τρίτη κατηγορία. Έτσι καταλήγουμε στο ότι όσο αυξάνεται ο βαθμός οξείδωσης του σιδήρου, τόσο μειώνεται και η τοξικότητά του. Επομένως, τα οξειδία και τα υδροξειδία του σιδήρου που παράγονται από τη διάβρωση του nZVI παρουσιάζουν χαμηλότερη τοξικότητα από αυτήν του νανοσιδήρου. Μια επίπτωση της χρήσης νανοσωματιδίων σιδήρου είναι το οξειδωτικό στρες που μπορεί να προκληθεί στα κύτταρα (Auffan et al., 2008).

2.5.1. Περιβαλλοντική συμπεριφορά

Η παρακολούθηση της μεταφοράς του nZVI στις επί τόπου εφαρμογές, είναι έμμεση, χρησιμοποιώντας γεωχημικές παραμέτρους, όπως το pH, το διαλελυμένο οξυγόνο και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό. Η εκτίμηση των επιπτώσεων είναι συνδεδεμένη με την δυνατότητά του να μετακινείται σε περιοχές μακριά από την αρχική θέση του, ενώ η ίδια η κινητικότητά του συνδέεται σε μεγάλο βαθμό από τα χαρακτηριστικά του νανοσιδήρου και της τοποθεσίας.

Η μεταφορά του nZVI παρατηρείται και για την πρόβλεψη της συγκέντρωσής του στο περιβάλλον, αφού μπορεί να οδηγήσει σε ευρύτερη κατανομή σωματιδίων με χαμηλότερη συγκέντρωση. Επομένως, είναι αρκετά πιθανό να υπάρξει δημιουργία

εστιών συγκέντρωσης nZVI κοντά στο σημείο έγχυσης ή εντός της περιοχής αποκατάστασης.

Εάν δεν υπάρξει τροποποίηση της επιφάνειας του nZVI, δεν αναμένεται να μεταφερθεί σε αποστάσεις μεγαλύτερες των μερικών εκατοστών. Ο λόγος που δεν συμβαίνει αυτό σχετίζεται με τις συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων και με την επαφή τους με την επιφάνεια των στερεών εδαφικών σωματιδίων καθώς μετακινούνται στο πορώδες του υδροφόρου στρώματος (Grieger et al., 2010).

2.5.2. Μετασηματισμός και αποδόμηση

Ο νανοσιδηρός nZVI είναι υψηλά δραστικός, που σημαίνει ότι αναμένεται η οδήγησή του σε έναν αριθμό μετασηματισμών τόσο μέσω χημικών όσο και μέσω μικροβιακών διεργασιών. Παραδείγματος χάρη, τα ανθρακικά και θειούχα ορυκτά, μαζί με τα οξείδια σιδήρου και τις εν δυνάμει επιστρώσεις φυσικών οργανικών υλών μπορούν να καταβυθιστούν. Εκ παραλλήλου, το μέγεθος της αποδόμησης των επιστρώσεων του νανοσιδήρου nZVI μέσω αβιοτικών ή βιοτικών διεργασιών και της μικροβιακής αποδόμησης είναι άγνωστο.

Επίσης, είναι καταγεγραμμένη η συντήρηση ενός συνόλου βακτηρίων μέσω των οξειδίων νανοσιδήρου που πιθανότατα να έχουν την ικανότητα να αλλάζουν την επιφάνεια των σωματιδίων, είτε διαλύοντας τα οξείδια, είτε παράγοντας δισθενή σίδηρο. Συν τοις άλλοις, η μικροβιακή διάβρωση είναι πιθανό να μειώνει τις πιθανότητες μεταφοράς του nZVI.

2.5.3. Έκθεση οργανισμών σε nZVI και βιοσυσσώρευση

Έχουν ήδη αναφερθεί περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα του nZVI. Παρ' όλ' αυτά, λόγω της ασαφώς διευκρινισμένης τοξικότητάς τους, τα σωματίδια αποτελούν πιθανή απειλή για τους έμβιους οργανισμούς. Η τοξικότητα του nZVI δημιουργείται από τους ίδιους παράγοντες που καθορίζουν την δραστικότητά του, όπως η ισχυρή αναγωγική ικανότητά του και το μέγεθος των σωματιδίων του (Stefaniuk and Oleszczuk, 2015).

Πίνακας 3. Τοξικότητα του nZVI σε διάφορους οργανισμούς (Stefaniuk and Oleszczuk, 2015).

Test organisms	Type of nZVI	nZVI dose	Toxic effect	Reference
Microorganisms				
Dehalococcoides culture	nZVI	100 mg/l	Biostimulation of bacteria in the presence of nZVI	[18]
Nitrate-reducing culture	nZVI	5 g/l	Increase microbial reduction of nitrate in the presence of nZVI	[19]
Escherichia coli	nZVI	1.2-110 mg/l	Bactericidal effect of nZVI towards E. coli	[20]
Escherichia coli	nZVI, nFe3O4, nFe2O3	7.0-700 mg/l	With increasing concentration of Fe0 and Fe2+ the mortality of E. coli raised, the presence of Fe3+ did not induce cytotoxicity	[21]
Escherichia coli	PAP-nZVI, PSS-nZVI, NOM-nZVI	N.A.	The presence of polymer coating or adsorbed organic matter on nZVI caused reduced toxicity compared to the bare nZVI	[22]
Viruses	nZVI	4.0 g/l	Most of the viruses removed from solution were either inactivated or irreversibly adsorbed on iron	[23]
Soil and water organisms				
Folsomia candida	CMC-nZVI	1.0-10 g/l	Total mortality of F. candida in soil after 7 days after application nZVI, complete inhibition of reproduction of F. candida in soil after 30 days after application nZVI	[17]
Heterocypris incongruens			Total mortality of F. candida	
Larvae Oryzias latipes	CMC-nZVI, aged nanoscale iron oxides (nFe-oxides), ferrous ion (Fe2+)	1.0-100 mg/l	Toxic effects of all the tested compounds against larvae of O. latipes fish, nFe-oxides caused the smallest harmful effect	[24]
Eisenia fetida, Lumbricus rubellus	CMC-nZVI	0-2000 mg/kg	A negative impact on both test organisms P500 mg CMC-nZVI/kg of soil, inhibition of reproduction P100 mg CMC-nZVI/kg soil	[25]
Plants				
Lolium perenne, Hordeum vulgare, Linum usitatissimum	nZVI	300-5000 mg/l	Observed negative effect on germination and root growth inhibition of test plants at concentration of nZVI P500 mg/l and P200 mg/l, total inhibition of germination occurred at concentration greater than 1000 mg nZVI/L	[26]
Typha latifolia, Populus deltoides, Populus nigra	nZVI	0-1000 mg/l	Toxic effect of nZVI on T. latifolia and hybrid poplars at concentrations >200 mg nZVI/L, increase the growth of T. latifolia, and no change in hybrid poplars <50 mg nZVI/L	[27]
Flax, barley	CMC-nZVI	N.A.	Inhibition of germination and root growth of the test plants in comparison to control	[28]
Mammalian cells				
Rodent microglial cells, neurons	nZVI, aged nZVI, Fe3O4 oraz SM-nZVI	N.A.	Fresh nZVI was the most toxic iron compound tested, the coating of SM resulted in the reduction of nZVI toxicity	[29]
Human bronchial epithelial cells	nZVI, Fe2+	N.A.	The nZVI and Fe2+ dissolved in physiological saline showed equivalent negative impact on tested cells	[30]

NOM - natural organic matter, PSS - poly(styrene sulfonate), PAP, SM - poly(aspartate), N.A. - not available.

Σε διάφορες έρευνες σχετικά με την τοξικότητα του nZVI, υπάρχει αναφορά σε μικροοργανισμούς, καθώς και σε κύτταρα μερικών αρθροπόδων, γόνων ψαριών, οστρακόδερμων, σκωλήκων, φυτών και θηλαστικών, όπου ο nZVI, δείχνει να τους επηρεάζει σε κάποιο βαθμό. Στον Πίνακα 3 αναφέρονται οι τοξικές επιπτώσεις που

αφορούν την έκθεση διαφόρων ομάδων οργανισμών στον nZVI (Stefaniuk and Oleszczuk, 2015).

2.5.1. Επίδραση σε υδρόβιους και εδαφικούς οργανισμούς

Έρευνες της επίδρασης του nZVI σε υδρόβιους και εδαφικούς οργανισμούς έχουν αναδείξει τις αρνητικές του επιπτώσεις προς αυτούς (Li et al., 2009). Η αύξηση της τοξικότητας σχετίζεται με τις συγκεντρώσεις των Fe(II), Fe(III) και ROS. Στις αρνητικές επιπτώσεις συμπεριλαμβάνονται οι επιπλοκές στην αναπαραγωγή, η ανάπτυξη και ημάζα των οργανισμών, ενώ για μερικούς απ' τους οργανισμούς τα σωματίδια nZVI είναι θανατηφόρα. Εδώ αξίζει να σημειωθεί, ότι η επιρροή του nZVI πιθανώς διαφέρει μεταξύ των οργανισμών, ωστόσο η βιβλιογραφία πάνω σε αυτό δεν είναι αρκετή.

2.5.2. Η επίδραση του nZVI σε φυτικούς οργανισμούς

Σε ότι αφορά την επίδραση του nZVI σε φυτικούς οργανισμούς, θεωρείται ότι η τοξικότητά του nZVI εξαρτάται από το είδος των φυτών, την συγκέντρωσή του, την μέθοδο που χρησιμοποιείται και τις ιδιότητές του, όπως το μέγεθος των σωματιδίων και η επιφάνειά τους. Ωστόσο κι εδώ υπάρχει έλλειψη πληροφοριών. Σε αναφορά των El-Temsay και Joneg, αναλύεται η αρνητική δράση του nZVI όταν συσσωρεύεται στις ρίζες των φυτών, με αποτέλεσμα την μείωση των προσλαμβανόμενων θρεπτικών συστατικών και του νερού από αυτό. Η συσσώρευση οξειδίων του σιδήρου στα κύτταρα των φυτικών οργανισμών, μπορεί να τα οδηγήσει σε θάνατο. Ο nZVI, όντας διαλυτός στο νερό, μπορεί να ενισχύσει την διάρκεια παραμονής των σωματιδίων του σε βιολογικά συστήματα, κι έτσι να δημιουργήσει επιπλοκές μακροπρόθεσμες επιδράσεις, έως και μεταλλάξεις οργανισμών. Αξίζει να σημειωθεί, ότι παρατηρήθηκαν επίσης και θετικές επιδράσεις στην ανάπτυξη ορισμένων φυτικών οργανισμών. Ειδικά, το φυτό *Typha latifolia* παρουσίασε αρνητικά αποτελέσματα με την προσθήκη κατάλληλων ποσοτήτων nZVI (Stefaniuk and Oleszczuk, 2015).

2.5.3. Επίδραση του nZVI σε κύτταρα θηλαστικών

Έχει παρατηρηθεί ότι, τα διαλελυμένα ιόντα δισθενούς σιδήρου έχουν αρνητική επίδραση σε κύτταρα θηλαστικών (Phenrat et al., 2009). Επιπροσθέτως, απ' τις λίγες πληροφορίες της βιβλιογραφίας, τα ανθρώπινα κύτταρα βρογχικού επιθηλίου μπορούν να θανατωθούν από τα σωματίδια του nZVI, όταν αυτός είναι διαλελυμένος σε αλατούχο νερό. Επίσης, σύμφωνα με έρευνες, ο nZVI μπορεί να επιφέρει νευροτοξικές επιπλοκές στην μικρογλυκόλη τρωκτικών και νευρώνων. Με κατάλληλη τροποποίηση του nZVI και περιορίζοντας την επαφή του νανοσωματιδίου με τα κύτταρα μπορεί να μειωθεί η τοξικότητα του nZVI, (Keenan et al., 2008).

2.5.4. Εκτίμηση τοξικότητας του nZVI

Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν, ο nZVI μπορεί να έχει επιβλαβείς επιδράσεις σε κύτταρα ζώων και φυτών, σε μικροοργανισμούς, καθώς και σε ανθρώπινα κύτταρα. Έτσι, κρίνεται απολύτως αναγκαίο, να λαμβάνονται όλα τα μέτρα για την μείωση των πιθανοτήτων μεταφοράς του nZVI εκτός της περιοχής που υφίσταται επεξεργασία και η αποκατάσταση να διεξάγεται υπό ελεγχόμενες συνθήκες (Stefaniuk and Oleszczuk, 2015). Ωστόσο, σε σχέση με τις επιδράσεις άλλων νανοσωματιδίων, αυτή του nZVI μπορεί να θεωρηθεί ηπιότερη. Αυτό οφείλεται στην συχνότητα εμφάνισης του σιδήρου στο έδαφος και στην χρήση του ως δομικό συστατικό όλων των οργανισμών.

Είναι σημαντικό να ειπωθεί, ότι τα αρνητικά περιβαλλοντικά αποτελέσματα του nZVI μπορούν να μειωθούν με τις κατάλληλες τροποποιήσεις, μεθόδους σύνθεσης και κατάλληλα επιλεγμένες δόσεις (Grieger et al., 2010). Η εφαρμογή του μετά από την σύνθεσή του σε ρητίνες, είναι ένας τρόπος ελεγχόμενος, για την μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεών του.

2.6. Αξιοποίηση νανοσιδήρου (nZVI) σε νανοσύνθετα υλικά

Η σύγχρονη τεχνολογική εξέλιξη έχει τραβήξει μαζί της και την εξέλιξη στον τομέα των νανοσωματιδίων. Τα τελευταία χρόνια, έχουν πραγματοποιηθεί σπουδαίες μελέτες χρήσης των νανοσωματιδίων του σιδήρου (nZVI) μαζί με άλλα υλικά, όπως για παράδειγμα ενσωμάτωση σε ρητίνες ή πρόσδεση σε αργιλοπυριτικά ορυκτά, με

απώτερο σκοπό την αξιοποίησή τους στην αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων. Στην συνέχεια παρουσιάζονται κάποιες χαρακτηριστικές μελέτες που έχουν λάβει χώρα.

Το 2010, οι Hung-Yee Shu, χρησιμοποίησαν μια συνθετική κατιοντοανταλλακτική ρητίνη με νανοσωματίδια σιδήρου για την επεξεργασία νερών με τον οργανικό ρύπο Acid Blue 113 Azo Dye (Hung-Yee Shu et al., 2010). Σε αυτήν την μελέτη, ο χρόνος αντίδρασης, η αρχική συγκέντρωση της χρωστικής, η δόση του nZVI, καθώς και το pH ήταν οι παράγοντες που αξιολογήθηκαν. Ο αποχρωματισμός του διαλύματος AB 113 εν τέλει με τη χρήση nZVI κρίθηκε επιτυχής.

Το 2015, ο Rongbing Fu, αξιολόγησε τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων σιδήρου ενσωματωμένα σε σεπιολίτη με στόχο την προσρόφηση και αναγωγή ιόντων Cr(VI) και Pb(II) (Fu et al., 2015). Το αποτέλεσμα ήταν η παραγωγή ενός νανοςύνθετου υλικού, το οποίο χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία τόσο για τη φυσική προσρόφηση του Cr(VI) όσο και του Pb(II) στην επιφάνεια ή στα εσωτερικά στρώματα των σωματιδίων nZVI όσο και για την ακόλουθη χημική αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) και του Pb(II) σε Pb(0).

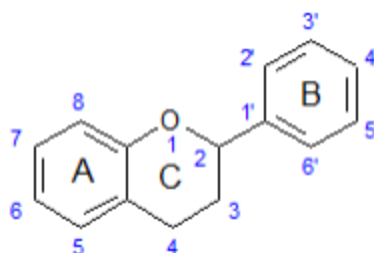
Το 2016, η Τόλη Αικατερίνη, ασχολήθηκε με την σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων σιδήρου σε μια διαπερατή μήτρα και την αξιολόγηση της απόδοσης αυτού του σύνθετου υλικού με σκοπό την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) από ρυπασμένα ύδατα. Η πραγματοποίηση των πειραμάτων έγινε με την χρήση κατιονικής ρητίνης Dowex 50WX2 ως πορώδες υπόστρωμα των νανοσωματιδίων σιδήρου (Toli et al., 2016).

3. Φαινόλες

Οι φαινόλες είναι οργανικές ενώσεις στις οποίες βρίσκονται ένας ή περισσότεροι αρωματικοί δακτύλιοι οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι με μία ή περισσότερες υδροξυλικές ομάδες (Dai et al, 2010). Οι φαινόλες, ως προϊόντα του μεταβολισμού των φυτών συναντώνται κυρίως στα φυτά. Εκεί, διαδραματίζουν τον ρόλο της προστασίας τους από παθογόνα μικρόβια και φυτοφάγους οργανισμούς, καθώς και την βοήθεια στην αναπαραγωγή, την προστασία απ' την ηλιακή ακτινοβολία, την θρέψη, την ανάπτυξη και την εξέλιξή τους (Quideau et al., 2011).

Οι βασικές κατηγορίες των φαινολών είναι τα φαινολικά οξέα, τα флаβονοειδή, οι ταννίνες, οι λιγνάνες και τα στυλβένια και αναλύονται στην συνέχεια:

- Τα φαινολικά οξέα είναι διαχωρισμένα σε παράγωγα του βενζοϊκού οξέος και παράγωγα του κινναμωνικού οξέος. Το γαλλικό οξύ είναι παράγωγο του βενζοϊκού οξέος.
- Οι ταννίνες διαχωρίζονται σε συμπυκνωμένες και υδρολυόμενες, με τις υδρολυόμενες να αποτελούνται από μία πολυόλη που έχει στερεοποιηθεί με γαλλικό οξύ είτε με εξαυδροδιφαινικό οξύ, και τις συμπυκνωμένες να είναι oligομερείς ή πολυμερείς των флаβαν-3-όλων και ενώνονται με ενδοφλαβονικούς δεσμούς.
- Τα λιγνάνια και τα στυλβένια είναι πιο σπάνιες ενώσεις.
- Τα флаβονοειδή αποτελούνται απ' την βασική τους ομάδα, ένα ανθρακικό σκελετό με 15 άτομα άνθρακα που κατανέμονται σε 3 δακτυλίους (Dai et al., 2010). Επίσης, ταξινομούνται σε 6 ακόμα ομάδες διαφοροποίηση στον οξειδωτικό βαθμό του κεντρικού δακτυλίου. Αυτές είναι οι флаβονόνες, οι флаβαν-3-όλες, οι ανθοκυανίνες και οι ισοφλαβόνες. Οι ανθοκυανίνες είναι υπεύθυνες για το χρώμα κάποιων φρούτων και λαχανικών.



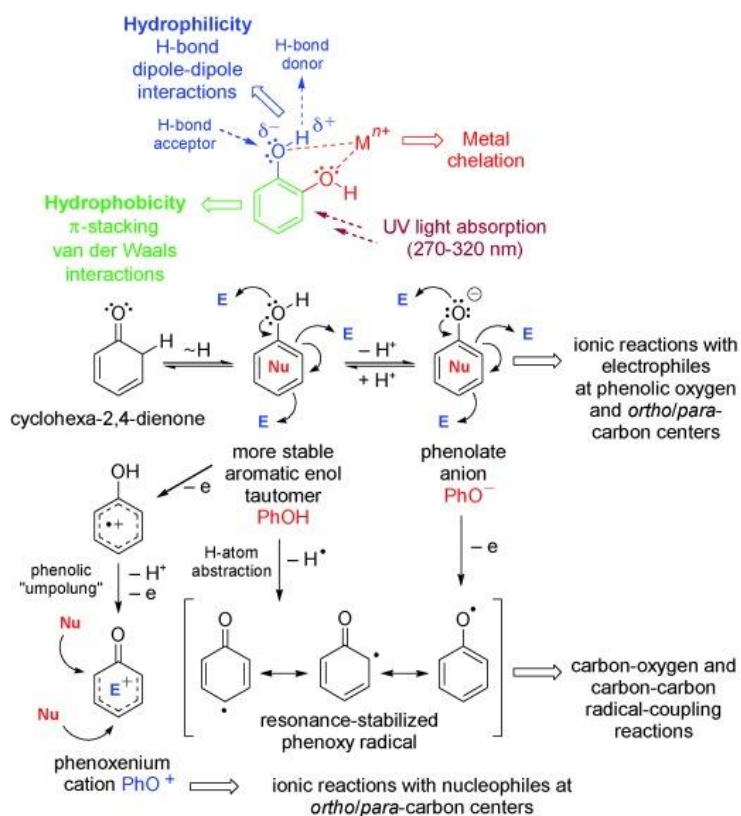
Σχήμα 11. Δομική μονάδα флаβονοειδών (Perron & Broumaghim, 2009)

Σύμφωνα με τους White, BateSmith, Swain και Haslam (WBSSH) με τον όρο πολυφαινόλες, ορίζονται αυτές οι υδατοδιαλυτές ουσίες που έχουν μοριακή μάζα 500-4000 Da, και έχουν 12-16 φαινολικά υδροξύλια πάνω σε 5-7 αρωματικούς

δακτυλίου ανά 1000 Da. Συγχρόνως, θα πρέπει να καταβυθίζουν κάποιες χαρακτηριστικές πρωτεΐνες, όπως συμβαίνει στις συνήθεις αντιδράσεις των φαινόλων. Έτσι, προκύπτει ότι οι αυθεντικές πολυφαινόλες είναι οι υδρολυόμενες ταννίνες, οι συμπυκνωμένες ταννίνες και οι φλοροταννίνες (ειδική κατηγορία συμπυκνωμένων ταννινών) (Quideau et al., 2011).

3.1. Ιδιότητες φαινόλων

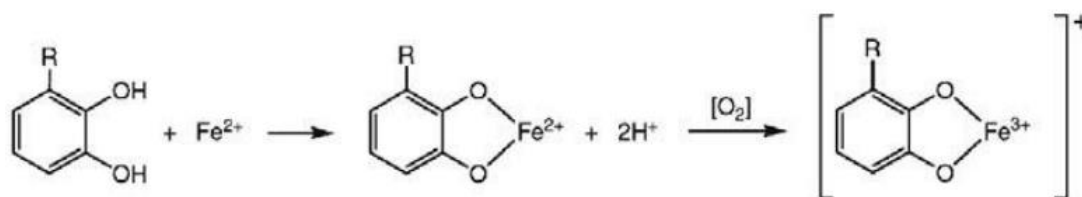
Στο Σχήμα 12 παρουσιάζονται κάποιες βασικές ιδιότητες των φαινόλων. Διαπιστώνεται ότι, ο υδρόφοβος αρωματικός δακτύλιος δίνει την δυνατότητα σχηματισμού δεσμών van der Waals. Παράλληλα, η υδροφιλική και πολική συνδεδεμένη υδροξυλομάδα δημιουργεί δεσμούς υδρογόνου και προσφέρει ευκαιρία αλληλεπίδρασης διπόλου- διπόλου. Με αυτόν τον τρόπο, οι φαινόλες έχουν την δυνατότητα να αλληλοεπιδρούν με πλήθος μορίων, μεταξύ των οποίων και με πρωτεΐνες.



Σχήμα 12. Ιδιότητες φαινόλων (Quideau et al., 2011).

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

Μετά από την απομάκρυνση του ατόμου του υδρογόνου, οι φαινόλες μπορούν να δράσουν και ως ηλεκτρόφιλες αλληλοεπιδρώντας με νουκλεοφιλικές πρωτεΐνες. Η δημιουργία μιας ελεύθερης ρίζας είναι εύκολη όταν αποσπασθεί το υδρογόνο, εξαιτίας της χαμηλής ενέργειας που απαιτείται για την διάσπαση του δεσμού O-H στις φαινόλες. Επιπροσθέτως, δημιουργείται ελεύθερη ρίζα, σχετικά σταθερή, αφού το φαινολικό ανιόν οξειδώνεται χάνοντας ένα ηλεκτρόνιο. Έπειτα, οι φαινόλες ολιγομερίζονται ή πολυμερίζονται δημιουργώντας δεσμούς άνθρακα-οξυγόνου ή άνθρακα-άνθρακα. Επιπλέον, δημιουργούνται χηλικές ενώσεις με μέταλλα που βοηθούν στην πρόσληψη των θρεπτικών ιχνοστοιχείων, όπως τα Ca, Mg, Mn, Fe και Cu, από τα φυτά.



Σχήμα 13. Δημιουργία χηλικής ένωσης φαινόλης και Fe²⁺ (Dai et al, 2010).

Ακόμη, οι πολυφαινόλες συνδράμουν στην προστασία οργανισμών από την ακτινοβολία UV-B που είναι καταστρεπτική για το DNA.

3.2. Αντιοξειδωτική δράση φαινολών

Με τον όρο ελεύθερη ρίζα ονομάζουμε τα άτομα ή μόρια με μονήρη ηλεκτρόνια, τα οποία προσπαθώντας να δημιουργήσουν ζεύγη παίρνουν ηλεκτρόνια από γειτονικά μόρια δημιουργώντας έτσι περισσότερες ρίζες και προκαλώντας αλυσιδωτές αντιδράσεις. Αντιοξειδωτικές ενώσεις ορίζονται αυτές οι οποίες μπορούν να καθυστερήσουν, να αναστείλουν ή να αποτρέψουν την οξείδωση με την απομάκρυνση των ελεύθερων ριζών και την μείωση του οξειδωτικού στρες. Το οξειδωτικό στρες, είναι μια ανισόρροπη κατάσταση, όπου υπερβολικές ποσότητες δραστικών ειδών οξυγόνου ή/και αζώτου (ROS/ RNS, π.χ. το ανιόν υπεροξειδίου, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, η ρίζα υδροξυλίου, το υπεροξυνιτρώδες), υπερνικούν την ενδογενή αντιοξειδωτική ικανότητα, που οδηγεί σε οξείδωση ποικιλιών βιομακρομορίων, όπως ένζυμα, πρωτεΐνες, DNA και λιπίδια. Το οξειδωτικό στρες ευθύνεται για την ανάπτυξη χρόνιων εκφυλιστικών ασθενειών συμπεριλαμβανομένων της στεφανιαίας νόσου, του καρκίνου και της γήρανσης. Οι ουσίες που περιέχουν μόρια τα οποία μπορούν να δώσουν το ηλεκτρόνιό τους και αυτά να παραμείνουν σταθερά, δηλαδή να μην προκαλέσουν αλυσιδωτές αντιδράσεις, λέγονται αντιοξειδωτικές.

Σύμφωνα με τις ιδιότητες των φαινολών που παρουσιάστηκαν προηγουμένως, η αντιοξειδωτική δράση αυτών οφείλεται, στην παρεμπόδιση της καταλυτικής

οξειδωτική δράσης των μετάλλων (κυρίως του Fe^{2+}), δημιουργώντας χηλικά σύμπλοκα, στην αλληλεπίδρασή τους με κάποιες πρωτεΐνες όπως ένζυμα που ευθύνονται για την δημιουργία ελευθέρων ριζών, καθώς και στην παρεμπόδιση της αλυσιδωτής αντίδρασης των ελευθέρων ριζών, μέσω διοχέτευσης ηλεκτρονίου ή ατόμου υδρογόνου χωρίς να χάνουν την σταθερότητά τους (Quideau et al, 2011).

3.3. Απόσπαση φαινολών από τους φυτικούς ιστούς

Οι τρόποι και οι διεργασίες με τις οποίες οι φαινόλες αποσπώνται από τα φυτά είναι ποικίλες και περιλαμβάνουν διεργασίες όπως την εκχύλιση, την εκχύλιση με την βοήθεια υπερήχων, την εκχύλιση υπό συνθήκες αυξημένης πίεσης και θερμοκρασίας και την εκχύλιση με μικροκύματα (Dai et al, 2010).

Για την εφαρμογή της διαδικασίας της εκχύλισης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ξηρά ή φρέσκα φύλλα. Η διαδικασία της ξήρανσης μπορεί να είναι ψυχρή ή και στον αέρα. Με την ψυχρή ξήρανση τα φύλλα μπορούν να αποθηκεύσουν μεγαλύτερα ποσά φαινολών σε σύγκριση με τη ξήρανση στον αέρα. Τα δείγματα φύλλων μπορούν να είναι σε ομογενοποιημένη ή λειοτριβημένη μορφή. Ο διαλύτης που θα χρησιμοποιηθεί μπορεί να είναι μεθανόλη, αιθανόλη, ακετόνη, οξικός αιθυλεστέρας ή ένα μείγμα τους σε συνδυασμό με το νερό. Η μεθανόλη θεωρείται αποδοτική όταν οι φαινόλες έχουν μικρό μοριακό βάρος ενώ η αιθανόλη χρησιμοποιείται για πολυφαινόλες και θεωρείται ασφαλής για τους ανθρώπους. Ο χρόνος και η θερμοκρασία είναι παράγοντες που επηρεάζουν πολύ το αποτέλεσμα της διαδικασίας, ενώ επίσης, η αύξηση της ποσότητας του διαλύτη σε σχέση με το στερεό έχει βρεθεί ότι ευνοεί την εκχύλιση. Αναλυτικότερα, η διαλυτότητα του ένυδρου γαλλικού οξέους ($C_6H_2(OH)_3COOH.H_2O$), που αποτελεί μια τυπική πολυφαινόλη, αυξάνεται από 12,6 g/L στους 20° C, σε 2870 g/L στους 142°C (Srinivas et al., 2010). Επιπλέον, η μείωση του ιξώδους και της επιφανειακής τάσης που επιτυγχάνεται από την αύξηση της θερμοκρασίας, διευκολύνει τη διείσδυση του διαλύτη στις δομές των φυτικών ιστών. Οι φαινόλες οι οποίες υδρολύονται και οξειδώνονται εύκολα, μπορούν να διασπαστούν με την επέκταση του χρόνου και τις υψηλές θερμοκρασίες. Σε σχετικές έρευνες που έχουν γίνει σε βότανα και φρούτα, έχει παρατηρηθεί ότι όλες οι φαινόλες εκχυλίστηκαν στα 20min (Machado et al, 2013), ενώ το νερό, θεωρήθηκε καλύτερο εκχυλιστικό μέσο από την μεθανόλη. Αφού πραγματοποιηθεί η εκχύλιση, ουσίες όπως οργανικά οξέα, λιπίδια, σάκχαρα και μέταλλα θα μπορούσαν να αποσπαστούν. Μέταλλα όπως το αλουμίνιο μπορεί να βρεθούν σε υψηλές συγκεντρώσεις σε ορισμένα βότανα όπως το τσάι (Matsumoto et al, 1976).

Η χρήση υπερήχων είναι επίσης μια σημαντική προσθήκη στην διεργασία, αφού επιτυγχάνει την διάσπαση βιολογικών μεμβρανών μέσω της καταστροφής των φυσαλίδων που δημιουργούν, με αποτέλεσμα την διευκόλυνση της εκχύλισης με την

καλύτερη μεταφορά μάζας. Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει ελεγχθεί σε πολλά είδη φυτών και φρούτων, ενώ συνάμα είναι οικονομική. Η απόσπαση των φαινολών μπορεί να επιτευχθεί με την ανάπτυξη υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών, διότι έτσι το νερό συμπεριφέρεται σαν οργανικός διαλύτης. Παρ' όλ' αυτά, η συγκεκριμένη μέθοδος έχει υψηλό κόστος και δεν συμφέρει τεχνοοικονομικά. Τέλος, μια ακόμα μέθοδος είναι η εκχύλιση με μικροκύματα η οποία απαιτεί σχετικά μικρό χρόνο εκχύλισης και λιγότερο όγκο διαλύτη. Ωστόσο η μέθοδος αυτή, δεν αποφέρει καλά αποτελέσματα στις μεγάλες μοριακού βάρους φαινόλες.

3.3.1. Είδη και περιεκτικότητα πολυφαινολών στο φυτικό προϊόν που χρησιμοποιήθηκε (πράσινο τσάι).

Το τσάι είναι παγκόσμια διαδεδομένο ρόφημα και το πιο δημοφιλές ποτό στον κόσμο μετά το νερό, προέρχεται από τα φύλλα του δένδρου τσάι (Καμέλια η σινική - *Camellia sinensis* - *Camellia thea*) και είναι ένα φυτικό προϊόν το οποίο αφού υποστεί επεξεργασία χωρίζεται σε 3 κατηγορίες: πράσινο, μαύρο και το ούλονγκ (oolong).

Το πράσινο τσάι, ξηραίνεται, και στην συνέχεια τα φύλλα του φυτού υπόκεινται επεξεργασία στον ατμό χωρίς όμως πρώτα να έχουν ζυμωθεί. Έτσι, ένζυμα όπως οι φαινολοξειδάσες απενεργοποιούνται κι αποτρέπουν την οξείδωση των πολυφαινολών. Το τσάι ούλονγκ (oolong) επέρχεται έπειτα από μέτρια ζύμωση αφού έχει ξηραθεί, ενώ το μαύρο έπειτα από πλήρη. Άλλα είδη τσαγιού είναι το σκούρο (διπλή ζύμωση) και το κίτρινο (ημιζυμώμενο).

Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν, αυτό που έχει την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες είναι το πράσινο τσάι. Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται τα είδη και οι συγκεντρώσεις συγκεκριμένων φαινολών του πράσινου τσαγιού, όπως προσδιορίστηκαν έπειτα από μελέτες με την αναλυτική μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας (HPLC), όπως επίσης και τα αποτελέσματα της μέτρησης του ολικού φαινολικού περιεχομένου, TPC (Total Phenolic Content), το οποίο προσδιορίζεται με τη μέθοδο Folin Ciocalteu και εκφράζεται σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος, GAE (Gallic Acid Equivalents).

Όπως φαίνεται απ' τον Πίνακα 4, οι φλαβονοειδείς ενώσεις και 4 φαινολικά οξέα έχουν ταυτοποιηθεί, ενώ το άθροισμα της μέσης τιμής των συγκεντρώσεών τους ανέρχεται σε 89 mg/100mL, και το ολικό φαινολικό περιεχόμενο αντιστοιχεί σε 62 mg/100 mL.

Πίνακας 4. Φαινόλες που περιέχονται στο εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (www.phenol-explorer.eu)

Όνομα φαινόλης	Μέση συγκέντρωση mg/100mL	Ελάχιστη συγκέντρωση mg/100mL	Μέγιστη Συγκέντρωση mg/100mL
Φλαβονοειδή			
(+)-Catechin	0.7	0	4.5
(-)-Epicatechin	7.93	0	73.89
(+)-Gallocatechin	2.26	0	15.69
(-)-Epigallocatechin	19.68	0.01	100
(-)-Epicatechin 3-O-gallate	7.5	0.1	64.29
(-)-Epigallocatechin 3-O-gallate	27.16	0.57	271.43
(+)-Gallocatechin 3-O-gallate	0.46	0	9.15
Procyanidin dimer B1	0.56	0.56	0.56
Procyanidin dimer B2	0.75	0.75	0.75
Procyanidin dimer B3	0.37	0.37	0.37
Procyanidin dimer B4	1.83	1.83	1.83
Procyanidin dimer B7	0.63	0.63	0.63
Prodelfinidin dimer B3	0.27	0.27	0.27
Procyanidin trimer C1	1.07	1.07	1.07
Quercetin 3-O-galactoside	0.97	0.97	0.97
Quercetin 3-O-rutinoside	1.46	1.46	1.46
Kaempferol 3-O-galactoside	0.42	0.42	0.42
Kaempferol 3-O-glucoside	1.29	1.29	1.29
Kaempferol 3-O-rutinoside	0.95	0.95	0.95
Quercetin 3-O-rhamnosyl-galactoside	0.2	0.2	0.2
Φαινολικά οξέα			
Gallic acid	0.49	0.004	3.33
5-O-Galloylquinic acid	9.41	8.85	10.52
3-Caffeoylquinic acid	0.33	0.33	0.33
5-Caffeoylquinic acid	2.3	2.3	2.3
Σύνολο	88.99		
TPC			
mg GAE/(100mL)	61.86	28.7	102.9

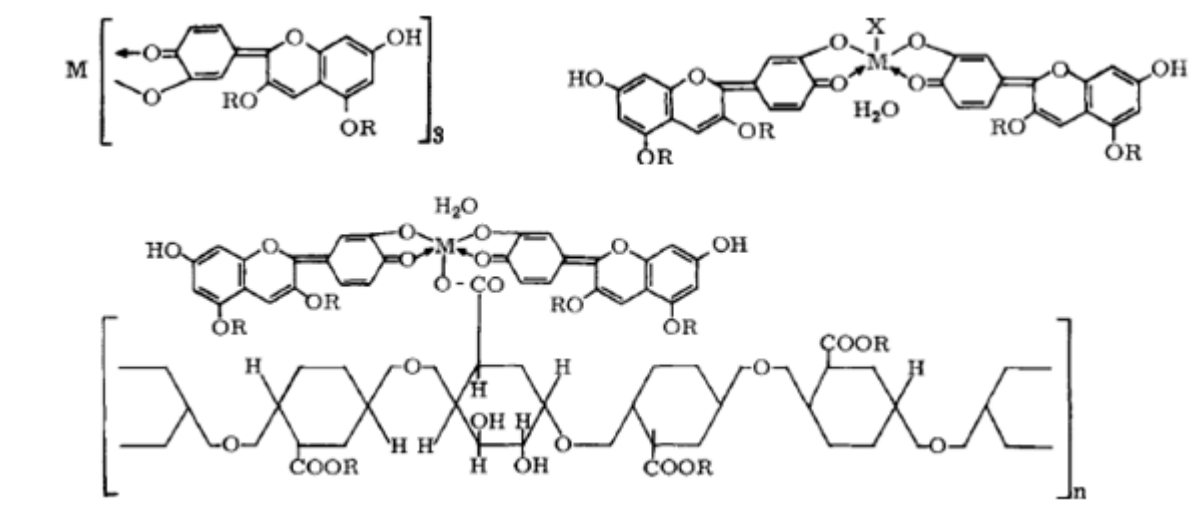
3.4. Επίδραση φαινολών στον σίδηρο (Fe)

Στην επιστήμη των τροφίμων και όχι μόνο έχει ήδη μελετηθεί και παρατηρηθεί η επίδραση των φαινολών στον σίδηρο (Fe). Ειδικά, έρευνες που πραγματοποιήθηκαν με ζωντανούς μικροοργανισμούς, έδειξαν ότι είναι αδύνατη η απορρόφηση σιδήρου από τροφές που περιέχουν σίδηρο με παράλληλη κατανάλωση φαινολών, όπως εκείνων στο τσάι (Disler et al.,1975; Hurrell et al.,1999). Ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης είναι άμεσα εξαρτώμενος με το είδος της φαινόλης (δομή και πολικότητα) αλλά και τις συνθήκες που επικρατούν (Sørensen et al., 2008). Το υποκεφάλαιο αυτό στοχεύει στην ανάλυση των 2 βασικότερων μηχανισμών μεταξύ των φαινολών και των ιόντων σιδήρου στους οποίους εστιάζουν οι περισσότερες μελέτες:

- Δημιουργία χηλικών συμπλόκων
- Αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου.

3.4.1. Δημιουργία χηλικών συμπλόκων

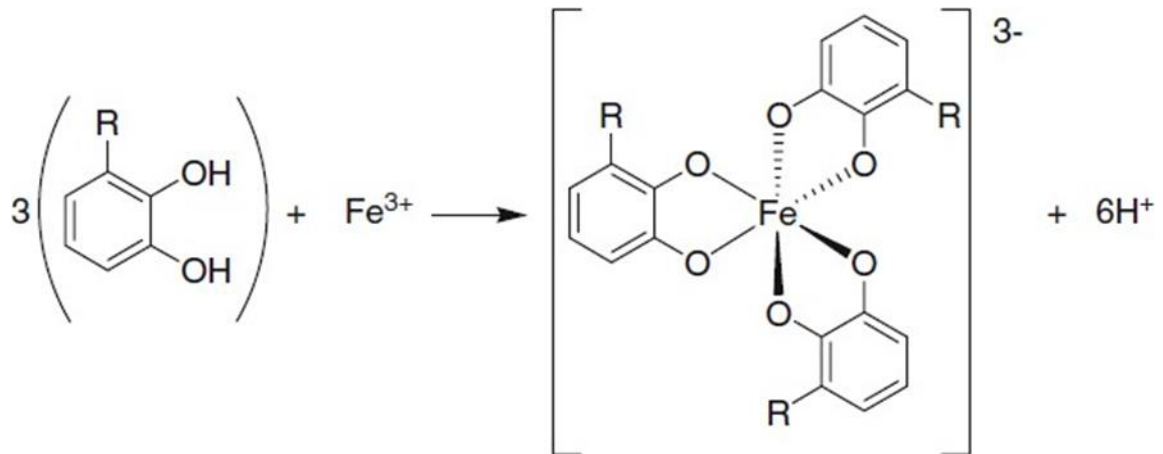
Το αίμα μας, έχει pH=7.4, και σε αυτό το pH δημιουργούνται χηλικές ενώσεις μεταξύ των φαινολικών οξέων και του τρισθενή και δισθενή σιδήρου (Andjelković et al., 2006). Επίσης δημιουργούνται σύμπλοκα από τις ανθοκυανίνες με τον τρισθενή σίδηρο και με άλλα μέταλλα τα οποία είναι σταθερά σε pH 4-7 και προσδίδουν βαθύ μπλε χρώμα σε διάφορα λουλούδια (Bayer et al, 1966). Αυτά τα σύμπλοκα φαίνονται αναλυτικά στο Σχήμα 14.



Σχήμα 14. Σύμπλοκα ανθοκυανίνων με μέταλλα (M) όπου M μπορεί να είναι είτε Fe(III) είτε Al(III). (Bayer et al., 1966).

Έπειτα απ' την αποπρωτονίωση των φαινολών επέρχεται η δημιουργία αυτών των συμπλόκων. Η αποπρωτονίωση αυτή κυρίως συμβαίνει σε βασικά pH. Η παρουσία συμβατών κατιόντων, όπως αυτή του Fe(III), οδηγεί στο να χάσουν οι φαινόλες τα κατιόντα υδρογόνου σε pH 5-8, μικρότερο δηλαδή από το αναμενόμενο (Hider et al., 2001). Στη συνέχεια, το οξυγόνο, τείνει να δημιουργήσει δεσμούς με τα κατιόντα μετάλλων για να σταθεροποιηθεί, λόγω αστάθειας που δημιουργεί η περίσσεια αρνητικού φορτίου. Εφόσον υπάρξουν παραπάνω υδροξυλομάδες τότε δημιουργούνται χηλικά σύμπλοκα. Λόγω του ότι τα μεταλλικά ιόντα όπως ο Fe(II) και ο Fe(III) τείνουν να έχουν προτίμηση στις οκταεδρικές δομές, συνήθως ένα κατιόν δημιουργεί σύμπλοκο με τρεις κατεχολικές μονάδες (Σχήμα 15) (Perron et al, 2009). Βέβαια, η ποικιλία των φαινολών, δεν οδηγεί σε συνιστώμενη αναλογία 1:3 σε όλα τα σύμπλοκα του σιδήρου.

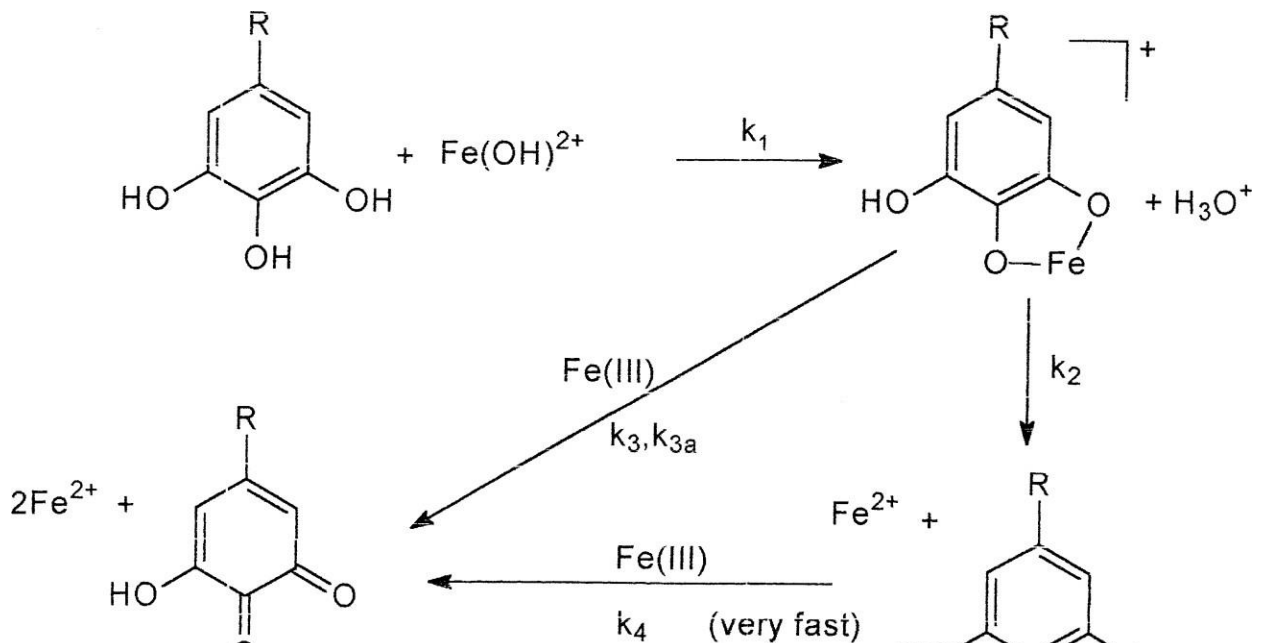
Αξιοσημείωτο γεγονός προς αναφορά είναι ότι εφόσον η αποπρωτονιωμένη φαινόλη είναι ισχυρή βάση κατά Lewis και ο δισθενής σίδηρος ασθενές οξύ, δεν μπορεί να δημιουργηθεί ισχυρός δεσμός μεταξύ τους, και όταν υπάρξει η χημική συγγένεια του σιδήρου με το οξυγόνο και της κατάλυσης της οξείδωσης από τον δεσμό με την φαινόλη, μετατρέπει τον σίδηρο σε τρισθενή.



Σχήμα 15. Συμπλοκοποίηση σιδήρου από κατεχόλες σε οκταεδρική δομή (Perron et al., 2009).

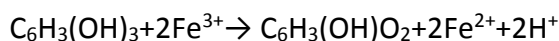
3.4.2. Αναγωγή Fe(III) σε Fe(II)

Όταν τα pH κυμαίνονται σε χαμηλές τιμές, οι φαινόλες έχουν την ιδιότητα να ανάγουν τον τρισθενή σίδηρο με τον οποίο έχουν συμπλοκοποιηθεί σε δισθενή (Σχήμα 16).



Σχήμα 16. Μηχανισμός αναγωγής Fe(III) σε Fe(II) από πυρογαλλόλη (Hynes et al., 2001).

Αρχικά σχηματίζεται το σύμπλοκο της φαινόλης με τον Fe(III), ενώ στην συνέχεια, η μεταφορά ηλεκτρονίου από τον αρωματικό δακτύλιο προς τον Fe(III) έχει ως αποτέλεσμα την αναγωγή του σε Fe(II) και τη δημιουργία μιας ελεύθερης ρίζας ημικιόννης. Αυτή επιταχύνει την αναγωγή ενός δευτέρου κατιόντος Fe(III) σε Fe(II) ενώ ταυτόχρονα δημιουργεί μια κινόνη. Η στοιχειομετρία της οξειδοαναγωγής:



Η αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου Fe(III) λαμβάνει χώρα κυρίως σε όξινα pH. Στα ουδέτερα και αλκαλικά pH η απόσπαση των υδρογονοκατιόντων από τα υδροξύλια συμβαίνει πιο εύκολα. Με αυτόν τον τρόπο προκύπτουν αρνητικά φορτισμένα φαινολικά ιόντα.

Γενικά, δεν ευνοείται η αναγωγή, όταν εκεί που συνδέεται ο σίδηρος Fe υπάρχει αρνητική φόρτιση, αφού ο τρισθενής σίδηρος Fe(III) σταθεροποιείται από το σύμπλοκο και δεν υπάρχει μεταφορά ηλεκτρονίου. Αντιθέτως, σε όξινα pH η μεταφορά του ηλεκτρονίου ευνοείται και ο σίδηρος Fe ανάγεται σε δισθενή. Όταν ο σίδηρος είναι δισθενής το χηλικό σύμπλοκο θεωρείται ότι έχει μεγαλύτερη στερεοχημική σταθερότητα (Hider et al., 2001).

Σημειώνεται πάντως ότι ενώ έχει μελετηθεί λεπτομερώς η αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή με την δράση των πολυφαινολών, δεν είναι γνωστός ο μηχανισμός της αναγωγής στην μηδενική οξειδωτική βαθμίδα.

4. Ιοντοανταλλαγή

4.1. Το φαινόμενο της Ιοντοανταλλαγής

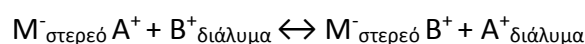
Ως ιοντοανταλλαγή ορίζεται η ανταλλαγή ιόντων μεταξύ μιας στερεής και μιας υγρής φάσης και είναι μία από τις σημαντικότερες διαχωριστικές μεθόδους ιόντων από διαλύματα. Κατά την ιοντοανταλλαγή η στερεή και υγρή φάση ανταλλάσσουν μεταξύ τους ιόντα με σκοπό την επίτευξη της ζητούμενης αποκατάστασης ισορροπίας. Την στερεή φάση την ονομάζουμε αλλιώς και ιοντοανταλλάκτη (ion exchanger) ή και μέσο ιοντοανταλλαγής, ενώ η υγρή φάση πρόκειται συνήθως για ένα υδατικό διάλυμα μέσα στο οποίο βρίσκονται τα προς διαχωρισμό ιόντα.

Ο ιοντοανταλλάκτης (στερεή φάση), είναι πιθανό να απαρτίζεται από ένα φυσικό υλικό και από ένα συνθετικό, το οποίο μπορεί να είναι οργανικό ή ανόργανο. Επίσης, μπορεί να χαρακτηριστεί ως αδιάλυτο, όχι μόνο στους διαφόρους διαλύτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, αλλά και στον πιο σημαντικό, το νερό. Ο

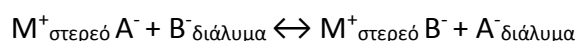
ιοντοανταλλάκτης, παρουσιάζει μια δομή κρυσταλλική ή άμορφη και ταυτόχρονα πολυμερή, ενώ έχει την ικανότητα να επαναχρησιμοποιηθεί λόγω του ότι η αντίδραση της ανταλλαγής είναι αντιστρεπτή. Αυτό ακριβώς, είναι που την κάνει την πιο χρήσιμη αντίδραση ανταλλαγής (Zbigniew Hubicki και Dorota Kołodziejka, 2012).

Όλα τα μέσα ιοντοανταλλαγής, περιλαμβάνουν στην δομή τους χημικώς προσδεμένες χημικές ομάδες, οι οποίες είναι φορτισμένες είτε χημικά, είτε αρνητικά και ονομάζονται ιοντογόνες (ionogenic groups: ομάδες που γεννούν ιόντα). Οι ομάδες αυτές, συνδέονται με ιόντα αντίθετου φορτίου, με σκοπό ο ιοντοανταλλάκτης (στερεή φάση), να αποκτήσει ηλεκτρική ουδετερότητα, προτού έρθει σε επαφή με το διάλυμα. Τα ιόντα αυτά ονομάζονται αντι-ιόντα (counter anions), αφού κατά την διάρκεια της διαδικασίας της ιοντοανταλλαγής, υφίστανται αντικατάσταση από τα προς διαχωρισμό ιόντα του ίδιου φορτίου που περιέχονται στο διάλυμα.

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



Η ισοροπία που παραθέτεται στην παραπάνω ισότητα, αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα κατιονικής ανταλλαγής, όπου M^- είναι το αδιάλυτο σταθερό ανιονικό υπόστρωμα του ιοντοανταλλάκτη $M^- + A^+$, όπου συχνά αποκαλείται σταθερό ανιόν. Τα A^+ και B^+ κατιόντα είναι τα αντί-ιόντα, ενώ ιόντα συνεργασίας (co-anions), ονομάζονται τα ιόντα στο διάλυμα τα οποία φέρουν τα ίδια φορτία με τα σταθερά ανιόντα του ιοντοανταλλάκτη. Ομοίως με τα κατιόντα, έτσι και με τα ανιόντα μπορεί να επιτευχθεί ανταλλαγή, λόγω του γεγονότος ότι ένα δεκτικό ανιόν εμπλέκεται στην αντίδραση. Επομένως, η ανάλογη αναπαράσταση μιας ανταλλαγής ανιόντων μπορεί να γραφτεί ως:



Οι παραπάνω ισότητες που αναλύθηκαν, αποδίδουν την διαφορά ουσίας μεταξύ της ιοντοανταλλαγής και των υπολοίπων φαινομένων. Οι παράγοντες που έχουν θεωρηθεί ως απαραίτητοι έτσι ώστε μια ανταλλαγή ιόντων να μπορεί να θεωρηθεί ως ιδανική αναφέρονται παρακάτω:

- Ελεγχόμενη και δραστική ιοντοανταλλακτική ικανότητα
- Γρήγορος ρυθμός ανταλλαγής
- Χημική σταθερότητα
- Φυσική σταθερότητα σε ότι αφορά την μηχανική δύναμη και αντίσταση στη φθορά

- Σταθερό σωματιδιακό μέγεθος και αποτελεσματική επιφανειακή περιοχή, συμβατή με τις απαιτήσεις του υδραυλικού σχεδίου για μια μεγάλης κλίμακας εφαρμογή.

Η ιοντοανταλλαγή έχει βρει εφαρμογή σε σημαντικές διεργασίες απομάκρυνσης ρύπων από ύδατα, όπως η απομάκρυνση νιτρικών ιόντων από το νερό, η ανάκτηση μετάλλων από τα απόβλητα επιμετάλλωσης, η ανάκτηση αργύρου από τα απόβλητα κινηματογραφικής βιομηχανίας, η ανάκτηση νικοτίνης από τα απόβλητα των ξηραντηρίων καπνού, η ανάκτηση του Cr^{6+} από τα απόβλητα επιμετάλλωσης, η απομάκρυνση NH_4^+ από τα απόβλητα μονάδων αμμωνίας, η αποσκλήρυνση του νερού, ο απιονισμός του νερού, η απαλκαλίωση.

4.2. Μέσα ιονταλλαγής

Η χρήση της ιοντοανταλλακτικής μεθόδου στοχεύει κατά κύριο λόγο στην απαλλαγή αστικών και βιομηχανικών λυμάτων από ουσίες τοξικές, όπως τα βαρέα μέταλλα.

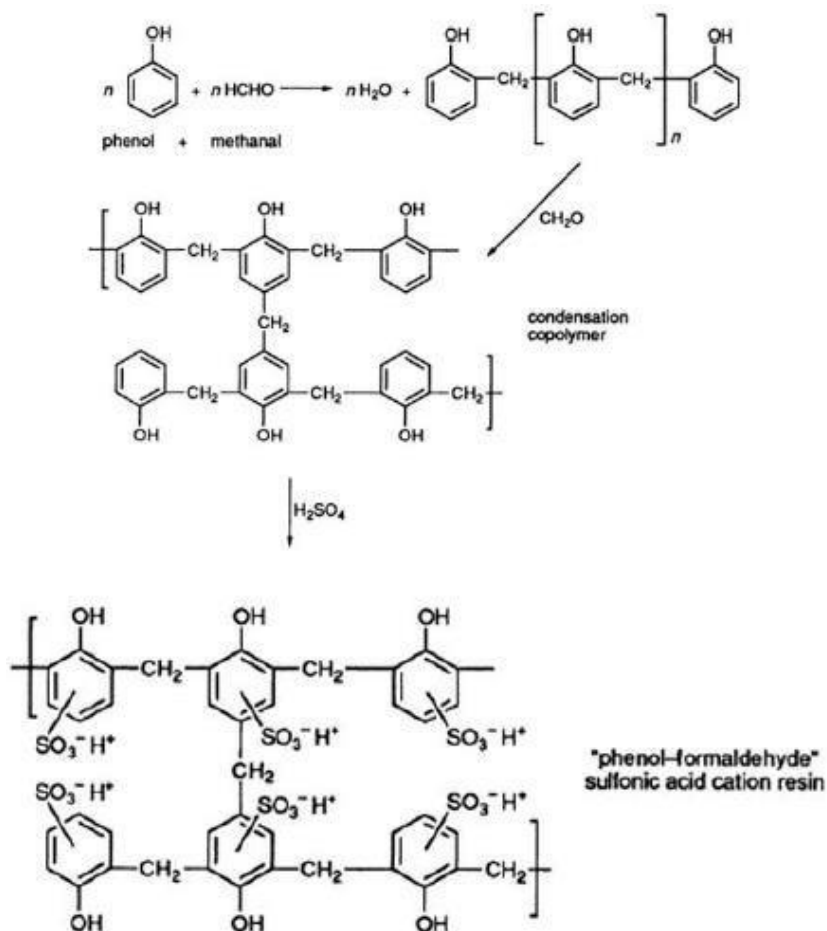
Περίπου στα μέσα του 1800, πραγματοποιήθηκαν οι πρώτες μελέτες σχετικά με την διαδικασία της ιοντοανταλλαγής, αφού ανακαλύφθηκαν διάφορα φυσικά ορυκτά όπως η άργιλος, ο βωξίτης και η πράσινη άμμος, των οποίων οι ιδιότητες αποδείχθηκαν ιοντοανταλλακτικές. Παρ' όλ' αυτά, οι φυσικοί ζεόλιθοι θεωρούνται τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία για την αποσκλήρυνση νερού σε βιομηχανική κλίμακα (Μήτρακας, 2001). Οι φυσικοί αλλά και οι συνθετικοί ζεόλιθοι οι οποίοι είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά που ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών ορυκτών, έχουν την δυνατότητα ανταλλαγής κατιόντων μεταξύ της δομής τους και του διαλύματος.

Πέρα απ' τους ζεόλιθους, στην σημερινή εποχή, ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην ιοντοανταλλαγή παίζουν και ιοντοανταλλακτικές ρητίνες, οι οποίες είναι και ο ιοντοανταλλάκτης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Η πρώτη απόπειρα δημιουργίας ιοντοανταλλακτικών ριτινών, έγινε από τους Β.Α. Adams και Ε.Ι. Holmes (1953), οι οποίοι βασίστηκαν στην συμπύκνωση πολυμερισμού μεθανάλης με φαινόλη ή πολυ-υποκατάστατων ενώσεων βενζολίου. Ο στόχος ήταν να δημιουργήσουν μια εύθραυστη ρητίνη με κοκκώδη μορφή ύστερα από σύνθλιψη και ταξινόμηση.

Συγκεκριμένα, στην ιοντοανταλλαγή, οι ρητίνες που χρησιμοποιούνται είναι οι οργανικές, οι οποίες στην ουσία είναι σύνθετα πολυμερή υλικά, ενώ ένα από τα χαρακτηριστικά γνωρίσματά τους είναι ότι δεν διαλύονται στους διάφορους διαλύτες, συμπεριλαμβανομένου και του νερού. Στην μήτρα των ρητινών, περιλαμβάνονται πολυμερείς μακρομοριακές γραμμικές αλυσίδες

υδρογονανθράκων που διασταυρώνονται μεταξύ τους συνθέτοντας έτσι ένα ακανόνιστης μορφής, τριδιάστατο πλέγμα. Στο κάθε πλέγμα, δεσμεύονται μέσω κατάλληλων χημικών αντιδράσεων χαρακτηριστικές για κάθε ρητίνη ιοντογόνες ομάδες που ονομάζονται επίσης λειτουργικές ομάδες (Αλεξοπούλου, 2014). Η ζελατινώδης μορφή τους, καθώς και το μεγάλο τους πορώδες οφείλονται για τις πολυάριθμες θέσεις ανταλλαγής ιόντων που διαθέτουν.

Σύμφωνα με διάφορες μελέτες, οι ιοντοανταλλακτικές ρητίνες έχουν βρει θέση εφαρμογής σε διάφορα πεδία όπως: ο καθαρισμός και η αποσκλήρυνση του νερού, οι βιομηχανίες τροφίμων, φαρμάκων, χημικών, πετρελαίου και ορυκτέλαιων, με συνεχή βελτίωση της τεχνολογίας τους.



Σχήμα 17. Γενική σύνθεση ρητινών (Harland C.E., 1994)

Η τεχνολογική ανάπτυξη, καθώς και οι συνεχείς αυξανόμενες απαιτήσεις που δημιουργούνται, έχουν καταστήσει αναγκαία την εξέλιξη της προσαρμοστικότητας των ιδιοτήτων των ρητινών ώστε να μπορούν να ανταπεξέρχονται στις συνεχείς μεταβολές των αναγκών. Ο βασικότερος λόγος πλεονεκτήματος των ρητινών έναντι άλλων μέσων ιοντοανταλλαγής είναι η δυνατότητα αναγέννησής τους, αφού μπορούν να το πραγματοποιήσουν με την προσθήκη κατάλληλων χημικών αντιδραστηρίων και χωρίς να υποστούν καμία μεταβολή η χημική αλλοίωση (Γιαννοπούλου, 2014). Η δυνατότητά τους αυτή, τις κατατάσσει σε μια από τις πλέον οικονομικές λύσεις κι επομένως βασική επιλογή για χρήση από τις διάφορες βιομηχανίες.

4.2.1. Κατηγορίες συνθετικών ιοντοανταλλακτικών ρητινών

Υπάρχουν πολλοί και διαφορετικοί τύποι συνθετικών ιοντοανταλλακτικών ρητινών. Όλοι αυτοί δημιουργήθηκαν για να έχουν την δυνατότητα να εξυπηρετούν και να δρουν επιλεκτικά απέναντι σε έναν ή και περισσότερους τύπους ιόντων. Σύμφωνα με διάφορες μελέτες που διεξήχθησαν, θα μπορούσε να δοθεί ένα μέσο μέγεθος των σωματιδίων στις ιοντοανταλλακτικές ρητίνες τα 0,2-2 mm, όσο και στις πυκνότητές τους τα 0,5-0,9 g/cm³ (Academic Dictionaries and Encyclopedias). Ανάλογα με τις ομάδες από τις οποίες αποτελούνται, οι ιοντοανταλλακτικές ρητίνες μπορούν να διακριθούν σε δυο μεγάλες κατηγορίες, όξινες και βασικές.

- **Οι ανιοντοανταλλακτικές ρητίνες**, ανταλλάσσουν ανιόντα και απαρτίζονται από βασικές ομάδες, ενώ η χρησιμοποίησή τους στοχεύει στον καθαρισμό ανιόντων. Αυτός είναι και ο λόγος που περιέχουν θετικά φορτισμένες ομάδες, όπως οι αμίνες. Επίσης, η δομή τους απαρτίζεται κατ' εξοχήν από τεταρτογενείς βάσεις του αμμωνίου ή άλλες αμινομάδες.
- **Οι κατιοντοανταλλακτικές ρητίνες**, ανταλλάσσουν κατιόντα και απαρτίζονται από όξινες ομάδες, ενώ η χρησιμοποίησή τους στοχεύει στην απομόνωση και διαχωρισμό κατιόντων. Αυτός είναι και ο κύριος λόγος που περιέχουν αρνητικά φορτισμένες ομάδες, όπως οι καρβοξυλικές ή οι θειϊκές. Επίσης, η δομή τους απαρτίζεται κατ' εξοχήν από πολυμερικά μόρια σουλφονιωμένου πολυστυρενίου.

Επιπλέον, οι ιοντοανταλλακτικές ρητίνες μπορούν να διαχωριστούν και σε δυο παραπάνω κατηγορίες, αναλόγως με την δραστική τους ομάδα.

Ανιοντοανταλλακτικές ρητίνες

Στις ισχυρά ανιονικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες (strongly basic anion exchange resins), η δραστική ομάδα στηρίζεται στο τεταρτοταγές αμμώνιο και βρίσκεται σε

ισορροπία με ιόντα Cl^- και OH^- , ενώ γίνεται διαχωρισμός σε δυο επιμέρους κατηγορίες:

- Ρητίνες με χαρακτηριστική τους ομάδα την $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
- Ρητίνες με χαρακτηριστική τους ομάδα την $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Οι αντιδράσεις που παρουσιάζουν την ιοντοανταλλακτική τους δράση σε καταστάσεις χημικής ισορροπίας αναλύονται παρακάτω:

- $\text{RzNR}_3^+\text{OH}^- + \text{HCl} \leftrightarrow \text{RzNR}_3^+\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{RzNR}_3^+\text{OH}^- + \text{NaCl} \leftrightarrow \text{RzNR}_3^+\text{Cl}^- + \text{NaOH}$
- $2 \text{RzNR}_3^+\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow (\text{RzNR}_3^+)_2\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{HCl}$

όπου Rz = η μήτρα της ρητίνης, η οποία δεν μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της ιοντοανταλλαγής (Βαρουξάκη, 2018)

Ασθενώς ανιονικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες (weakly basic anion exchange resins), των οποίων η συνηθέστερη δραστική ομάδα είναι οι τριταγείς αμίνες $[\text{Rz}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ (Αλεξοπούλου, 2016, Γιαννοπούλου, 2014). Οι ρητίνες αυτές στην αρχική τους μορφή δεν είναι ιονισμένες. Ιονίζονται μόνον με την πρόσληψη ενός πρωτονίου όταν αναμιχθούν με κάποιο ισχυρό οξύ, π.χ. HCl . Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται μόνον για την απομάκρυνση ισχυρών οξέων:

- $\text{Rz}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{HCl} \leftrightarrow \text{Rz}-\text{CH}_2-\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}^-$
- $2 \text{Rz}-\text{CH}_2-\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow [\text{Rz}-\text{CH}_2-\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2]_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$

Κατιοντοανταλλακτικές ρητίνες

Στις ισχυρά κατιονικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες (strongly acidic cation exchange resins), η δραστική ομάδα είναι η ισχυρά αρνητική σουλφωνική $-\text{SO}_3^-$. Σε αυτήν ουσιαστικά γίνεται η δέσμευση κατιόντων H^+ και Na^+ . Οι ρητίνες οι οποίες ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία μπορούν να θεωρηθούν ανάλογες του θειϊκού οξέος (H_2SO_4). Στην συνέχεια αναλύονται οι χημικές αντιδράσεις που αποδεικνύουν την ιοντοανταλλακτική τους δράση, στην περίπτωση που υφίσταται χημική ισορροπία.

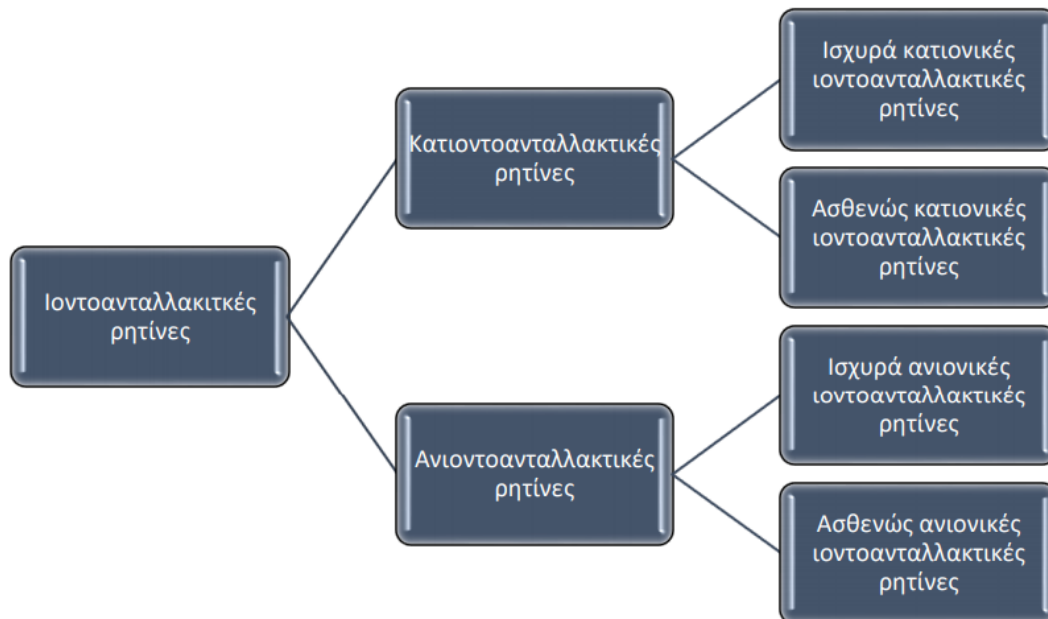
- $\text{RzSO}_3^-\text{H}^+ + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{RzSO}_3^-\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{RzSO}_3^-\text{H}^+ + \text{NaCl} \leftrightarrow \text{RzSO}_3^-\text{Na}^+ + \text{HCl}$
- $2 \text{RzSO}_3^-\text{Na}^+ + \text{CaCl}_2 \leftrightarrow (\text{RzSO}_3^-)_2\text{Ca}^{2+} + 2 \text{NaCl}$

Στις ασθενώς κατιονικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες (weakly basic anion exchange resins), η δραστική ομάδα είναι η καρβοξυλική ($-\text{COOH}$) και είναι συγγενική με το οξικό οξύ (CH_3COOH). Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι αντιδράσεις που περιγράφουν την ιοντοανταλλακτική τους δράση σε καταστάσεις χημικής

ισορροπίας.

- $RzCOOH + NaOH \leftrightarrow RzCOO^-Na^+ + H_2O$
- $2 RzCOO^-Na^+ + CaCl_2 \leftrightarrow (RzCOO^-)_2Ca^{2+} + 2 NaCl$

Στο παρακάτω σχήμα, παρουσιάζονται οι κατηγορίες των σύνθετων ιοντοανταλλακτικών ρητινών επιγραμματικά:



Σχήμα 18. Κατηγορίες σύνθετων ιοντοανταλλακτικών ρητινών

5. Προηγούμενη έρευνα στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας

Προηγούμενη έρευνα στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας αναπτύχθηκε σε δύο βασικούς άξονες, οι οποίοι περιγράφονται συνοπτικά στις παρακάτω παραγράφους.

5.1. Σύνθεση αιωρημάτων nZVI με φυτικές πολυφαινόλες για την αποκατάσταση υπόγειων υδροφορέων

Το ειδικό αυτό ερευνητικό πεδίο αναπτύχθηκε στο πλαίσιο της διδακτορικής διατριβής της Δρ. Χ. Μυστριώτη (2014). Η έρευνα περιλάμβανε τα ακόλουθα βασικά στάδια: (1) σύνθεση αιωρημάτων στοιχειακού νανοσιδήρου (nZVI) με χρήση φυτικών πολυφαινολών, (2) αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των αιωρημάτων nZVI στην αναγωγή διαλύματος εξασθενούς χρωμίου σε δοκιμές παρτίδας, (3) μελέτη της διεισδυτικότητας του αιωρήματος nZVI σε εδαφικά υλικά και δοκιμές αναγωγής εξασθενούς χρωμίου σε στήλες, και (4) εφαρμογή της τεχνολογίας σε πιλοτική κλίμακα.

Για την σύνθεση των αιωρημάτων nZVI χρησιμοποιήθηκαν φυτικές πολυφαινόλες από διάφορες πηγές, όπως εκχυλίσματα πράσινου τσαγιού (GT), δυόσμου και γαρύφαλλου, χυμός ροδιού και κόκκινο κρασί (Mystrioti et al., 2016). Τα αιωρήματα που προέκυψαν αξιολογήθηκαν ως προς την κολλοειδή σταθερότητα τους, την ικανότητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου και την οικονομικότητα τους. Με βάση αυτά τα κριτήρια επιλέχθηκε ως βέλτιστη λύση η σύνθεση των αιωρημάτων με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (GT-nZVI).

Ως ένα σημαντικό πεδίο εφαρμογής των αιωρημάτων nZVI θεωρείται η δυνατότητα έγχυσης στους υπόγειους υδροφορείς με στόχο την αποκατάσταση ρυπασμένων υπόγειων νερών. Για τον λόγο αυτό διερευνήθηκε η διεισδυτικότητα των αιωρημάτων σε χαρακτηριστικά πορώδη εδαφικά υλικά, όπως χαλαζιακή άμμος και ασβεστολιθικής σύστασης έδαφος. Με βάση τα αποτελέσματα των εργαστηριακών δοκιμών στήλης πραγματοποιήθηκαν δοκιμές πιλοτικής κλίμακας σε ασβεστολιθικά εδάφη από την περιοχή του Ασωπού, τα οποία τοποθετήθηκαν σε δεξαμενή χωρητικότητας 14 m³. Στις δοκιμές αυτές προσομοιώθηκε η δημιουργία μέσα στο

εδαφικό υλικό ενός «τοιχού αντίδρασης», με έγχυση αιωρημάτων GT-nZVI, με στόχο την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τα νερά καθώς αυτά διέρχονται μέσα από τον τοίχο αντίδρασης (Mystrioti et al., 2015, 2017).

5.2. Παραγωγή νανοϋλικών με ενσωμάτωση nZVI σε πορώδες υπόστρωμα για την επεξεργασία ρυπασμένων νερών

Ένας εναλλακτικός τρόπος αξιοποίησης του στοιχειακού νανοσιδήρου αποτελεί η ενσωμάτωσή του σε κατάλληλο πορώδες υπόστρωμα, έτσι ώστε να μπορεί να αξιοποιηθεί για την επεξεργασία ρυπασμένων νερών σε διατάξεις σταθερής κλίνης σωματιδίων. Η έρευνα στο συγκεκριμένο πεδίο πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της διδακτορικής διατριβής της Δρ. Α. Τόλη (Τόλη, 2020) και περιλάμβανε τα παρακάτω στάδια: (1) Σύνθεση και χαρακτηρισμός του νανοσύνθετου υλικού (R-nFe) χρησιμοποιώντας ως πορώδες υπόστρωμα κατιονικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες και ως αναγωγικό μέσο φυτικές πολυφαινόλες. (2) Αξιολόγηση της ικανότητας του νανοσύνθετου υλικού 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.

Ως πορώδες υπόστρωμα διερευνήθηκαν δύο διαφορετικοί τύποι ρητινών, μία ρητίνη τύπου γέλης, η Dowex 50WX2 και μια μακροδικτυωτή ρητίνη, η Amberlyst 15. Η ενσωμάτωση του νανοσιδήρου πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια (i) προσρόφηση κατιόντων Fe(III) στην ρητίνη από υδατικό διάλυμα και (ii) αναγωγή του προσροφημένου τρισθενούς σιδήρου σε στοιχειακό νανοσίδηρο με χρήση πολυφαινολών. Ως πηγή πολυφαινολών χρησιμοποιήθηκε διάλυμα γαλλικού οξέος και εκχύλισμα πράσινου τσαγιού. Λόγω του διαφορετικού μεγέθους πόρων στους δύο τύπους ρητίνης, η μετατροπή του προσροφημένου Fe(III) σε νανοσίδηρο nFe

ήταν δυνατή μόνον με την χρήση του γαλλικού οξέος, όταν χρησιμοποιήθηκε ως πορώδες υπόστρωμα η Dowex 50WX2, ενώ στην μακροδικτυωτή ρητίνη Amberlyst 15 επιτεύχθηκε αναγωγή και με την χρήση των φυσικών πολυφαινολών από το εκχύλισμα πράσινου τσαγιού. Στις δοκιμές αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου που πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες ανάδευσης και οι δύο τύποι νανοσύνθετων υλικών έδειξαν υψηλή αποτελεσματικότητα (Toli et al., 2016, 2018). 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.

Δοκιμές σε συνθήκες ροής δια μέσου σταθερής κλίνης σωματιδίων πραγματοποιήθηκαν στο νανοσύνθετο υλικό με υπόστρωμα Amberlyst 15. Μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα του υλικού για την απομάκρυνση του Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου παραμονής του διαλύματος μέσα στην κλίνη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η στήλη 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.

5.3. Ανοικτά ερευνητικά ερωτήματα στην τεχνολογία του νανοσύνθετου υλικού

Για την πλήρη αξιολόγηση της τεχνολογίας του σύνθετου υλικού νανοσιδήρου-ρητίνης παρέμειναν ορισμένα ερωτήματα, τα οποία αποτέλεσαν την αφετηρία της ερευνητικής εργασίας που πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της συγκεκριμένης Διπλωματικής Εργασίας.

Συγκεκριμένα προέκυψε η ανάγκη να διερευνηθούν τα ακόλουθα:

(i) Η ανάπτυξη της τεχνολογίας στα προηγούμενα στάδια πραγματοποιήθηκε με χρήση συνθετικών διαλυμάτων, όπου η παρουσία άλλων ιόντων προσομοιώθηκε με την απλή προσθήκη NaCl για την ρύθμιση της ιοντικής ισχύος στα επίπεδα των φυσικών νερών. Τα φυσικά νερά όμως, καθώς και διάφορα ρεύματα υδατικών αποβλήτων στα οποία θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η τεχνολογία, περιέχουν

πολύ διαφορετικά ανιόντα και κατιόντα, π.χ. SO_4 , NO_3 , Ca, Mg, κλπ., τα οποία μπορεί να λειτουργούν ανταγωνιστικά με τους ρύπους που αποτελούν τον στόχο της επεξεργασίας. Είναι συνεπώς σημαντικό να μελετηθεί η επίδραση της σύστασης της υδατικής φάσης στην αποτελεσματικότητα του νανοσύνθετου υλικού.

(ii) Κατά την εκτέλεση των δοκιμών στήλης παρατηρήθηκε ότι καθώς το διάλυμα διέρχονταν διαμέσου της κλίνης R-nFe προκλήθηκε μείωση του pH από την τιμή 5.3 στην τροφοδοσία σε τιμές που κυμαίνονταν μεταξύ 2 και 4. Εντούτοις με βάση τις υφιστάμενες προδιαγραφές ποιότητας των νερών, το pH πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 6.5 και 8.5 (ΦΕΚ345B-2011). Η επίπτωση συνεπώς της επεξεργασίας στο pH των νερών είναι μία παράμετρος που πρέπει να εξετασθεί.

(iii) Η αποτελεσματικότητα του νανοσύνθετου εξετάσθηκε κυρίως ως προς το Cr(VI). Είναι σημαντικό να ελεγχθεί και για άλλους πιθανούς ρύπους.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6. Υλικά και Μέθοδοι

6.1. Υλικά

Τα υλικά και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση όλων των πειραμάτων αναφέρονται παρακάτω:

Σύνθεση του RnFe

- Ισχυρώς όξινη κατιονική ρητίνη με εμπορική ονομασία Amberlyst 15, τύπου H^+ (Sigma Aldrich, China), NaCl (Merck, Germany) ως μήτρα ξενιστή,
- Τριχλωριούχος σίδηρος ως πηγή σιδήρου για την παραγωγή nZVI, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Merck, Germany) και
- Ξηρά φύλλα πράσινου τσαγιού (Twinings of London) ως πηγή πολυφαινολών.

Χαρακτηρισμός νερού

- H_2SO_4 για τον προσδιορισμό της αλκαλικότητας

Ρύθμιση του pH στις στήλες

- Διάλυμα NaOH (Στήλη I)
- Νερό βρύσης από το δίκτυο ύδρευσης του ΕΜΠ, το οποίο τροφοδοτείται από τοπική γεώτρηση

Παρασκευή υδατικών διαλυμάτων εξασθενούς χρωμίου

- Χλωριούχο νάτριο (NaCl) ως ηλεκτρολύτη υποβάθρου (Στήλη I)
- Στερεό διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$), (Sigma-Aldrich, China).

6.2. Χαρακτηρισμός Κατιονικής ρητίνης

Η κατιονική ρητίνη Amberlyst 15, H^+ η οποία χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα διπλωματική εργασία εξετάσθηκε με περιθλασιμετρία ακτινών X και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Πραγματοποιήθηκε μέτρηση υγρασίας και μέτρηση θείου με τη συσκευή LECO.

6.3. Σύνθεση ρητίνης RnFe

Η σύνθεση του νανοσύνθετου υλικού ρητίνης-nZVI πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τη ρητίνη Amberlyst 15 H⁺ ως μήτρα, διάλυμα χλωριούχου σιδήρου (FeCl₃ 6H₂O) ως πηγή σιδήρου και εκχύλισμα ξηρών φύλλων πράσινου τσαγιού (Twinings of London) ως πηγή πολυφαινολών. Η ρητίνη Amberlyst 15 είναι μια ρητίνη πολυστυρενίου με όξινες σουλφονικές ομάδες. Η σύνθεση του νανοσύνθετου υλικού περιλαμβάνει τρία στάδια:

1^ο στάδιο: Τα σφαιρίδια της ρητίνης προεπεξεργάστηκαν με διάλυμα NaCl (1N) σε αναλογία ανάμιξης 1/10 με σκοπό την ανταλλαγή του υδρογόνου με ιόντα νατρίου. Η απομάκρυνση των ιόντων υδρογόνου πραγματοποιήθηκε για την μείωση της οξύτητας και τη σταθεροποίηση του pH του συστήματος.

2^ο στάδιο: Τα σφαιρίδια από το πρώτο στάδιο αναμείχθηκαν με διάλυμα τρισθενούς σιδήρου (0,05 M) σε αναλογία ανάμιξης 1/10 (g/mL) και αναδεύτηκαν επί 4 ώρες σε μηχανικό αναδευτήρα περιστροφικής κίνησης, με ταχύτητα περιστροφής 100 rpm.

3^ο στάδιο: Η ρητίνη με τον τρισθενή σίδηρο Fe(III), (R-Fe), υποβλήθηκε σε ανάμιξη με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού για να επιτευχθεί η αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε στοιχειακό σίδηρο. Αυτό το στάδιο περιελάμβανε την ανάμιξη της ρητίνης R-Fe σε παρτίδες των 20g, με 150 mL εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού και 100mL απιονισμένο νερό και ανάδευση για 20 ώρες. Η ρητίνη που έχει υποστεί επεξεργασία με το πράσινο τσάι αναφέρεται στην συνέχεια ως RnFe. Η συνολική ποσότητα σιδήρου σε RnFe, είναι 0,50 mmol/g, ενώ η ποσότητα του δραστικού στοιχειακού σιδήρου προσδιορίστηκε ότι είναι ίση με 0,35 mmol/g.

6.4. Χαρακτηρισμός νερού

Τα λύματα τριτοβάθμιας επεξεργασίας (3rd WWTP), από τον σταθμό της Ψυττάλειας, και το νερό βρύσης από το δίκτυο του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (TW), αναλύθηκαν για τις κύριες φυσικοχημικές παραμέτρους. Το pH των δειγμάτων μετρήθηκε με συσκευή μέτρησης pH Metrohm 827 pH Lab και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (ORP) μετρήθηκε με ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl/3M KCl σε πολύμετρο

HACH. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα μετρήθηκε χρησιμοποιώντας το αγωγιμόμετρο LF 95 (WTW Tetracon 96). Η αλκαλικότητα προσδιορίστηκε με τιτλοδότηση χρησιμοποιώντας H_2SO_4 0.01N έως ότου το pH έπεσε στο 4,5. Τα χλωριούχα ανιόντα αναλύθηκαν με τιτλοδότηση χρησιμοποιώντας νιτρικό άργυρο (Μέθοδος Mohr), τα νιτρικά άλατα προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο αναγωγής καδμίου χρησιμοποιώντας το kit δοκιμής Lamotte Nitrate-Nitrogen στο φασματοφωτόμετρο SMART Spectro και τα θειικά άλατα αναλύθηκαν με εφαρμογή της βαρυτομετρικής μεθόδου με BaCl_2 . Ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) προσδιορίστηκε με τη χρωματομετρική μέθοδο (US Patent 6.368.870), χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο HACH DR-2500. Τα στοιχεία Na, K, Mg και Ca, καθώς και Fe, Cu και Zn, αναλύθηκαν στην ατομική απορρόφηση φλόγας, AAS-FE. Το Cr, Ni και Pb προσδιορίστηκαν με ICP-OES και το Cd στο φούρνο γραφίτη AAS. Το εξασθενές χρώμιο αναλύθηκε με τη χρωματομετρική μέθοδο 1,5-diphenylcarbazide (USEPA 7196a) χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο HACH DR-1900.

6.5. Πειράματα στηλών

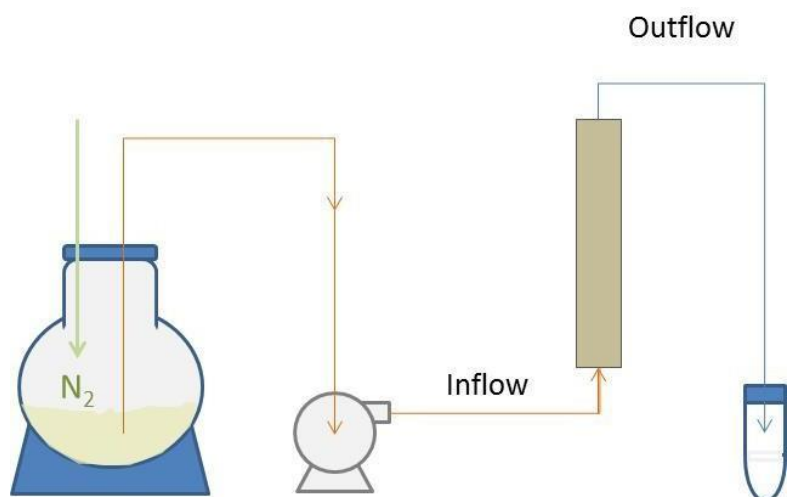
Η αποτελεσματικότητα του νανοσύνθετου υλικού R-nFe αξιολογήθηκε με δοκιμές σε τρεις στήλες. Οι λεπτομερείς ιδιότητες των στηλών δίνονται στον Πίνακα 5. Τα πειράματα στην στήλη I πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της Διδακτορικής Διατριβής της Α. Τόλη (2020). Κρίθηκε απαραίτητο να παρουσιαστούν αναλυτικά μαζί με τα πειράματα στις στήλες II και III, που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, διότι έγινε παράλληλη επεξεργασία και συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και από τις τρεις στήλες.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας στήλες πολυαιθυλενίου, με εσωτερική διάμετρο 2,63 cm και μήκος ~ 10 cm. Οι στήλες πληρώθηκαν με περίπου 34-36 g της RnFe που κατέλαβε όγκο 42-46 mL. Το υλικό τοποθετήθηκε σε στρώσεις και δονήθηκε απαλά σε διάφορα στάδια για να εξασφαλιστεί η ομοιόμορφη τοποθέτησή του. Η φαινόμενη πυκνότητα των στηλών κυμαίνεται από 0,79 έως 0,86 g/cm^3 . Οι στήλες ήταν συνδεδεμένες με μια περισταλτική αντλία και με τη δεξαμενή τροφοδοσίας που περιείχε τα διαλύματα. Η δεξαμενή διατηρήθηκε κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου. Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στο Σχήμα 19.

Πίνακας 5. Ιδιότητες στηλών

Ιδιότητες	Στήλες		
	I	II	III
Μάζα ρητίνης, M (kgx10 ⁻³)	36.13	36.27	34.47
Διάμετρος Στήλης, d (cm)	2.63	2.63	2.63
Ύψος Στήλης, L (cm)	8.4	7.8	8.0
Όγκος κλίνης, BV (cm ³)	45.63	42.37	43.36
Ειδικό Βάρος, ρ _p (g/cm ³)	1.21	1.21	1.21
Φαινόμενη Πυκνότητα ρ _b ^(α) (g/cm ³)	0.79	0.86	0.79
Πορώδες, θ ^(β)	0.35	0.29	0.35
Όγκος πόρων, V _{PV} (cm ³)	15.8	12.5	15
Ροή, Q (mL/min)	1.2-20	1.2-2.0	1.2-25
Pore Volume Contact Time, τ ^(γ) (min)	0.8 – 13.3	6.2-12.3	0.6 – 15.2
Empty Bed Contact Time, EBCT ^(δ) (min)	2.3 – 38	21.2-42.4	1.7 – 43.4
Προεπεξεργασία Στήλης	0.01 M NaCl (1 L)	0.01 M NaOH (3.7 L) d. WWTP εκ. (1.6 L)	Νερό βρύσης (5.1 L)
Ρυπασμένο Διάλυμα	0.01 M NaCl, 5200 µg/L Cr(VI) (29 L)	500 µg/L Cr(VI) (2.8 L)	d. WWTP εκροής 500 µg/L Cr(VI) (20 L) Νερό βρύσης, 500 µg/L Cr(VI) (15 L) Νερό βρύσης, Cu, Zn, Ni, Cd, Pb (0.8 L)

- (α) Η φαινόμενη πυκνότητα υπολογίστηκε βάσει της εξίσωσης: $\rho_b = M/BV$
 (β) Το πορώδες υπολογίστηκε βάσει αυτής της εξίσωσης: $\theta = 1 - \rho_b / \rho_p$
 (γ) $\tau = Q / V_{PV}$
 (δ) $EBCT = Q / BV$



Σχήμα 19. Πειραματική διάταξη

Αρχικά οι τρεις στήλες τροφοδοτήθηκαν με τρία διαφορετικά διαλύματα για να αξιολογηθεί η επίδραση του pH στην μετέπειτα απομάκρυνση του Cr(VI) από τα ρυπασμένα νερά.

- Η Στήλη I τροφοδοτήθηκε με 1L διαλύματος χλωριούχου νατρίου συγκέντρωσης 0,01 M.
- Η Στήλη II τροφοδοτήθηκε με 3,7L αλκαλικού διαλύματος καυστικού νατρίου συγκέντρωσης 0,01 M. Ο στόχος ήταν να εξουδετερωθεί η εγγενής οξύτητα της RnFe. Στην συνέχεια η στήλη ξεπλύθηκε με 1,6 L απιονισμένου νερού για να απομακρυνθεί η περίσσεια της αλκαλικότητας.
- Η Στήλη III τροφοδοτήθηκε με νερό βρύσης για να αξιολογηθεί εάν η φυσική αλκαλικότητα του νερού της βρύσης μπορεί να εξουδετερώσει την οξύτητα της RnFe.

Στη συνέχεια οι στήλες τροφοδοτήθηκαν με ρυπασμένο νερό με εξασθενές χρώμιο και μελετήθηκε η αναγωγική δράση της RnFe σε συνθήκες συνεχούς ροής. Συγκεκριμένα:

Στη Στήλη I, ρυπασμένο διάλυμα εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) με συγκέντρωση 5,2 mg/L σε ηλεκτρολύτη υποβάθρου 0,01M NaCl. Η συνολική ποσότητα διαλύματος που τροφοδοτήθηκε στη στήλη ήταν ίση με 29L, που ισοδυναμεί σε 635 BV (Bed Volume, BV). Η ροή αυξήθηκε σταδιακά από 1,2 έως 20 mL/min για τον προσδιορισμό του ελάχιστου απαιτούμενου χρόνου επαφής για την επίτευξη συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) στην έξοδο κάτω από το περιβαλλοντικό όριο για το πόσιμο νερό (50 µg/L).

Στη Στήλη II, το διάλυμα υποβάθρου αποτελούνταν από 50% εκρών λυμάτων τριτοβάθμιας επεξεργασίας, 50% απιονισμένο νερό με Cr(VI) συγκέντρωσης 500 µg/L συγκέντρωσης. Η συνολική ποσότητα ρυπασμένου διαλύματος που εισήχθη στη στήλη ήταν ίση με 2,8L (65 BVs). Οι ροές που εξετάστηκαν στην Στήλη II ήταν 1.2 και 2.0 mL/min.

Στην Στήλη III, η παροχή των ρυπασμένων διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε σε τρία στάδια:

1. Το στάδιο 1, περιελάμβανε την εισαγωγή 20 L (460 BVs) λυμάτων αραιωμένων κατά 50% με απιονισμένο νερό (DW) και 500 µg/L εξασθενούς χρωμίου (Cr (VI)).
2. Το στάδιο 2, περιελάμβανε την τροφοδοσία 15L νερού βρύσης (345 BVs) με 500 µg/L εξασθενές χρώμιο Cr (VI) και
3. Στο στάδιο 3, τροφοδοτήθηκε διάλυμα μικτής ρύπανσης. Τροφοδοτήθηκαν 0,8L (18,5 BVs) νερού βρύσης με Cu (1,1 mg/L), Zn (20,5 mg/L), Ni (1,9 mg/L), Cd (0,17 mg/L) και Pb (0,96 mg/L). Ο ρυθμός ροής αυξήθηκε από τα 1,2 σε 5 mL/min.

6.6. Δειγματοληψία και αναλύσεις

Τα δείγματα στην εκροή των στηλών λείφθησαν σε 50 ή 100 mL και αναλύθηκαν για pH, ORP, EC, συγκέντρωση Cr(VI) και Cu, Zn, Ni, Cd και Pb. Επιλεγμένα δείγματα αναλύθηκαν επίσης για Ca, Mg, Na, Fe, ολικό Cr, ολικό οργανικό άνθρακα (TOC) και νιτρικά άλατα. Το εξασθενές χρώμιο αναλύθηκε χρησιμοποιώντας την μέθοδο USEPA 7196a. Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από τη στήλη I αναλύθηκαν με το φασματοφωτόμετρο UV-VIS της HITACHI U-1100, όπου το όριο ανίχνευσης προσδιορίστηκε ότι είναι 6 µg/L. Τα δείγματα των στηλών II και III αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο HACH DR-1900 με υψηλότερο όριο ανίχνευσης, ίσο με 15 µg/L. Όλες οι άλλες αναλύσεις εκτελέστηκαν όπως περιγράφονται στην παράγραφο 6.3.

7. Αποτελέσματα – Αξιολόγηση

7.1. Χαρακτηρισμός νερού

Οι κύριες φυσικοχημικές ιδιότητες του νερού βρύσης (TW) και των λυμάτων 3^{βάθμιας} επεξεργασίας (WWTE), παρουσιάζονται στον Πίνακα 6. Όπως φαίνεται στον πίνακα, τόσο το νερό βρύσης (TW) όσο και τα λύματα (WWTE) έχουν σχεδόν ουδέτερες τιμές pH και τιμές ORP κοντά στα 200 mV. Η αγωγιμότητα του νερού βρύσης (TW) είναι 882 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ενώ σχεδόν διπλάσια τιμή μετρήθηκε στα λύματα 1540 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Τα λύματα, περιέχουν επίσης υψηλότερη συγκέντρωση σε Cl, Na και K. Από την άλλη πλευρά, το νερό βρύσης (TW) έχει υψηλότερη αλκαλικότητα, 409 mg/L, σε σύγκριση με τα λύματα (WWTE), όπου προσδιορίστηκε ίση με 192 mg/L.

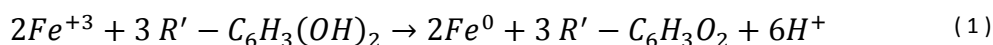
Πίνακας 6. Ποιότητα νερού βρύσης (TW) και λυμάτων 3^{βάθμιας} επεξεργασίας (WWTE).

Παράμετροι	Μονάδες	Νερό βρύσης	Λύματα τριτοβάθμιας επεξεργασίας
pH		7.30	7.77
ORP	mV	182	224
EC	$\mu\text{S}/\text{cm}$	882	1536
TOC	mg/L	8.6	12
Cl	mg/L	78	347
SO ₄	mg/L	28	85
PO ₄ -P	mg/L	0.5	1.4
NO ₃ -N	mg/L	25	6.5
Αλκαλικότητα	mg CaCO ₃ /L	409	192
Cr(VI)	$\mu\text{g}/\text{L}$	<15	<15
Ca	mg/L	106.1	66.6
Mg	mg/L	36.2	26.5
Na	mg/L	44.1	192.5
K	mg/L	1.44	20.82
Ni	mg/L	<0.2	<0.2
Cu	mg/L	<0.1	<0.1
Cd	mg/L	<0.04	<0.04
Zn	mg/L	0.11	0.10
Pb	mg/L	<0.5	<0.5
Cr	mg/L	<0.3	<0.5
Fe	mg/L	<0.2	0.7

Οι συγκεντρώσεις των αναλυθέντων δευτερευόντων στοιχείων (Ni, Cu, Cd, Pb, Fe, Cr) βρέθηκαν κάτω από τα όρια ανίχνευσης, με εξαίρεση το Zn του οποίου η συγκέντρωση ήταν ίση με 0,1 mg/L και στις δύο περιπτώσεις. Επιβεβαιώθηκε επίσης ότι ούτε το νερό βρύσης (TW), αλλά ούτε και τα λύματα περιείχαν ανιχνεύσιμο Cr(VI).

7.2. Στήλη Ι

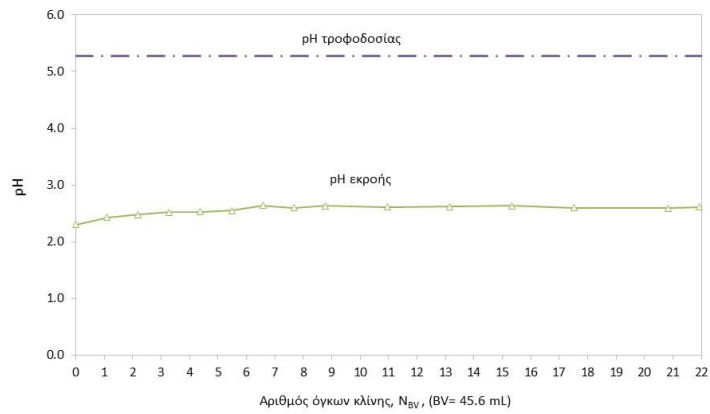
Στα Σχήματα 20 και 21 φαίνονται οι τιμές pH του διαλύματος εκροής κατά την προεπεξεργασία με NaCl 0,01 M και κατά τη διάρκεια της παροχής του ρυπασμένου διαλύματος Cr(VI) 5,2 mg/L σε NaCl 0,01 M, ως συνάρτηση της ποσότητας των διαλυμάτων που τροφοδοτούνται στη στήλη Ι. Ο όγκος των διαλυμάτων που περνούν μέσω της στήλης εκφράζεται ως ο αριθμός BV (Bed Volume), δηλαδή N_{BV} (Number of Bed Volumes), που $N_{BV} = V/BV$. Το pH του διαλύματος τροφοδοσίας ήταν ίσο με 5,3. Όπως φαίνεται και στα σχήματα, το pH στην εκροή οξινίζεται κατά την επαφή με το νανοσύνθετο υλικό RnFe. Κατά το στάδιο της προεπεξεργασίας με NaCl 0.01M, το pH των δειγμάτων της εκροής ήταν κοντά στα 2.3-2.5 (Σχ. 21). Κατά τη λειτουργία της στήλης για την επεξεργασία ρυπασμένων νερών με χρώμιο σε αδρανή ηλεκτρολύτη NaCl 0.01M το pH στην έξοδο παρουσίασε μία σταδιακή αύξηση από 2,5 σε 4,2 (Σχ. 22). Η οξύτητα των σφαιριδίων RnFe μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη τη διαδικασία σύνθεσης. Το πρώτο βήμα της σύνθεσης περιλαμβάνει την προσρόφηση των κατιόντων Fe(III) και το 2^ο βήμα την αναγωγή του προσροφημένου σιδήρου από τις πολυφαινόλες του πράσινου τσαγιού (GT), μια αντίδραση που παράγει οξύτητα όπως φαίνεται στην εξίσωση 1.



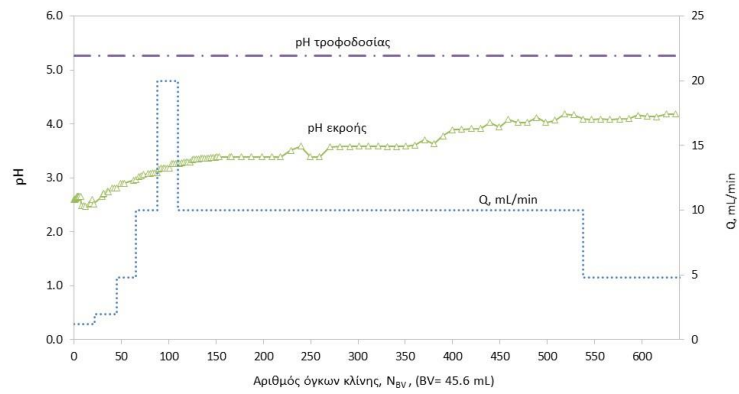
Καθώς το διάλυμα τροφοδοσίας περνά μέσα από τη κλίνη που περιέχει RnFe, τα κατιόντα Na^+ του ηλεκτρολύτη υποβάθρου ανταλλάσσονται με H^+ κι αυτό οδηγεί σε όξινες τιμές pH στο διάλυμα στην εκροή.

Η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα τροφοδοσίας της στήλης I ήταν 5,2 mg/L. Στο Σχήμα 22 παρουσιάζεται η συγκέντρωση Cr(VI) στα δείγματα της εκροής. Οι παροχές Q (ml/min) φαίνονται επίσης στο ίδιο σχήμα. Η αρχική παροχή αντιστοιχούσε σε χρόνο επαφής (τ) του όγκου των πόρων ίσο με 13 λεπτά. Για να προσδιοριστεί εάν το νανοσύνθετο υλικό μπορεί να λειτουργήσει αποτελεσματικά σε μικρότερους χρόνους επαφής, εφαρμόστηκε μια σταδιακή αύξηση του ρυθμού ροής στα 2, 5, 10 και 20 mL/min, που αντιστοιχεί σε χρόνους επαφής $\tau = 7,9, 3,3, 1,6$ και 0,8 λεπτά. Το αποτέλεσμα του χρόνου επαφής στην συγκέντρωση του Cr(VI) στα δείγματα εκροής δίνεται στο Σχήμα 22. Κατά τη διάρκεια του αρχικού σταδίου λειτουργίας, εμφανίστηκαν μετρήσιμες ποσότητες Cr(VI) μόνο όταν ο ρυθμός ροής αυξήθηκε στα 20 mL/min ($\tau = 0,8$ λεπτά). Ο ρυθμός ροής διατηρήθηκε σε αυτήν την τιμή για 20 BV και η συγκέντρωση του Cr(VI) στην εκροή ήταν ίση με $0,75 \pm 0,06$ mg/L και παρέμεινε σταθερή καθ' όλη τη λειτουργία της στήλης σε αυτόν τον ρυθμό ροής. Όταν ο ρυθμός ροής μειώθηκε ξανά στα 10 mL/min ($\tau = 1,6$ λεπτά), η συγκέντρωση του Cr(VI) μειώθηκε ξανά κάτω από το όριο ανίχνευσης (6 μ g/L). Η λειτουργία της στήλης διατηρήθηκε σε αυτόν τον ρυθμό ροής μεταξύ 110 και 550 BVs. Ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις Cr(VI) καταγράφηκαν μετά την παροχή 210 BVs και είχαν μια ελαφριά αύξηση από το όριο ανίχνευσης στα 210 BVs η οποία έφτασε στα 0,70 mg Cr(VI) /L στα 550 BVs. Η μείωση της απόδοσης της κλίνης αποδίδεται στην παράλληλη αύξηση του pH όπως αναλύεται στις επόμενες παραγράφους.

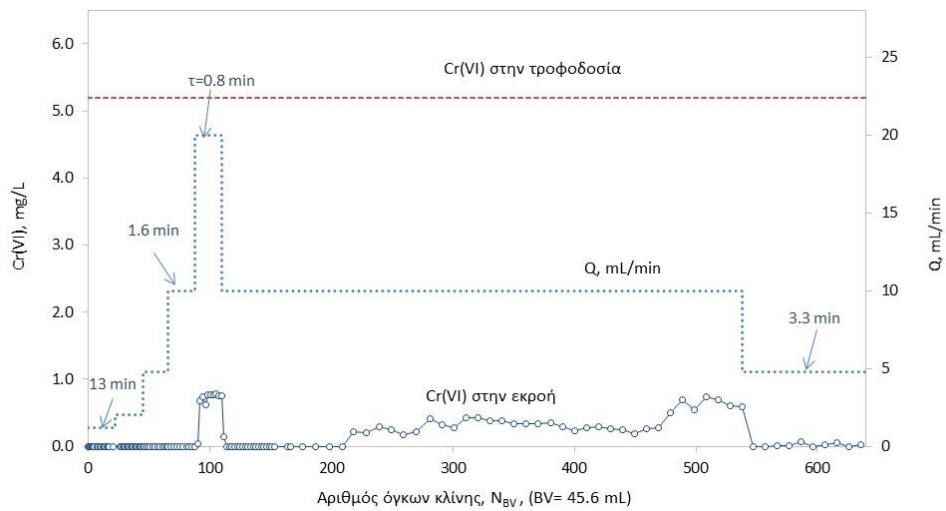
Ο ρυθμός ροής μειώθηκε ξανά στα 5 mL/min ($\tau = 3,3$ λεπτά) μεταξύ 550 και 640 BVs και η συγκέντρωση του Cr(VI) μειώθηκε ξανά κάτω από το όριο ανίχνευσης ή σε πολύ χαμηλές ανιχνεύσιμες τιμές.



Σχήμα 20. Προεπεξεργασία με NaCl 0,01 M. Εξέλιξη του pH.



Σχήμα 21. Επεξεργασία ρυπασμένου νερού με Cr(VI). Εξέλιξη του pH στην εκροή της στήλης.



Σχήμα 22. Επεξεργασία ρυπασμένου νερού με Cr(VI). Εξέλιξη του Cr(VI) στην εκροή της στήλης.

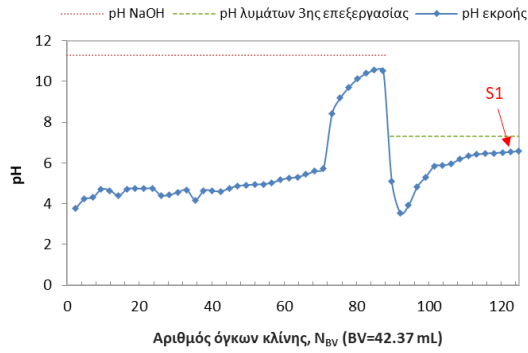
7.3. Στήλη II

Τα ποιοτικά κριτήρια για την επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων WWTP επιβάλλουν ότι η τιμή του pH πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 6.5 και 8.5 (ΦΕΚ, 2011). Για τον λόγο αυτό, στα πειράματα στηλών II και III πραγματοποιήθηκε προεπεξεργασία της κλίνης της οποίας ο κύριος στόχος ήταν να εξουδετερώσει την εγγενή οξύτητα του RnFe.

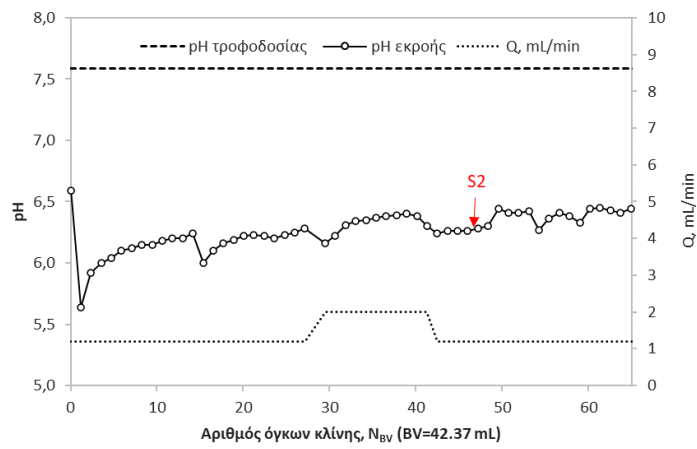
Στη στήλη II η προεπεξεργασία εξουδετέρωσης περιελάμβανε την παροχή ενός αλκαλικού διαλύματος αποτελούμενο από NaOH 0,01 M. Ο ρυθμός ροής ήταν ίσος με 10 mL/min. Η εξέλιξη του pH στην εκροή της στήλης παρουσιάζεται στο Σχήμα 23. Το pH του διαλύματος τροφοδοσίας ήταν ίσο με 11,30. Το αρχικό pH της εκροής αυξήθηκε ελαφρώς κατά την παροχή διαλύματος NaOH και έφτασε την τιμή 5,72 μετά την εισαγωγή 3 λίτρων (71 BVs). Σε αυτό το σημείο σημειώθηκε απότομη αύξηση του pH από 5,7 έως 8,4. Η παροχή του διαλύματος NaOH συνεχίστηκε για 0,7 λίτρα (16 BVs) και το pH της εκροής της στήλης έφτασε ίσο με 10,5. Η συνολική αλκαλικότητα που διοχετεύτηκε στην κλίνη μέχρι να παρατηρηθεί η απότομη αύξηση του pH, ήταν ίση με 30 χιλιοστοϊσοδύναμα, πράγμα που σημαίνει ότι η εξουδετερωμένη οξύτητα ήταν ίση με 0,71 χιλιοστοϊσοδύναμο ανά γραμμάριο RnFe. Σύμφωνα με την προδιαγραφές του κατασκευαστή, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του Amberlyst 15 είναι ίση με 1,7 meq ανά mL υγρής ρητίνης ή 2,1 meq ανά γραμμάριο ρητίνης. Αυτή η τιμή είναι τριπλάσια σε σύγκριση με τα πρωτόνια που αφαιρέθηκαν από το NaOH.

Μετά την παροχή NaOH, η στήλη τροφοδοτήθηκε με 1,35 L (32 BVs) λυμάτων (WWTE) (αραιωμένο δύο φορές με απιονισμένο νερό), για να ξεπλυθεί το αλκαλικό διάλυμα NaOH. Το pH μειώθηκε για λίγο σε όξινες τιμές ~3,54, αλλά αυξήθηκε γρήγορα σε τιμές μεταξύ 5,8 και 6,6.

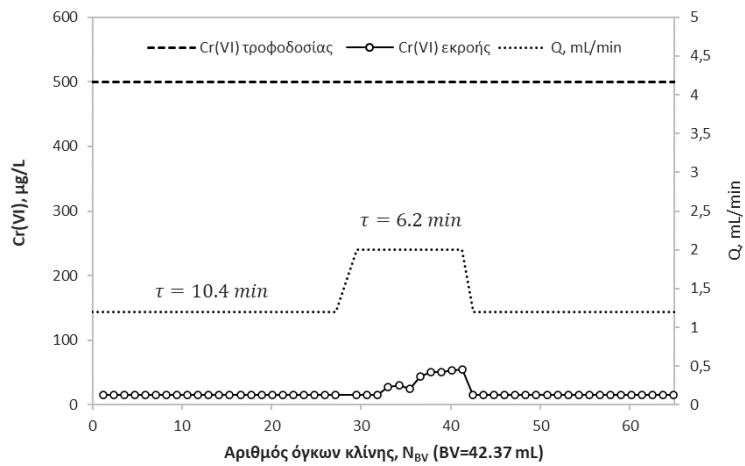
Η απόδοση της στήλης II για την απομάκρυνση Cr(VI) αξιολογήθηκε χρησιμοποιώντας χαμηλότερη αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στην τροφοδοσία, δηλαδή 500 μg/L αντί 5,2 mg/L. Ο αρχικός ρυθμός ροής ήταν ίσος με 1,2 mL/min, αυξήθηκε στα 2 mL/min μετά την παροχή 1150 mL (27,1 BVs) και μειώθηκε πάλι στα 1,2 mL/min μετά την παροχή 1750 mL (41,3 BVs). Η εξέλιξη του pH και του Cr(VI) στην εκροή παρουσιάζεται στα Σχήματα 24 και 25.



Σχήμα 23. Προεπεξεργασία με NaOH 0,1 M και έκπλυση της παραμένουσας αλκαλικότητας με WWTE. Εξέλιξη του pH



Σχήμα 24. Εξέλιξη του pH κατά την παροχή νερού (WWTE) ρυπασμένου με Cr(VI) στη Στήλη II



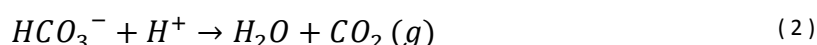
Σχήμα 25. Εξέλιξη του Cr(VI) στη στήλη II.

Η εξέλιξη του pH δίνεται στο Σχήμα 24. Μεταξύ του τέλους της διαδικασίας έκπλυσης και της έναρξης της παροχής του ρυπασμένου διαλύματος υπήρξε διακοπή 2 ημερών. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου παύσης, το pH του διαλύματος μειώθηκε από 6,6 σε 5,6 υποδηλώνοντας ότι η ανταλλαγή των πρωτονίων με τα κατιόντα των λυμάτων (WWTE) συνέχισαν να λαμβάνουν χώρα. Μετά από αυτήν την αρχική μείωση, καταγράφηκε μια σταδιακή αύξηση του pH έως και 6,4, κατά τη διάρκεια της παροχής 2750 mL (64,5 BVs) διαλύματος. Οι μειώσεις των τιμών του pH παρατηρείται ότι λαμβάνουν χώρα κατά τις νυκτερινές διακοπές της λειτουργίας της στήλης.

Η εξέλιξη των χρωμικών ιόντων στην εκροή της στήλης παρουσιάζεται στο Σχήμα 25. Όταν η ροή ήταν ίση με 1,2 mL/min ($\tau = 10,4$ min), η συγκέντρωση Cr(VI) στην εκροή ήταν συνεχώς κάτω από το όριο ανίχνευσης (15 $\mu\text{g/L}$). Η αύξηση της ροής στα 2 mL/min ($\tau = 6,3$ min) είχαν σαν αποτέλεσμα την μέτρηση 25 και 55 $\mu\text{g Cr(VI) /L}$, στα δείγματα της εκροής. Η συγκέντρωση παρέμεινε σχεδόν σταθερή, κοντά στα 53 $\mu\text{g/L}$, όσο διήρκησε η παροχή 250 mL (5 BVs). Όταν η ροή μειώθηκε και πάλι στα 1,2 mL/min, η συγκέντρωση Cr(VI) μειώθηκε κάτω από το όριο ανίχνευσης.

7.4. Στήλη III

Η διαδικασία εξουδετέρωσης της οξύτητας στη στήλη III πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας απευθείας νερό βρύσης (TW). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 6, το νερό βρύσης (TW) έχει αλκαλικότητα 409 mg/L , που ισοδυναμεί με 4,09 mmol/L HCO_3^- . Το διάλυμα τροφοδοτήθηκε με ροή 10 mL/min. Η εξέλιξη του pH παρουσιάζεται στο Σχήμα 26. Το pH στα δείγματα της εκροής κυμαινόταν σε τιμές μεταξύ 2,7 και 3,0 κατά την παροχή 3,79 λίτρων (85BVs) διαλύματος. Μια απότομη αύξηση του pH στη τιμή 5 εμφανίστηκε μετά την παροχή 4 λίτρων (92 BVs) και η τελική τιμή pH έφτασε 6,2 όταν ο συνολικό όγκος του διαλύματος (νερό βρύσης) που διοχετεύθηκε στη στήλη ήταν 5,1 λίτρα (118 BVs). Σε αυτό το σύστημα η εξουδετέρωση της οξύτητας συμβαίνει σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:

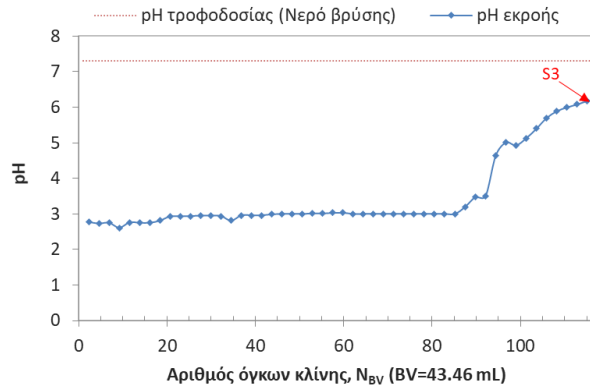


Η απότομη αύξηση του pH αντιστοιχούσε στην παροχή 16,36 mmol HCO_3^- . Η ποσότητα αυτή ισοδυναμεί με 0,48 mmol ανά γραμμάριο RnFe. Η στοιχειομετρία της αντίδρασης (2) δείχνει ότι αυτή είναι επίσης η εξουδετερωμένη οξύτητα ανά γραμμάριο RnFe, δηλ. 0,48 meq/g. Φαίνεται ότι η οξύτητα που εξουδετερώθηκε από τα λύματα (WWTE) ήταν χαμηλότερη σε σύγκριση με αυτήν που έγινε με τη χρήση NaOH, όπου η εξουδετέρωση ήταν ίση με 0,77 meq/g.

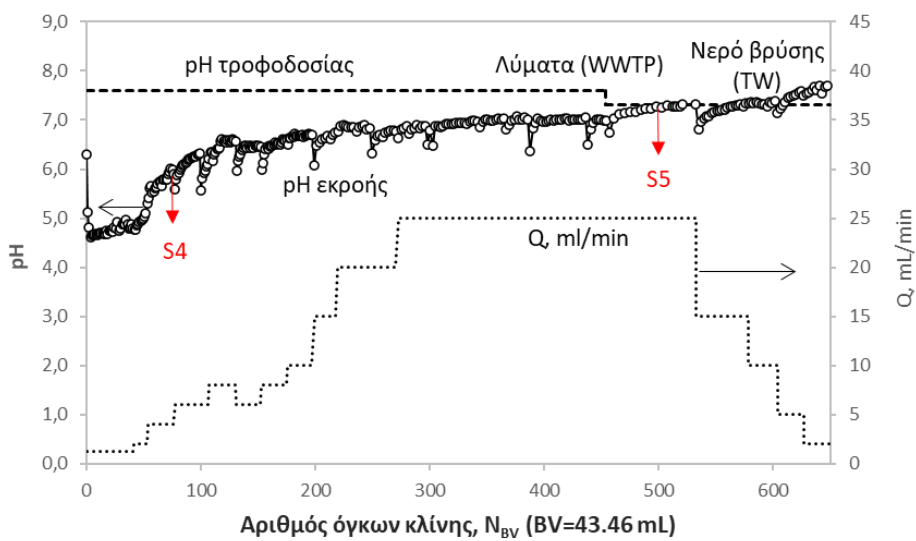
Παρατηρήθηκε επίσης, η συνεχής η δημιουργία φυσαλίδων αερίου, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια της λειτουργίας στο όξινο εύρος των τιμών pH. Σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση, οι παραγόμενες φυσαλίδες αερίου είναι CO_2 . Η σύνθεση του διαλύματος τροφοδοσίας προσομοιώθηκε χρησιμοποιώντας το γεωχημικό λογισμικό Visual MINTEQ ver. 3.1. Βρέθηκε ότι η μέγιστη συγκέντρωση του CO_3 στην υδατική φάση, σε ισορροπία με το ατμοσφαιρικό CO_2 σε τιμή pH ίση με 3, ισούται με 0,013 mmol/L, ενώ η συγκέντρωση στο διάλυμα τροφοδοσίας είναι ίση με 4,09 mmol/L. Αυτό σημαίνει ότι 4,08 mmol/L ανθρακικών θα απελευθερωθούν ως CO_2 . Η παραγωγή αερίου αντιστοιχεί σε 98,7 mL CO_2 ανά λίτρο διαλύματος, υπό κανονικές συνθήκες ($P = 1 \text{ atm}$ και $T = 22^\circ C$).

Μετά τη ρύθμιση του pH σε τιμή 6, χρησιμοποιώντας νερό βρύσης, η απόδοση της στήλης III για απομάκρυνση Cr(VI), αξιολογήθηκε διοχετεύοντας λύματα 3^{βάθμιας} επεξεργασίας (WWTP) αραιωμένα με ίση ποσότητα απιονισμένου νερού (DW) και Cr(VI) για να επιτευχθεί συγκέντρωση 500 $\mu g/L$. Ο αρχικός ρυθμός ροής ήταν 1,2 mL/min, αυξήθηκε σταδιακά έως 25 mL/min και στην συνέχεια μειώθηκε ξανά στα 10 mL/min.

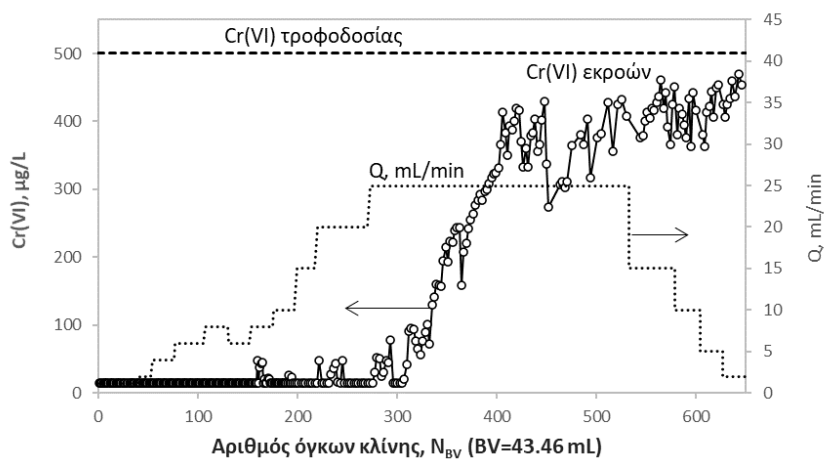
Η εξέλιξη του pH στα λύματα παρουσιάζεται στο Σχήμα 27. Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας της εξουδετέρωσης της κλίνης, το pH στην εκροή έφτασε την τιμή 6,3. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η διακοπή της λειτουργίας της στήλης προκάλεσε πτώση του pH σε πιο όξινες τιμές. Η χαμηλότερη καταγεγραμμένη τιμή ήταν ίση με 4,6 και στη συνέχεια το pH αυξήθηκε ξανά. Το τελικό δείγμα που συλλέχθηκε αντιστοιχούσε σε συνολική παροχή 28,2 λίτρων διαλύματος (650 BVs) και το pH ήταν ίσο με 7,7.



Σχήμα 26. Εξέλιξη του pH κατά την προεπεξεργασία της κλίνης με νερό βρύσης.



Σχήμα 27. Επεξεργασία λυμάτων (WWTP) ρυπασμένων με Cr(VI). Εξέλιξη του pH στην εκροή.



Σχήμα 28. Επεξεργασία λυμάτων ρυπασμένων με Cr(VI). Εξέλιξη του Cr(VI) στην εκροή

Η εξέλιξη της συγκέντρωσης Cr(VI) στα λύματα φαίνεται στο Σχήμα 28. Όταν η στήλη λειτουργούσε σε χαμηλές ροές, από 1,2 έως 8 mL/min, όλο το Cr(VI) απομακρύνθηκε και τα δείγματα στην εκροή δεν περιείχαν ανιχνεύσιμη ποσότητα Cr(VI). Όταν ο ρυθμός ροής αυξήθηκε σε υψηλότερες τιμές, μερικά δείγματα περιείχαν ανιχνεύσιμο Cr(VI), αλλά η πλειονότητα αυτών ήταν απαλλαγμένη από χρωμικά έως τον ρυθμό ροής 20 mL/min. Μετρήσιμες ποσότητες Cr(VI) παρατηρήθηκαν με παροχή Q= 25 mL/min ($\tau = 1,7$ λεπτά). Η στήλη λειτούργησε με αυτόν τον ρυθμό ροής κατά την τροφοδοσία 11,6 λίτρων (267 BVs). Μεταξύ 300 και 400 BVs (για 4,3 λίτρα), υπήρξε μια σταθερή αύξηση της συγκέντρωσης Cr(VI) στα δείγματα της εκροής. Στη συνέχεια, η συγκέντρωση κυμαινόταν μεταξύ 300 και 450 $\mu\text{g/L}$, με πολύ υψηλή διακύμανση των τιμών. Ο ρυθμός ροής μειώθηκε σε 15 και μετά σε 10, 5 και τελικά στα 2 mL/min. Η συγκέντρωση Cr(VI) στα δείγματα της εκροής παρουσίασε μια αργή αύξηση με μια τελική τιμή κοντά στα 470 $\mu\text{g/L}$.

7.5. Επίδραση του pH στην απομάκρυνση του Cr (VI)

Προηγούμενα πειράματα που διεξήχθησαν, με το ίδιο νανοσύνθετο υλικό RnFe έδειξαν ότι η μείωση των χρωμικών ιόντων ακολουθεί έναν κινητικό νόμο πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση Cr(VI) στο διάλυμα και ως προς την διαθέσιμη ποσότητα νανοσιδήρου, και εξαρτάται από την ενεργότητα των πρωτονίων στην δύναμη 0,24, όπως εκφράζεται στην εξίσωση που ακολουθεί (Toli et al., 2018, Toli 2020):

$$-\frac{dC}{dt} = k_3 \cdot \frac{M_R}{V_L} C_{nFe} \cdot \alpha_{H^+}^{0.24} \cdot C \quad (3)$$

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

Όπου:

- C , η συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα,
- C_{nFe} , είναι η περιεκτικότητα του nZVI στην ρητίνη (mol/g),

- C_R , είναι η ποσότητα ρητίνης αναμεμιγμένη με το υδατικό διάλυμα (g),
- V_L , είναι ο όγκος του Cr(VI) στο διάλυμα (L) και
- α_{H^+} , είναι η ενεργότητα των πρωτονίων (mol/L).

Στα πειράματα στηλών οι πληροφορίες σχετικά με την κινητική μπορούν να ληφθούν μόνο όταν ανιχνεύονται συγκεντρώσεις Cr(VI) στα δείγματα της εκροής. Όταν η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς το Cr(VI), οι συγκεντρώσεις χρωμίου στην εισροή, C_{in} , και στην εκροή, C_{ef} , εξαρτώνται από τον χρόνο επαφής του διαλύματος, τ , μέσα στην κλίνη των σωματιδίων RnFe, όπως περιγράφεται από την εξίσωση (4)

$$\ln\left(\frac{C_{ef}}{C_{in}}\right) = -k_1' \tau = -k_1' V_{PV}/Q \quad (4)$$

Υποθέτοντας ότι η μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) υπό συνθήκες ροής ακολουθεί παρόμοιο κινητικό νόμο με αυτόν στα πειράματα παρτίδας, η κινητική σταθερά πρώτης τάξης k_1' είναι μια συνάρτηση του διαθέσιμου nZVI ανά μονάδα όγκου υδατικού διαλύματος και του pH του διαλύματος, όπως φαίνεται στην εξίσωση (5):

$$k_1' = k_3' \cdot \frac{M_R}{V_{PV}} C_{nFe} \cdot \alpha_{H^+}^n \quad (5)$$

Όπου:

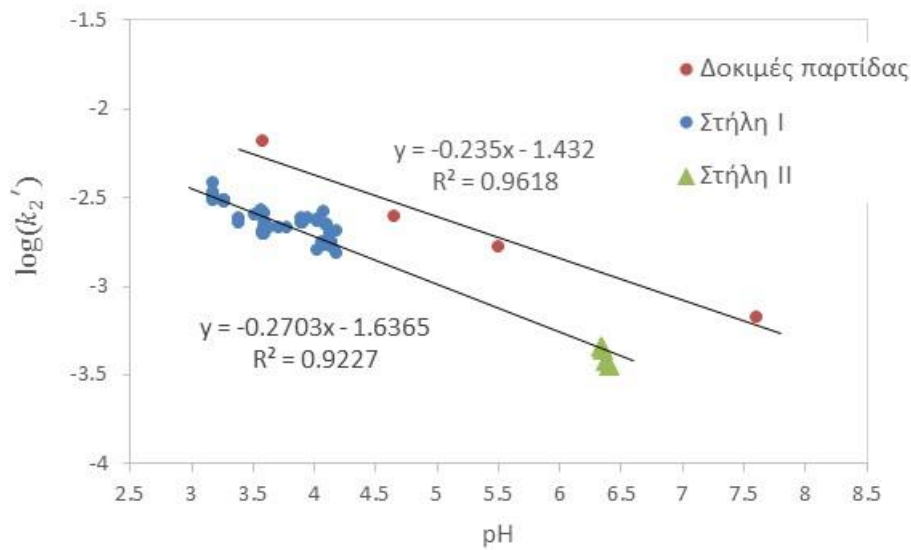
- M_R , είναι η μάζα του RnFe,
- V_{PV} , ο όγκος του υδατικού διαλύματος μέσα στο πορώδες της κλίνης και
- $C_{nFe} = 0,35 \text{ mmol/g}$, η συγκέντρωση nZVI στα σφαιρίδια ρητίνης.

Καθώς το διάλυμα ρέει μέσω των σφαιριδίων RnFe, η δραστηκότητα υδρογόνου α_{H^+} , αλλάζει όπως φαίνεται στο σχήματα 21, 24 και 27. Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (4) και (5), έχουν συσχετιστεί οι ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις Cr(VI) στα δείγματα της εκροής με τις εφαρμοζόμενες ροές Q και τις καταγεγραμμένες τιμές pH, σύμφωνα με την εξίσωση (6):

$$\frac{-\ln(C_{ef}/C_{in})}{\frac{M_R}{Q} C_{nFe}} = k_3' \cdot \alpha_{H^+}^n \quad (6)$$

Εκτός από το pH, η εξίσωση (6) λαμβάνει υπόψη την ποσότητα του RnFe σε κάθε στήλη, M_R , και τον ογκομετρικό ρυθμό ροής, Q . Από τα σχήματα 22 και 25, είναι προφανές ότι η εμφάνιση του Cr(VI) στα δείγματα της εκροής των στηλών I και II συσχετίζεται στενά με τον χρόνο παραμονής του διαλύματος μέσα στην κλίνη των RnFe. Συγκεκριμένα, στη στήλη I (Σχ. 23), η οποία λειτούργησε στο όξινο εύρος τιμών pH, οι ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου εμφανίστηκαν όταν ο χρόνος επαφής ήταν χαμηλός, $\tau = 0,8$ και $1,6$ λεπτά, και η συγκέντρωση Cr(VI) έπεσε ξανά κάτω από το όριο ανίχνευσης όταν αυξήθηκε ο χρόνος επαφής στα $\tau = 3,3$ λεπτά. Στη Στήλη II, η οποία λειτούργησε σε τιμές σχεδόν ουδέτερου pH, η κινητική απομάκρυνσης του Cr(VI), ήταν βραδύτερη και ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις Cr(VI) στα $\tau = 6,2$ λεπτά. Ωστόσο, ένας μεγαλύτερος χρόνος επαφής της τάξεως των $\tau = 10,4$ λεπτών ήταν και πάλι επαρκής για την πλήρη απομάκρυνση του Cr(VI).

Οι λογαριθμικές τιμές του $k_2' = -\ln(C_{ef}/C_{in}) / \frac{M_R}{Q} C_{nFe}$ έναντι του pH για τις δύο στήλες φαίνεται στο Σχήμα 29 και συγκρίνονται με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των δοκιμών παρτίδας που πραγματοποιήθηκαν με αναδεδυόμενα αιωρήματα RnFe (Toli et al. 2018, Toli 2020). Όπως φαίνεται στο σχήμα, οι τιμές του k_2' στις στήλες είναι χαμηλότερες σε σύγκριση με αυτές των δοκιμών παρτίδας, αλλά ακολουθούν μια σχεδόν παράλληλη τάση ως συνάρτηση του pH. Η κλίση της καμπύλης, που αντιστοιχεί στην τάξη της αντίδρασης ως προς την ενεργότητα του υδρογόνου, είναι ίση με 0,28. Η τιμή της σταθεράς k_3' υπολογίστηκε από την αποτέμνουσα (intercept) της ευθείας και βρέθηκε ότι ισούται με $24 \text{ (mol/L)}^{-1.28} \text{ min}^{-1}$ (M_R , C_{nFe} , Q και α_{H^+} εκφράστηκαν ως g, mol/g, L/min και mol/L αντίστοιχα).



Σχήμα 29. Οι τιμές της σταθεράς k_2' σε λογαριθμική κλίμακα ως συνάρτηση του pH σε στήλες, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές των δοκιμών παρτίδας με αναδευόμενα αιωρήματα RnFe

Η εξίσωση (7), μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το σχεδιασμό φίλτρων RnFe, όταν ο κύριος ρύπος είναι το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) και με τη συνθήκη ότι ο νανοσίδηρος δεν καταναλώνεται από ανταγωνιστικά συστατικά. Η εξίσωση περιλαμβάνει την ποσότητα του RnFe, M_R , και την συγκέντρωση του νανοσιδήρου, C_{nFe} , την επίδραση της τιμής του pH (α_{H^+}), η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στην τροφοδοσία (C_{in}) και τη μέγιστη επιτρεπόμενη παροχή (Q) για να επιτευχθεί το απαιτούμενο επίπεδο καθαρισμού (C_{ef}).

$$\ln\left(\frac{C_{ef}}{C_{in}}\right) = -k_3' \frac{M_R}{Q} C_{nFe} \cdot \alpha_{H^+}^{0.27} \quad (7)$$

$$k_3' = 23 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-1.27} \text{min}^{-1}$$

(M_R , C_{nFe} , Q και α_{H^+} σε kg, mol/kg, L/min και mol/L αντίστοιχα).

Στη στήλη III (Σχ. 28), η καμπύλη διέλευσης (breakthrough curve) του Cr(VI) εμφανίστηκε μετά την παροχή 13,2 L (305 BVs) διαλύματος, όταν η στήλη λειτούργησε με $Q=25$ mL/min ($\tau=0,6$ min). Ο χρόνος παραμονής αυξήθηκε σταδιακά έως $\tau=7,5$ λεπτά ($Q=2$ mL/min). Εάν η απομάκρυνση του Cr(VI) λάμβανε χώρα όπως

υποδεικνύει ο κινητικός νόμος της εξίσωσης (7), η συγκέντρωση του Cr(VI) θα έπρεπε να είχε μειωθεί ανάλογα. Ωστόσο, η συγκέντρωση του Cr(VI) στα δείγματα της εκροής αυξάνεται συνεχώς πλησιάζοντας τη συγκέντρωση στο διάλυμα τροφοδοσίας. Αυτή είναι μια ισχυρή ένδειξη ότι η δραστηριότητα του RnFe, εξαντλήθηκε.

7.6. Επίδραση της σύστασης του διαλύματος τροφοδοσίας στην απόδοση του νανοσύνθετου RnFe.

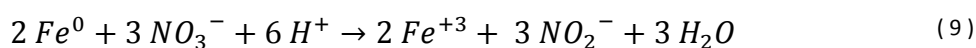
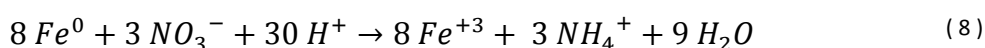
Τα αποτελέσματα στο Σχήμα 22 δείχνουν ότι τα σφαιρίδια RnFe στη στήλη I έχουν την ικανότητα να απορρυπάνουν περισσότερο από 650 BVs ρυπασμένου διαλύματος που περιέχει υψηλά επίπεδα Cr(VI), 5200 µg/L. Αντίθετα, η ικανότητα του RnFe στη στήλη III φαίνεται να έχει εξαντληθεί μετά τη απορρύπανση 400 BVs διαλύματος που περιέχει χαμηλότερα επίπεδα Cr(VI), δηλαδή 500 µg/L (Εικ. 29).

Ο κυρίαρχος μηχανισμός απομάκρυνσης του Cr(VI) με αυτό το νανοσύνθετο υλικό είναι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από τα νανοσωματίδια nZVI. Η κατιονική ιοντοανταλλακτική ρητίνη, στην οποία έχει προσδεθεί ο νανοσίδηρος δεν συμμετέχει στη διαδικασία. Οι δύο στήλες περιείχαν 12.6 και 12.1 mmol του nZVI, μια ποσότητα που είναι σαφώς σε στοιχειομετρική περίσσεια σε σχέση με τα χρωμικά ανιόντα που εισάγονται στις στήλες. Η συνολική ποσότητα Cr(VI) που εισήχθη στις στήλες αντιστοιχεί σε 2,9 mmol στη στήλη I και 0,34 mmol στη στήλη III.

Η εξάντληση της αναγωγικής ικανότητας του RnFe στη στήλη III σχετίζεται προφανώς με τη διαφορετική σύνθεση των διαλυμάτων υποβάθρου που εισάγονται σε αυτήν τη στήλη. Τα διαλύματα που εισήχθησαν στην στήλη I, περιέχουν μόνο αδρανή ηλεκτρολύτη, NaCl, χωρίς κανένα άλλο συστατικό ικανό να ανταγωνιστεί τη δραστηριότητα του nZVI κατά τη διάρκεια της αναγωγής του Cr(VI). Υπενθυμίζεται ότι όλα τα πειράματα είχαν πραγματοποιηθεί διατηρώντας τις δεξαμενές τροφοδοσίας υπό ατμόσφαιρα N₂ για να αποφευχθεί η παρουσία οξυγόνου.

Τα διαλύματα που εισήχθησαν στη στήλη III αποτελούνταν από νερό βρύσης (TW) και λύματα. Σύμφωνα με τα ιόντα που περιέχονται στα δύο είδη νερών (Πίνακας 7), φαίνεται ότι το πιο ευαίσθητο συστατικό στην αναγωγική δράση του nZVI είναι τα

νιτρικά ιόντα. Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι τα σωματίδια nZVI είναι ένα πολύ αποτελεσματικό μέσο για την απομάκρυνση νιτρικών ιόντων, NO_3^- (Sparis et al., 2013, Liu and Wang 2019). Το τελικό προϊόν αναγωγής των NO_3^- είναι τα αμμωνιακά κατιόντα NH_4^+ , όπως φαίνεται στην αντίδραση (8). Εν τούτοις, οι Sparis et al. (2013) έδειξαν ότι η κινητική της πλήρους αναγωγής είναι σχετικά αργή. Σε μικρούς χρόνους παραμονής, αντίστοιχους με τους χρόνους παραμονής του διαλύματος μέσα στις στήλες, δηλ. 1-15 min, είναι πιθανότερη η μερική αναγωγή του N προς ενδιάμεσα προϊόντα, όπως π.χ. τα νιτρώδη NO_2^- (αντίδραση 9).



Η στήλη III υπέστη προεπεξεργασία με 5,1 L (TW) και στη συνέχεια εισήχθησαν 20 L WWTE και τελικά τροφοδοτήθηκε με 15L (TW) spiked με Cr(VI). Το συνολικό ποσό νιτρικών ιόντων που εισήχθησαν στη στήλη ήταν ίσο με 35,6 mmol από το νερό βρύσης (TW) και 5,3 mmol από τα λύματα (WWTE). Η περιεκτικότητα nZVI στην στήλη III είναι ίση με 36.2 mmol. Όπως φαίνεται από την στοιχειομετρία των αντιδράσεων (8) και (9), η ποσότητα των νιτρικών που διοχετεύτηκε στην στήλη θα μπορούσε να καταναλώσει πλήρως τον nZVI ακόμη και στην περίπτωση της μερικής αναγωγής.

Επιλεγμένα δείγματα των εκροών των στηλών II και III αναλύθηκαν για μερικές επιπλέον σημαντικές παραμέτρους, όπως αλκαλικότητα, νιτρικά άλατα, TOC, τα κύρια δισθενή μέταλλα Ca και Mg, καθώς και ολικό Fe και ολικό Cr.

Στη στήλη II το δείγμα S1 ήταν το τελευταίο δείγμα που συλλέχθηκε κατά το ξέπλυμα της στήλης με αραιωμένα λύματα (WWTP) μετά την εξουδετέρωση με NaOH (βλ. Σχήμα 24). Το δείγμα S2 συλλέχθηκε μετά την εισαγωγή 2L (47,2 BV) λυμάτων που περιείχαν εξασθενές χρώμιο (βλ. Σχήμα 25). Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 7, τα στοιχεία Ca και Mg αφαιρούνται από το διάλυμα τροφοδοσίας λόγω της κατιονικής

ρητίνης, δεδομένου ότι τα δισθενή μέταλλα μπορούν να αντικαταστήσουν μονοσθενή κατιόντα, όπως H^+ και Na^+ , σε κατιονικές ρητίνες, όπως η Amberlyst 15⁺. Η παρουσία Fe στο δείγμα S1 σχετίζεται με το γεγονός ότι η RnFe είχε προηγουμένως υποβληθεί σε επεξεργασία με ένα πολύ αλκαλικό διάλυμα. Το αλκαλικό pH πιθανότατα προκάλεσε τη μερική διάλυση των υδροξειδίων Fe από το κέλυφος, το οποίο συνήθως σχηματίζεται γύρω από το νανοσωματίδια nZVI. Η χρήση NaOH κατά τη διάρκεια της προεπεξεργασίας της εξουδετέρωσης της στήλης II μπορεί επίσης να εξηγήσει την αυξημένη αλκαλικότητα που μετρήθηκε στο δείγμα S1, δηλαδή 156 mg/L, σε σύγκριση με τα 117 mg/L στο διάλυμα τροφοδοσίας κατά το στάδιο έκπλυσης. Αντιθέτως, η αλκαλικότητα μειώθηκε από 117 σε 59 mg/L στο δείγμα S2, και είναι σε συμφωνία με το χαμηλότερο pH μεταξύ των λυμάτων και της τροφοδοσίας. Τα αραιωμένα λύματα (WWTE) περιείχαν μια χαμηλή ποσότητα νιτρικών αλάτων, της τάξης των 3,8 mg/L (NO_3-N). Οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα S1 και S2 ήταν στην ίδια τάξη μεγέθους.

Στη στήλη III, το δείγμα S3 συλλέχθηκε κατά την προεπεξεργασία εξουδετέρωσης μετά την παροχή 5 L (115 BV) νερού βρύσης (Σχήμα 26). Το δείγμα S4 αντιστοιχεί στην εισαγωγή 3,4 L (78,2 BV). Το δείγμα S5 συλλέχθηκε μετά την εισαγωγή 20 L λυμάτων (461 BVs) και 1,8 L TW (42 BVs) (Σχήμα 27). Όπως παρατηρήθηκε και προηγουμένως, τα δισθενή μέταλλα Ca και Mg απομακρύνθηκαν εντελώς από τα δείγματα S3 και S4. Ωστόσο, μόνο το 36% του Ca απομακρύνθηκε από το δείγμα S5 ενώ το Mg παρέμεινε ανεπηρέαστο. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι η ικανότητα ανταλλαγής της ρητίνης για αυτά τα δύο αλκαλικά μέταλλα είναι σχεδόν εξαντλημένη.

Τα νιτρικά άλατα εισήχθησαν στη στήλη III μέσω του νερού βρύσης (TW) κατά την προεπεξεργασία και μετά την αλλαγή διαλύματος υποβάθρου στο δεύτερο βήμα της εισαγωγής του ρυπασμένου διαλύματος εξασθενούς χρωμίου. Τα αντίστοιχα δείγματα στα λύματα είναι S3 και S5. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7, η συγκέντρωση του NO_3-N στα δείγματα S3 και S5 ήταν 1,5 και 12,1 mg/L αντίστοιχα, δηλαδή χαμηλότερη από αυτή στο διάλυμα τροφοδοσίας, επιβεβαιώνοντας την υπόθεση ότι τα νιτρικά ιόντα έχουν αναχθεί μερικώς και συμβάλλουν στην κατανάλωση του nZVI.

Η συγκέντρωση του συνολικού Cr ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της AAS- FE (0,3 mg/L) σε όλα τα εξεταζόμενα δείγματα.

Πίνακας 7. Ποιότητα των λυμάτων στις στήλες II και III (αναλύσεις μετάλλων με AAS-FE)

Δείγματα	pH	EC, μS/cm	Αλκαλικότητα, mg CaCO ₃ /L	NO ₃ -N mg/L	TOC, mg/L	Ca, mg/L	Mg, mg/L	Fe, mg/L	Cr, mg/L
Στήλη II									
Τροφ.: WWTE	7.56	778	117	3.8	6.0	33.3	13.2	<0.2	<0.3
S1	6.53	731	156	4.2	na	<0.1	<1	0.49	<0.3
Τροφ.: WWTE	7.56	809	117	3.8	6.0	33.3	13.2	<0.2	0.50
S2	6.28	698	59	3.6	3.9	<0.1	<1	<0.2	<0.3
Στήλη III									
Τροφ.: Νερό βρύσης	7.3	882	409	24.8	8.6	106.6	36.2	<0.2	<0.3
S3	6.18	667	137	1.5	na	<0.1	<1	<0.2	<0.3
Τροφ.: WWTE	7.56	809	117	3.8	6.0	33.3	13.2	<0.2	0.50
S4	5.79	683	21.3	2.6	4.1	<0.1	<1	0.26	<0.3
Τροφ.: Νερό βρύσης	7.3	882	409	24.8	8.6	106.6	36.2	<0.2	<0.3
S5	7.25	780	395	12.1	7.0	68.2	38.5	<0.2	<0.3

7.7. Η απόδοση του RnFe για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

Μετά την επεξεργασία διαλυμάτων ρυπασμένων με Cr(VI) (20L με WWTE και 15L με TW), η απόδοση του RnFe στη στήλη III αξιολογήθηκε περαιτέρω για την ικανότητα απομάκρυνσης μερικών κοινών βαρέων μετάλλων. Αυτό το βήμα περιελάμβανε την εισαγωγή ενός διαλύματος αποτελούμενου από νερό βρύσης το οποίο περιείχε μικτή ρύπανση από Cu (1,1 mg/L), Zn (20,5 mg/L), Ni (1,9 mg/L), Cd (0,17 mg/L) και Pb (0,96 mg/L). Η ποσότητα που διοχετεύτηκε ήταν ίση με 0,8 L (18,5 BV). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 8. Όπως φαίνεται στον πίνακα, η συγκέντρωση Cu, Cd και Pb στα δείγματα της εκροής παραμένει κάτω από τα όρια ανίχνευσης καθ' όλη τη διάρκεια της λειτουργίας. Ο ψευδάργυρος ανιχνεύεται σε χαμηλές τιμές 52 και 65 μg/L μετά την παροχή 0,7 λίτρων και το νικέλιο μετά την παροχή 0,6 λίτρων. Φαίνεται

ότι παρά την εξάντληση της ικανότητας του nZVI ως δότη ηλεκτρονίων και τον κορεσμό της ρητίνης σε σχέση με Ca και Mg, το νανοσύνθετο διατηρεί την ικανότητα απομάκρυνσης των εξεταζόμενων βαρέων μετάλλων.

Πίνακας 8. Περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα (mg/L) στο διάλυμα τροφοδοσίας και στις εκροές κατά την παροχή ενός διαλύματος με μικτή ρύπανση στη στήλη III.

	Cu	Zn	Ni	Cd	Pb
Τροφοδοσία	1.1	20.5	1.91	0.17	0.96
Αθροιστικός όγκος του παρεχόμενου διαλύματος, mL (BV)	Εκροές				
100 (2.3)	<0.1	<0.06	<0.04	<0.0002	<0.05
200 (4.6)	<0.1	<0.06	<0.04	<0.0002	<0.05
300 (6.9)	<0.1	<0.06	<0.04	<0.0002	<0.05
400 (9.2)	<0.1	<0.06	<0.04	<0.0002	<0.05
500 (11.5)	<0.1	<0.06	<0.04	<0.0002	<0.05
600 (13.8)	<0.1	<0.06	<0.04	<0.0002	<0.05
700 (2.3)	<0.1	<0.06	0.052	<0.0002	<0.05
800 (2.3)	<0.1	0.07	0.065	<0.0002	<0.05

8. Συμπεράσματα

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε ένα νανοσύνθετο υλικό RnFe που συνδυάζει την αναγωγική δράση των νανοσωματιδίων nZVI με την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων της μήτρας της ρητίνης. Αξιολογήθηκε η χρήση του τόσο για τον καθαρισμό νερών με Cr(VI), όσο και μικτής ρύπανσης με βαρέα μέταλλα. Μέρος της πειραματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας λύματα τριτοβάθμιας επεξεργασίας ως ηλεκτρολύτες υποβάθρου για να εξετάσει εάν θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η RnFe για τον τελικό καθαρισμό παρόμοιων λυμάτων ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα.

Το νανοσύνθετο υλικό παράγει οξύτητα, λόγω της εφαρμοζόμενης διαδικασίας σύνθεσης. Στα αρχικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με υπόβαθρο αδρανή

ηλεκτρολύτη (NaCl), το pH του επεξεργασμένου νερού οξινίστηκε σε τιμές pH από 2,5 έως 4,2, δηλαδή πολύ κάτω από το αποδεκτό pH 6.5-8.5, που έχει οριστεί από τις αρχές για την επαναχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων λυμάτων. Διαπιστώθηκε, ότι η οξύτητα που παράγεται μπορεί να εξουδετερωθεί εφαρμόζοντας ένα κατάλληλο βήμα προεπεξεργασίας. Η ρύθμιση του pH στη κλίνη RnFe σε ουδέτερες τιμές επιτεύχθηκε με την εισαγωγή περίπου 70 BVs ενός αλκαλικού διαλύματος, 0,01 M NaOH ή με την εισαγωγή 92 BVs νερού βρύσης (TW) λόγω της αλκαλικότητας του νερού (409 mg CaCO₃/L).

Ωστόσο, η προκαταρκτική εξουδετέρωση της οξύτητας χρησιμοποιώντας καθαρά νερά, πριν από την επεξεργασία των ρυπασμένων, παρουσιάζει πολλά μειονεκτήματα. Το σημαντικό πρόβλημα είναι ότι η κινητική της αναγωγής του Cr(VI) είναι ταχύτερη σε όξινα pH. Υπολογίστηκε ότι ο απαιτούμενος χρόνος επαφής του διαλύματος με τα σφαιρίδια RnFe σε pH 7 είναι 6,5 φορές μεγαλύτερος από αυτόν σε pH 4, πράγμα που σημαίνει ότι ικανότητα μιας κλίνης με RnFe για την επεξεργασία ενός ρεύματος νερού ρυπασμένου με Cr(VI) είναι 6,5 φορές υψηλότερη σε pH 4 από ό,τι σε pH 7. Κατά συνέπεια, μπορεί να είναι προτιμότερο να αποφεύγεται η προεπεξεργασία εξουδετέρωσης προκειμένου να αυξηθεί η ικανότητα επεξεργασίας της RnFe. Το pH των εκροών θα μπορούσε να διορθωθεί κατόπιν της μονάδας RnFe, για να επιτευχθούν τιμές αποδεκτές για την επαναχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων νερών. Τα αποτελέσματα κατέστησαν επίσης σαφές το ρόλο των ανταγωνιστικών ιόντων στην απόδοση του RnFe. Συστατικά ευαίσθητα στην αναγωγική δράση του στοιχειακού σιδήρου, όπως τα νιτρικά άλατα, συμβάλλουν στην ταχεία κατανάλωση nZVI, μειώνοντας τη διαθεσιμότητα nZVI για τους ρύπους που είναι οι στόχοι, όπως το Cr(VI). Κατά τη λειτουργία της στήλης με έναν αδρανή ηλεκτρολύτη, όπως το NaCl, η RnFe απομάκρυνε μια ποσότητα Cr(VI) ισοδύναμη με 4200 mg/kg (ή 3400 mg ανά λίτρο κλίνης) και δεν υπήρχε καμία ένδειξη εξάντλησης του nZVI. Όταν η στήλη τροφοδοτήθηκε με ένα διάλυμα που περιείχε σχετικά υψηλά επίπεδα νιτρικών αλάτων, δηλαδή νερό βρύσης, η RnFe απομάκρυνε αποτελεσματικά μόνο 190 mg/kg (ή 150 mg ανά λίτρο κλίνης).

Το νανοσύνθετο υλικό βρέθηκε να είναι πολύ αποτελεσματικό για την ταυτόχρονη αφαίρεση των βαρέων μετάλλων, Cu, Zn, Ni, Cd και Pb, τα οποία συγκρατήθηκαν επιλεκτικά στις θέσεις ανταλλαγής κατιόντων της ρητίνης.

Βιβλιογραφία

Αγγλική Γλώσσα

- Aitken, R., Hankin, S., Ross, B., Tran, C.L., Stone, V., Fernandes, T.F., Donaldson, K., Duffin, R., Chaudhry, Q., Wilkins, T.A., Wilkins, S., Levy, L., Rocks, S., Maynard, A., 2009. EMERGNANO: a review of completed and near completed environmental, health and safety research on nanomaterials and nanotechnology.
- Anderson, R. A., 1989. "Essentiality of chromium in humans", *Sci. Tot. Environ.* Vol. 86, pp. 75-81.
- Andjelković, Mirjana, et al., 2006. "Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups." *Food Chemistry* 98.1: 23-31.
- Ashby M, Jones D., 1998, *Engineering Materials 2, An Introduction to Microstructures, Processing and Design*, Second edition, Pergamon Press.
- Athanasios Stasinakis, Nikolaos Thomaidis, Daniel Mamais, Evangelia C Papanikolaou, Angeliki Tsakon, Themistokles D Lekkas, 2003. Effects of chromium (VI) addition on the activated sludge process. *Water Research*, Water Research, Volume 37, Issue 9, pages 2140-2148.
- ATSDR, 2000, *Toxicological profile for chromium*, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- ATSDR, 2008, *Draft toxicological profile for chromium*, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA.
- Auffan, M., Achouak, W., Rose, J., Roncato, M-A., Chaneac, C., Waite, D.T., et al., 2008, Relation between the redox state of iron-based nanoparticles and their cytotoxicity toward *Escherichia coli*, *Environ. Sci. Technol.* 42(2008)6730-6735.
- Bardos P., Bone B., Elliott D., Hartog N., Henstock J., Nathanail P., 2011, *A Risk/Benefit Approach to the Application of Iron Nanoparticles for the Remediation of Contaminated Sites in the Environment*.
- Bayer, E. et al. (1966) "Complex formation and flower colors." *Angewandte Chemie International Edition in English* 5(9), 791-798.
- Bettina Schrick, Bettina Schrick, Bettina Schrick, Bettina Schrick, 2004. *Delivery Vehicles for Zerovalent Metal Nanoparticles in Soil and Groundwater*. Department of Chemistry, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania 16802.
- Bruce, R. James, 1995. "Hexavalent chromium extraction from soils: a comparison of five methods", *Environmental Science & Technology*, Vol.29, No.9, 2377-2381, American Chemical Society.

- C.P. Devatha, Arun Kumar Thalla, Shweta Y. Katte, 2016. "Green synthesis of iron nanoparticles using different leaf extracts for treatment of domestic waste water", *Journal of Cleaner Production*.
- Calder, L. M., 1988. "Chromium contamination of groundwater", In: Nriagu, J.O., Nieboer, E. (Eds.), *Chromium in Natural and Human Environments*, (Wiley Interscience, New York), pp. 215-231.
- 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.
- Cheryl Bagley Thompson RN, PhD, Edward A, Panacek MD, MPH, *Air Medical Journal* 2006, Research study designs: Experimental and quasi-experimental.
- Coleman, R. N., 1988. "Chromium toxicity: effects on microorganisms with special reference to the soil matrix", In: Nriagu, J. O., Nieboer, E. (Eds.), *Chromium in Natural and Human Environments*, (Wiley Interscience, New York), pp. 335- 350.
- Crane, R. A., and T. B. Scott (2012). "Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology." *Journal of Hazardous Materials* 211,112-125.
- Dai, Jin, and Russell J. Mumper, 2010. "Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties." *Molecules* 15.10: 7313-7352.
- Dermatas, D., Mpouras, A., Chrysochoou, M., Panagiotakis, I., Vatseris, C., Linardos, N., Theologou, E., Boboti, N., Xenidis, A., Papassiopi, N., Sakellariou, L., 2014, Origin and concentration profile of chromium in a Greek aquifer, *Journal of Hazardous Materials*, In Press.
- Disler, PBe, et al., 1975. "The effect of tea on iron absorption." *Gut* 16.3: 193-200.
- Donnan, F. G. Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to Physical-Chemical physiology *J. Membr. Sci.* 1995, 100, 45–55. Elliott, D.W. and Zhang, W-X., 2001, 'Field assessment of nanoscale biometallic
- Ellis AS, Johnson TM, Bullen TD, 2002. "Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment", *Science*, 295: 2060–2062.
- Elovitz, Michael S., and William Fish, 1994. "Redox interactions of Cr (VI) and substituted phenols: kinetic investigation." *Environmental science & technology*, 2161- 2169.
- Elovitz, Michael S., and William Fish, 1995. "Redox interactions of Cr (VI) and substituted phenols: products and mechanism." *Environmental science & technology* 29.8: 1933-1943.
- El-Temseh, Y.S., Joner, E.J., 2012, Ecotoxicological effects on earthworms of fresh and aged nano-sized zero-valent iron (nZVI) in soil, *Chemosphere* 89 (2012) 76– 82

- Environmental Health Perspectives (2000): "Focus: Reflections on Hexavalent Chromium"
- EPA (1986). Air quality criteria document for lead. Environmental Criteria and Assessment Office, US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina.
- Expert Group on Vitamins and Minerals, 2002, REVIEW OF CHROMIUM, EVM/99/26.
- FAO. 2001. Strengthening Capacity for the Reuse of Treated Wastewater in Irrigation. Draft 500 Project Document for Syria. FAO Regional Office for the Near East, Cairo, Egypt.
- Fendorf, S. E., 1995, Surface reactions of chromium in soil and waters. *Geoderma*, 67, 55–71.
- Fu F., Dionysiou D. D., Liu H., 2014. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials* 267 194– 205.
- Gheju M. 2018. Progress in Understanding the Mechanism of Cr(VI) Removal in Fe₀-Based Filtration Systems. *Water*, 10, 651.
- Gheju, M., 2005, Chromium and the environment. Timisoara: Politehnica Publishing House
- Gillham RW, O'Hannesin SF, 1994 Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero valent iron. *Ground Water*.
- Grieger K., Fjordbøge A., Hartmann N., Eriksson E., Bjerg P., Baun A. (2010), Environmental benefits and risks of zerovalent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: risk mitigation or trade-off. *J. Contam. Hydrol.* 118, 165–183.
- Handa, B. K., 1988. "Occurrence and distribution of chromium in natural waters of India". In: Nriagu, J.O., Nieboer, E. (Eds.), *Chromium in Natural and Human Environments*, (Wiley Interscience, New York), pp. 189-215.
- Hider, Robert C., Zu D. Liu, and Hicham H. Khodr. "Metal chelation of polyphenols., 2001." *Methods in enzymology* 335: 190-203.
- Hoag, George E., et al, 2009. "Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zerovalent iron synthesized using tea polyphenols." *Journal of Materials Chemistry* 19.45: 8671-8677.
- Hoch, Laura B., et al., 2008. "Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zerovalent iron particles for the remediation of hexavalent chromium." *Environmental science & technology* 42.7: 2600-2605.
- Hubicki, Z. and Kołodzyńska, D., 2012. "Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods".
- Hurrell, Richard F., Manju Reddy, and James D. Cook. 1999. "Inhibition of non-haem iron absorption in man by polyphenolic-containing beverages." *British Journal of Nutrition* 81: 289-295.

- IARC, 2012. Chromium(VI) compounds. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, vol. 100C. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, Vol 100C, pp. 148-167.
- Irwin, R. J., Van Mouwerik, M., Stevens, L., Seese, M. D., & Basham, W., 1997, Environmental contaminants encyclopedia, Chromium VI (hexavalent chromium) entry. Fort Collins, Colorado: National Park Service, Water Resources Divisions, Water Operations Branch.
- ISO, 2005a. ISO14502-1: 2005 Determination of substances characteristic of green and black tea. Part 1. Content of total polyphenols in tea—colorimetric method using Folin–Ciocalteu reagent.
- J.C.D. Brand, J.H. Callomon, K.K. Innes, J. Jortner, S. Leach, D.H. Levy, A.J. Meter, I.M. Mills, C.B. Moore, C.S. Parmenter, D.A. Ramsay, K. Narahari, Rao, E.W. Schlag, J.K.G. Watson, R.N. Zare, 1983. Journal of Molecular Spectroscopy «The vibrational numbering of bands in the spectra of polyatomic molecules». Journal of Molecular Spectroscopy.
- James, B. R. and Bartlett, R. J., 1988. "Mobility and bioavailability of chromium in soil", In: Nriagu, J. O., Nieboer, E. (Eds.), Chromium in Natural and Human Environments, (Wiley Interscience, New York), pp. 265-305.
- 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.
- Karen Manquián-Cerda, Edgardo Cruces, María Angélica Rubio, Camila Reyes, Nicolás Arancibia-Miranda, 2017. Preparation of nanoscale iron (oxide, oxyhydroxides and zero-valent) particles derived from blueberries: Reactivity, characterization and removal mechanism of arsenate. Ecotoxicology and Environmental Safety, Volume 145.
- Keane, E., Giulio, D.R. Di, 2010. Fate, Transport, and Toxicity of Nanoscale ZeroValent Iron (nZVI) Used During Superfund Remediation., 2010, Masters project, Nicholas Sch. Environ. Duke University
- Keane, E., Giulio, D.R. Di, 2010. Fate, Transport and Toxicity of Nanoscale ZeroValent Iron (nZVI) Used During Superfund Remediation, Masters project, Nicholas Sch. Environ. Duke University
- Keenan C. R. and Sedlak D.L. 2008. "Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen. "Environmental Science & Technology" 42(4), 1262-1267.
- Kerekes, L., Hakl, J., Meszaros, S., Vad, K., Gurin, P., Kis-Varga, I., Uzonyi, I., Szabo, S., and Beke D., 2002, Study of magnetic relaxation in partially oxidized nanocrystalline iron, Czechoslovak journal of physics 52, pp. A89-A92.
- 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.

- Kimbrough, D. E., Cohen, Y., & Winer, A. M., 1999, A critical assessment of chromium in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29, 1–46.
- Kocur Chris M., Denis M. O'Carroll, Brent E, 2012." Impact of nZVI stability on mobility in porous media", *Journal of Contaminant Hydrology*.
- Kotas J., Stasicka, Z., 1999. "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation", Department of Inorganic Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena, Kraków, Poland.
- Kotas J., Stasicka Z., 2000, Chromium occurrence in the Environment and Methods of its Speciation, *Environmental Pollution*, 107, p. 263-283
- Krystek P & Ritsema R, 2007. Monitoring of chromium species and 11 selected metals in emission and immission of airborne environment. *Int J Mass Spectrom*, 265:23–29.
- Li L., Fan M., Brown R.C., Van Leeuwen H.J., Wang J., Wang, W., Song Y. and Zhang P., 2006. Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 5, 405-431.
- Li XQ, Elliot DW, Zhang Wx., 2006. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Crit Rev Solid State*, 31:111–22.
- Ma, X., Gurung, A., Deng, Y., 2013, Phytotoxicity and uptake of nanoscale zerovalent iron (nZVI) by two plant species, *Sci. Total Environ.* 443 (2013) 844–849.
- Machado S, Pinto SL, Grosso JP, Nouws HPA, Albergaria JT, DelerueMatos C (2013a) Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Sci Total Environ* 445:1–8.
- Machado, S., et al., 2013. "Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts." *Science of the Total Environment* 445: 1-8.
- Masciangioli T., Zhang W.X. (2003), Environmental technologies at the nanoscale, *Environ. Sci. Technol.* 37, 102–108.
- Matsumoto, Hideaki, et al., 1976. "Localization of aluminium in tea leaves." *Plant and Cell Physiology* 17.3: 627-631.
- Mohan D., Pittman J.C.U., 2006. "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water" *Journal of Hazardous Materials*, 762-811.
- 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", *Science of the Total Environment*.

- Mystrioti Christiana, Toli Aikaterini, Papasiopi Nymphodora, Dermatas Dimitris, Thimi Sofia, 2018. Chromium Removal with Environmentally Friendly Iron Nanoparticles in a Pilot Scale Study, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*.
- Mystrioti, C., Papasiopi, N., Xenidis, A., Dermatas, D., Chrysochoou, M., 2015. Column study for the evaluation of the transport properties of polyphenol-coated nano iron. *Journal of Hazardous Materials*, 581, 64-69.
- Mystrioti, C., Toli, A., Papasiopi, N., Xenidis, A., and Dermatas, D., 2017. Evaluation of chromate removal by green iron nanoparticles in a pilot scale application. 15th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST2107), Rhodes, Greece, 31 August to 3 September 2017
- Nopphorn Chanthapona, Sudipta Sarkar, Pinit Kidkhunthod, Surapol Padungthonad, 2018. Lead removal by a reusable gel cation exchange resin containing nano-scale zero valent iron, *Chemical Engineering Journal*,
- O'Carroll Denis, Brent Sleep, Magdalena Krol, Hardiljeet Boparai, Christopher Kocur, 2012. "Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation", *AdvWaterResour*.
- Perron, N.R., and Brumaghim, J.L. (2009). "A review of the antioxidant mechanisms of polyphenol compounds related to iron binding." *Cell biochemistry and biophysics*, 53(2) 75-100.
- Phenrat, T., Long, T.C., Lowry, G.V., Veronesi, B., 2009, Partial oxidation ("Aging") and surface modification decrease the toxicity of nanoscaled zerovalent iron, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 195-200.
- Poguberovi SS, Krčmar DM, Maletić SP, Kónya Z, Pilipović DDT, Kerkez DV, Rončević SD (2016) Removal of As(III) and Cr(VI) from aqueous solutions using Bgreen^ zero-valent iron nanoparticles produced by oak, mulberry and cherry leaf extracts. *Ecol Eng* 90: 42–49.
- Quideau, Stephane, et al. 2011. "Plant polyphenols: chemical properties, biological activities, and synthesis." *Angewandte Chemie International Edition* 50.3: 586-621.
- 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.
- Rongbing Fu, Yingpin Yang, Zhen Xu, Xian Zhang, Xiaopin Guo, Dongsu Bi. *Chemosphere* 2015, The removal of chromium (VI) and lead (II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S-NZVI).

- Rosales E., Sanromán M. A., Dias-Ferreira C., 2017. Green zero-valent iron nanoparticles synthesised using herbal extracts for degradation of dyes from wastewater. *Desalination and Water Treatment*.
- Rowbotham AL, Levy LS, Shuker LK, 2000. Chromium in the environment: an evaluation of exposure of the UK general population and possible adverse health effects. *J Toxicol Environ Health B Crit Rev*, 3: 145–178.
- Sadia Saif, Arifa Tahir, Yongsheng Chen, 2016. Green Synthesis of Iron Nanoparticles and Their Environmental Applications and Implications. Department of Environmental Science, Lahore College for Women University, Lahore 54000, Pakistan; School of Civil and Environmental Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, USA.
- Salminen, R. (Ed.), 2005. *Geochemical Atlas of Europe*. Forum of European Geological Surveys (FOREGS), ISBN 951-690-913-2.
- Sarkar, S, Sengupta, A, Prakash, P., 2010. The Donnan membrane principle: Opportunities for sustainable engineered processes and materials. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1161–1166.
- Sarkar, S, Sengupta, A, Prakash, P., 2010. The Donnan membrane principle: Opportunities for sustainable engineered processes and materials. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1161–1166.
- Seigneur, Ch. and Constantinou, E., 1995. "Chemical kinetics mechanism for atmospheric chromium", *Environ. Sci. Technol.* Vol. 29, pp. 222-231.
- 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.
- Shu Hung-Yee et. al., 2010. "Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of AcidBlue 113 azo dye solution"
- Sørensen, Ann-Dorit Moltke, et al., 2008. "Interactions between iron, phenolic compounds, emulsifiers, and pH in omega-3-enriched oil-in-water emulsions." *Journal of agricultural and food chemistry* 56.5: 1740-1750.
- Sparis, D., Mystriti C., Xenidis A. and Papassiopi N., 2013. Reduction of nitrate by copper536 coated ZVI nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*, 51. 2926-2933.
- Stefaniuk, M., Oleszczuk, P., Ok, Y, S, 2015, Reviw on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications, *Chemical Engineering Journal* 287(2016)618-632
- Tentes G, Damigos D, 2015. Discrete choice experiment for groundwater valuation: Case of the Asopos River basin, Greece, *Journal of Water Resources Planning and Management*.
- Testa, M.S., Jacobs, A.J., 2004. Overview of Chromium (VI) in the Environment. *Chromium (VI) Handbook*. CRC Press, pp. 1-21.

- Toli, A. Varouxaki, A., Mystrioti, C., Xenidis, A., Papassiopi, N., 2018. 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.
- Toli, A., Chalastara, K., Mystrioti, C., Xenidis, A., Papassiopi, N., 2016. 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. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.04.034.
- U.S. Department of health and human services public health service - agency for toxic substances and disease registry.
- UN World Water Development Report: Wastewater, the Untapped Resource, 2017.
- US EPA, 2009, Nanoparticle Field Studies Supplemental Material: DOI (<http://dx.doi.org/>), record: 10.1289/ehp.0900793.S1.
- Wang Ting, Xiaoying Jin, Zuliang Chen, Mallavarapu Megharaj, Ravendra Naidu, 2014. Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts fortreatment of eutrophic wastewater. *Science of the Total Environment*.
- 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.

Ισπανική γλώσσα

- Agustín Alexander, Cordova Rangel, Eloy Isarain Chávez, María Maldonado Vega, 2015. Caracterización y recuperación de sales de cromo hexavalente de un pasivo ambiental, *Rev. Int. Contam. Ambie.*
- Cañazaca Davila , Cleyby Magaly Ccama Larico, William Eliezer Yulimidhyr, 2017. Biosíntesis de nanopartículas de hierro cero Valente (NZVI) usando hojas de eucalipto (*Eucalyptus* sp) para la remoción de cromo hexavalente, Universidad Nacional De San Agustín de Arequipa.
- María Alisa Alvarez, 2017. Eficacia del uso de nanopartículas de Fe(0) en la inmovilización de Cu y Ni en un suelo ácido, Universidad de Alcalá.
- Natalia Rodríguez Eugenio, Michael McLaughlin, Daniel Pennock, 2019. La contaminación del suelo: Una realidad oculta, Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Argicultura.
- Nelson Oliver Quispe Márquez, Máximo Eduardo Arteaga Téllez, Laura Yucra Pereira, Gabriela Choque Mamani, 2017. Aplicación de hierro elemental escala nanométrica (nZVI) en la remediación de contaminación ambiental, Sucre – Bolivia
- Xingu Contreras, Evelyn Guadalupe, 2013. Obtención de partículas de hierro de tamaño nanométrico en una zaolita natural, Instituto Tecnológico de Toluca.

- Αλεξοπούλου Μαρία, 2016. Υβριδικό Σύστημα Νανοσιδήρου Ιοντοανταλλακτικής Ρητίνης για την Απομάκρυνση Cr(VI) από Ρυπασμένα Νερά, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Βαρουζάκη Αλεξία-Κατερίνα, 2018. Ενσωμάτωση νανοσιδήρου σε πολυμερική μήτρα για την επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων Απομάκρυνση χρωμίου από ρυπασμένα εδάφη με εφαρμογή ηλεκτροκινητικών μεθόδων. Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Γιαννοπούλου Ιωάννα, Διδακτορική Διατριβή, “Ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων”, 2014.

Ελληνική γλώσσα

- Καραβανάς-Παπαδήμος Λεωνίδας, 2017. Κινητική μελέτη αναγωγής εξασθενούς χρωμίου με σύνθετα υλικά νανοσιδήρου-ρητίνης - Μαθηματική προσέγγιση, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Καραβασίλης Μιχαήλ, 2018. Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους (nZVI) από φυτικά εκχυλίσματα. Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Μήτρακας Δημήτρης, Δρ Χημικός Μηχανικός, 2001. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού.
- Μυστριώτη Χριστιάνα, 2014. Σύνθεση και χρήση νανοϋλικών για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Ξανθοπούλου Θέμις-Δήμητρα, 2013. Παρασκευή Νανοσιδήρου από εκχυλίσματα βοτάνων και καρπών. Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Παπασιώπη Νυμφοδώρα επικ. καθηγήτρια, Αθήνα 2008. Εργαστηριακές Ασκήσεις του Μαθήματος «Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών».
- Παπασιώπη Νυμφοδώρα Πασπαλιάρης Ιωάννης, 2008. Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών. Διδακτικές σημειώσεις, Αθήνα Μάιος 2008.
- Τόλη Αικατερίνη, 2008. Απομάκρυνση χρωμίου από ρυπασμένα εδάφη με εφαρμογή ηλεκτροκινητικών μεθόδων. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Τόλη Αικατερίνη, 2020. Ανάπτυξη νανοϋλικών σε πορώδη μέσα για την επεξεργασία ρυπασμένων νερών. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Τουρναβίτου Αφροδίτη, 2014. “Η Ερυθρά ιλύς ως πρώτη ύλη σύνθεσης προσροφητικού υλικού σε νανο-κλίμακα, για την απομάκρυνση καδμίου από υδατικά διαλύματα”, Διπλωματική Εργασία.
- Τσέζος Μάριος καθηγητής ΕΜΠ, Αρτίν Χατζηκιοσεγιαν Χημικός μηχανικός ΕΜΠ, M.Sc, Ph.D, Αθήνα 2009 “Τεχνολογία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων”.

- ΦΕΚ 354Β, 2011. Κοινή Υπουργική Απόφαση, Νο. 145116. Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις.
- Χαλαστάρα Κωνσταντίνα, 2015. “Σταθεροποίηση νανοσιδήρου σε κατιονικές ρητίνες για περιβαλλοντικές εφαρμογές”. Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Ιστοσελίδες

- <http://www.phenol-explorer.eu>
- <http://www.r3environmental.com.co/noticias/73-nanoremediaci%C3%B3n-y-mercados-internacionales-en-restauraci%C3%B3n-ambiental.html>
- http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2011000400007
- <https://ebuah.uah.es/dspace/handle/10017/31890?locale-attribute=es>
- https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-95340-3_1